



HAL
open science

Développement d'une méthode innovante de mesures des propriétés thermomécaniques de films minces. Application à un dispositif imageur

Benjamin Vavrille

► **To cite this version:**

Benjamin Vavrille. Développement d'une méthode innovante de mesures des propriétés thermomécaniques de films minces. Application à un dispositif imageur. Polymères. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2023. Français. NNT : 2023GRALI126 . tel-04531744

HAL Id: tel-04531744

<https://theses.hal.science/tel-04531744v1>

Submitted on 4 Apr 2024

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production

Spécialité : 2MGE - Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie

Unité de recherche : Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés

Développement d'une méthode innovante de mesures des propriétés thermomécaniques de films minces. Application à un dispositif imageur

Development of an innovative method for thermomechanical properties measurement of thin films. Application to an imaging device

Présentée par :

Benjamin VAVRILLE

Direction de thèse :

Rafael ESTEVEZ

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Grenoble Alpes

Directeur de thèse

Guillaume PARRY

MAITRE DE CONFERENCES, Université Grenoble Alpes

Co-encadrant de thèse

Lionel VIGNOUD

INGENIEUR CHERCHEUR, CEA

Co-encadrant de thèse

Laurent-Luc CHAPELON

INGENIEUR CHERCHEUR, STMicroelectronics

Co-encadrant de thèse

Rapporteurs :

Moussa NAIT-ABDELAZIZ

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Lille

Philippe DJEMIA

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Sorbonne Paris Nord

Thèse soutenue publiquement le **18 décembre 2023**, devant le jury composé de :

Rafael ESTEVEZ

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Grenoble Alpes

Directeur de thèse

Moussa NAIT-ABDELAZIZ

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Lille

Rapporteur

Philippe DJEMIA

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Sorbonne Paris Nord

Rapporteur

Olivier THOMAS

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Aix-Marseille Université

Examinateur

Yves WOUTERS

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Grenoble Alpes

Président

Invités :

Lionel VIGNOUD

INGENIEUR DE RECHERCHE, CEA-Leti

Laurent-Luc CHAPELON

INGENIEUR, STMicroelectronics



Développement d'une méthode innovante de
détermination des propriétés thermomécaniques des
couches minces.
Application à l'intégration de dispositifs imageurs.

Benjamin Vavrille



Avant-propos

Ce travail de thèse est le fruit d'une collaboration tripartite entre le laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés (SIMaP) de l'Université Grenoble-Alpes, le Laboratoire d'électronique et de technologie de l'information du CEA Grenoble (CEA-Leti) et la société STMicroelectronics, basée à Crolles.



Remerciements

Il est temps pour moi de conclure cette histoire de *crêpes de polymère déposées sur leur gaufrette de silicium*, titre (malheureusement) rejeté. Je désire, en conséquence, remercier toutes les personnes qui m'ont aidé et soutenu au cours de ces trois années.

Je tiens, tout d'abord, à remercier les membres du jury de l'intérêt porté à mon travail, ainsi que de m'avoir accordé le grade de Docteur. Un grand merci au Professeur Yves Wouters pour avoir présidé le jury, aux Professeurs Moussa Nait-Abdelaziz et Philippe Djemia pour avoir rapporté ce travail de thèse ainsi qu'au Professeur Olivier Thomas pour sa participation à la soutenance. Je vous remercie tous les quatre pour les échanges forts intéressants que nous avons eu au cours de la soutenance.

Les travaux présentés dans ce manuscrit sont le fruit d'une collaboration entre STMicroelectronics Crolles, le CEA-Leti de Grenoble et le laboratoire SIMaP de l'Université Grenoble Alpes. Ce co-encadrement a reposé sur trois piliers que sont : une problématique industrielle, de puissantes capacités de recherche et de développement et un cadre industriel et académique qui privilégie la maturité des connaissances et la rigueur scientifique avant la nécessité d'obtenir des résultats et de publier. Cette configuration est, je pense, à l'origine de la rigueur, de la diversité et de la qualité des travaux exposés dans ces pages. Cependant, au milieu de tout cela, gardons à l'esprit l'aspect humain.

Je souhaite témoigner ma reconnaissance la plus chaleureuse et amicale à mes encadrants : Lionel Vignoud, Laurent-Luc Chapelon et Rafael Estevez qui m'ont encadré consciencieusement au cours de ces trois années. Je tiens à vous exprimer ma gratitude pour les précieuses connaissances, le soutien inestimable et l'encadrement que vous m'avez généreusement apporté. Je suis également reconnaissant de la confiance croissante que vous m'avez accordée au fur et à mesure de notre collaboration. A mon arrivé, je ne connaissais ni la microélectronique, ni la métrologie et bien maigrement les polymères, et pourtant vous m'avez fait confiance pour ce travail. Depuis, vous m'avez accordé votre confiance pour présenter nos travaux à vos collègues ou à l'autre bout du monde. J'ai beaucoup apprécié travailler avec vous trois et j'ai énormément appris à vos côtés.

L'aboutissement de ce travail n'aurait pas été possible sans la qualité des travaux des personnes qui m'ont précédé sur cette thématique, à savoir Hélène Issel, Nicolas Assigbe et Yann Meier. Je vous adresse un grand merci.

Je suis également reconnaissant de Jean-Paul Thibault et Paul Griffiths qui m'ont soutenu et conforté dès 2019 dans mon projet de préparer un doctorat.

Je tiens également à remercier le jury de mon comité de suivi de thèse composé de Noël Jakse et Aurélien Doitrand, pour leurs remarques et leur temps. Je remercie, de plus, Aurélien pour son invitation au colloque sur la rupture, en septembre 2023.

La méthode de courbure présentée dans ces pages et les résultats obtenus ne valent rien s'ils ne sont pas comparés et mis en perspective à la lumière d'autres techniques. A ce titre, je tiens à remercier ceux qui ont participé à ce travail : Fabien Chevreux, Denis Mariolle, Christophe Licitra, Luana Golanski, Vincent Coutellier et Marina Melo De Lima. Les multiples caractérisations effectuées sont conséquentes et ont nécessité énormément d'implication et de temps de la part de tous. Je tiens également à les remercier pour le temps et la qualité de nos nombreux échanges autour de nos techniques respectives.

Je suis, de plus, très reconnaissant à l'équipe de Diélectrique R&D de STMicroelectronics Crolles de m'avoir accueilli parmi eux lors de mon premier jour. Je tiens à remercier Daniel, Philippe, Agathe, Paul, Madec, Patrick, Sarah, Eddy, Floriane, Martial.

Je tiens à saluer également le laboratoire du LPMS qui m'a accueilli au CEA-Leti et en particulier Céline, Yann, Yohanna, Yorrick, Viorel, Jeremy et bien évidemment les *p'tits* nouveaux Paul, Nadia, Alan. J'ai aussi une reconnaissance éternelle à Lucie, Rémi et Vincent qui, non seulement, m'ont aidé dans mes premiers pas au CEA et qui, de plus, ont été d'un très grand soutien dans les instants les plus durs de ma thèse. Merci également à Nicolas pour sa bonne humeur, son aide sur mes carnets de lots et son expertise technique en plantes de bureau ! Merci à Oumaima, ma copilote de twizy (entre autres), qui a eu la gentillesse de rigoler aux pires comme aux meilleures de mes blagues pendant deux ans. J'ai une pensée pour les stagiaires : Damien, Antoine et Victor, que j'abandonne, pour une partie, au commencement de leur doctorat. Bonne chance !

J'adresse un sincère merci à mes collègues du *Pôle de modélisation méca du 3ème étage* (nom officiel) au laboratoire du SIMaP : le camarade Ali, Adrien, Chaimaa, Bintou, Mélanie et Théophile. Les pauses Cafés-Clopes-Croissants sur la terrasse à contempler les massifs me manqueront !

Je n'oublie pas également de saluer les copains de prépa : François, Benoit, Corentin, Antoine et Quentin avec qui ils est toujours agréable de s'énerver sur un jeu débile avant d'être pris d'un bon fou rire.

Je remercie également ma famille pour leur soutien, mes grands-parents et mes tantes. Merci à mes parents et à ma sœur de m'avoir donné le sens du travail, de l'obstination et de la volonté. Même si ce que je fais depuis plusieurs années vous est quelque peu abscons, vous ne manquez pas de curiosité à cet égard.

Et enfin, une pensée à Aloïse, ma nièce, qui me donne du courage et me redonne le sourire quand le ciel s'assombrit.

Bonne lecture à tous.

Table des matières

1	Étude bibliographique	15
1.1	Capteurs photographiques	17
1.1.1	Puce électronique	17
1.1.2	Pixel et microlentille	18
1.2	Mécanique des films minces sur substrat	20
1.2.1	Déformations des plaques	20
1.2.2	Première modélisation de la courbure d'une bicouche : Modèle de Stoney	23
1.2.3	Modélisation de la courbure initiée par un film de taille arbitraire : Modèle de Townsend	23
1.2.4	Cas particulier pour des propriétés constantes en température	26
1.2.5	Cas particulier pour des films minces et des propriétés constantes en température	27
1.2.6	Détermination des propriétés thermomécanique M_f , α_f du film à partir de la courbure induite thermiquement	27
1.3	État de l'art de la caractérisation par double mesure de la courbure	28
1.3.1	Premières identifications de module et de CTE à l'aide du modèle de Stoney (1979-1999)	28
1.3.2	Prolongement de la méthode à d'autres types de substrats, modèles ou domaines (1999 à nos jours)	30
1.4	Mécanique de la rupture	34
1.4.1	Mécanique linéaire élastique de la rupture	35
1.4.2	Amorçage et propagation de la fissure : selon le critère couplé	37
1.4.3	Amorçage et propagation de la fissure : selon une loi de traction-séparation	40
1.4.4	Fissure de film mince sur substrat	41
1.5	Propriétés optiques des films minces sur substrat	41
1.5.1	Propriétés optiques	42
1.5.2	Interférences optiques	45
2	Matériaux, procédés et techniques	49
2.1	Matériaux	51
2.1.1	Matériaux semi-conducteurs pour le substrat : silicium et arséniure de gallium	51

2.1.2	Polymères thermodurcissables	55
2.2	Quelques procédés de fabrication d'un dispositif microélectronique	57
2.2.1	Préparation des substrats : amincissement par polissage mécano- chimique	58
2.2.2	Dépôts de films minces polymères par spin coating	58
2.3	Techniques de mesure d'épaisseur et de courbure	59
2.3.1	Mesure d'épaisseur de film par ellipsométrie	59
2.3.2	Détermination d'épaisseur de film par mesure confocale chroma- tique (FRT)	62
2.4	Techniques de caractérisation	65
2.4.1	Détermination du CTE par ellipsométrie en température	65
2.4.2	Détermination du module élastique par AFM	68
2.4.3	Détermination du module élastique par APiC	74
2.4.4	Détermination de la température de transition vitreuse T_g par DSC modulée	79
3	Détermination des propriétés thermomécaniques de films polymères par mesure de la courbure induite thermiquement	85
3.1	Protocole et mise en œuvre	87
3.2	Mesure de la courbure des wafers	89
3.2.1	Mesure par réflectométrie optique à l'aide d'un capteur optique multi-faisceaux	89
3.2.2	Commentaires sur la variabilité de la courbure sur la surface du wafer	90
3.2.3	Influence du dispositif sur la courbure	92
3.3	Détermination simultanée du module élastique et du CTE par méthode inverse	97
3.3.1	Comportement en température de la courbure et identification des intervalles d'étude	98
3.3.2	Calcul des propriétés thermomécaniques du film	101
3.4	Étude de la sensibilité de la méthode d'identification	102
3.4.1	Approche théorique	102
3.4.2	Application à notre méthodologie	105
4	Caractérisation pratique des propriétés thermomécaniques de films minces polymères	109
4.1	Remarques préliminaires	111
4.2	Caractérisation de résines à température de transition vitreuse élevée . . .	112
4.2.1	Résines A, B et C ne présentant pas de sous-relaxation en tempé- rature (Cas 1)	113
4.2.2	Résines D et E présentant une sous-relaxation (Cas 3)	118
4.3	Caractérisation de résines à température de transition vitreuse basse	123
4.3.1	Résine F à transition vitreuse étendue (Cas 4)	123
4.3.2	Résine G faiblement rigide après T_g (Cas 2)	126
4.4	Caractérisation de résines pigmentées	131
4.4.1	Composition des pigments et analyse de la surface du film	131
4.4.2	Tenue des films en température	133
4.4.3	Caractérisations des propriétés thermomécaniques	135
5	Étude de l'intégrité mécanique d'empilements pour imageurs	141

5.1	Évaluation de la déformation d'un multicouche à l'aide de Sigmapεps . . .	143
5.1.1	Présentation du logiciel Sigmapεps	143
5.1.2	Description de l'empilement de l'imageur	144
5.1.3	Modification de l'empilement afin de diminuer sa déformation globale	146
5.2	Évaluation de l'intégrité mécanique de l'encapsulation par un diélectrique, élastique et fragile, d'un plot en polymère	148
5.2.1	Contexte et géométrie	149
5.2.2	Analyse dans le cadre du critère couplé	150
5.2.3	Détermination de la traction T_n	154
5.2.4	Détermination du taux de restitution d'énergie G	156
5.2.5	Estimation du taux de restitution d'énergie critique G_c et de la contrainte critique σ_c	159
5.2.6	Analyse des configurations A et C à l'aide des bornes de σ_c et de G_c	162
A	Formule de Stoney pour un substrat orthotrope	171
B	Incertitude de l'épaisseur de film h_f mesurée par ellipsométrie	175
	Bibliographie	179

Introduction générale

En 1947, une équipe de chercheurs américain de la compagnie Bell Téléphone créa le premier transistor. Ce composant, compact et léger, fonctionne quasiment instantanément après sa mise sous tension et est, de plus, économe en énergie. Les transistors furent rapidement assemblés avec d'autres composants pour former des circuits intégrés. Cette invention, récompensée par le prix Nobel de physique en 1956, est l'acte fondateur de la microélectronique. Cette dernière va s'imposer progressivement dans de nombreux secteurs (téléphonie, automobile, médecine) et même être à l'origine de nouvelles disciplines comme l'informatique.

Au cours des années 1970, la microélectronique développe également des microsystèmes électromécaniques (MEMS) comme des capteurs de pression, des accéléromètres pour l'industrie automobile ou encore des micropompes et des microvannes. Pour fonctionner, des géométries tridimensionnelles complexes de l'ordre du micron sont nécessaires à l'image de poutres, de diaphragmes ou de péninsules. Ces éléments étaient pour la plupart sculptés dans du silicium ou du verre en raison de leurs propriétés mécaniques.

Depuis l'an 2000, de nouveaux domaines comme la téléphonie mobile ont grandement investi dans les MEMS et de nouvelles applications sont apparues, notamment pour la biomédecine ou les sciences de la vie. Pour répondre aux demandes de ces nouveaux acteurs, la microélectronique a poursuivi sa volonté de miniaturisation continue des composants et d'amélioration constante des performances électriques, prophétisées par la loi de Moore en 1965.

Dans ces technologies en constante évolution, la mise en forme du verre et du silicium peut s'avérer dans certain cas complexe et chère pour les échelles visées. Ainsi, lorsque les procédés de fabrication le permettent, ces matériaux peuvent être substitués par des polymères. Plus facile à mettre en forme pour des motifs de l'ordre de la dizaine de nanomètres à quelques microns, les polymères permettent, entre autres, de réaliser des formes complexes par des techniques de micromoulage. Ils sont également utilisés pour des procédés de gravure ou de photolithographie. De plus, leurs propriétés électriques et optiques sont relativement avantageuses : on les retrouve ainsi comme isolants électriques ou pour certaines applications optiques (microlentilles par exemple) car transparents. D'autre part, du fait de leurs propriétés mécaniques, ces matériaux peuvent subir des contraintes mécaniques relativement élevées, en comparaison du silicium ou des matériaux diélectriques. Ils présentent ainsi un grand intérêt pour l'électronique flexible. Bien que ceux-ci étaient déjà utilisées dans l'industrie du semi-conducteur depuis les années 1980, les polymères connaissent un regain d'intérêt auprès de cette industrie pour toutes ces

raisons.

Toutefois, le fort contraste des propriétés thermomécaniques entre ces films polymères et les autres matériaux (semi-conducteurs, métaux, oxydes) intégrés au sein des composants conduit généralement à une forte augmentation des contraintes dans les différentes couches considérées. Ce contraste peut provoquer une forte augmentation des contraintes dans les couches et, par conséquent, une augmentation de la déformation du dispositif. Un niveau trop important de contrainte peut provoquer l'apparition de fissure ou un délaminage et peut menacer l'intégrité mécanique de la structure et ainsi le fonctionnement global du système. Il est donc impératif de connaître précisément les propriétés de chacun des matériaux présents dans la composition de la puce ou du microsystème et en particulier celles des films polymères. L'identification de ces propriétés permet de vérifier la compatibilité des matériaux déposés. Cependant, les polymères ne présentent pas les mêmes propriétés s'ils sont sous forme massique ou déposés en films minces pour des épaisseurs inférieures à la centaine de microns [1]. Afin de garantir la fiabilité des composants, il est essentiel de développer des techniques de caractérisation de ces propriétés thermomécaniques spécifiquement adaptées pour les films minces déposés sur substrat.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse. L'objectif principal consiste à développer une méthode innovante de détermination simultanée du module d'Young et du coefficient de dilatation thermique à partir des mesures de la courbure induite en température. La détermination de ces propriétés permettra par la suite de vérifier la compatibilité de ces matériaux pour garantir l'intégrité des structures. A ce titre, cette étude se concentrera sur le cas des capteurs d'image et en particulier sur la zone photosensible entourant les microlentilles. Cette zone se présente comme un multicouche constitué de films polymères épais encapsulés par un mince film diélectrique rigide. Il est possible que le contraste des propriétés puisse provoquer une fissuration de l'encapsulation.

Pour parvenir à cet objectif, notre démarche couplera une phase expérimentale consistant à caractériser les différentes résines de l'intégration et une phase de modélisation du capteur. Chaque résine sera caractérisée individuellement à partir de la mesure de la courbure induite en température par notre méthodologie développée à cet effet. Les polymères seront déposés en films minces sur des substrats de silicium et d'arséniure de gallium. L'étude comparée des courbures induites thermiquement permet d'identifier les propriétés thermomécaniques du film concerné. Les valeurs obtenues par cette approche seront confrontées aux résultats de caractérisation acquis par des techniques optique (ellipsométrie), acoustique (acoustique picoseconde colorée) et mécanique (nano-indentation par microscope à force atomique (AFM)). Ces résultats constitueront une base de données matériaux essentielle pour la seconde phase de notre étude. A l'aide d'outils de simulations analytique et numérique, le capteur d'image sera modélisé afin de déterminer les niveaux de contraintes et de déformations auquel il est sujet.

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres. Le premier est une étude bibliographique qui aborde plusieurs thématiques dont la technologie des capteurs photographiques, la mécanique linéaire de la rupture et les principaux phénomènes optiques observés pour des films minces sur substrat. Ce chapitre introduit également la notion de courbure de bicouches avec plusieurs modélisations du phénomène, et présente un état de l'art des premières méthodes de caractérisation des propriétés thermomécaniques de films minces à partir de la mesure de courbure en température.

Le second chapitre présente des généralités sur les matériaux semi-conducteurs et les

polymères. Les procédés de fabrication utilisés pour cette étude sont décrits, ainsi que les techniques de mesure d'épaisseur de films fins et de courbure. Plusieurs techniques de caractérisation en température de propriétés thermomécaniques de films minces sont exposées parmi l'ellipsométrie, l'acoustique picoseconde colorée, des mesures de module élastique à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) et la détermination des transitions de phase par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Le troisième chapitre détaille la méthodologie de caractérisation par la mesure de courbure induite en température développée au cours de ce travail. La technique de mesure et le traitement des données sont exposés. Une classification des différents profils de courbure en température est présentée. Une étude de sensibilité de la méthode conclut ce chapitre.

Le Chapitre 4 présente l'ensemble des caractérisations de polymères effectuées au cours de ce travail. Les différents résultats sont regroupés en fonction du comportement en température du film polymère. Une étude et une caractérisation de résines pigmentées à destination des capteurs d'image complètent cette partie.

Le Chapitre 5 traite de l'intégrité mécanique d'un capteur photographique à l'aide de deux outils de simulation. A partir de modèles de déformations de multicouche, on peut anticiper l'évolution des déformations et des contraintes en fonction des différentes étapes de dépôt. L'observation par microscope électronique à balayage (MEB) de fissurations et un travail de simulations par éléments finis, nous permettrons de proposer une estimation des conditions d'énergie et de contrainte susceptibles d'amorcer la fissure dans une couche fine d'encapsulation.

Étude bibliographique

1.1	Capteurs photographiques	17
1.1.1	Puce électronique	17
1.1.2	Pixel et microlentille	18
1.2	Mécanique des films minces sur substrat	20
1.2.1	Déformations des plaques	20
1.2.2	Première modélisation de la courbure d'une bicouche : Modèle de Stoney	23
1.2.3	Modélisation de la courbure initiée par un film de taille arbitraire : Modèle de Townsend	23
1.2.4	Cas particulier pour des propriétés constantes en température .	26
1.2.5	Cas particulier pour des films minces et des propriétés constantes en température	27
1.2.6	Détermination des propriétés thermomécanique M_f, α_f du film à partir de la courbure induite thermiquement	27
1.3	État de l'art de la caractérisation par double mesure de la courbure	28
1.3.1	Premières identifications de module et de CTE à l'aide du modèle de Stoney (1979-1999)	28
1.3.2	Prolongement de la méthode à d'autres types de substrats, modèles ou domaines (1999 à nos jours)	30
1.4	Mécanique de la rupture	34
1.4.1	Mécanique linéaire élastique de la rupture	35
1.4.2	Amorçage et propagation de la fissure : selon le critère couplé .	37
1.4.3	Amorçage et propagation de la fissure : selon une loi de traction-séparation	40
1.4.4	Fissure de film mince sur substrat	41
1.5	Propriétés optiques des films minces sur substrat	41
1.5.1	Propriétés optiques	42
1.5.2	Interférences optiques	45

Bien avant d'intégrer des téléphones portables, l'appareil photographique a connu une longue genèse avant d'aboutir aux modèles compacts actuels. La photographie trouve son origine dans la compréhension des phénomènes optiques au cours de l'Antiquité. C'est à cette époque qu'Aristote conçut une chambre noire qu'il équipa d'un sténopé¹ pour observer une éclipse solaire, en -350 avant J.-C. Toutefois, il faut attendre le XIX^{ème} siècle pour que le français Nicéphore Niépce mette au point un procédé chimique de *sauvegarde* de l'image sur une plaque d'étain. Cette dernière sera très vite abandonnée au profit d'une plaque de cuivre recouverte d'une surface d'iodure d'argent, un composé photosensible : c'est le début de la photographie dite argentique. Plus tard, cette plaque sera remplacée par de la pellicule, ce qui conduira à la démocratisation de la photographie auprès du grand public au XX^{ème} siècle.

Au cours de la seconde moitié du XX^{ème} siècle, la photographie va connaître une révolution numérique amenée par l'émergence de la microélectronique au même moment. Tout d'abord, un flash électronique sera intégré dans les appareils. Mais les mutations de la photographie se jouent surtout autour de la captation et l'enregistrement de l'image. Les premiers *appareils photo électroniques analogiques* captaient les photons à l'aide d'un capteur électronique à transfert de charge (capteur CCD) mais continuaient de stocker les données de manière analogique. Ce capteur remplaçait alors la pellicule. Progressivement, l'enregistrement devint également numérique et les *appareils photo numériques* envahirent le marché au cours des années 90. Le cinéma prendra également ce tournant une décennie plus tard.

Au cœur de ces appareils modernes, le capteur photographique est le composant majeur. Celui-ci est composé majoritairement de fines couches de polymère qui captent et filtrent la lumière incidente avant qu'elle ne soit convertie en signal électrique. Ces couches minces (entre 100 et 2000 nm) ont toute un comportement élastique distinct et avec un fort effet de taille [2][3][4]. Par conséquent, en fonction des chargements mécaniques ou thermiques subis, les couches sont amenées à se déformer de manière hétérogène ce qui induit des contraintes hétérogènes localement. Dans le pire des cas, cela conduit à des phénomènes de fissuration ou de délamination entraînant des infiltrations d'humidité et des défaillances de la puce. C'est pourquoi il est nécessaire de mettre en place une méthode de caractérisation des propriétés thermoélastiques pour des films polymères fins.

Dans la première partie de ce chapitre, le fonctionnement des capteurs d'image sera décrit. Puis, nous préciserons la manière dont les bicouches se déforment, en introduisant la notion de courbure. Nous mettrons en avant le fait que cette grandeur peut nous permettre de remonter aux propriétés du film et un état de l'art de la mesure de la courbure induite thermiquement sera présenté. La mécanique de la rupture sera ensuite introduite. Enfin, nous décrirons les propriétés optiques des films minces déposés sur substrat.

1. Le sténopé est un orifice de très faible diamètre par lequel la lumière pénètre dans la chambre noire.

1.1 Capteurs photographiques

Les capteurs photographiques, ou imageurs, sont des composants électroniques très répandus qui équipent les appareils photo numériques (Figure 1.1) et les caméras des smartphones, des voitures ou encore des tablettes tactiles. A partir des photons reçus à sa surface, le capteur d'image émet un signal électrique qui sera analysé et enregistré. Ce courant permet à terme de reconstituer l'image prise. Chaque année, de nouveaux imageurs sont proposés sur le marché avec des dimensions réduites, une meilleure résolution et sensibilité à la lumière augmentée. Ces composants représentent actuellement entre 3 et 5 % du marché global des semi-conducteurs [5].

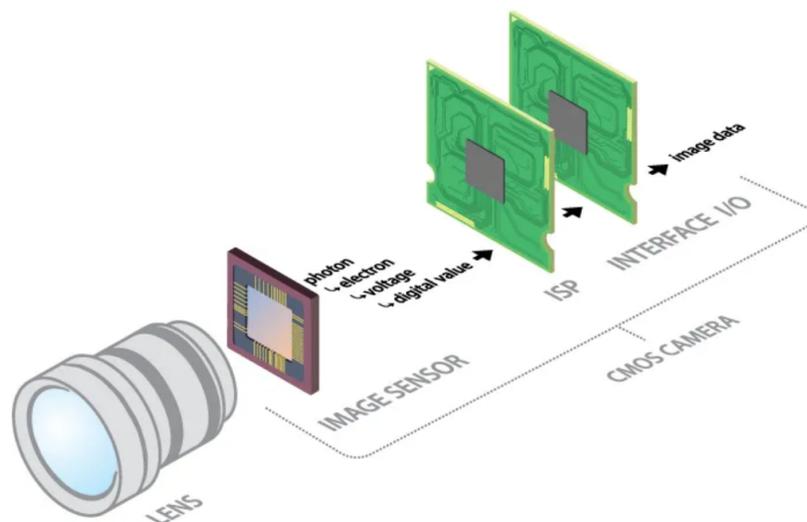


FIGURE 1.1 – Schéma d'une caméra avec un capteur d'image intégré. D'après *LUCID Vision Labs, Inc.*

1.1.1 Puce électronique

Un imageur assemblé est représenté sur la Figure 1.2. Au centre, la *sensor chip* est la zone photosensible exposée à la lumière, recouverte à sa surface de microlentilles. Au sein de la puce, sous les microlentilles, les photons incidents sont convertis en électrons par les photodiodes, desquels une tension est produite puis convertie en valeur numérique. Les fils (*wire bonds*) et les plots de connexion (*contact pads*) conduisent le courant produit dans la puce et assure le transfert au circuit intégré global.

En microélectronique, l'étape d'assemblage de la puce est appelée *packaging*. C'est aussi le nom générique donné aux éléments assurant la protection de la puce contre des attaques physiques ou environnementales (humidité, courants parasites, chocs...) mais aussi pour dissiper efficacement la chaleur de la puce. Un verre (*cover glass*) protège également la puce tout en permettant la pénétration de la lumière.

Les capteurs d'images sont principalement confectionnés sur des substrats de silicium, un matériau semi-conducteur sensible à la lumière et servant de substrat de base en microélectronique.

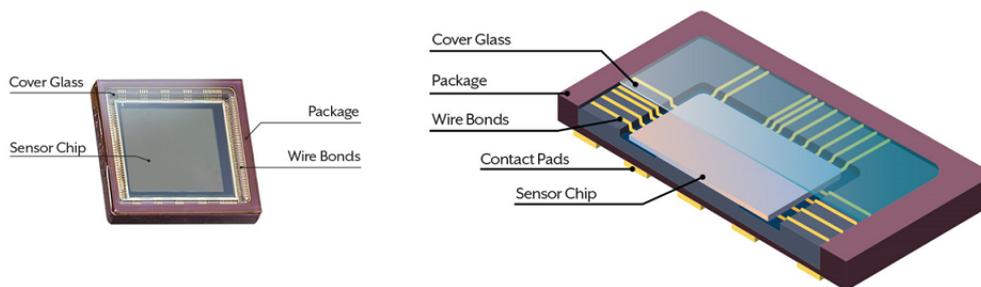


FIGURE 1.2 – Capteur photographique après packaging. D’après *LUCID Vision Labs, Inc.*

1.1.2 Pixel et microlentille

La surface de la puce est en grande partie recouverte de microlentilles qui concentrent les rayons lumineux dans la couche des photodiodes. Cette zone est appelée la matrice de microlentille. Chaque lentille est associée à une unique photodiode, située dans le substrat de silicium. L’empilement allant de la couche d’encapsulation de la lentille à la photodiode constitue le pixel (abréviation de *picture element*). Ce multicouche est présenté sur la Figure 1.3.

Les circuits électriques et les transistors sont directement intégrés dans le pixel ce qui est une particularité des capteurs d’images CMOS (Complementary metal-oxide-semiconductor), absente de son alternative les capteurs CCD (Charge-Coupled Device). C’est ainsi que chaque pixel CMOS convertit directement les photons en tension. Cependant, ce rajout réduit la zone photosensible à 30 % du pixel mais la microlentille, en concentrant les photons, pallie à cet effet : plus de 70 % de la surface du pixel devient ainsi photosensible [6]. Finalement, cette technologie demeure plus rapide et offre de meilleurs rendus photographiques, ce qui a conduit à en faire la principale sur le marché des capteurs d’images.

La largeur de la microlentille définit la taille du pixel, une dimension essentielle qui permet d’estimer, à la fois, le nombre de puces concevables sur un substrat ou de pixels intégrés dans la caméra d’un smartphone. Les pixels commercialisés actuellement sont de l’ordre du micron, voire inférieur pour certains.

Dans cette étude, on se concentre exclusivement sur l’empilement situé au-dessus de la photodiode et des lignes métalliques. Une vue en coupe de la zone étudiée est représentée sur la Figure 1.4. Chaque couche a une fonction bien définie avec des propriétés mécaniques et optiques distinctes et judicieusement choisies. On distingue de haut en bas, selon le trajet de la lumière :

Le top coat, parfois appelé *hard coat*, une couche diélectrique d’encapsulation. Son but est de protéger les couches inférieures sensibles à l’humidité et à l’oxydation.

La microlentille concentre les rayons incidents vers la zone photosensible inférieure et en particulier la photodiode. De la sorte, la perte des photons interceptés par les transistors est plus que compensée [6].

La couche planarisante permet d’ajuster la position du plan focal et de palier à la rugosité des couches inférieures. De la sorte, les lentilles peuvent être déposées sur une surface parfaitement plane.

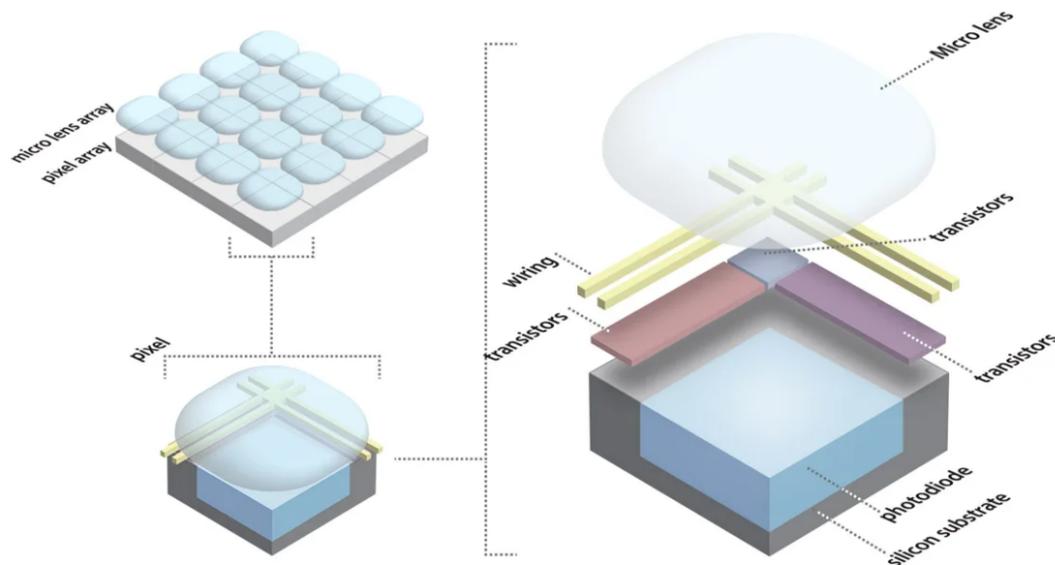


FIGURE 1.3 – Pixel d'un capteur CMOS. D'après *LUCID Vision Labs, Inc.*

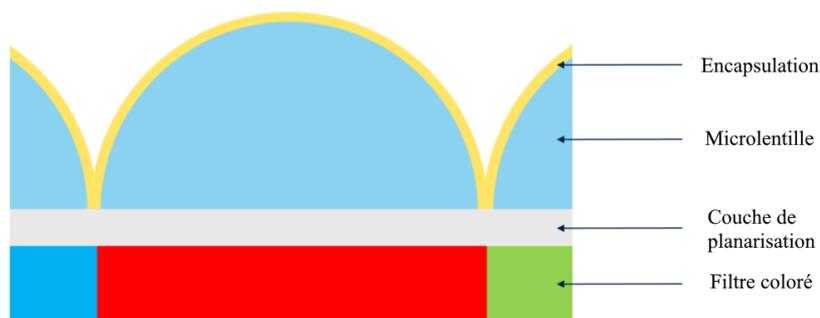


FIGURE 1.4 – Schéma de l'empilement imageur en amont de la photodiode.

Les filtres colorés filtrent les photons selon leur longueur d'onde. Ils sont obtenus à partir de résines photosensibles contenant des pigments ou des colorants solubles. En règle générale, la décomposition de la lumière est réalisée avec un ensemble de trois filtres selon le système RVB (rouge, vert, bleu) mais on rencontre parfois des filtres CMY (cyan, magenta, jaune). C'est ce premier réseau que l'on étudiera par la suite. Ceux-ci sont répartis classiquement selon le motif de Bayer (Figure 1.5), qui assure la réception de 50 % de la couleur verte et 25 % des couleurs rouge et bleu. Cette répartition s'inspire de la sensibilité de l'œil humain. La matrice de filtres colorés n'est pas une couche obligatoire pour certains imageurs.

On rencontre donc deux sortes de matériaux dans le multicouche décrit Figure 1.4 : l'oxyde du top coat très rigide (module d'Young entre 40 et 70 GPa) et les couches de polymères plus souples (module d'Young proche de 5 GPa). En parallèle, le contraste des coefficients de dilatation thermique (CTE) peut être important : proche de 0,5 ppm/K pour le diélectrique et compris entre 30 et 300 ppm/K pour les polymères. Sous certains chargements, notamment thermiques, il est possible que cette incompatibilité au sein du multicouche provoque des déformations très importantes voire des défaillances (fissures ou délaminage). Avant de provoquer des fissures, cette incompatibilité va d'abord entraîner

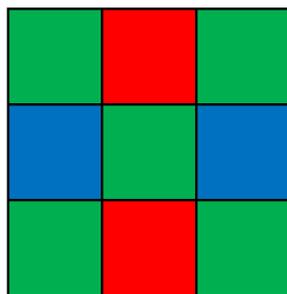


FIGURE 1.5 – Motif de Bayer.

une déformation sphérique de la plaque, autrement dit une courbure.

1.2 Mécanique des films minces sur substrat

On considère une bicouche de diamètre D , composée d'un substrat (indice s) et d'un film (indice f), auxquels on associe une épaisseur h_i ($i = s$ ou f). Le repère orthonormé $(0, x_1, x_2, x_3)$ est centré sur le substrat avec l'axe x_3 normal à la plaque.

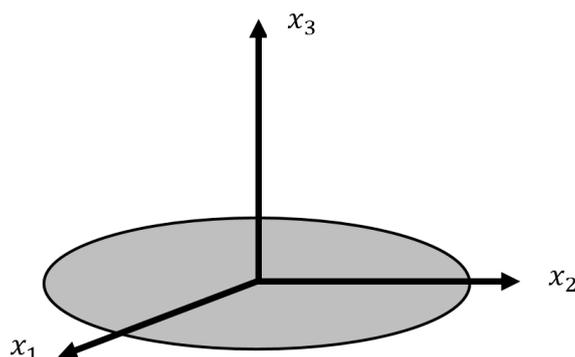


FIGURE 1.6 – Orientation du wafer.

Les deux matériaux ont un comportement isotrope, élastique et linéaire défini par leur module biaxial M_i respectif. Cette grandeur est une combinaison du module d'Young E_i avec le coefficient de Poisson ν_i telle que :

$$M_i = \frac{E_i}{1 - \nu_i}.$$

De plus, chaque couche est également caractérisée par son coefficient de dilatation thermique α_i lié à son matériau.

1.2.1 Déformations des plaques

La microélectronique est un domaine très exigeant où les processus de fabrication des microstructures sont intenses et contraignants avec des pressions et des températures relativement importantes : jusqu'à 250 °C en présence de résine photosensible. Ces conditions extrêmes contraignent et déforment les plaques. L'écriture de l'équilibre des forces et

des moments permet d'établir l'état déformé de l'ensemble. On décompose la déformation totale subie par chaque couche en trois contributions sous la forme suivante [7][8][9] :

$$\varepsilon_{totale} = \varepsilon_{el} + \varepsilon_{th} + \varepsilon_{int}.$$

On distingue donc :

La déformation élastique ε_{el} c'est-à-dire la déformation du matériau due au chargement extérieur (effet du support de la plaque par exemple) ou à l'accommodation des déformations inélastiques que sont :

La déformation thermique ε_{th} est associée à l'expansion ou la contraction du nuage électronique des atomes. Une variation de température ΔT donnée induit une déformation thermique de chaque couche i pilotée par le CTE α_i et qui s'écrit :

$$\varepsilon_{th,i} = \int_{T_{dépôt}}^{T_k} \alpha_i(T) dT. \quad (1.1)$$

En règle générale, le CTE α_i des deux couches et donc leur déformation thermique sont distincts. Par conséquent, il existe une contrainte hétérogène entre les couches qui sera compensée par la contrainte élastique dite d'inadéquation σ_m du film (*elastic mismatch stress* selon Freund et Suresh [9]). Celle-ci est équi-biaxiale. Lorsque les CTE sont constants, cette contrainte s'écrit pour une variation de température ΔT donnée :

$$\sigma_m = M_f(\alpha_s - \alpha_f)\Delta T \quad (1.2)$$

Les déformations intrinsèques ε_{int} apparaissent lors des dépôts et de la croissance des films. Elles sont directement liées aux procédés d'élaboration des couches, si bien que celles-ci sont reproductibles pour un même processus, un même matériau et une même température de dépôt. Elles trouvent leur origine dans des défauts (cristallins, pores) apparus au moment de leur formation sur la plaque. Seule la mesure expérimentale permet de les estimer.

On considère un substrat libre, sans courbure initial sur lequel est étalé par spin-coating une résine liquide contenant des monomères. L'ensemble est ensuite porté à la température de réticulation du polymère pour élaborer le film amorphe et obtenir une bicouche. Le spin-coating permet d'obtenir des films relativement uniformes en épaisseur et aux propriétés mécaniques et optiques isotropes. L'élaboration de ces films est donc assez complexe, impliquant à la fois des mécanismes de changement de phase, d'évaporation de solvant et de formation de liaisons atomiques². Au final, toutes ces étapes n'engendrent, a priori, pas ou peu de contrainte intrinsèque, comme a déjà pu le constater G. Elsner dans [10]. Le substrat reste donc plat au cours de cette étape.

En retournant à la température ambiante, chaque couche subit une déformation thermique distincte puisque les CTE des couches sont différents. Celui du film polymère est bien plus grand que celui du substrat, classiquement en silicium. Cette hétérogénéité est accommodée par une déformation élastique globale. A la température ambiante, le film

2. Des rappels concernant les polymères et des précisions sur leur dépôt seront détaillés dans le Chapitre 2 et les contraintes intrinsèques seront estimées expérimentalement au cours du Chapitre 4.

subit une contrainte de traction définie par l'expression (1.2). Si la répartition des CTE est inversée, alors le film serait en compression (voir Figure 1.7).



FIGURE 1.7 – Film en compression (à gauche) et en traction (à droite).

Dans le cas où les couches sont homogènes et isotropes et où la répartition des contraintes est également uniforme, la bicouche se déforme sphériquement. La plaque exhibe alors une courbure, notée κ , l'inverse du rayon de courbure R du disque déformé (voir Figure 1.8). On peut associer à cette déformation la flèche B de la plaque (ou *Bow*) prise au centre de la plaque. La courbure peut se déduire de cette dernière selon l'expression suivante :

$$\kappa = \frac{1}{R} = - \left(\frac{D^2}{8B} + \frac{B}{2} \right)^{-1} \simeq - \frac{8B}{D^2}, \quad (1.3)$$

lorsque la flèche est petite devant le diamètre D de la plaque, ce qui est systématiquement le cas en microélectronique.

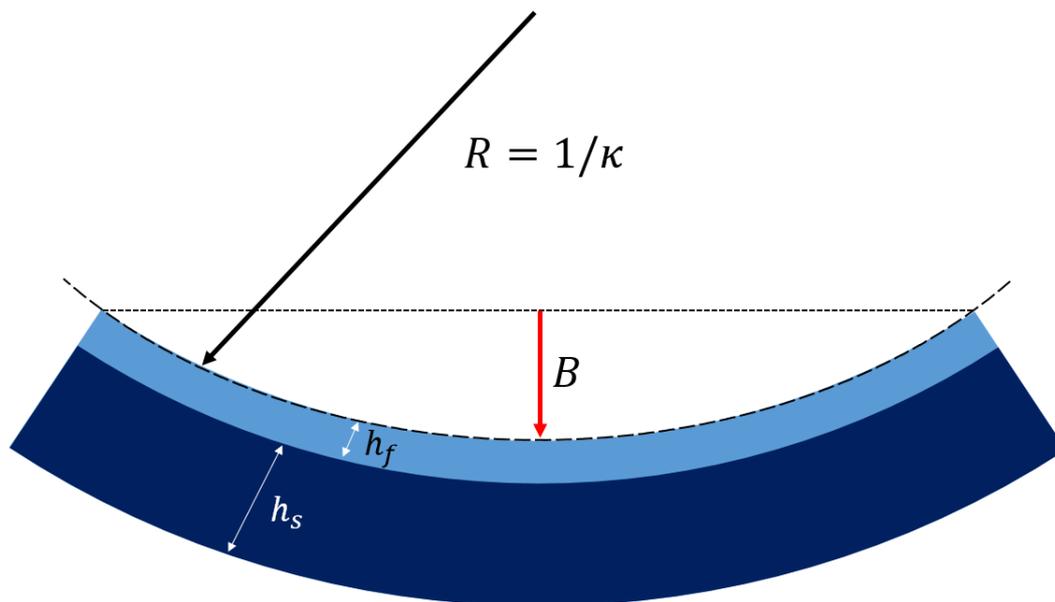


FIGURE 1.8 – Courbure causée par un film en traction.

Puisque les déformations thermiques évoluent avec la température, la courbure sera également amenée à varier. C'est ce phénomène de courbure induite thermiquement dont nous tirons profit dans cette étude. Nous allons à présent décrire plusieurs modélisations de ce phénomène pour des bicouches.

1.2.2 Première modélisation de la courbure d'une bicouche : Modèle de Stoney

En 1909, G. G. Stoney publie son célèbre article *The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis* [11] dans lequel il étudie la courbure induite par la contrainte des films minces métalliques déposés sur des bilames. Son analyse dégage plusieurs points remarquables :

- les épaisseurs des films sont homogènes et faibles par rapport aux dimensions longitudinales.
- Les épaisseurs de films sont faibles par rapport à celui du substrat.
- La plaque n'est sujet qu'à de faibles perturbations (petites déformations et rotations).
- Le matériau du substrat est homogène, isotrope et élastique linéaire. Celui du film est isotrope.
- Les effets de bord sont négligeables.
- Toutes les quantités physiques sont uniformes dans le plan. Ainsi, la courbure κ l'est également sur toute la plaque et la déformation est sphérique.
- La contrainte hors plan σ_{33} , ainsi que les contraintes σ_{13} et σ_{23} , sont nulles.

Par ailleurs, cette courbure apparaît sans qu'il n'y ait de force ni de moment extérieur appliqué. La déformation est donc apparue sous l'effet de la contrainte du film. L'équilibre mécanique, sous couvert des points précédents, conduit à la relation entre la contrainte du film σ_f et le rayon de courbure induit $R = 1/\kappa$ selon :

$$\sigma_f = \frac{E_s h_s^2}{6h_f} \times \frac{1}{R}.$$

Les indices s et f font à nouveau référence au substrat et au film. G. G. Stoney pensait que le film était dans un état de contrainte uniaxiale. Cependant, du fait des dimensions des échantillons, le film est en réalité dans un état de contrainte équibiaxiale et la formule de Stoney s'écrit dans ce cas [11][12] :

$$\sigma^f = \frac{E_s}{1 - \nu_s} \frac{h_s^2}{6h_f} \times \frac{1}{R}. \quad (1.4)$$

Bien que développée pour un bilame, cette expression s'applique également lorsque le système bicouche est un disque, avec toujours deux matériaux élastiques linéaires. D'autre part, si le substrat est initialement courbé alors on retranche cette courbure initiale κ_0 à celle mesurée.

1.2.3 Modélisation de la courbure initiée par un film de taille arbitraire : Modèle de Townsend

Il existe d'autres modélisations du phénomène de courbure. Par la suite, nous relâchons l'hypothèse que le film doit être fin devant l'épaisseur du substrat.

On considère à nouveau un film de taille arbitraire déposé sur la surface avant d'un substrat initialement plat. On conserve les notations et le système d'axes introduits précédemment. Les épaisseurs h_i des deux couches restent faibles devant le diamètre de la plaque ($i = s$ ou f). Les couches sont toujours homogènes avec un comportement élastique

linéaire, caractérisé par le module biaxial M_i et le CTE α_i des matériaux les constituant. La loi de Hooke décrit leur comportement élastique :

$$\sigma_{el,i} = M_i \varepsilon_{el,i}. \quad (1.5)$$

A chaque couche i , on associe : une déformation élastique $\varepsilon_{el,i}$, une déformation thermique $\varepsilon_{th,i}$ et, seulement pour le film, une déformation intrinsèque $\varepsilon_{int,f}$. On rappelle que la déformation thermique de la couche i est fonction du CTE $\alpha_i(T)$ et de la variation de température qu'elle subit :

$$\varepsilon_{th,i} = \int_{T_i}^{T_j} \alpha_i(T) dT \quad (1.6)$$

La déformation totale est la somme des trois contributions. La déformation élastique $\varepsilon_{el,i}$ vient accommoder les déformations inélastiques afin d'équilibrer mécaniquement le système :

$$\varepsilon_{totale,i} = \varepsilon_{el,i} + \varepsilon_{th,i} + \varepsilon_{int,i} \quad \text{soit} \quad \varepsilon_{el,i} = \varepsilon_{totale,i} - \varepsilon_{th,i} - \varepsilon_{int,i} \quad (1.7)$$

Les déformations inélastiques sont supposées uniformes. La plaque est donc dans un état de contrainte plane équibiaxiale, c'est-à-dire où la contrainte est identique selon l'axe x_1 et x_2 : $\sigma_{i,11} = \sigma_{i,22} = \sigma_{el,i}$ pour le film comme le substrat. En l'absence d'effet de bord, la plaque exhibe en conséquence une courbure κ également uniforme.

Les déformations sont supposées être petites devant le diamètre du wafer. Par conséquent, toute section droite rigide normale à ce plan reste normale à cette surface, même après déformation. Dans ce cas, la théorie des plaques de Love-Kirchhoff montre que la déformation totale ε_{totale} de la plaque s'écrit comme une fonction linéaire de la hauteur x_3 , dont la pente est égale à la courbure κ de la plaque et avec une déformation ε_0 du plan de référence. La face arrière du substrat (où $x_3 = 0$) est prise comme un plan de référence, ce qui conduit à l'expression suivante :

$$\varepsilon_{totale}(x_3) = \varepsilon_0 - \kappa x_3, \quad (1.8)$$

avec κx_3 la déformation due à la courbure en x_3 . Si le substrat est initialement courbé alors on retranche cette courbure initiale κ_0 à celle mesurée.

Au final, en combinant les équations (1.6), (1.7) et (1.8), on peut exprimer la contrainte élastique de la couche i pour n'importe quelle hauteur x_3 , telle que :

$$\sigma_{el,i}(x_3) = M_i(\varepsilon_0 - \kappa x_3 - \varepsilon_{th,i} - \varepsilon_{int,i}) \quad (1.9)$$

De fait, sans force extérieure appliquée, ni moment, l'équilibre mécanique de la plaque se traduit par les égalités suivantes :

$$\int_0^{z_{max}} \sigma_i(z) dz = 0 \quad \text{et} \quad \int_0^{z_{max}} \sigma_i(z) z dz = 0, \quad (1.10)$$

avec z_{max} la hauteur maximale de la bicouche.

Après avoir développées les intégrales (1.10), on formalise le système sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} \\ -B_{12} & B_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_0 \\ \kappa \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix}. \quad (1.11)$$

avec

$$\begin{aligned} B_{11} &= M_s h_s + M_f h_f \\ B_{12} &= -\frac{1}{2}(M_s h_s^2 + M_f h_f(h_f + 2h_s)) \\ B_{22} &= -\frac{1}{3}(M_s h_s^3 + M_f h_f(h_f^2 + 3h_s h_f + 3h_s^2)) \\ A_1 &= M_s h_s \varepsilon_{th,s} + M_f h_f(\varepsilon_{th,f} + \varepsilon_{int,f}) \\ A_2 &= \frac{1}{2}(M_s h_s^2 \varepsilon_{th,s} + M_f h_f(h_f + 2h_s)(\varepsilon_{th,f} + \varepsilon_{int,f})) \end{aligned}$$

Afin d'alléger les expressions, on pose les grandeurs adimensionnées suivantes :

$$h = \frac{h_f}{h_s} \quad \text{et} \quad m = \frac{M_f}{M_s} \quad (1.12)$$

Sous la même forme matricielle, les termes deviennent :

$$\begin{aligned} B'_{11} &= 1 + mh \\ B'_{12} &= -\frac{1}{2}h_s(1 + hm(h + 2)) \\ B'_{22} &= -\frac{1}{3}h_s^2(1 + mh(h^2 + 3h + 3)) \\ A'_1 &= \varepsilon_{th,s} + mh(\varepsilon_{th,f} + \varepsilon_{int,f}) \\ A'_2 &= \frac{1}{2}h_s(\varepsilon_{th,s} + mh(h + 2)(\varepsilon_{th,f} + \varepsilon_{int,f})) \end{aligned}$$

Les solutions s'écrivent de la même façon avant et après le changement de variables (1.12) :

$$\varepsilon_0 = \frac{B_{22}A_1 - B_{12}A_2}{B_{11}B_{22} + B_{12}^2} \quad (1.13)$$

$$\kappa = \frac{B_{12}A_1 + B_{11}A_2}{B_{11}B_{22} + B_{12}^2} \quad (1.14)$$

Par conséquent, la courbure κ et la déformation ε_0 de la face arrière finale de la plaque, initialement plate, s'écrivent :

$$\kappa = \frac{6hm}{h_s} \frac{(1 + h)}{1 + 2hm(2 + 3h + 2h^2) + h^4 m^2} (\varepsilon_{th,s} - \varepsilon_{th,f} - \varepsilon_{int,f}) \quad (1.15)$$

$$\varepsilon_0 = \frac{(1 + mh(6 + 9h + 4h^2))\varepsilon_{th,s} - mh(2 + 3h - mh^3)(\varepsilon_{th,f} + \varepsilon_{int,f})}{1 + 2hm(2 + 3h + 2h^2) + h^4 m^2} \quad (1.16)$$

On constate que la courbure totale est une superposition linéaire des flexions engendrées par le dépôt du film ou le changement de température. Ces formules expriment la variation de la courbure et de la déformation du plan de référence à la suite de ces deux événements. Sans courbure initiale, l'expression (3.5) indique la courbure finale prise par la plaque. Par la suite, la contrainte intrinsèque sera négligée puisque l'on travaille avec des films polymères.

Cette expression est souvent désignée comme la formule de Stoney généralisée puisque la seule hypothèse absente est celle concernant la taille du film. Cette expression a été pour la première fois énoncée par S. Timoshenko dans [13] pour une bicouche puis reprise pour des multicouches par Townsend [14] puis par Evans et Hutchinson [15]. On peut aussi retrouver cette expression par une étude énergétique du système comme le font Freund et Floro dans [12]. Ce modèle et l'expression (3.5) sont initialement développés pour des multicouches mais réduits, pour cette étude, à une bicouche.

On remarque que la courbure est inversement proportionnelle au carré de l'épaisseur du substrat h_s . Par conséquent, plus le substrat est fin devant l'épaisseur du film plus la courbure sera prononcée. Dans nos travaux, les substrats sont amincis à 400 ou 300 μm à cet égard.

La justesse de ce modèle doit, toutefois, être réévaluée dans certains cas : par exemple, dans le cas où les dimensions ne sont pas adaptées (diamètre trop petit par rapport aux épaisseurs, film trop épais...). Si l'épaisseur du film n'est pas uniforme et que celui-ci est sujet à une répartition hétérogène de la déformation, alors les expressions issues des travaux de D. Ngo sont à privilégier [16]. Il existe également des modèles lorsque la déformation est cylindrique et non sphérique : il y a alors bifurcation de la courbure avec une courbure selon x et une autre selon y [17]. Des critères existent pour prévenir ce niveau de déformation, notamment celui de M. L. Dunn [18]. Si l'on applique ce critère à notre étude de polymère, nos substrats peuvent se déformer cylindriquement avec la température si l'épaisseur du film h_f dépasse la dizaine de nanomètre, ce qui est difficilement réalisable par spin coating. Au final, ce risque est quasi-inexistant pour notre travail.

1.2.4 Cas particulier pour des propriétés constantes en température

L'expression précédente se simplifie dans certains cas. On suppose que les CTE α_i et les modules biaxiaux M_i des matériaux sont indépendants de la température. Les déformations thermiques sont alors des fonctions linéaires de la température T . Pour une variation de température ΔT , celles-ci s'écrivent :

$$\varepsilon_{th,i} = \int_{\Delta T} \alpha_i dT = \alpha_i \Delta T \quad (1.17)$$

Dans ce cas, d'après l'expression (3.5), la formulation de courbure devient :

$$\kappa = \frac{6}{h_s} \frac{hm(1+h)}{1+2hm(2+3h+2h^2)+h^4m^2} (\alpha_s - \alpha_f) \Delta T \quad (1.18)$$

Cette expression est centrale dans notre travail car elle explicite le lien entre la courbure de la plaque, le module biaxial M_i , le CTE du film α_i et la variation de température imposée.

En l'absence de contrainte intrinsèque, l'orientation de la courbure est uniquement pilotée par la différence de CTE entre le film et le substrat : si le CTE du film est supérieur à celui du substrat, alors le film est en tension et la courbure en face avant est positive (voir Figure 1.8).

De plus, on remarque, avec l'expression ci-dessus, que la courbure est une fonction linéaire de la température via le facteur $\Delta T = T - T_0$ avec T_0 une température de référence. Expérimentalement, on constate que la courbure évolue bien linéairement dans de nombreux cas [19][20][21][22]. De fait, on préfère travailler avec la dérivée $s = d\kappa/dT$ pour exploiter la mesure de la courbure. Il est ainsi plus aisé de déterminer M_f et α_f du film comme des propriétés constantes sur un intervalle. La contrainte intrinsèque est constante mais inconnue dans de nombreux cas. Cette contribution disparaît en dérivant l'expression et n'impacte donc pas la caractérisation.

1.2.5 Cas particulier pour des films minces et des propriétés constantes en température

On suppose, en plus des hypothèses du modèle de Townsend, que le film est fin devant le substrat : le rapport des épaisseurs h , défini précédemment, est faible ($h \ll 1$)³. De même, on suppose que le rapport des modules élastiques m est faible devant 1⁴. De plus, on fait l'hypothèse que les CTE sont indépendants de la température. On peut alors simplifier grandement l'expression (3.5) de la courbure. Pour les films minces, la courbure induite par une variation de température ΔT s'écrit alors :

$$\kappa = \frac{6M_f h_f}{M_s h_s^2} (\alpha_s - \alpha_f) \Delta T \quad (1.19)$$

On trouve une équation ayant une combinaison de la formule de Stoney (1.4) et de la formule de la contrainte élastique d'inadéquation (1.2). En pratique, l'étude de la dérivée s de la courbure par rapport à la température est privilégiée.

1.2.6 Détermination des propriétés thermomécanique M_f , α_f du film à partir de la courbure induite thermiquement

On cherche, à présent, à déterminer les propriétés du film, à savoir le module M_f et le CTE α_f . Les autres grandeurs sont mesurées (la courbure et les épaisseurs) ou calculées (les propriétés des substrats). On reste dans le cadre défini précédemment qui a conduit à l'expression (1.19). Or, cette expression, comme toutes les autres formulations de la courbure présentée jusqu'ici, est une équation à deux inconnus. Pour remonter aux deux propriétés, on peut déposer un même film sur deux substrats distincts en termes de module et de CTE. Le film engendrera alors deux courbures distinctes. On pose x_1 et x_2 les grandeurs relatives à chaque plaque. Chaque pente de la courbure s_i s'écrit, par dérivation de (1.19) :

3. En pratique, cette hypothèse est vérifiée. En effet, les substrats utilisés en microélectronique font typiquement entre 300 et 800 μm d'épaisseurs avec des films, polymères par exemple, ne dépassant pas les 5 μm .

4. Cette hypothèse se vérifie également notamment pour des films polymères, qui présentent des modules d'Young généralement inférieurs à 10 GPa tandis que ceux des substrats sont supérieurs à 100 GPa.

$$s_i = \frac{6M_f h_{f,i}}{M_{s,i} h_{s,i}^2} (\alpha_{s,i} - \alpha_f) \quad (1.20)$$

Afin de simplifier les expressions à venir, on pose pour chaque grandeur x le rapport \tilde{x} tel que :

$$\tilde{x} = \frac{x_2}{x_1}$$

De la sorte, on peut définir le rapport des pentes de la courbure comme $\tilde{s} = \frac{s_2}{s_1}$. Ainsi, la résolution de ce système à deux équations conduit à l'expression des propriétés du film suivante :

$$\alpha_f = \frac{\tilde{s} \tilde{M}_s \tilde{h}_s^2 \alpha_{s,1} - \tilde{h}_f \alpha_{s,2}}{\tilde{s} \tilde{M}_s \tilde{h}_s^2 - \tilde{h}_f} \quad (1.21)$$

$$M_f = \frac{1}{6(\alpha_{s,1} - \alpha_{s,2})} \left[\frac{s_1 M_{s,1} h_{s,1}^2}{h_{f,1}} - \frac{s_2 M_{s,2} h_{s,2}^2}{h_{f,2}} \right] \quad (1.22)$$

Ces expressions permettent de calculer les propriétés moyennes du film sur l'intervalle de température considéré. Du fait de la linéarité de la courbure avec la température, celles-ci n'évoluent pas ou très peu. Par ailleurs, le calcul de ces propriétés est assez simple à mettre en œuvre. On remarque l'importance de disposer de deux substrats distincts (notamment au regard des CTE) afin de pouvoir procéder à une identification des deux propriétés. En microélectronique, les films polymères sont relativement minces : entre 300 nm et 5 μm . Ainsi, les courbures induites sont faibles et il est nécessaire d'utiliser des équipements d'une grande précision.

1.3 État de l'art de la caractérisation par double mesure de la courbure

Il existe donc un lien explicite entre les propriétés du film et la courbure induite par ce dernier. En mesurant, au cours d'un cycle thermique, l'évolution de la courbure générée par un même film sur deux substrats distincts, on peut remonter au module élastique et au CTE de celui-ci. Nous avons montré précédemment (partie 1.2.6) que cette méthode fonctionne d'un point de vue théorique. Dans cette partie, nous allons voir quelques exemples de mise en application de cette technique.

1.3.1 Premières identifications de module et de CTE à l'aide du modèle de Stoney (1979-1999)

La première mise en œuvre de cette méthode aux deux substrats a été réalisée par T. Rejtajczyk *et al.* en 1979 et 1980. Ces travaux ont donné lieu à deux articles *Elastic stiffness and thermal expansion coefficient of BN films* [23] et *Elastic stiffness and thermal expansion coefficients of various refractory silicides and silicon nitride films* [19]. Des substrats de silicium, de verre de quartz et d'alumine (amorphe et cristallin) ont été utilisés pour

caractériser des films de nitrures de bore (BN et B₂N), de nitrures de silicium (SiN et Si₃N₄) et des siliciures (TiSi₂, TaSi₂, MoSi₂ et WSi₂). La courbure est mesurée à l'aide d'un laser dirigé vers le wafer placé sur une plaque chauffante mobile dont la translation permet le balayage du profil par le faisceau. Les déformations mesurées évoluent linéairement et sont reproductibles, indiquant la stabilité du film. A partir de la courbure mesurée, la contrainte est estimée avec la formule de Stoney. Puis, les propriétés du film sont déterminées par la dérivée de cette dernière dont la formulation est précisée par l'équation (1.23).

$$\frac{d\sigma_i}{dT} = M_f(\alpha_{s,i} - \alpha_f) \quad (1.23)$$

L'expression (1.23) est vérifiée pour chacune des bicouches. Au lieu de résoudre le système d'équation mathématiquement, celui-ci peut être résolu graphiquement en traçant les fonctions $M_f^{-1} = f(\alpha_f)$ pour chaque bicouche. Les coordonnées du point sécant correspondent aux propriétés du film. Les auteurs présentent une résolution graphique à deux et trois substrats pour identifier respectivement les propriétés de films de nitrure de silicium. Ces courbes sont présentées sur la Figure 1.9. On constate que le point n'est pas unique avec trois substrats mais ceux-ci sont relativement proches et donnent une indication de l'incertitude.

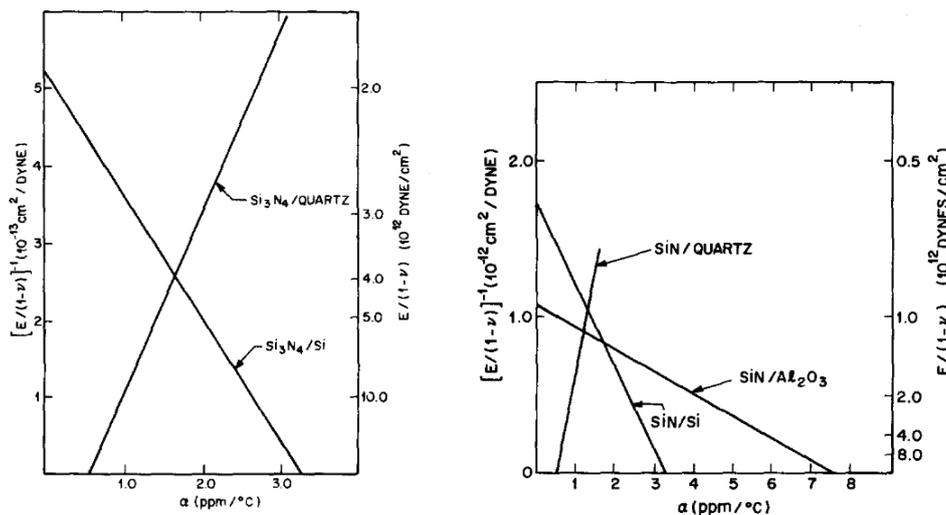


FIGURE 1.9 – Résolutions graphiques à deux et trois substrats. Extrait de [19].

En 1990, G. Elsner *et al.* caractérisent des polyimides avec l'approche à deux substrats [10]. La courbure est déterminée cette fois par une méthode d'interférence de Fizeau avec une incidence rasante. L'exploitation reste similaire à celle de T. Retajczyk. Néanmoins, selon les auteurs, la méthode de la courbure induite thermiquement permet de déterminer uniquement le *CTE latéral* α_{lat} du film, en plus du module élastique. En comparaison, le *CTE vertical* α_{vert} est estimé par une mesure de la dilatation normale du film par interférométrie laser à deux faisceaux. Les mesures montrent un fort décalage entre les deux CTE d'environ 100 ppm/K ($\alpha_{lat} \simeq 10$ ppm/K et $\alpha_{vert} \simeq 110$ ppm/K). L'article conclut sur la forte anisotropie de ces films causée par l'organisation structurale particulière du polymère obtenu par spin-coating. Cette technique orienterait les chaînes majoritairement dans le plan du film. Toutefois, le calcul du CTE vertical nous semble incorrect car celui-ci

ne prend pas en compte la contrainte exercée par le substrat lors de la dilatation du film [24][25]. Cet aspect sera abordé plus en détail au cours du Chapitre 2 pour l'ellipsométrie. Finalement, l'anisotropie nous semble surévaluée. Ce phénomène a depuis été plusieurs fois observé [26][27][28][29].

En 1998, F. C. Marques *et al.* ont utilisé la courbure induite thermiquement pour étudier des films minces de germanium amorphe hydrogéné (a-Ge :H) de tailles différentes [21]. Les films sont déposés sur des substrats de silicium et de germanium orientés (111). Pour des épaisseurs comprises entre 0,5 et 6 μm , la courbure κ évolue linéairement avec l'épaisseur (Figure 1.10), corroborant avec la formule de Stoney. Dans ce cas, la pente est égale à $\frac{6\sigma_f}{M_s h_s^2}$ ce qui permet d'estimer la contrainte σ_f du film. En-dessous de 0,5 μm , l'évolution n'est plus linéaire probablement à cause d'une contrainte interfaciale, selon les auteurs. Par ailleurs, la méthode donne des résultats répétables mais en décalage avec d'autres études.

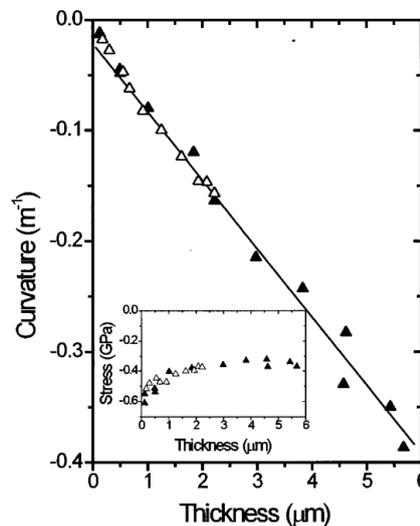


FIGURE 1.10 – Évolution de la courbure avec l'épaisseur du film de a-Ge :H. Extrait de [21].

M. de Lima *et al.* initient, par la suite, une méthode à quatre substrats avec des films amorphes hydrogénés (a-Si :H, a-C :H, a-Ge :H et a-GeC_x :H) ainsi que des couches métalliques (argent et aluminium) [30]. Les substrats retenus sont du silicium et du germanium (111) ainsi que deux verres ce qui conduit à l'obtention de films compressifs et en tension. Pour déterminer graphiquement les propriétés, la dérivée de la contrainte est tracée en fonction du CTE des substrats (voir Figure 1.11). La régression linéaire de l'ensemble permet de lire le CTE du film au point d'ordonnée nul et le module biaxial est le coefficient directeur de la droite. Les résultats pour ce matériau corroborent avec d'autres études notamment celle de F. C. Marques *et al.*.

1.3.2 Prolongement de la méthode à d'autres types de substrats, modèles ou domaines (1999 à nos jours)

Entre 1999 et 2001, J. Zhao publie quatre articles sur la caractérisation par la mesure de la courbure [22][31][32][33]. Les films étudiés sont des polymères, des diélectriques ou

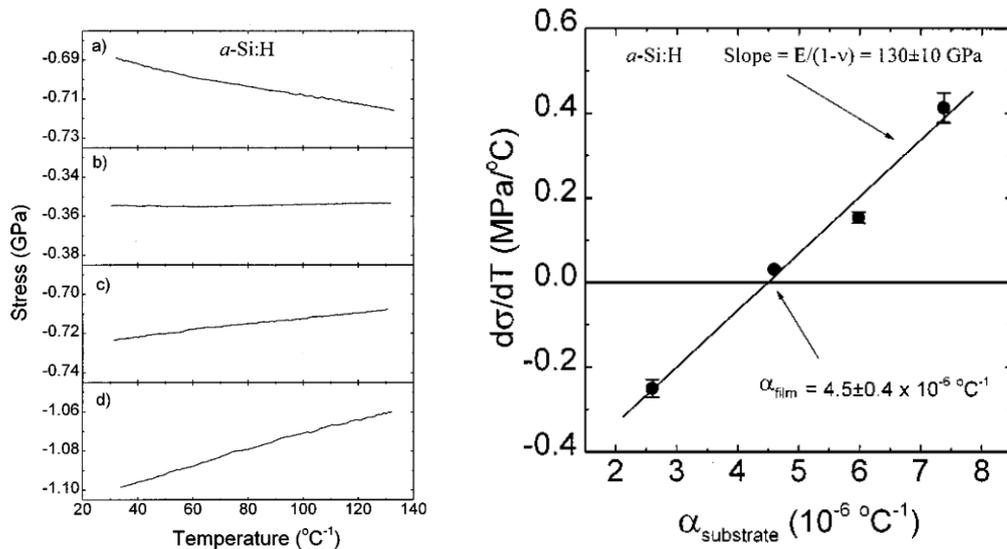


FIGURE 1.11 – Évolution de la courbure en température pour plusieurs films de a-Si :H à gauche. Résolution graphique pour ce matériau à droite. Extrait de [30].

des métaux. Une étude de sensibilité est présentée dans [31]. Afin de décorréler le module d'Young et le coefficient de Poisson de M_f , J. Zhao suggère deux approches.



FIGURE 1.12 – Schéma des deux lames avec des dépôts de films par bande. (a) Configuration parallèle. (b) Configuration perpendiculaire. Extrait de [31].

La première s'appuie sur une technique développée par I. Yeo consistant à mesurer la courbure de deux lames de silicium sur lesquelles sont déposées de fines bandes du matériau à caractériser : avec une configuration parallèle et une perpendiculaire comme illustrées sur la Figure 1.12 [34][22]. Chaque ligne induit une courbure locale non-uniforme mais à l'échelle macroscopique celle des deux lames (notée $\kappa_{//}$ et κ_{\perp} pour la configuration parallèle et perpendiculaire respectivement) s'avère bien uniforme avec un rapport hauteur/largeur de ligne adapté. Les contraintes sont calculées selon les expressions suivantes :

$$\sigma_{//} = \frac{E_s h_s}{6(1 - \nu_s^2) h_f C} (\kappa_{//} + \nu_s \kappa_{\perp}) \quad \text{et} \quad \sigma_{\perp} = \frac{E_s h_s}{6(1 - \nu_s^2) h_f C} (\kappa_{\perp} + \nu_s \kappa_{//})$$

avec C la fraction de la surface recouverte par les films. En parallèle, des bicouches simples sont préparées à partir de substrats de silicium, de germanium et d'arséniure de gallium pour estimer les propriétés M_f et α_f . Pour remonter au coefficient de Poisson, J. Zhao propose deux pistes : réaliser des simulations par éléments finis des lames [22] ou comparer les pentes en température de plusieurs lames ayant des rapports hauteur/largeur de lignes distincts [31].

La seconde approche de J. Zhao s'appuie sur l'étude de la courbure d'un film déposé sur un substrat anisotrope menée par J. Jou [20]. Des films métalliques (aluminium et cuivre) sont déposés sur des substrats de silicium et de quartz anisotrope découpés selon une orientation précise [33]. La formule de Stoney permet d'exploiter la courbure de la bicouche du silicium. Le second substrat exhibe deux courbures κ_x et κ_y induite par la contrainte biaxiale du film (σ_x et σ_y selon la direction x et y). Les relations entre les contraintes et les courbures s'écrivent dans ce cas, selon J. Lou [20] :

$$\sigma_x = \frac{h_s^2 E_{sx}}{6(1 - \nu_{sx}\nu_{sy})h_f} (\kappa_x + \nu_{sy}\kappa_y)$$

$$\sigma_y = \frac{h_s^2 E_{sy}}{6(1 - \nu_{sx}\nu_{sy})h_f} (\kappa_y + \nu_{sx}\kappa_x)$$

où les indices sx et sy indiquent les propriétés du substrat selon x et y respectivement. Les propriétés du film sont isotropes dans ce cas. Les dérivées sont égales à :

$$\frac{d\sigma_x}{dT} = \frac{E_f}{1 - \nu_f^2} [(\alpha_{sx} - \alpha_f) + \nu_f(\alpha_{sy} - \alpha_f)]$$

$$\frac{d\sigma_y}{dT} = \frac{E_f}{1 - \nu_f^2} [(\alpha_{sy} - \alpha_f) + \nu_f(\alpha_{sx} - \alpha_f)]$$

On peut ajouter à ces deux équations celle obtenue avec la plaque de silicium. Dans ce cas, nous avons donc trois équations avec les trois inconnus : M_f , α_f et ν_f . Il existe donc une unique solution.

En parallèle, J. Zhao constate un changement de tendance de la contrainte mesurée lors du passage de la transition vitreuse au cours de l'étude d'un film polystyrène sur un substrat [32], comme illustré sur la Figure 1.13. L'effondrement du module de quelques GPa à une centaine de MPa conduit, en effet, au relâchement de la contrainte du film. Les auteurs en profitent pour étudier l'influence de l'épaisseur du film sur la température de transition T_g et constate un changement pour des films ultrafins.

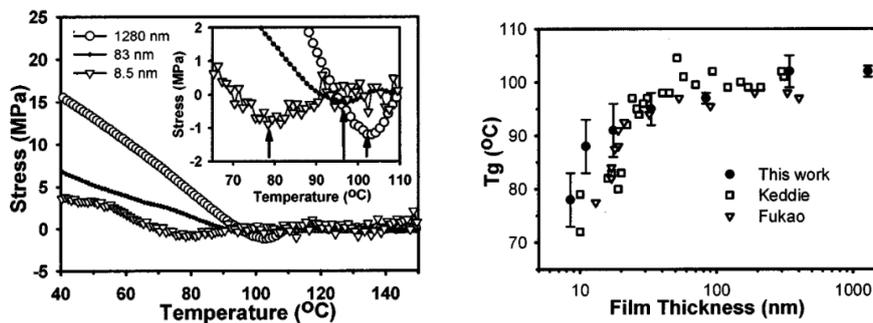


FIGURE 1.13 – Contraintes en température pour différentes tailles de films polystyrènes (à gauche). Températures de transition vitreuse T_g pour différentes épaisseurs de film (à droite). Les rectangles indiquent des valeurs de T_g obtenues par ellipsométrie et les triangles par des mesures électriques. Extrait de [32].

Par la suite, J. Gunnars suggère un protocole de caractérisation à n wafers [17]. Les n mesures de courbures sont comparées ensemble grâce à une fonction d'erreur g à minimiser.

Afin d'élargir le champ d'application de cette technique le protocole prend en compte le modèle de Stoney, de Townsend et un troisième pour de larges déformations (sphérique et cylindrique) de la plaque. La fonction d'erreur g minimise l'écart entre les modèles et les courbes expérimentales dans le but d'estimer la déformation thermique ε_{th} et le rapport des modules biaxiaux m telle que :

$$g(\varepsilon_{th}, m) = \sum_{i=1}^N |\kappa_{exp} - \kappa_{th}| \quad (1.24)$$

Cette méthode gagne en précision en augmentant le nombre de wafers. Toutefois, il n'est pas proposé de solution pour remonter au coefficient de Poisson mais il est possible d'estimer la déformation intrinsèque.

Plus tard, N. Assigbe a mis en place une procédure d'identification simultanée du module réduit et du CTE d'un film mince par une méthode des résidus avec une fonction similaire à celle introduite par Gunnars [35]. Un film polymère était cette fois déposé sur deux substrats de silicium mais d'épaisseurs distinctes. Les résidus de chaque expérience étaient pondérés entre eux à l'aide d'un facteur β , choisit par l'auteur dans une volonté de minimiser le résidu total.

Dans chacun des articles mentionnés précédemment, les valeurs obtenues par la mesure de courbure sont des propriétés moyennes sur un intervalle précis. En conséquence, J. Thurn *et al.* proposent une procédure pour estimer la variation en température du CTE du film. La forme intégrale de la déformation thermique est conservée (expression (1.1)). La dérivée de l'équation de Stoney est discrétisée et résolue à chaque température :

$$\frac{d\sigma}{dT} = M_f(\alpha_s - \alpha_f) \Rightarrow \sigma(T_i) - \sigma(T_0) = \Delta\sigma = M_f \int_{T_0}^{T_i} (\alpha_s(\theta) - \alpha_f(\theta)) d\theta \quad (1.25)$$

Le système final de la forme $AX = D + R$ est surcontraint avec la matrice A des variations de contraintes $\Delta\sigma$, le vecteur X composé du module réduit et des déformations thermiques du film, le vecteur D des déformations thermiques des substrats et le vecteur R des résidus. Les propriétés obtenues avec deux puis trois substrats distincts sont comparées. L'ajout d'un troisième wafer rend la méthode plus précise mais augmente les incertitudes. L'article conclut en mettant l'accent sur le fait que les propriétés du film dépendent énormément des intervalles de température choisis. Dans un second article, J. Thurn s'intéresse à la non-reproductibilité du premier cycle de mesure de la courbure en température. Ce phénomène a été souvent observé mais peu étudié [31].

Par la suite, Y. Hu et W. Huang proposent une caractérisation de l'état élastique et plastique d'un film avec l'approche à deux substrats dans plusieurs articles rassemblés dans [36]. La plastification du film engendre un changement du niveau de contrainte et donc un changement de pente de la courbure en température (Figure 1.14). Cet état est caractérisé par la limite d'élasticité σ_Y et le module d'écrouissage H_f du film. La variation de courbure κ_{pl} induite par le film plastique pour une variation de température ΔT s'écrit :

$$\kappa_{pl} = \frac{6}{h_s} \frac{hm_{pl}(1+h)}{1 + 2hm_{pl}(2 + 3h + 2h^2) + h^4m_{pl}^2} [(\alpha_s - \alpha_f)\Delta T + \frac{\sigma_Y}{M_s} \left(\frac{m_{pl}}{m_{el}} - 1\right)]$$

avec m_{el} et m_{pl} les rapports des modules élastique et plastique respectivement entre le film et le substrat. Les pentes de courbure à l'état élastique déterminent le module élastique et le CTE du film et celles du domaine plastique identifient la limite élastique σ_Y et le module d'écroutissage H_f . Pour identifier le coefficient de Poisson, les auteurs suggèrent de comparer la courbure d'un film sujet à une contrainte équibiaxiale avec un second à l'état uniaxial, nécessitant l'étude d'une troisième bicouche. L'approche proposée semble adaptée pour des films métalliques mais n'a, à notre connaissance, jamais été mise en œuvre.

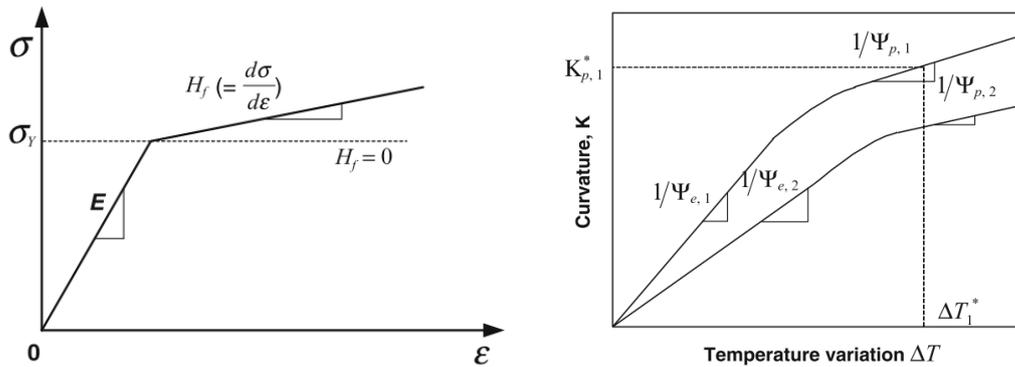


FIGURE 1.14 – Évolution bilinéaire de la contrainte en fonction de la déformation (à gauche). Paramétrisation de la courbure entre l'état élastique et plastique (à droite). Extrait de [36].

En parallèle, des *méthodes à un substrat* ont été proposées mais jamais reprises [37][38]. Plus récemment, une caractérisation des propriétés thermomécaniques et chimiques d'un film de céria dopé au praséodyme, à partir de la méthode à double substrat, a été réalisée [39].

Au final, la méthode de la courbure induite thermiquement a pu être testée sur diverses sortes de matériaux : films métalliques, diélectriques et polymères avec des résultats convaincants. La technique s'est améliorée avec les progrès de la microélectronique et des outils de métrologie (lasers plus précis, gain en précision...). Bien que la courbure soit la grandeur mesurée, l'analyse et l'exploitation des données se fait essentiellement avec la contrainte du film. La majeure partie des articles s'appuie sur le modèle de Stoney et peu sur celui de Townsend, pourtant plus général.

Enfin, il n'y a pas de consensus sur le nom de cette approche, d'autant plus que les outils de mesures et le traitement des données peuvent varier d'une méthode à l'autre. Au grès des articles, on parle de *méthode inverse* [35], de *méthode aux deux substrats* [40] ou encore de *méthode de courbure induite thermiquement* [41]. Nous privilégierons cette dernière appellation par la suite.

1.4 Mécanique de la rupture

Les systèmes multicouches sont nombreux aujourd'hui, en particulier en microélectronique où la diversité des couches et de leurs propriétés mécaniques, électriques et thermiques permet de fonctionnaliser la puce. Cependant, leur équilibre est fragilisé par l'hétérogénéité des contraintes résiduelles et la discontinuité des propriétés thermoélastiques. Ainsi,

l'étude de la fissuration au sein de ces structures est un enjeu crucial pour les industriels qui les conçoivent. Dans cette partie, nous revenons sur les notions de bases de la mécanique de la fissuration pour les matériaux linéaires et élastiques.

1.4.1 Mécanique linéaire élastique de la rupture

Dans son cadre le plus classique, la mécanique de la rupture décrit la propagation d'une fissure préexistante pour des sollicitations quasi-statique, aboutissant à la création de deux surfaces libres. Les matériaux considérés ont un comportement linéaire, élastique, isotrope et fragile. Il existe deux façons d'appréhender ce phénomène : une approche globale ou locale.

Approche globale énergétique

En 1920, A. A. Griffith précise que la propagation d'une fissure ne peut avoir lieu que si l'énergie potentielle Π disponible au sein du matériau est suffisante pour créer deux surfaces libres.

A chaque étape du chargement d'un système, on définit son énergie potentielle Π égale à la différence entre l'énergie de déformation et le travail des forces extérieures depuis l'état initial. Une quantité $d\Pi$ de cette énergie est consommée pour propager la pré-fissure en créant deux surfaces d'aire infinitésimale dS . Cette ouverture engendre également une variation d'énergie cinétique dW_a . Le bilan d'énergie de cet événement s'écrit, selon A. A. Griffith [42] :

$$d\Pi + dW_a + G_c dS = 0.$$

On introduit alors une densité d'énergie par unité de surface G_c telle que $G_c dS$ soit l'énergie consommée pour étendre la surface de la fissure de la quantité dS . Puisque celle-ci s'étend, l'énergie cinétique dW_a est positive et on peut définir une condition nécessaire à la propagation de la fissure liée à G_c . L'équation (1.26) formalise ce critère, dit de Griffith.

$$-\frac{d\Pi}{dA} \geq G_c \quad (1.26)$$

On définit alors le taux de restitution d'énergie G (en J/m^2) comme la variation d'énergie potentielle totale W lors d'une propagation de fissure dS , tel que :

$$G = -\frac{d\Pi}{dS}. \quad (1.27)$$

De la sorte, G_c correspond à la valeur critique du taux de restitution d'énergie G . Dans le cas où G est supérieur à G_c , alors la fissure s'étend et, au contraire, s'il est inférieur, la fissure reste stable sans se propager.

Approche locale en contraintes

La seconde approche, dite locale, s'intéresse au champ de contrainte au voisinage de la pointe de la fissure. Cette pointe sert d'origine à un repère de coordonnées cylindro-polaires $(0, r, \theta, z)$, tel que représenté sur la Figure 1.15. Les contraintes varient en $1/\sqrt{r}$

en tendant vers l'infini à l'approche de la pointe. L'expression générale du champ de contrainte pour un matériau élastique, linéaire et fissuré est [43] :

$$\sigma_{ij} = \frac{K_p}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}(\theta) \quad (1.28)$$

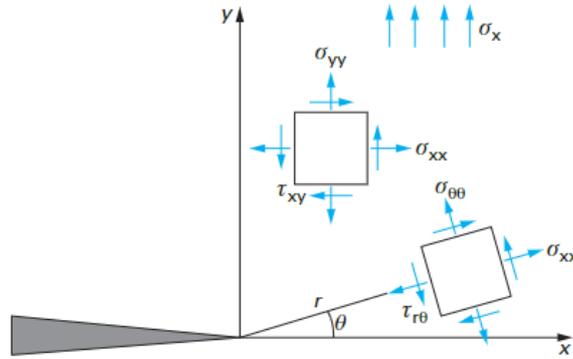


FIGURE 1.15 – Système de coordonnées et champ de contrainte local à proximité de la fissure. Extrait de [44].

où f_{ij} est une fonction sans dimension de l'angle θ et qui dépend de la contrainte σ_{ij} considérée. K_p est le facteur d'intensité de contrainte (en $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) pour une sollicitation selon le mode p . On distingue trois modes de chargement p auxquels une fissure peut être sujette. Pour le mode I dit d'ouverture, la contrainte principale est normale au plan de la fissure ce qui tend à l'ouvrir. Le mode II est appelé mode de cisaillement plan, tandis que le mode III correspond au cisaillement hors-plan. Ces modes sont illustrés sur la Figure 1.16.

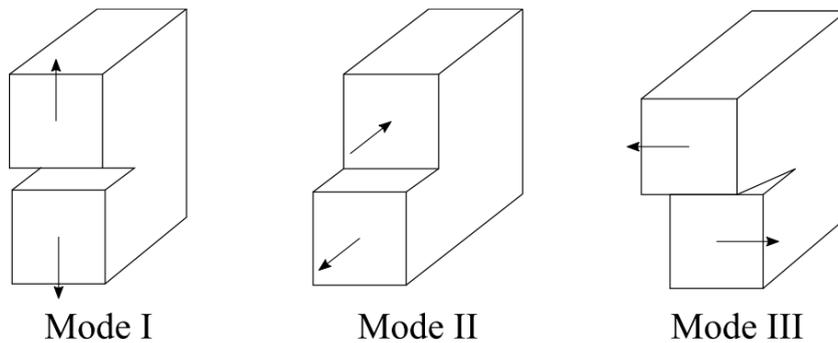


FIGURE 1.16 – Trois modes de rupture : le mode I dit d'ouverture, le mode II de cisaillement plan et le mode III de cisaillement hors-plan.

Le facteur K_p dépend de la contrainte appliquée à l'échantillon, de sa géométrie et de la longueur de la fissure. On peut exprimer le taux de restitution élastique G en fonction des facteurs d'intensité :

$$G = \begin{cases} \frac{1}{E}(K_I^2 + K_{II}^2) & \text{en contraintes planes} \\ \frac{1-\nu^2}{E}(K_I^2 + K_{II}^2) & \text{en déformations planes} \end{cases}$$

De la sorte, on peut adapter le critère de Griffith avec le facteur K_p . Par exemple, en mode I, la condition nécessaire à la fissuration devient :

$$K_I > K_{Ic}$$

avec K_{Ic} la résistance à rupture du matériau ou ténacité.

Le facteur K_p permet également de décrire le champ de déplacement autour de la fissure qui se varie selon \sqrt{r} .

1.4.2 Amorçage et propagation de la fissure : selon le critère couplé

Comme expliqué précédemment, la fissure naît d'un défaut qui se propage à condition que le système possède suffisamment d'énergie emmagasinée pour étendre cette pré-fissure. Certains matériaux en sont dépourvus et leur rupture émerge de particularités structurales ou géométriques. La germination d'une fissure de taille pour un matériau sous un chargement quasi-statique nécessite la satisfaction simultanée d'un critère en énergie et d'un second en contrainte : on parle alors de critère couplé [45][46][47]. Ce critère permet de prédire à la fois l'amorçage et la longueur de la fissure.

Amorçage

Critère en taux de restitution d'énergie La **première condition** concerne le taux de restitution d'énergie G . Comme le précise le critère de Griffith, l'énergie emmagasinée doit être suffisante pour pouvoir initier une fissure d'une longueur Δa ⁵. Sa valeur critique, à laquelle il doit être supérieur pour amorcer la fissure, est G_c . Ce critère se traduit par l'équation (1.29).

$$G(\Delta a) \geq G_c \tag{1.29}$$

Rupture d'une barre Considérons une barre de longueur L et de section S , soumise à une contrainte uniaxiale σ_a . Lorsque ce système est intègre, l'énergie emmagasinée est égale à $W_e = SL \frac{\sigma_a^2}{2E}$, avec E son module d'Young. Cette énergie est entièrement consommée pour créer deux surfaces libres d'aire S . Dans ce cas, le critère en taux de restitution d'énergie (1.29) s'écrit :

$$L \frac{\sigma_a^2}{2E} \geq G_c.$$

On peut en déduire une condition à la rupture sur la contrainte qui est :

$$\sigma_a \geq \sqrt{\frac{2EG_c}{L}}.$$

5. Il est également possible de résonner en terme de surface créée ΔS .

Cette inégalité conduit à la conclusion erronée que la rupture de la barre peut se produire pour n'importe quelle contrainte appliquée σ_a , à condition que sa longueur L soit suffisamment grande. Ainsi, ce critère (1.29) sur le taux G s'avère en réalité insuffisant. En conséquence, il est nécessaire de le compléter par un critère en contrainte [45].

Critère en contrainte Dans le cadre général, ce **second critère** précise que, sur le chemin de fissuration envisagé, la contrainte doit être suffisamment élevée avant l'amorçage de la fissure. Par exemple, pour un matériau homogène et isotrope, la contrainte normale σ_{nn} sur ce segment doit être supérieure à la résistance en contrainte σ_c du matériau ce qui se traduit par :

$$\sigma_{nn}(r) \geq \sigma_c \text{ pour tout } r \text{ sur } [0; a_\sigma] \quad (1.30)$$

où a_σ est la longueur qui satisfait ce critère en contrainte.

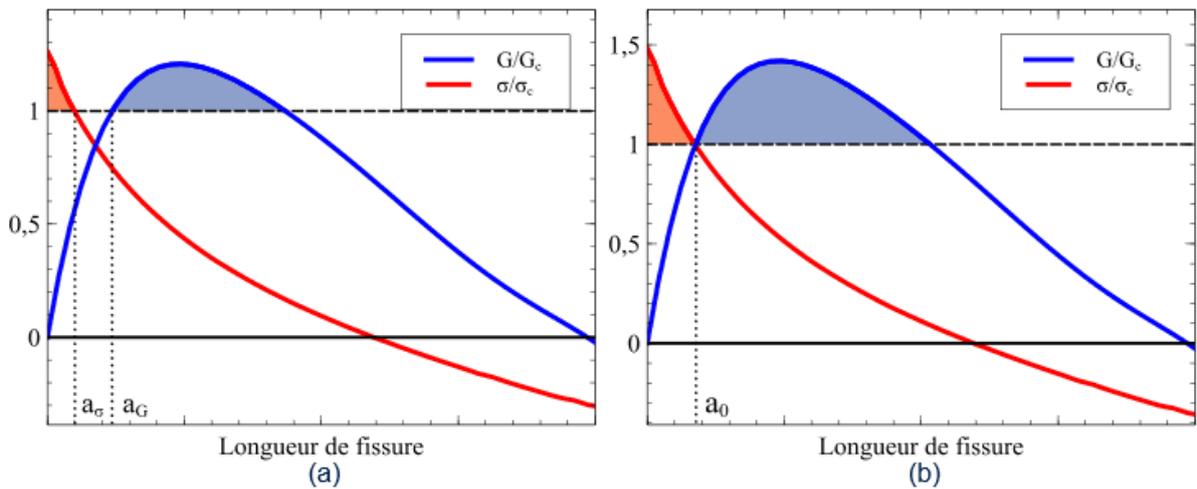


FIGURE 1.17 – Rapports σ/σ_c et G/G_c pour une propagation instable de la fissure. (a) Les deux critères ne sont pas satisfaits simultanément et (b) les critères sont satisfaits et la fissure est amorcée d'une longueur a_0 .

Les variations de G/G_c et de σ/σ_c pour une propagation instable de la fissure sont représentées sur la Figure 1.17. Généralement, la contrainte est une fonction monotone décroissante ayant pour origine un point géométrique singulier (entaille en V, angle droit) du matériau. En augmentant le chargement en contrainte, la longueur a_σ augmente également. De plus, si le critère en contrainte est satisfait sur le segment $[0; a_\sigma]$, alors il est satisfait pour toute longueur $a < a_0$. Par conséquent, ce critère permet de définir une limite supérieure à la longueur de la fissure à l'amorçage.

A l'inverse, le taux de restitution G est une fonction croissante puis décroissante à mesure que la longueur de la fissure augmente. On définit a_G la longueur de la fissure qui satisfait $G(\Delta a) = G_c$. Toute longueur supérieure à a_G satisfait également ce critère en taux de restitution d'énergie.

Selon le critère couplé, l'amorce de la fissure ne peut se produire que lorsque les deux critères sont satisfaits simultanément pour une même taille de fissure. Sur la Figure 1.17-

(a), aucune fissure n'est engendrée car il les deux longueurs sont distinctes $a_\sigma < a_G$. Pour le cas (b), les deux longueurs coïncident et une fissure de longueur $a_G = a_\sigma = a_0$ s'amorce.

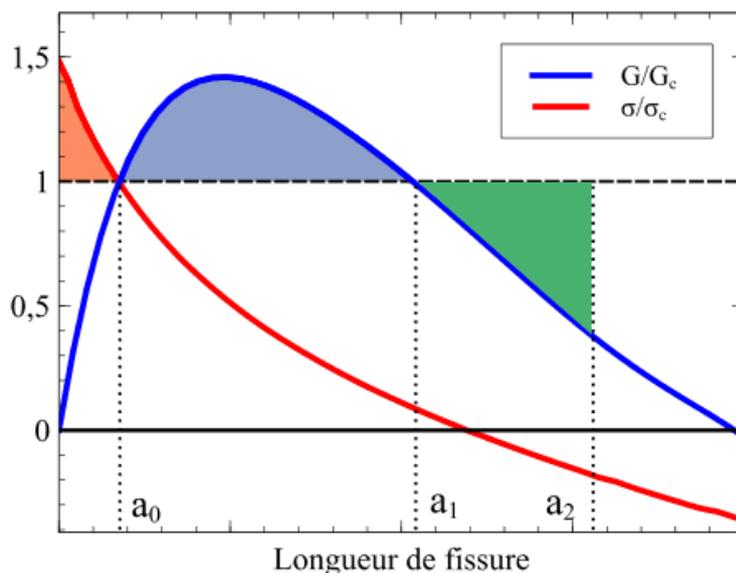


FIGURE 1.18 – Variations adimensionnées de la contrainte σ et du taux de restitution d'énergie G pour une propagation instable d'une fissure.

Propagation

Après la germination de la fissure, plusieurs scénarii sont possibles. La courbe du taux de restitution G en fonction de la longueur de la fissure permet d'étudier la propagation de la fissure. Si l'énergie est immédiatement insuffisante ($G < G_c$), la fissure ne s'étend pas. Si l'énergie disponible est suffisante ($G = G_c$), alors la fissuration est stable et s'interrompt dès que $G < G_c$.

A l'inverse, la propagation est instable s'il y a un excès d'énergie par rapport au taux critique G_c ($G > G_c$). Une évolution classique adimensionnée de la contrainte σ et du taux de restitution G pour une propagation instable est présentée sur la Figure 1.18. Après son amorce, la fissure se propage tant que l'énergie disponible est suffisante ($G > G_c$). La propagation s'arrête au point a_1 lorsque l'énergie n'est plus suffisante et décroît ($G(a_1) = G_c$). L'énergie au cours de la propagation de la fissure de a_0 à a_1 s'avère être en excès. Celle-ci est consommée pour prolonger la fissure jusqu'à une longueur a_2 . En réalité, une partie de cette énergie peut se dissiper mais elle est difficile à quantifier [46]. L'énergie en excès et celle disponible sont représentées par les zones bleue et verte sur la Figure 1.18. Les longueurs a_1 et a_2 sont surnommées longueurs d'arrêt de la fissure.

Dans le cadre des petites déformations et en élasticité linéaire, on peut déterminer les évolutions des niveaux de contrainte et d'énergie, respectivement σ_{nm} et G à partir de calculs par éléments finis. Résoudre simultanément les équations (1.29) et (1.30) permet de déterminer la longueur initiale de la fissure a_0 et le chargement minimum qui satisfont les deux critères. Cette démarche sera au cœur du Chapitre 5 de ce mémoire.

1.4.3 Amorçage et propagation de la fissure : selon une loi de traction-séparation

On peut également modéliser l'amorçage et la propagation de la fissure par une loi de traction-séparation. Cette loi décrit la fissure comme un zone de transition entre la partie intègre du matériau à la pointe de la fissure et la zone totalement fissurée.

Cette loi fait le lien entre la contrainte de traction T à l'interface et l'ouverture progressive δ_i entre les deux faces de la fissure, pour des modes d'ouverture en traction et en cisaillement (respectivement en modes I et II). Il existe plusieurs formes à cette loi (trilinéaire, exponentielle, polynomiale) : on retiendra une loi bilinéaire pour notre étude, représentée sur la Figure 1.19. Celle-ci a déjà été utilisée pour étudier la fissuration de films minces pour la microélectronique [48].

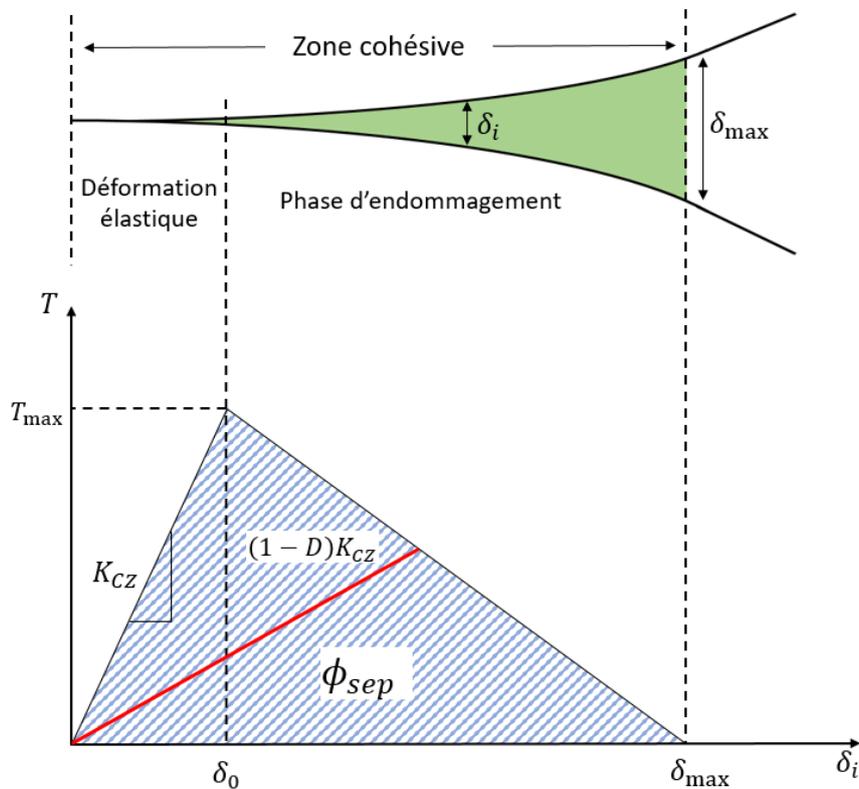


FIGURE 1.19 – Loi de traction-séparation bilinéaire.

Dans un premier temps, la traction T augmente linéairement avec l'ouverture δ_i de la fissure selon une pente K_{CZ} , la rigidité initiale de chargement. L'élément reste intègre tant que la traction est inférieure à sa valeur critique T_{max} . A ce niveau de contrainte, l'élément est endommagé et exhibe une légère décohésion, notée δ_0 . Cette étape représente en général moins de 1% de la fissuration globale ($\delta_0/\delta_{max} < 1\%$).

Une fois la fissuration amorcée dans l'élément, la traction T nécessaire pour poursuivre l'ouverture de la fissure diminue linéairement avec l'ouverture. L'endommagement est à présent irréversible. On introduit une variable D à cette étape pour décrire l'état d'endommagement de l'élément : si l'élément est intègre, alors $D = 0$. A l'inverse, lorsque celui-ci est totalement rompu, la variable D est égale à 1, l'ouverture est maximale ($\delta_i = \delta_{max}$) et la traction nulle. On dit alors que la fissure est ouverte.

Au finale, la loi de traction bilinéaire se résume ainsi :

$$T_i = \begin{cases} K_{CZ}\delta_i & \delta_i \leq \delta_0 \\ K_{CZ}(1-D)\delta_i & \delta_0 \leq \delta_i \leq \delta_{max} \\ 0 & \delta_{max} \leq \delta_i \end{cases} \quad (1.31)$$

L'aire sous la courbe de traction-séparation correspond à l'énergie de séparation $\phi_{sép}$ des deux surfaces. Pour des matériaux élastique, linéaire, celle-ci est égale au taux de restitution d'énergie G_c . Par calcul d'intégrale, on peut exprimer cette grandeur comme :

$$\phi_{sép} = \frac{1}{2}T_{max}\delta_{max} = G_c \quad (1.32)$$

Il existe donc un lien explicite entre le taux de restitution G_c , la contrainte critique T_{max} et l'ouverture critique δ_{max} . Pour définir entièrement une loi de traction séparation bilinéaire, il est donc nécessaire d'indiquer deux des trois paramètres, ce qui est le cas pour effectuer des simulations de rupture.

Cette loi est utilisée dans certains codes de calculs par éléments finis. Sous le logiciel Abaqus, elle est implémentée dans les éléments dits cohésifs et permet de simuler l'amorce et la propagation de la rupture, en fonction des paramètres indiqués (G_c, T_{max} et δ_{max}). Ces éléments autorisent la discontinuité des champs de contrainte et de déplacement au sein des éléments rompus. Cette loi sera utilisée pour une partie des simulations du Chapitre 5.

1.4.4 Fissure de film mince sur substrat

Comme expliqué précédemment (voir partie 1.2), la courbure est la traduction de la contrainte du film et de l'équilibre mécanique de l'ensemble qui en résulte. Cette contrainte n'est pas forcément un phénomène compromettant l'intégrité de la bicouche. Une contrainte de compression modérée peut renforcer le film et prévenir la formation de fissure. De même, une contrainte de traction peut améliorer les caractéristiques électriques du film. Toutefois, il arrive que leur niveau dépasse les limites élastiques admissibles par le film provoquant l'apparition d'une ou plusieurs fissures [36]. Dans la plupart des cas, la traction du film provoque sa fissuration, tandis que la compression conduit au délaminage de la couche et au flambement des zones décollées (voir Figure 1.20).

De nombreux phénomènes de fissuration des bicouches ont été décrits par J. Hutchinson et Z. Suo : fissurations en surface du film, avec effritement, avec endommagement du substrat, avec délaminage [49].

1.5 Propriétés optiques des films minces sur substrat

Une partie des méthodes de caractérisation en microélectronique s'appuie sur les interférences optiques entre le film mince et un faisceau incident comme l'ellipsométrie, la réflectométrie... L'intérêt de ces techniques est qu'elles sont souvent non destructives pour le film. Il est donc nécessaire de comprendre le comportement optique des films pour appréhender ces méthodes.

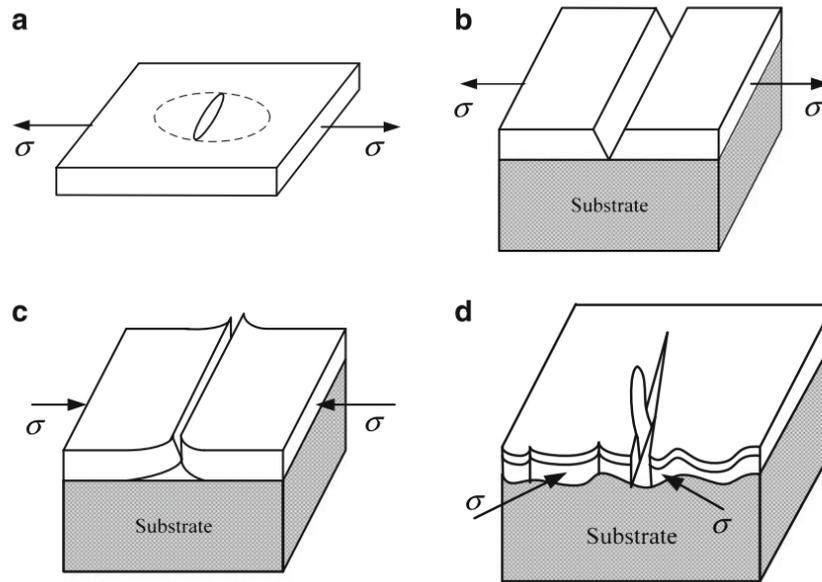


FIGURE 1.20 – Principales formes d’endommagement de film mince causées par la contrainte. (a) Fissure elliptique pour un film en contrainte uniaxiale. (b) Fissure à travers la couche de revêtement sous l’effet d’une contrainte en compression. (c) Fissure conduisant à la délamination sous l’effet d’une contrainte en traction. (d) Formation de nanotrichite (*nano-whisker*) lors d’une fissuration pour une couche métallique. Extrait de [36].

1.5.1 Propriétés optiques

Un échantillon est caractérisé optiquement en étudiant la façon dont il réfléchit la lumière. C’est notamment le cas en ellipsométrie. La lumière, onde électromagnétique, ne se déplace pas à la même vitesse s dans tous les milieux. On définit alors l’indice optique n d’un milieu comme le rapport :

$$n = \frac{c}{s} \quad (1.33)$$

avec c la célérité de la lumière dans le vide. Par exemple, l’indice n est égal à 1,0003 dans l’air. Dans certains cas, le milieu peut absorber une partie voire l’intégralité de la lumière, c’est pourquoi on définit l’indice optique complexe N du milieu tel que :

$$N = n - ik \quad (1.34)$$

avec k le coefficient d’extinction qui représente la perte d’énergie de l’onde dans le milieu (par absorption de l’onde). Si le film est transparent, le coefficient k est nul et on travaille avec les grandeurs réelles. L’ellipsométrie permet de déterminer les indices n , k et l’épaisseur h_f du film.

On s’intéresse à présent à la propagation de la lumière en tant qu’onde électromagnétique vers un échantillon. On se concentre sur l’étude du champ électrique \vec{E} , le champ magnétique se déduisant rapidement de ce dernier grâce aux équations de Maxwell. L’onde incidente sur l’échantillon \vec{E}_i se propage dans la direction z ⁶ d’un repère orthogonal, en vibrant perpendiculairement au vecteur d’onde \vec{K} , à la pulsation w . La lumière dans un

6. L’axe z est différent de celui de l’axe x_3 du reste du chapitre.

milieu 0 (l'air) arrive sur l'échantillon (milieu 1) avec une incidence θ_0 . Le rayon réfracté dans ce milieu dévie de l'axe normal à la plaque de θ_1 . Ce dernier s'obtient avec la loi de Snell-Descartes :

$$N_0 \sin(\theta_0) = N_1 \sin(\theta_1) \quad (1.35)$$

L'angle du rayon réfléchi par le milieu 1 est aussi égal à θ_0 . Ces phénomènes se reproduisent un grand nombre de fois au niveau de l'interface entre le film et le substrat (milieu 2) comme l'illustre la Figure B.1.

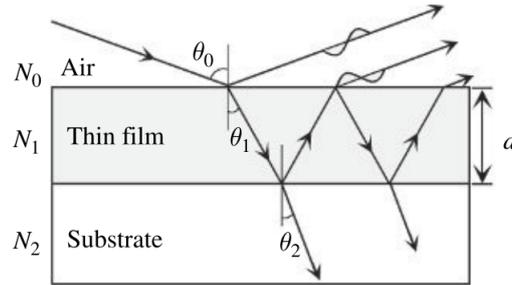


FIGURE 1.21 – Schéma de l'empilement étudié. Les angles réfléchis sont égaux aux angles incidents qui les ont engendrés. Extrait de [50]

Par ailleurs, on décompose le champ électrique selon : la composante \vec{E}_{pi} dans le plan d'incidence du champ électrique incident et le champ \vec{E}_{si} perpendiculaire au précédent, comme illustré sur la Figure 1.22. Avec le formalisme de Jones, le champ électrique écrit :

$$\vec{E}_i(z, t) = \begin{bmatrix} E_{ip} \\ E_{is} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_{ip0} \exp\{i(\omega t - Kz + \delta_{ip})\} \\ E_{is0} \exp\{i(\omega t - Kz + \delta_{is})\} \end{bmatrix} \quad (1.36)$$

E_{ip} , E_{is} et E_i sont complexes contrairement à E_{ip0} et E_{is0} . Les deux champs p et s ne sont pas forcément en phase, d'où la présence de δ_{is} et δ_{ip} .

Par exemple, lorsque la lumière incidente est polarisée rectilignement avec une orientation à $+45^\circ$, les amplitudes E_{ip0} et E_{is0} sont égales et le déphasage $\delta_{ip} - \delta_{is}$ entre les ondes s et p est nul. Au moment de la réflexion, une partie de cette onde sera transmise à l'échantillon et une autre sera réfléchie. On note cette onde électrique réfléchie \vec{E}_r , toujours avec le formalisme de Jones et la distinction des ondes p et s , comme indiqué sur la Figure 1.22.

De plus, les films étudiés sont des matériaux biréfringents c'est-à-dire que la lumière s'y propage de façon anisotrope. On observe ainsi un retard entre l'onde incidente et l'onde réfléchie pour les polarisations p et s ainsi qu'une atténuation des amplitudes. Pour caractériser la réflexion, on définit les coefficients complexes r_p et r_s de réflexion pour les polarisations p et s tels que :

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| \exp(i(\delta_{rp} - \delta_{ip})) \quad (1.37)$$

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| \exp(i(\delta_{rp} - \delta_{ip})) \quad (1.38)$$

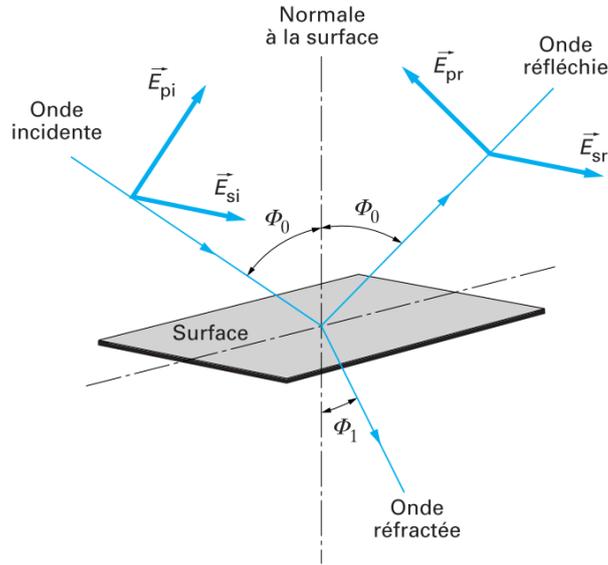


FIGURE 1.22 – Réflexion des ondes E_{ip} et E_{is} . Extrait de [51]

Le changement de polarisation peut être défini par la réflectance ρ tel que :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\psi)e^{i\Delta} \quad (1.39)$$

avec

- $\tan \psi = \left| \frac{r_p}{r_s} \right|$ où ψ représente l'angle du rapport d'amplitude entre E_{rp0} et E_{rs0}
- Δ représente la différence de phase. Puisque l'onde incidente est polarisée rectilignement ($\delta_{is} = \delta_{ip}$), Δ se réduit à $\delta_{rp} - \delta_{rs}$, c'est-à-dire le déphasage entre les ondes réfléchies p et s .

L'onde réfléchie \vec{E}_r est alors polarisée elliptiquement, c'est-à-dire décrite par une ellipse de coordonnées ψ et Δ , appelés angles ellipsométriques (voir Figures 1.23 et 1.24). Si $\psi = 45^\circ$ et $\Delta = 0^\circ$, on retrouve une onde polarisée rectilignement et si $\psi = 45^\circ$ et $\Delta = 90^\circ$, l'onde est polarisée circulairement.

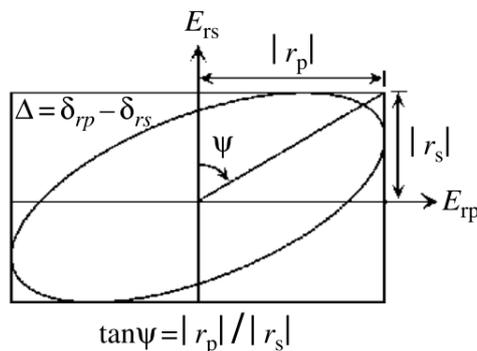


FIGURE 1.23 – Schéma du système de coordonnées (ψ, Δ) servant à décrire l'onde polarisée elliptiquement. Extrait de [50].

Par ailleurs, si l'on se place dans un cas où il n'y a pas de film sur un substrat mais seulement deux milieux semi-infinis, homogènes et isotropes, à l'aide des relations de

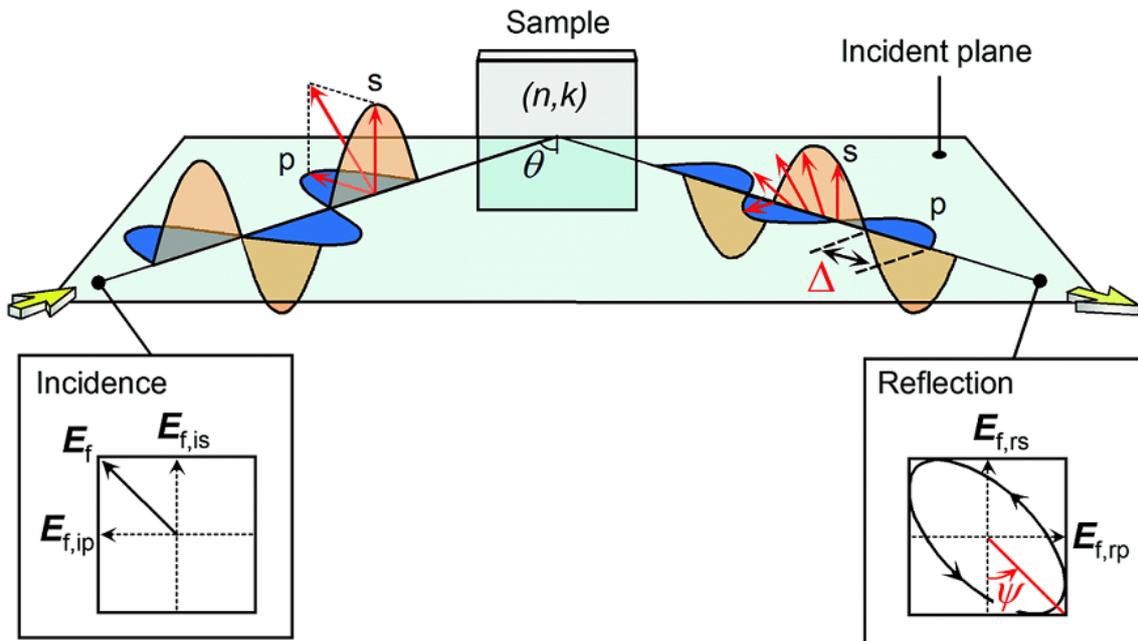


FIGURE 1.24 – Description des phénomènes ondulatoires qui ont lieu lors de la réflexion. L'onde incidente est bien polarisée linéairement et l'onde réfléchie elliptiquement. Les ondes p sont bien dans le plan d'incidence. Le déphasage Δ entre les ondes E_{rp} et E_{rs} est indiqué. Extrait de [50].

passage du champ \vec{E} et de la conservation de l'énergie, on peut relier les coefficients de réflexion r_p et r_s aux indices optiques complexes N_i et aux angles θ_i . L'onde incidente se propage dans le milieu 1 et au contact de l'interface du milieu 2, l'onde est transmise et réfléchie. On peut ainsi définir les coefficients de Fresnel :

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = \frac{N_2 \cos(\theta_1) - N_1 \cos(\theta_2)}{N_2 \cos(\theta_1) + N_1 \cos(\theta_2)} \quad (1.40)$$

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = \frac{N_1 \cos(\theta_1) - N_2 \cos(\theta_2)}{N_1 \cos(\theta_1) + N_2 \cos(\theta_2)} \quad (1.41)$$

On peut, de la même manière, définir les coefficients de transmission t_p et t_s qui sont relatifs à la transmission de l'onde dans le milieu 2.

Pour un film sur un substrat, les réflexions et transmissions sont multiples (Figure 1.25) et on doit définir des coefficients globaux de réflexion qui passe par le calcul de coefficients intermédiaires ayant la même forme que (1.40) et (1.41). Dans tous les cas, on remarque qu'il est possible de calculer théoriquement r_s et r_p desquels on peut estimer ψ et Δ .

1.5.2 Interférences optiques

On étudie à nouveau le cas d'un film sur un substrat. Il y a réflexion et transmission des ondes sur l'interface entre le film et l'air mais aussi entre le film et le substrat. Une partie des ondes transmises au film sera retransmise à l'air après réflexion sur le substrat. L'onde incidente est donc fractionnée en une multitude de rayons transmis et réfléchis un grand nombre de fois, en fonction du coefficient k du film. Le détecteur, placé en aval d'un

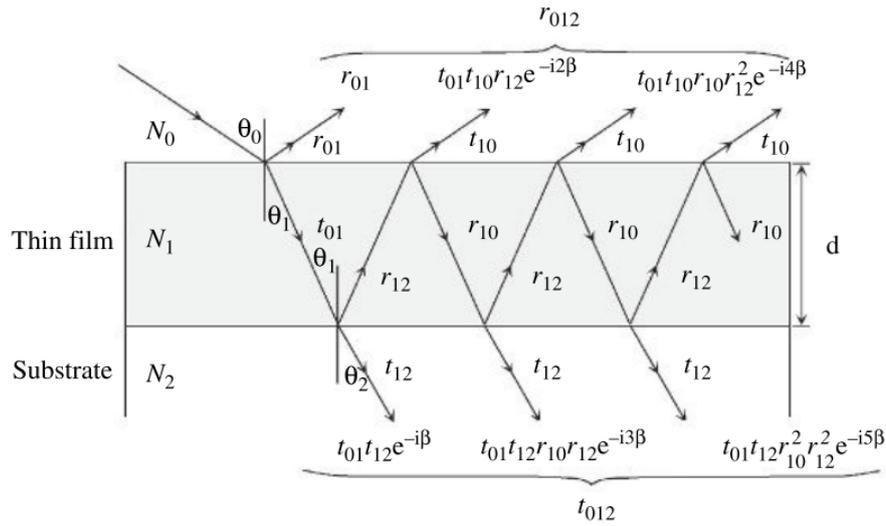


FIGURE 1.25 – Multiple réflexions et transmissions. Extrait de [50].

montage optique, va ainsi recevoir une onde E_d , superposition de tous les faisceaux qui sont réfractés hors du film et du rayon réfléchi. En se superposant, il y a un phénomène d'interférence optique.

On ne s'intéresse qu'aux deux premiers rayons réfléchis : le premier ayant fait le trajet \overline{AD} et le second \overline{AC} respectivement dans le milieu 1 et 2, voir Figure 1.26. On note K_1 et K_2 les nombres d'onde dans ces deux milieux. On rappelle le lien entre K et l'indice optique complexe N :

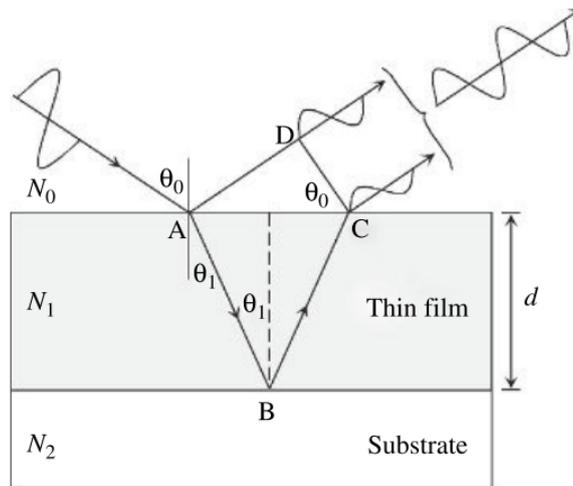


FIGURE 1.26 – Phénomène d'interférence optique pour un film sur un substrat. Extrait de [50]

$$K = \frac{2\pi N}{\lambda} \tag{1.42}$$

La différence de marche entre les deux faisceaux s'écrit :

$$2\beta = (\overline{AB} + \overline{BC})K_2 - \overline{AD}K_1$$

A l'aide de la loi de Snell-Descartes et des relations trigonométriques, on fait apparaître l'épaisseur d du film dans l'équation et on trouve une différence de marche, notée 2β telle que

$$2\beta = \frac{4\pi d}{\lambda} N_1 \cos(\theta_1) = \frac{4\pi d}{\lambda} \sqrt{N_1^2 - N_0^2 \sin^2(\theta_0)} \quad (1.43)$$

La notation 2β vient du fait que le rayon traverse deux fois le film, de cette manière β représente le retard (ou déphasage) induit par un trajet du rayon dans la couche. Ce phénomène d'interférence se traduit par de fortes oscillations sur le spectre des deux angles ellipsométriques. Selon la longueur d'onde, ces interactions sont destructives ou constructives. Du spectre des ondes, on peut estimer β puis l'épaisseur du film d .

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons évoqué la structure en multicouche des capteurs d'image. Ceux-ci sont constitués d'un empilement de films polymères recouvert par une fine couche diélectrique. Le contraste des propriétés et des contraintes résiduelles entre chaque film peut endommager la puce au cours de sa fabrication comme de son fonctionnement. Ces contrastes conduisent également à la courbure des substrats sur lesquels sont déposés les films. Cette courbure est liée aux propriétés du film et plusieurs relations ont été explicitées au travers de divers modèles (Stoney, Townsend, Ngo...). Nous avons constaté aussi bien théoriquement qu'expérimentalement qu'il était possible de remonter aux propriétés du film à l'aide d'une mesure de courbure en température. Il nous semble donc viable de proposer une méthode d'identification des propriétés des films minces à partir de la courbure induite thermiquement par le contraste des propriétés du film par rapport au substrat.

Nous avons également introduit les notions essentielles à la compréhension de la fissuration de matériaux massif ou sous la forme de films minces. Le comportement optique typique des bicouches a également été présenté.

Matériaux, procédés et techniques

2.1	Matériaux	51
2.1.1	Matériaux semi-conducteurs pour le substrat : silicium et arséniure de gallium	51
2.1.2	Polymères thermodurcissables	55
2.2	Quelques procédés de fabrication d'un dispositif microélectronique	57
2.2.1	Préparation des substrats : amincissement par polissage mécano-chimique	58
2.2.2	Dépôts de films minces polymères par spin coating	58
2.3	Techniques de mesure d'épaisseur et de courbure	59
2.3.1	Mesure d'épaisseur de film par ellipsométrie	59
2.3.2	Détermination d'épaisseur de film par mesure confocale chromatique (FRT)	62
2.4	Techniques de caractérisation	65
2.4.1	Détermination du CTE par ellipsométrie en température	65
2.4.2	Détermination du module élastique par AFM	68
2.4.3	Détermination du module élastique par APiC	74
2.4.4	Détermination de la température de transition vitreuse T_g par DSC modulée	79

La microélectronique couvre un large spectre d'applications qui recouvre la télécommunication, les capteurs et les mémoires. Afin de proposer des technologies aussi diverses, cette industrie a recours à la fois à des métaux, des matériaux inorganiques et organiques comme les polymères. On estime qu'un smartphone contiendrait 75 des 118 éléments du tableau périodique.

Les polymères sont à la fois utilisés comme couches isolantes ou conductrices, mais également pour la mise en boîtier (packaging) des puces. Ces matériaux sont au centre des enjeux liés à la loi de Moore et de la course à la miniaturisation. En collaborant avec l'industrie de la chimie, il est à présent possible de concevoir des motifs nanométriques avec ceux-ci. De nouveaux types de macromolécules ont pu être développés tels que les résines photosensibles en parallèle du développement des scanners à immersion afin d'atteindre des dimensions infimes de gravures pour les circuits intégrés [52][53][54].

Bien qu'ils répondent aux exigences de la miniaturisation des puces, il faut être prudent avant d'introduire un polymère dans un empilement de microélectronique. Il est impératif de vérifier sa stabilité en température. Sous l'effet de la chaleur, un polymère, s'il n'est pas totalement stabilisé, peut continuer à réticuler. Lorsque sa polymérisation est achevée, il est possible que celui-ci se ramollisse voire fonde suivant la température à laquelle il est sujet. Il est donc obligatoire d'identifier les différents processus en jeu avec des techniques dédiés comme la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Un autre enjeu est de connaître les propriétés dudit matériau afin d'assurer leur adéquation avec les couches environnantes au sein de la puce. Toutefois, les matériaux déposés en films minces ne se comportent pas de la même manière à l'échelle nano, micro et macroscopique, en particulier pour les polymères [1][55][56]. En conséquence, il est nécessaire de développer des techniques de caractérisation spécifiques à l'étude des films minces.

Pour cette étude, les bicouches sont composées d'un film mince polymère déposé sur des substrats semi-conducteurs orthotropes, comme le silicium ou l'arséniure de gallium. Dans la première partie de ce chapitre, les particularités et les propriétés en température de ces matériaux seront rappelées. Nous discuterons de leurs impacts sur l'expression de la courbure avant de décrire les spécificités des polymères, notamment l'effet du passage vers des températures supérieures à la température de transition vitreuse.

Parce que la précision est essentielle en microélectronique, des procédés uniques ont été mis au point. A ce propos, nous détaillerons deux procédés classiques pour la fabrication des puces et donc de nos échantillons : le polissage mécano-chimique (CMP) et le procédé de dépôt de films polymères appelé spin coating. Puis, nous décrirons deux techniques de contrôle d'épaisseur en salle blanche : la mesure confocale chromatique et l'ellipsométrie.

Enfin, dans une quatrième partie, nous préciserons quelques techniques de caractérisation : l'identification du CTE d'un film par ellipsométrie, la détermination du module élastique par mesure mécanique à l'aide d'une pointe d'AFM ou par des mesures acoustiques, l'acoustique picoseconde colorée, et l'estimation de la température de transition vitreuse par DSC modulée.

2.1 Matériaux

2.1.1 Matériaux semi-conducteurs pour le substrat : silicium et arséniure de gallium

Les substrats utilisés en microélectronique sont obtenus à partir de lingots extra-purs de matériaux semi-conducteurs, mais on rencontre occasionnellement des substrats de polymère ou bien d'alumine. Pour cette étude, les substrats retenus sont en silicium (symbole Si) et en arséniure de gallium (AsGa). Ces deux semi-conducteurs présentent une structure cristalline cubique (avec trois plans de symétrie) : on parle alors de matériaux orthotropes. En conséquence, leur comportement élastique dépend de l'orientation du matériau. La découpe des lingots est réalisée avec une extrême précision selon l'orientation cristallographique souhaitée. Dans notre travail, ceux-ci sont découpés selon le plan de normal $[001]$ selon la notation de Miller [57] tel que représenté sur la Figure 2.1.

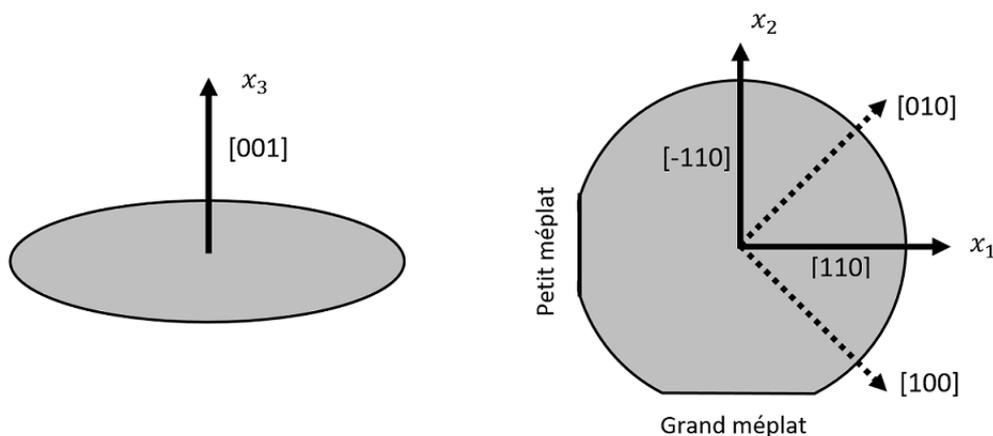


FIGURE 2.1 – Orientation d'un wafer (001) selon les axes cristallographiques du substrat. Les deux méplats, caractéristiques des wafers de type p-(001) de diamètre 100 mm, indiquent les deux directions cristallographiques $[110]$ et $[-110]$.

Loi de comportement élastique

Le comportement élastique linéaire pour des matériaux orthotropes est caractérisé par le tenseur des modules élastiques C tel que sa loi de comportement s'écrit dans ce cas :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl}$$

.

où C_{ijkl} sont les composantes du tenseur des modules élastiques C , tenseur symétrique d'ordre 4 et de 21 composantes distinctes, dans le cas général. En utilisant la notation de Voigt pour les indices pour notre cas [58], on substitue :

$$11 \rightarrow 1, 22 \rightarrow 2, 33 \rightarrow 3,$$

$$12 \rightarrow 4, 13 \rightarrow 5, 23 \rightarrow 6$$

Ainsi, la composante C_{ijkl} s'écrit dorénavant C_{IJ} . Le tenseur des modules élastiques pour n'importe quel matériau cubique est de la forme [59] :

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & & & \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & & & \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & & & & C_{44} & \\ & & & & & C_{44} \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

Les coefficients C_{IJ} sont mesurés expérimentalement. Les valeurs pour le silicium et l'AsGa sont précisées dans le Tableau 2.1.

C_{IJ} (GPa)	C_{11}	C_{22}	C_{12}
Si	165,6	63,9	79,5
AsGa	119,0	53,8	59,5

TABLEAU 2.1 – Constantes élastiques C_{IJ} pour le Si et l'AsGa à 25 °C : valeurs extraites de A. Masolin [60] et J. S. Blakemore [61].

Pour les matériaux cristallins, le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν dépendent de la direction cristallographique. Leur distribution présente une symétrie cubique comme illustré pour le silicium sur la Figure 2.2. Il existe des expressions pour le module $E_{[hkl]}$ et le coefficient de Poisson $\nu_{[hkl]}$ exprimés dans la direction arbitraire $[hkl]$ [57]. Pour une plaque orientée (100), on peut montrer que le module biaxial M_s est, en revanche, isotrope dans ce plan et que son expression est liée aux constantes élastiques C_{IJ} (rappelées Table 2.1) du tenseur des rigidités C [62] tel que :

$$M_s = C_{11} + C_{12} - 2 \times \frac{C_{12}^2}{C_{11}}. \quad (2.2)$$

A partir de l'expression précédente, le module biaxial à 25 °C du silicium est évalué à 180,3 *GPa* et celui de l'AsGa à 123,9 *GPa* [57][62]. Cependant, les constantes C_{IJ} , et, par conséquent, le module biaxial diminuent sous l'effet de la température. Pour le silicium, les constantes C_k suivent une loi en fonction de la température T de la forme [60] :

$$C_k(T) = C_k(T_0) \left[1 + \sum_{i \geq 1} X_{C_k} (T - T_0)^i \right]$$

Les constantes $C_k(T_0)$ sont explicitées dans le tableau 2.1 et les coefficients X_{C_k} dans le tableau 2.2 suivant :

Pour l'arséniure de gallium, les propriétés sont approximées par les lois empiriques linéaires suivantes [61][63] :

$$\begin{aligned} C_{11} &= 121,6 - 1,394.10^{-2}T \\ C_{12} &= 54,29 - 5,759.10^{-3}T \\ C_{44} &= 61,75 - 7,014.10^{-3}T \end{aligned}$$

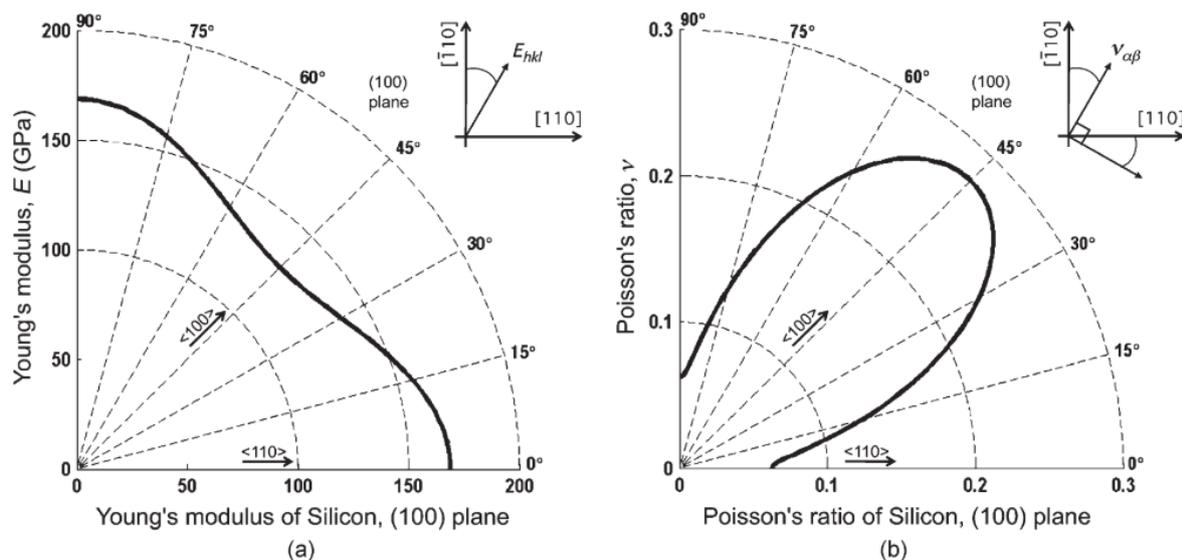


FIGURE 2.2 – Distribution du module d'Young E (a) et du coefficient de Poisson ν (b) selon l'orientation du silicium dans le plan (100). Extrait de [57].

X_{C_i}	1er ordre (en $10^{-6}/K$)	2nd ordre (en $10^{-9}/K^2$)
$X_{C_{11}}$	$-73,25 \pm 0,49$	$-49,26 \pm 4,8$
$X_{C_{12}}$	$-91,59 \pm 1,50$	$-32,70 \pm 10,1$
$X_{C_{44}}$	$-60,14 \pm 0,20$	$-51,28 \pm 1,9$

TABLEAU 2.2 – Coefficients pour la loi en température des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} du silicium. Valeurs extraites de [57].

Ces lois sont valables pour une gamme de température de 200 à 1000 K.

Coefficients de dilatation thermique

Par ailleurs, le CTE de ces matériaux semi-conducteurs est isotrope et augmente avec la température. Ces évolutions sont approximées par des lois empiriques. Entre 120 et 1500 K, on estime que le CTE du silicium évolue selon la loi suivante [60] :

$$\alpha_{Si}(T) = 3,725(1 - \exp\{-5,8810^{-3}(T - 124)\}) + 5,54810^{-4}T.$$

Entre 200 et 1000 K, Le CTE de l'AsGa se calcule par la loi empirique suivante [61] :

$$\alpha_{AsGa}(T) = 4,24 + 5,82.10^{-3}T - 2,82.10^{-6}T^2.$$

Dans les deux cas, les CTE s'expriment en ppm/K et la température T en Kelvin.

Dans cette étude, les mesures sont réalisées entre 20 et 300 °C. Sur cet intervalle, pour le silicium, on note une baisse de 2,5 % du module biaxial et une augmentation de CTE de l'ordre de 52,2 %. Pour l'AsGa, on observe une baisse du module biaxial de 3 % et une augmentation du CTE de l'ordre de 17 %.

Courbure d'une bicouche intégrant un substrat orthotrope

On s'intéresse à présent à l'expression de Stoney pour un film déposé sur un substrat orthotrope dans le plan de normal (001). Le module biaxial du substrat M_s , défini par (2.2), reste isotrope. On peut montrer que la formule de Stoney reste vraie à condition d'adapter l'expression du module biaxial. Pour une telle bicouche, en conservant les notations utilisées dans le Chapitre 1, on peut montrer que le lien entre la contrainte du film et la courbure du substrat s'écrit [59] :

$$\sigma^f = \frac{M_s h_s^2}{6h_f} \kappa \text{ avec } M_s = C_{11} + C_{12} - 2 \times \frac{C_{12}^2}{C_{11}} \quad (2.3)$$

C'est l'équation de Stoney pour une bicouche composée d'un film déposé sur un substrat orthotrope dans le plan de normal (001) [59]. La démonstration faite par G. Janssen est reprise dans l'Annexe A de ce manuscrit.

Puisque les évolutions de modules biaxiaux et de CTE sont plutôt significatives avec la température, on cherche à estimer leur incidence sur l'évolution de la courbure pour une élévation de température de 300 °C. Nous cherchons à comparer les deux variations avec une bicouche composée d'un film polymère et d'un substrat de silicium dans un premier cas lorsque les propriétés du silicium sont constantes et, dans un second cas, dépendantes de la température.

Pour cela, la déformation de la plaque est estimée par une simulation par éléments finis à l'aide du code de calcul Abaqus. La plaque est modélisée en trois dimensions avec un blocage des translations et des rotations du centre du substrat. Le wafer est initialement plat. Le film de polymère est stable pendant la montée en température. Les propriétés à 25 °C du silicium et du film sont récapitulées dans le tableau 2.3 ci-dessous. Les valeurs de module d'Young et de Poisson ne sont pas renseignées pour le silicium car on privilégie les coefficients C_{ij} , comme le préconise G. Janssen dans [59]. Le diamètre du substrat est de 100 mm à l'image de nos échantillons.

	CTE (ppm/K)	E (GPa)	ν	Masse Vol. (g.cm ⁻³)	Épaisseur h_i (μm)
Silicium	2,51	/	/	2,34	300
Film	30	6	0,35	1,15	1

TABLEAU 2.3 – Valeurs des propriétés des couches retenues pour la simulation.

Puisque la flèche est proportionnelle à la courbure, on analyse cette grandeur seulement. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 2.3. Contrairement au module et au CTE qui n'évoluent pas linéairement avec la température, la flèche varie linéairement. L'écart final entre les deux modèles est seulement de 2,3 % à 300 °C avec une bonne corroboration avec le modèle de Stoney (courbe verte). Cette différence peut être facilement réduite en prenant les valeurs des C_{ij} au milieu de l'intervalle de température. En conséquence, les propriétés retenues pour les substrats seront prises à la moitié de l'intervalle étudié, par la suite.

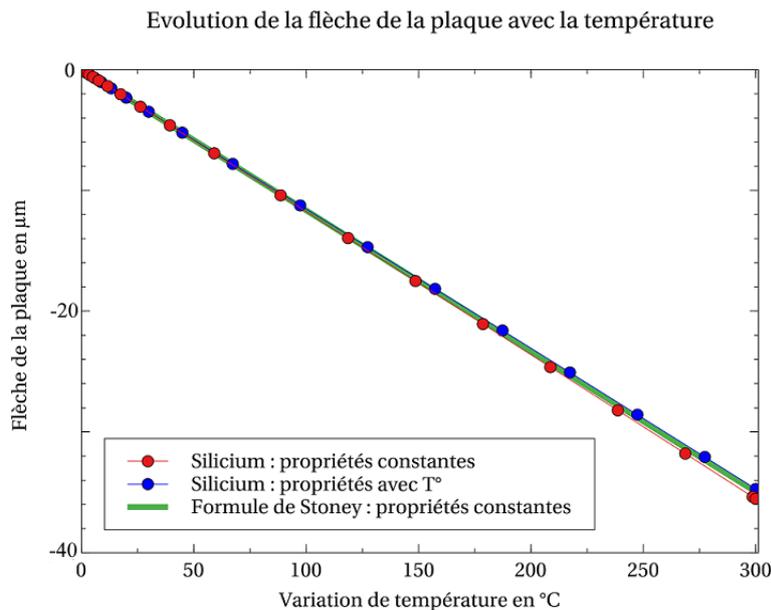


FIGURE 2.3 – Évolution de la courbure d’une bicouche initialement plate pour laquelle les propriétés du substrat dépendantes ou non de la température : résultats de simulations Abaqus à partir d’un modèle 3D.

2.1.2 Polymères thermodurcissables

Les polymères sont grandement utilisés en microélectronique comme matériau photosensible pour la photolithographie¹, pour l’encapsulation, le remplissage de tranchées ou le packaging. Ceux-ci peuvent être intégrés comme couche isolante ou conductrice. Puisqu’ils offrent un large éventail de propriétés et d’applications, ces matériaux sont un enjeu majeur dans ce domaine.

On distingue deux catégories de polymères : les thermoplastiques et les thermodurcissables qui se distinguent par leurs organisations structurales. Les thermoplastiques sont constitués de longues chaînes macromoléculaires linéaires tandis que les chaînes des thermodurcissables forment une structure tridimensionnelle réticulée, comme illustré sur la Figure 2.4. Les chaînes des premiers sont liées par des liaisons secondaires de type Hydrogène ou de Van der Waals. Pour les thermodurcissables, ce sont des liaisons chimiques covalentes constituées lors de l’étape dédiée dite de réticulation. Ces différents réseaux d’interactions assurent la plus grande stabilité et rigidité de ces derniers. La réaction de réticulation et donc leur mise en forme est irréversible.

Avant dépôt, le polymère non réticulé est en suspension dans un solvant. Ce liquide est étalé par spin-coating sur le substrat (procédé détaillé en partie 2 de ce chapitre). Les différents recuits provoquent la polymérisation et la réticulation du polymère avec les propriétés désirées. On distingue cinq composants dans une résine de polymère :

La base polymère (10-20 % en masse) sous forme de monomères,

Le solvant organique (jusqu’à 90 %) qui assure la conservation de la résine liquide et qui s’évapore au cours du dépôt,

1. La photolithographie est un processus qui consiste à transférer les motifs d’un photomasque à une couche de résine photosensible.

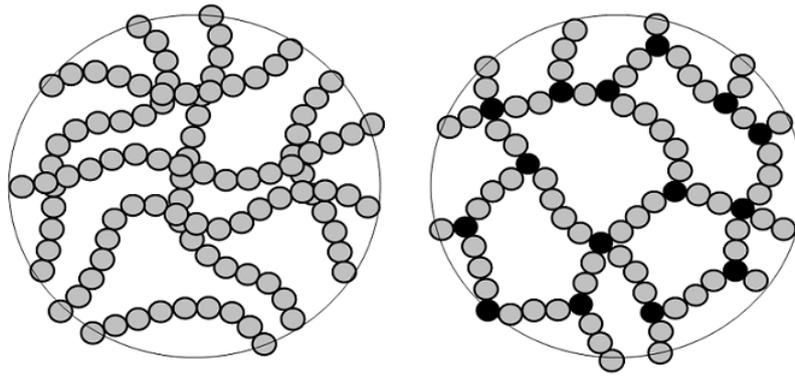


FIGURE 2.4 – Organisation structurale des chaînes d'un thermoplastique (à gauche) et d'un thermodurcissable (à droite). Les points noirs représentent les liaisons covalentes issues de la réticulation.

Le durcisseur contenant les monomères qui formeront les nœuds de réticulation. Ceux-ci s'activent pendant le recuit.

Les composants photoactifs qui, exposés à la lumière, libèrent des sites actifs pour former le polymère. Ils rendent la résine liquide sensible à la lumière mais ils sont dégradés totalement lors du recuit. Ils n'existent que pour des résines dites photosensibles.

Des additifs qui fonctionnalisent la résine tels que des pigments de couleur pour des applications imageurs ou des billes de silice utiles pour diminuer le CTE de la résine.

Un fois réticulée, la macromolécule offre des propriétés stables en température en dehors des relaxations.

Transition vitreuse

La transition vitreuse est un phénomène réversible caractéristique des matériaux amorphes. Sous l'effet de l'augmentation de la température, le polymère passe d'un état dit vitreux qui offre un comportement rigide à un état dit caoutchoutique. Ces transitions peuvent être perçues comme une augmentation du volume libre dans le composé ou bien une relaxation structurale. On peut décrire ces modifications par le modèle de Crankshaft : la macromolécule est composée de multiples segments mobiles de différents degrés de liberté qui se mettent en mouvement avec l'accroissement de la température. Les différents mouvements possibles sont illustrés sur la Figure 2.5. A la transition vitreuse, de larges portions de chaînes peuvent se déplacer. On assiste alors à un effondrement de plusieurs décades du module élastique, comme illustré sur la Figure 2.6. A l'inverse, le CTE a tendance à augmenter car le volume libre est en forte augmentation.

On note T_g la température de cette transition dite vitreuse. Il y a plusieurs manières de définir la température T_g . Classiquement, c'est un point de discontinuité de la dérivée de l'enthalpie [65]. Généralement, le point d'inflexion de la courbe en module $E(T)$ est pris comme point de transition. Cette relaxation principale est liée au passage de la transition vitreuse mais correspond à une relaxation mécanique. C'est un paramètre important pour les industriels, mais qui dépend de nombreux paramètres tels que la vitesse de chauffe, le taux de réticulation, le vieillissement ou la quantité d'humidité absorbée.

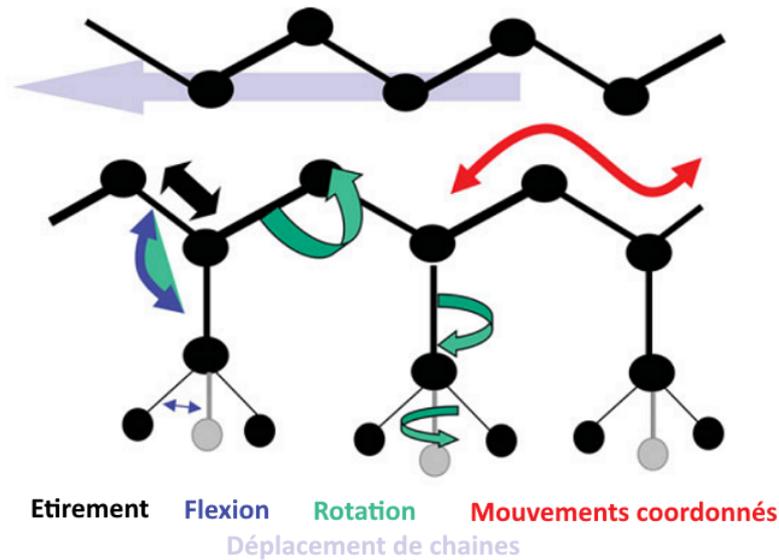


FIGURE 2.5 – Mouvements de chaînes moléculaires selon le modèle de Crankshaft. Adapté de [64].

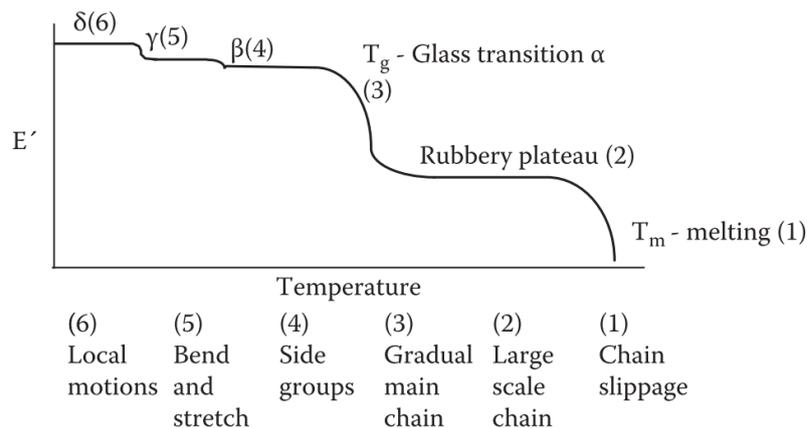


FIGURE 2.6 – Évolution du module élastique E au cours des multiples relaxations d'un polymère avec la température. Extrait de [64].

Avant cette relaxation principale, des relaxations secondaires du polymère, de moindre influence, peuvent survenir au cours de la montée en température, comme l'illustre la Figure 2.6. Au-delà de T_g , les thermodurcissables n'évoluent plus jusqu'à leur combustion et leur dégradation définitive.

2.2 Quelques procédés de fabrication d'un dispositif microélectronique

La plupart des opérations effectuées sur un wafer peuvent modifier la répartition des contraintes au sein de la structure multicouche. Chaque nouvelle couche déposée est sujette à une contrainte intrinsèque, notée σ_{int} , liée à son processus d'élaboration. L'ap-

parition de cette contrainte modifie l'équilibre mécanique de la plaque. Afin de garantir l'intégrité mécanique du produit fini, il est essentiel de maintenir une uniformité dans les propriétés de chaque couche déposée ou amincie, ainsi que de veiller à leur résistance à la température.

2.2.1 Préparation des substrats : amincissement par polissage mécano-chimique

En microélectronique, il est souvent nécessaire d'aplanir des couches ou encore amincir les substrats. On procède généralement par une étape d'amincissement grossier par fraisage (approche mécanique) puis à un polissage mécano-chimique (CMP pour Chemical Mechanical Polishing) plus fin, à l'échelle nanométrique. Les imperfections topographiques sont retirées jusqu'à obtenir une surface dite *polie-miroir*.

Au cours de cette étape, le wafer est monté sur un support rigide rotatif (le *wafer carrier* sur la Figure 2.7) et compressé contre le tissu de polissage mécanique rotatif, appelé *CMP pad*. Un *slurry*, mélange visqueux contenant des billes abrasives et des agents chimiques en suspensions, est dispensé entre ceux-ci. L'action combinée du pad et du slurry permet d'aplanir le wafer et de polir la surface. Un disque diamanté, le *pad conditioner*, permet de reformer les aspérités et d'éliminer les particules de slurry accumulées à la surface du tissu de CMP.

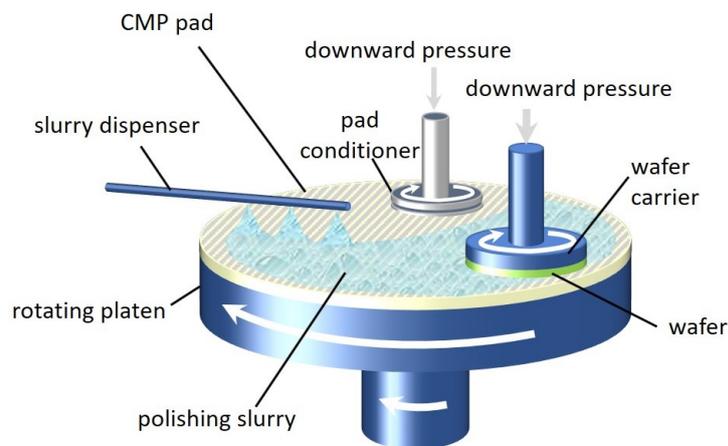


FIGURE 2.7 – Principe du polissage mécano-chimique. Extrait de NovacamTM.

Aucune déformation intrinsèque supplémentaire n'est sensée être introduite par le procédé d'amincissement. La nouvelle répartition des contraintes qui en résulte est seulement liée à la variation de l'épaisseur de la couche. D'autre part, l'amincissement du substrat a pour conséquence de diminuer sa rigidité. Afin d'éviter de casser le wafer, on reste à des épaisseurs finales supérieures à $300\ \mu\text{m}$. Dans notre étude, les substrats d'AsGa et de Si sont amincis à 350 voire $300\ \mu\text{m}$ afin que les deux faces soient polies.

2.2.2 Dépôts de films minces polymères par spin coating

Les films minces polymères sont obtenus par des dépôts : en voie liquide (spin coating, casting...), en phase vapeur (CVD) ou par laminage. Dans notre étude, ceux-ci sont élaborés par spin coating.

Le spin coating, aussi appelé enduction centrifuge, est un procédé de dépôt de couche mince par étalement d'une solution sur un substrat en rotation. La composition de cette dernière est détaillée dans la partie 2.1.2. Les différentes étapes sont décrites sur la Figure 2.8. Une solution liquide est d'abord déposée sur le disque statique, qui, une fois mis en rotation à haute vitesse, répartit le liquide sur toute la surface et retire le surplus de matière par centrifugation (phase de spin-up). A l'arrêt du substrat, le flux d'air ou d'azote qui balaye le film permet d'évaporer une grande partie du solvant (spin-off et évaporation). Le substrat est maintenu par aspiration durant toute l'opération. Cette technique permet de déposer des films très uniformes, de l'ordre du nanomètre jusqu'à la dizaine de microns.

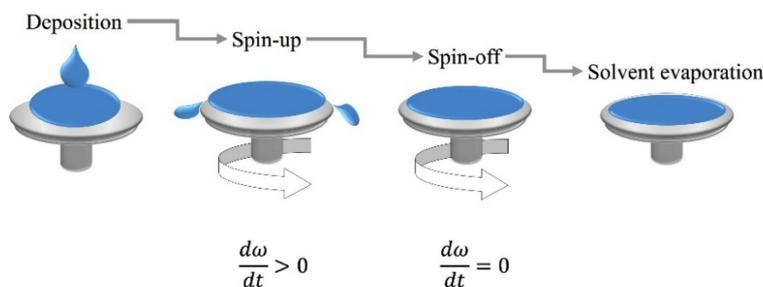


FIGURE 2.8 – Élaboration d'un film par spin-coating. Extrait de [66].

A la suite du spin-coating, il est nécessaire de réaliser un ou plusieurs recuits afin d'évaporer l'entière du solvant mais également de polymériser et de réticuler les molécules entre elles. Pour certains polymères, il est également impératif d'insoler le film pour initier la réticulation : on parle alors de photoréticulation.

2.3 Techniques de mesure d'épaisseur et de courbure

Puisque les couches étudiées sont relativement fines (entre 100 nm et 5 μm), il est nécessaire d'avoir des méthodes de contrôle très précises de leur épaisseur mais aussi de la courbure globale de la plaque. La mesure de l'épaisseur permet de vérifier l'uniformité d'une couche alors que la courbure renseigne sur le niveau de déformation de la plaque. Pour ce dernier point, nous avons recours à des techniques dites de profilométrie, destinées à mesurer le relief de la surface de la plaque. La rugosité et la courbure sont de bons indicateurs. Par approche mécanique, le balayage d'un stylet permet de remonter à la topographie de la plaque mais nécessite un contact physique permanent entre les deux corps. Dans notre étude, nous avons privilégié des méthodes optiques car elles se révèlent plus stables et plus précises en particulier pour des mesures en température.

2.3.1 Mesure d'épaisseur de film par ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique d'analyse optique de surface, notamment utilisée pour estimer simultanément l'épaisseur h_f et les indices optiques de réfraction n et d'extinction k de couches minces sur substrat. Non destructive, cette méthode fonctionne sur une grande diversité de matériaux et une large gamme d'épaisseur : de l'angström à plusieurs microns selon le matériau étudié. Chaque échantillon (bicouche comme multicouche) est caractérisé en étudiant la façon dont celui-ci réfléchit et transmet la lumière.

Les ellipsomètres modernes sont de plus en plus complexes mais on distingue certains éléments indispensables à son fonctionnement. Un montage facile à appréhender est l'ellipsomètre à analyseur tournant, illustré sur la Figure 2.9. Pour ce dernier, dans le sens de propagation de la lumière, on rencontre :

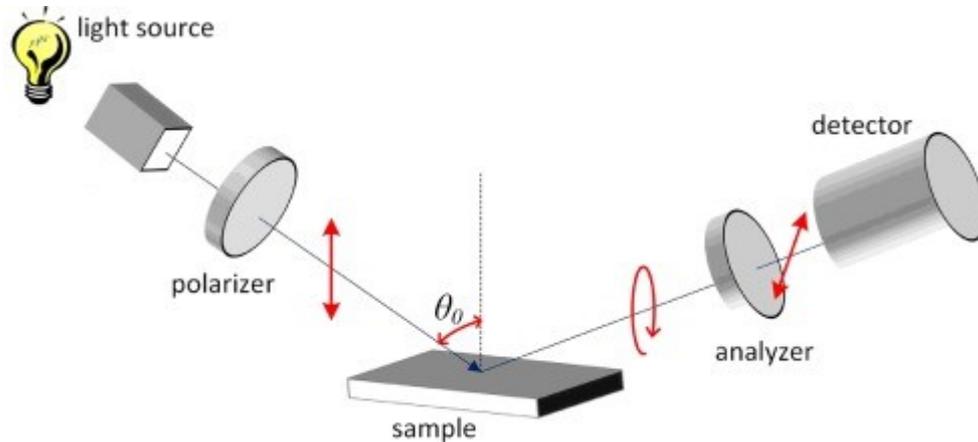


FIGURE 2.9 – Ellipsomètre à analyseur tournant. Les doubles flèches droites signifient que l'onde est polarisée linéairement. La flèche courbe signifie que l'onde réfléchie est polarisée elliptiquement. Extrait de [67].

- **La source lumineuse**, qui émet sur une large bande spectrale, de 200 nm à 2500 nm. Cette lumière n'est pas polarisée.
- **Le polariseur** filtre la lumière en ne laissant passer que la composante du champ électrique incident \vec{E}_i , parallèle à son axe passant. La lumière est ainsi polarisée dans la direction souhaitée.
- **L'échantillon** réfléchit et transmet le faisceau. Parce qu'il est biréfringent, les ondes réfléchies E_{rp} et E_{rs} (notation de Jones) ne sont pas en phases. L'onde résultante est ainsi polarisée elliptiquement, état décrit par les angles ellipsométriques ψ et Δ (voir Chapitre 1). Le laser peut, dans certains cas, dégrader le film. Toutefois, cette dégradation est prévenue, dans notre étude, en réduisant la puissance du laser en effectuant des impulsions, comme avec un stroboscope.
- **L'analyseur** joue un rôle inverse par rapport au polariseur, transformant l'onde polarisée elliptiquement en onde polarisée rectiligne selon son axe passant.
- **Le détecteur** allié à la photodiode décompose la lumière et mesure l'intensité lumineuse reçue.

L'onde détectée \vec{E}_d est polarisée linéairement et son intensité I s'écrit :

$$I = |E_d^2| = I_0(1 - \cos(2\psi) \cos(2\omega_a) + \sin(2\psi) \cos(\Delta) \sin(2\omega_a)) \quad (2.4)$$

avec I_0 l'intensité moyenne et ω_a l'angle de rotation de l'analyseur tournant piloté. Par transformation de Fourier, on remonte aux valeurs des coefficients des harmoniques d'ordre 2 ($\cos(2\psi)$ et $\sin(2\psi) \cos(\Delta)$) puis à celle de ψ et de Δ . L'ellipsomètre mesure ces grandeurs sans aucune référence prise sur l'onde incidente.

Pour un film (milieu 1) sur un substrat (milieu 2), si les angles ψ et Δ sont obtenus pour une unique longueur d'onde et un seul angle incident θ_i , alors on ne peut déterminer que deux grandeurs parmi les indices n_1 , k_1 et l'épaisseur d , à condition de connaître la troisième. En pratique, pour les polymères que l'on étudie, ces trois grandeurs demeurent

initialement inconnues. Ainsi, il est nécessaire d'augmenter le nombre de paramètres mesurés. Pour ce faire, les angles ψ et Δ sont calculés sur une large bande spectrale, pour un seul angle d'incidence. La détermination des propriétés nécessite alors une étape de modélisation optique de l'empilement. Pour nos mesures, il y a trois milieux : l'atmosphère environnant l'échantillon (air ou azote), le film et le substrat de silicium. Ce premier et ce dernier (milieux 0 et 2) sont parfaitement connus optiquement. On supposera donc un triplet (n_1, k_1, d_1) pour le film (milieu 1), duquel on calculera les coefficients r_p et r_s théoriques, explicité au Chapitre 1.

Puisque les films que l'on étudie sont transparents sur toute la gamme spectrale, l'indice de réfraction n_1 est modélisé par une loi de Cauchy en fonction de la longueur d'onde λ :

$$n_1(\lambda, T) = n_a(T) + \frac{n_b(T)}{\lambda^2} + \frac{n_c(T)}{\lambda^4} \quad (2.5)$$

Cette loi est empirique et n'a pas de signification physique. Elle est toutefois très répandue car elle introduit peu de paramètres supplémentaires à déterminer (n_a, n_b, \dots). En pratique, on se limite à l'ordre 2, soit deux coefficients ajoutés.

Les films étudiés sont uniquement absorbants à la frontière entre l'UV et le visible sur une gamme très réduite de longueurs d'onde. En conséquence, le coefficient d'extinction k_1 est modélisé par une loi d'absorption d'Urbach telle que :

$$k_1(\lambda, T) = k_a \exp\left(k_b \left(\frac{1,24}{\lambda} - \frac{1,24}{k_c}\right)\right) \quad (2.6)$$

Les trois paramètres k_a, k_b et k_c qu'impose cette loi n'impactent pas le reste de la mesure car, en définitif, on modélise essentiellement le comportement du film sur une gamme de longueur d'onde où celui-ci est transparent. Afin de limiter leur influence, ceux-ci sont supposés constants en température.

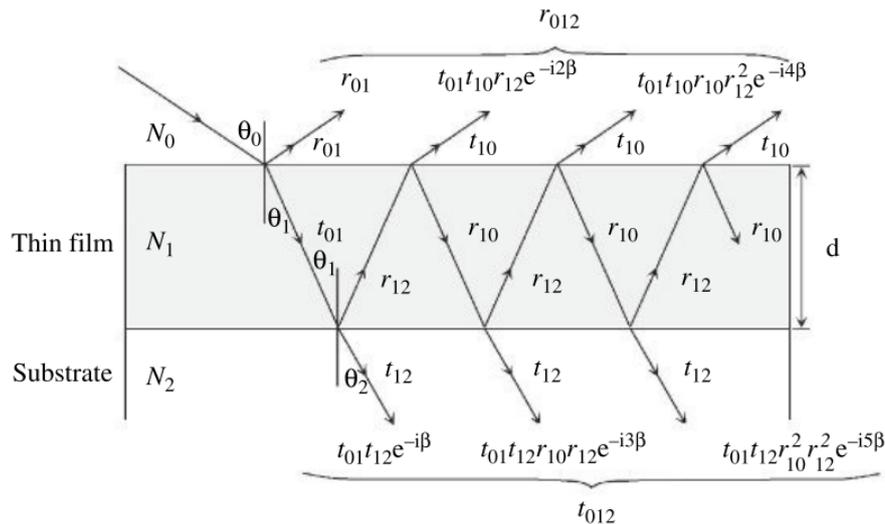


FIGURE 2.10 – Schéma de l'empilement optique à modéliser. On calcule la valeur théorique de chaque coefficient pour un triplet (n_1, k_1, d_1) hypothétique. Extrait de [50].

Aux deux interfaces du film, de multiples réflexions et transmissions se produisent, comme illustrées sur la Figure 2.10. Celles-ci sont associées aux coefficients r_{ij} et t_{ij} , avec i, j les

indices de milieu (0, 1 et 2). Les coefficients globaux de réflexions et de transmissions r_{012} et t_{012} représentent la somme de toute les ondes réfléchies et transmises respectivement.

Pour un triplet (n_1, k_1, d_1) hypothétique, les angles de réfraction sont obtenus par la loi de Snell-Descartes puis les coefficients β , r_{ij} et t_{ij} (définis Figure 2.10) sont calculés. A partir des coefficients globaux r_{123} puis des ondes p et s , la réflectance ρ ainsi que les valeurs théoriques de ψ et de Δ sont estimées. A l'aide d'une fonction d'erreur quadratique moyenne (MSE), les courbes théoriques de ψ et Δ sont comparées aux valeurs mesurées en fonction de la longueur d'onde. De manière itérative, les valeurs du triplet sont ainsi adaptées afin de minimiser cette erreur. Cette opération est effectuée pour chaque température. La Figure 2.11 récapitule le déroulement de l'analyse des données.

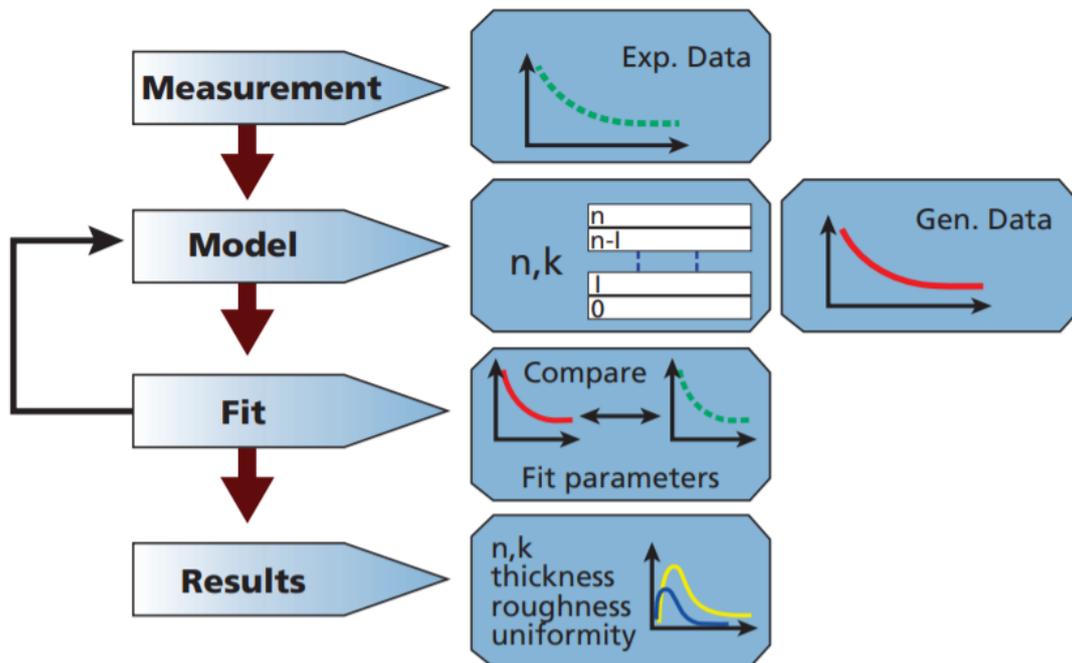


FIGURE 2.11 – Organigramme de l'analyse des données d'ellipsométrie. Extrait de [68].

Dans notre étude, l'équipement utilisé est un Woollam RC1, un ellipsomètre à double compensateur tournant. Sa large gamme spectrale (200 à 2500 nm) permet de réaliser des mesures sur une large variété de films (uniformes ou anisotropes) mais également des mesures en température. C'est un des modèles les plus avancés d'ellipsomètre. Son fonctionnement est assez complexe mais le principe de mesure d'angles ainsi que le processus de fit sont similaires à ceux décrits plus haut.

2.3.2 Détermination d'épaisseur de film par mesure confocale chromatique (FRT)

La technique de mesure confocale chromatique est une technique optique et non-destructive de mesure et d'imagerie des surfaces. Cette méthode, basée sur la décomposition de la lumière, permet de sonder différentes topologies avec une très grande résolution et précision.

Au cours de la mesure, un faisceau lumineux normal à l'échantillon est focalisé sur l'échan-

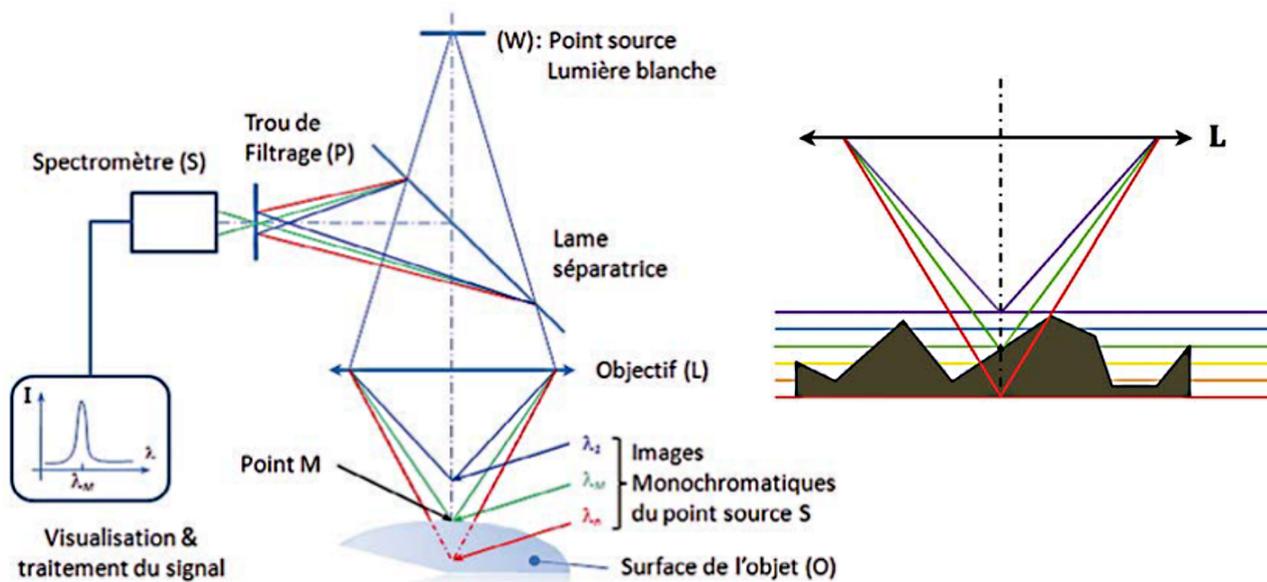


FIGURE 2.12 – Schéma explicatif de la microscopie confocale. Extrait de [69].

tillon. Avant d’atteindre la surface, la lumière est décomposée en rayons de différentes longueurs d’onde par un objectif. Chacun de ces faisceaux se focalise à une hauteur distincte. Comme l’illustre la Figure 2.12, à chaque longueur d’onde on associe une distance unique entre le capteur et le plan focal. A un point donné de la surface, il n’y a qu’une seule onde focalisée, qui sera la seule à être détectée par le spectromètre. Il est ainsi possible de remonter à la distance entre le capteur et la surface. Après réflexion sur la surface de la plaque, les faisceaux incidents traversent à nouveau l’objectif puis sont réorientés par une lame séparatrice vers le spectromètre. Il y a continuité des points focaux sur l’axe optique ce qui permet d’assurer une grande précision.

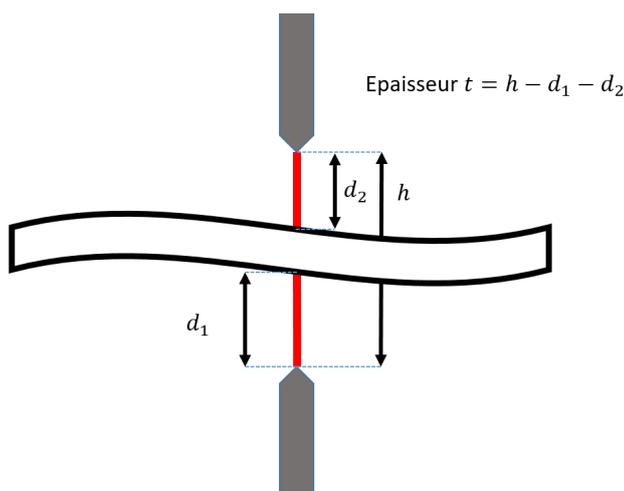


FIGURE 2.13 – Mesure d’épaisseur par une technique de double mesure confocale chromatique.

En positionnant de part et d’autre de la plaque un capteur confocal, on peut déterminer l’épaisseur de celle-ci (voir Figure 2.13). Cette configuration permet également de mesurer

les propriétés suivantes :

Variation totale d'épaisseur ou TTV (Total Thickness Variation) : la distance entre le point le plus haut de la plaque et le point le plus bas (voir Figure 2.14 (a))

Flèche (ou *bow*) de la plaque : la déformation maximale au centre de la plaque par rapport à un plan de référence (plan coïncidant avec les trois points d'appui de la plaque sur la Figure 2.14 (b))

Warp : la différence entre la distance maximale et minimale de la surface médiane d'une plaque libre, non pincée, par rapport à un plan de référence, selon la norme [70]. Cette grandeur est un bon indicateur des irrégularités de la plaque. Si le plan médian intersecte celui de référence au centre de la plaque alors la flèche est nulle mais pas le warp, comme sur la Figure 2.14 (c).

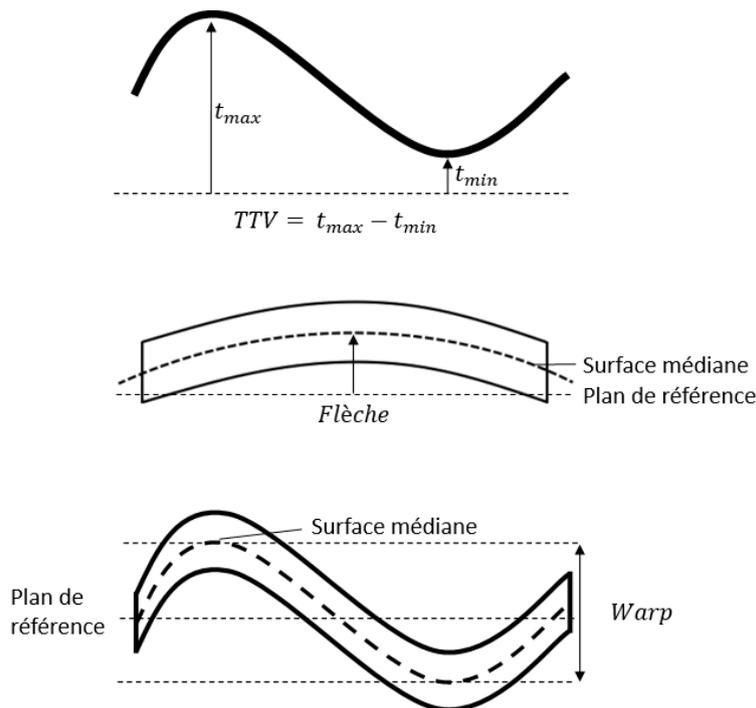


FIGURE 2.14 – Grandeurs utilisées pour quantifier la déformation d'une plaque. Extrait de [71].

Pour cette étude, la flèche et l'épaisseur des substrats sont mesurées par cette méthode à double capteurs confocaux à l'aide du **FRT MicroProf 300** (FRT). Les plaques reposent sur trois points d'appui, définissant le plan de référence. A partir de la flèche mesurée B , il est possible de remonter à la courbure κ de la plaque grâce à la relation :

$$\kappa = -8 \frac{B}{D^2}$$

avec D , le diamètre de la plaque. Il est également possible d'estimer la contrainte du film avec la formule de Stoney.

Par ailleurs, la contrainte peut être mesurée par diffraction des rayons X (XRD), par spectroscopie Raman. Dans notre étude, nous privilégierons la mesure de courbure par réflectométrie optique du kSA MOS Thermal Scan qui sera décrite au cours du Chapitre 3. Les épaisseurs de film sont mesurées par ellipsométrie.

2.4 Techniques de caractérisation

Puisque nous étudions exclusivement des polymères amorphes, les techniques adaptées sont peu nombreuses. Les méthodes asservies en température le sont également. On revient ici sur quelques-unes : l'ellipsométrie, deux techniques d'indentation utilisant un microscope à force atomique (AFM) et une méthode acoustique, l'acoustique picoseconde colorée (APiC) et la calorimétrie différentielle à balayage. L'approche reposant sur la mesure de la courbure induite thermiquement sera étudiée dans le Chapitre 3.

2.4.1 Détermination du CTE par ellipsométrie en température

Certains ellipsomètres sont équipés d'un module de chauffe ce qui permet de mesurer l'évolution des indices n , k et de l'épaisseur du film au cours de cycles thermiques. De la sorte, on peut suivre la dilatation du film et donc remonter à son CTE. Les relaxations du polymère, notamment la transition vitreuse, peuvent également être mises en évidence au cours de ces mesures [4][72][73].

Pour des matériaux massifs, le CTE α_{massif} est directement obtenu par la mesure de l'élongation ΔL sur une plage de température ΔT :

$$\alpha_{massif} = \frac{\varepsilon_{th}}{\Delta T} = \frac{\Delta L}{L_0 \Delta T} \quad (2.7)$$

avec L_0 la longueur initiale du matériau. Cependant, la dilatation d'un matériau déposé en film mince est amenuisée par la présence du substrat donc l'expression (2.7) n'est pas valide. En mesurant la dilatation du film par ellipsométrie, on calcule la déformation thermique ε_{th}^f du film, de laquelle on estime le CTE α_f . Dès 1993, G. Beaucage a ainsi pu estimer le CTE α_f d'un film polystyrène de cette façon [24].

On reste dans le cas d'un film mince sur un substrat sujet à de faibles déformations. Au cours d'un changement de température, le film subit une déformation thermique ε_{th,x_3}^f , lié au CTE, et élastique ε_{el,x_3}^f dans la direction x_3 , normal à la plaque :

$$\varepsilon_{x_3}^f = \varepsilon_{th,x_3}^f + \varepsilon_{el,x_3}^f \quad (2.8)$$

De plus, le film est dans un état de contrainte plane equi-biaxiale selon les directions x_1 et x_2 . A partir de la loi de Hooke, on peut montrer que la déformation élastique normale du film ε_{el,x_3}^f est proportionnelle à la déformation élastique plane $\varepsilon_{el,x_1}^f = \varepsilon_{el,x_2}^f$ telle que :

$$\varepsilon_{el,x_3}^f = -\frac{2\nu_f}{1-\nu_f} \varepsilon_{el,x_1}^f$$

Selon la théorie des plaques de Love-Kirchoff, la déformation dans le plan du film s'écrit comme la somme de la déformation du plan de référence ε_0 et la déformation κz due à la flexion à la position z :

$$\varepsilon_{el,x_1}^f = \varepsilon_0 - \kappa x_3 - \varepsilon_{th,x_3}^f$$

A partir des expressions de κ et de ε_0 du Chapitre 1, on trouve pour un film mince ($h_f \ll h_s$) et beaucoup moins rigide que le substrat ($M_f \ll M_s$) que la déformation dans le plan est égale à la différence de déformations thermiques entre les deux matériaux :

$$\varepsilon_{el,x_1}^f \simeq \varepsilon_{th,x_1}^s - \varepsilon_{th,x_1}^f = (\alpha_s - \alpha_f)\Delta T$$

Finalement, la dilatation totale s'écrit :

$$\varepsilon_{x_3}^f = \varepsilon_{th,x_3}^f + \varepsilon_{el,x_3}^f = \alpha_f \Delta T - \frac{2\nu_f}{1-\nu_f} \varepsilon_{el,x_1}^f = \left(\alpha_f \left(1 + \frac{2\nu_f}{1-\nu_f} \right) - \frac{2\nu_f}{1-\nu_f} \right) \Delta T$$

et le CTE du film se calcule avec l'expression suivante :

$$\alpha_f = \frac{1-\nu}{1+\nu} \frac{\varepsilon_{th,z}^f}{\Delta T} = \frac{1-\nu}{1+\nu} \frac{h_f - h_{f,0}}{h_{f,0} \Delta T} + \frac{2\nu}{1+\nu} \alpha_s. \quad (2.9)$$

Le premier terme de l'équation (2.9) est directement lié à la déformation libre du polymère corrigée d'un facteur $\frac{1-\nu}{1+\nu}$, pour prendre en compte la contrainte exercée par le substrat dans la dilatation du film. Ce dernier est typiquement de l'ordre de 0,42 pour un coefficient de Poisson ν de 0,40. Par conséquent, la différence entre le *CTE non contraint* et le *CTE contraint*, pour un même matériau, est relativement importante. Le second terme de l'équation permet de retirer l'effet de la dilatation du substrat au cours de l'expérience. Puisque le contraste de CTE entre le polymère et le silicium est grand (50 ppm/K contre 2,6 ppm/K), ce terme ne corrige que de quelques ppm/K la valeur finale. En conséquence, il a été négligé dans les premières déterminations de CTE réalisées par G. Beaucage [24] ou dans un article de O. Kahle [25] mais conservé plus récemment dans les travaux de J. Pye [74] et le sera dans cette étude. L'expression (2.9) n'est pas limitée à l'ellipsométrie et peut être utilisée pour déterminer le CTE à partir de toute mesure d'épaisseur de film mince en température comme en acoustique picoseconde par exemple.

En pratique, l'épaisseur évolue localement linéairement avec la température. L'ellipsométrie étant sensible aux relaxations du matériau, des ruptures de pentes se produisent aux moments de ces transitions [4] (voir Figure 2.15 a)). Dans notre étude, les CTE sont calculés sur chaque portion linéaire à partir de la formule (2.9), en retirant les changements de pentes de l'analyse.

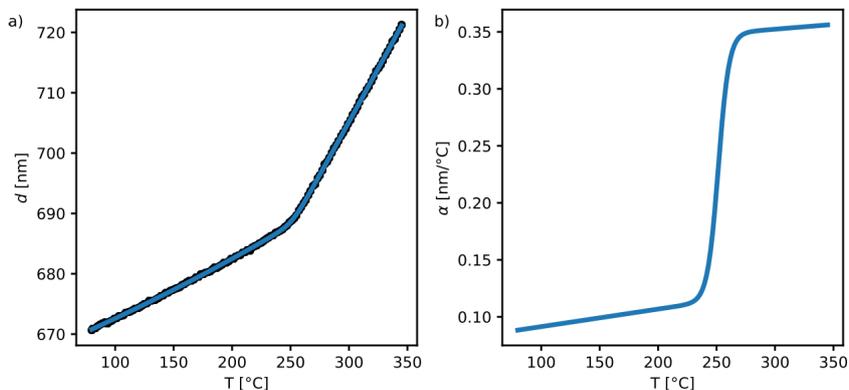


FIGURE 2.15 – Fit de l'épaisseur par le dilogarithme et estimation de la dérivé avec l'approche de Bittrich. Extrait de [73].

Il existe une autre approche initiée par J. Forrest et K. Dalnoki-Veress [72] puis développée par E. Bittrich *et al.* [73]. L'épaisseur est mesurée en continu dans l'état vitreux et caoutchoutique, comme représenté sur la Figure 2.15 a), et cette évolution est modélisée à partir d'une fonction dilogarithme. L'évolution du CTE en température est entièrement reconstruite plutôt qu'un CTE moyen, comme illustré sur la Figure 2.15 b)². Des évolutions similaires avaient été obtenues par N. Assigbe [35].

Incertitude sur la détermination du CTE du film

On rappelle que pour une grandeur X estimée à partir de deux paramètres mesurés, x_1 et x_2 telle que $X = f(x_1, x_2)$, l'incertitude-type de X , notée σ_f , est calculée à partir des incertitudes de x_1 et x_2 , respectivement σ_{x_1} et σ_{x_2} de la sorte :

$$\sigma_X = \sqrt{\left| \frac{\partial f}{\partial x_1} \right|^2 \sigma_{x_1}^2 + \left| \frac{\partial f}{\partial x_2} \right|^2 \sigma_{x_2}^2} \quad (2.10)$$

La fonction f est dans notre cas l'expression du CTE 2.9. Les sources d'erreur sont en conséquence les épaisseurs mesurées par ellipsométrie h_f et h_0 , le CTE du substrat α_s et l'écart de température ΔT .

Le CTE du substrat α_s (systématiquement en silicium pour notre étude) est approximé par une formule empirique. Au regard des articles [60] et [75], l'incertitude relative est de 3 %. Puisque le four est petit et l'échantillon fin, la température de ce dernier est uniforme. L'écart entre la température réelle et la sonde est estimé à 2 °C. Déterminer l'incertitude de l'épaisseur mesurée par ellipsométrie est complexe puisque c'est une mesure indirecte. Celle-ci est estimée à 2 nm d'après l'étude détaillée en Annexe B de ce manuscrit.

Pour connaître l'incertitude finale, il est nécessaire de calculer les dérivés partielles $\frac{\partial \alpha_f}{\partial x_i}$ en fonction de chaque paramètre x_i mesurée ou estimée :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha_f}{\partial h_f} &= \frac{1 - \nu}{1 + \nu} \frac{1}{h_{f0} \Delta T} \\ \frac{\partial \alpha_f}{\partial h_{f0}} &= - \frac{1 - \nu}{1 + \nu} \frac{h_f}{h_{f0}^2 \Delta T} \\ \frac{\partial \alpha_f}{\partial \alpha_s} &= \frac{2\nu}{1 + \nu} \\ \frac{\partial \alpha_f}{\partial \Delta T} &= - \frac{1 - \nu}{1 + \nu} \frac{h_f - h_{f0}}{h_f \Delta T^2} \end{aligned}$$

On prend en guise d'exemple un film polymère de 500 nm d'épaisseur qui se dilate de 5 nm entre 20 et 100 °C. Le CTE moyen du substrat de silicium est de 2,81 ppm/K et le coefficient de Poisson du film est de 0,40. Les incertitudes retenues correspondent à celles estimées pour les équipements utilisés dans notre étude. L'incertitude finale est calculée à partir de l'expression (2.10).

2. Cette estimation du CTE est en réalité incomplète. En effet, sur la figure, l'estimation du paramètre α , est exprimé en $nm/^\circ C$ car il s'agit en réalité de la dérivé de la courbe d'épaisseur et non du CTE du film. Il faudrait utiliser ce résultat avec l'expression (2.9) pour obtenir un *CTE contraint* en ppm/K et comparable au notre.

Grandeur x_i	Unité	σ_{x_i}	$\frac{\partial f}{\partial x_i}$	$\sigma_{x_i} \left \frac{\partial f}{\partial x_i} \right $
h_f	nm	2	10,7	21,4
h_{f0}	nm	2	-10,8	21,6
ΔT	$^{\circ}C$	2	-0,7	1,3
α_s	ppm/K	$3\% \times \alpha_s$	0,6	0,05
Incertitude finale sur le CTE en ppm/K.				30,5

TABLEAU 2.4 – Tableau récapitulatif des incertitudes intermédiaires pour le calcul de l’incertitude du CTE par ellipsométrie.

Le CTE du film est donc de $55,1 \pm 30,5$ ppm/K. L’incertitude finale est donc relativement grande. Au regard du Tableau 2.4, la principale source d’incertitude est la mesure d’épaisseur h_f avec une incertitude de ± 2 nm. Cette valeur est forte au vu des échelles sondées et, par ailleurs, intervient deux fois dans le calcul avec h_f et h_{f0} . Au regard des expressions des dérivés partielles, avoir une dilatation plus importante à observer ne faciliterait pas le calcul puisque l’incertitude liée à ΔT augmente. En revanche, augmenter l’épaisseur initiale h_{f0} du film et la plage de température ΔT permet de diminuer fortement les incertitudes. C’est pourquoi on maximise les intervalles de température pour le calcul du CTE moyen avec l’expression (2.9). Cela n’est malheureusement pas toujours possible à cause des relaxations des polymères.

En définitif, l’ellipsométrie est une méthode de mesure indirecte d’épaisseur à la précision nanométrique. C’est une technique qui permet également de déterminer le CTE d’un film mince mais avec des incertitudes plutôt larges et à condition de connaître le coefficient de Poisson du matériau. Pour cette étude, l’ellipsométrie permettra également de réaliser des cartographies de l’épaisseur afin de s’assurer de l’uniformité des couches. La mesure en température, nous permet de connaître l’indice optique, la dilatation (donc le CTE) et la température de transition vitreuse du film polymère.

2.4.2 Détermination du module élastique par AFM

Le microscope à force atomique (Atomic Force Microscope (AFM)) est une technique d’imagerie de surface par profilométrie mécanique, notamment utilisée pour mesurer la rugosité. La surface est balayée par un levier (ou canteliver) équipé d’une pointe à son extrémité. Son déplacement est suivi par un système optique de type laser-photodiode (voir Figure 2.16) : le faisceau laser est dirigé vers la pointe qui le réfléchit vers la photodiode. La finesse de la pointe permet d’obtenir une haute résolution : typiquement 5 nm dans le plan de l’échantillon et 0,1 nm hors du plan.

Ce dispositif permet d’étudier les propriétés élastiques de l’échantillon. Par exemple, la technique de nano-indentation AFM consiste à effectuer une série d’approches-retraits (ou charges-décharges) de la pointe en mesurant la déflexion du levier en fonction de la distance relative entre celui-ci et l’échantillon. En connaissant, avec une bonne précision, la sensibilité de la photodiode ainsi que la constante de raideur du levier, la courbe *déflexion-distance* obtenue peut se traduire en une courbe de force-distance relative.

Le contact entre la pointe et l’échantillon doit être modélisé à l’aide d’un modèle mécanique du contact adapté. Dans notre étude, les sollicitations de films resteront dans le

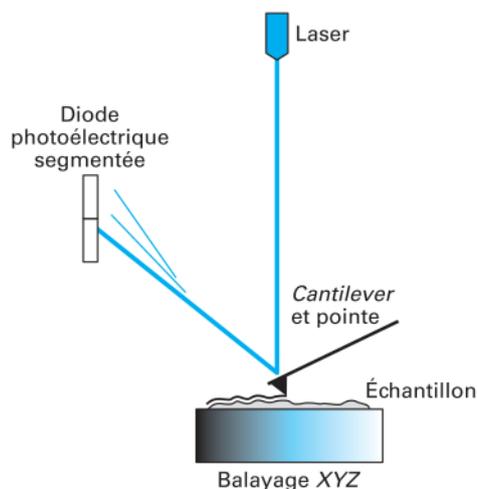


FIGURE 2.16 – Schéma de principe du microscope de force. Extrait de [76].

domaine élastique et le modèle Hertz ou l'un de ses dérivés sera adapté. Pour cela, on vérifie que la pointe n'a laissé aucune empreinte sur la surface à la suite d'une consigne de force maximale, typiquement moins de $1 \mu\text{N}$. Si c'était le cas, une modélisation élasto-plastique serait nécessaire à l'instar de la nano-indentation *classique* qui utilise le modèle d'Oliver et Pharr [77]. Toutefois, ces modèles supposent que les deux milieux soient continus, isotropes et homogènes.

A partir du modèle retenu, il est possible d'estimer la valeur du module d'indentation (ou module d'Young) si la forme, la taille de l'indenteur et éventuellement le coefficient de Poisson de l'échantillon sont connus. Dans notre cas, la pointe, en diamant ou en silicium, est beaucoup plus rigide que le film polymère étudié, ainsi on ne tient pas compte de sa propre déformation au contact du film.

Il est également possible d'étudier le comportement viscoélastique d'un échantillon, autrement dit sa réponse à une sollicitation mécanique dépendante du temps, par une analyse nano Dynamic Mechanical Analysis par AFM (nDMA-AFM). En pratique, la force appliquée combine une sollicitation sinusoïdale et un chargement statique.

Avec cette approche, les profondeurs sondées sont relativement faibles (inférieures à 50 nm) et le lien avec les propriétés de volume du film n'est pas trivial. Plusieurs phénomènes peuvent biaiser la mesure tels que la rugosité en surface ou la présence de particules étrangères. D'autre part, puisque les profondeurs sondées sont faibles comparées à l'épaisseur du film (10 % au plus), nous n'appliquons pas de correction du modèle pour soustraire la rigidité du substrat rigide comme ça peut être le cas en nano-indentation.

Nano-indentation AFM

La Figure 2.17 représente l'évolution de la force d'interaction entre le levier et l'échantillon en fonction de leur distance relative.

- Loin de la surface, le cantilever n'est soumis à aucune force détectable. C'est la portion horizontale 1-2.
- A l'approche de la surface, les forces d'interactions courtes et longues distances (comme Van der Waals ou électrostatique) induisent un saut au contact (2-3).

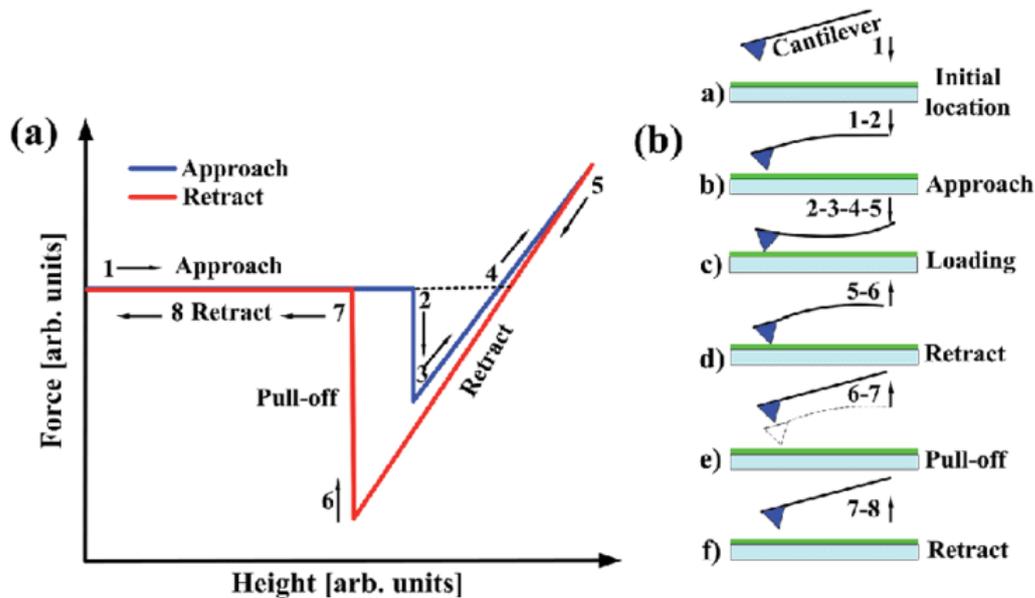


FIGURE 2.17 – (a) Schéma descriptif d’une courbe de force-distance, (b) Différentes étapes durant l’approche et le retrait de la pointe. Extrait de [78].

- Entre l’amorce du contact (3) et le point de force maximal (5), la force évolue à mesure que la pointe indente l’échantillon, et éventuellement avec la flexion du levier, si celui-ci n’est pas assez rigide.
- L’adhésion entre la pointe et la surface est mesurée pendant le retrait de cette première (segment 5-6-7).
- Finalement, le levier reprend sa position initiale au cours du segment 7-8.

L’étude des courbes de force nous permet de remonter au module d’Young. Pour notre étude, le modèle mécanique retenu est un modèle dit de *Sphère-Sneddon*, adapté pour les pointes sphériques et lorsque les profondeurs maximales sondées sont proches de la taille de l’indenteur, ce qui est notre cas. Ce modèle dérive de celui de Hertz qui est restreint aux indenteurs dont le profil est parabolique et pour de très faibles enfoncements. La force P et la profondeur d’indentation h s’écrivent

$$P = \frac{E}{1 - \nu^2} \left(\frac{R^2 + a^2}{2} \log\left(\frac{R+a}{R-a}\right) - aR \right)$$

$$h = \frac{a}{2} \log\left(\frac{R+a}{R-a}\right)$$

où R et a sont respectivement le rayon de courbure de la pointe et le rayon de contact (voir Figure 2.18).

Dans le cas où l’adhésion entre les deux corps est prise en compte, on considère l’énergie de Dupré $\Delta \gamma$ définie telle que :

$$\Delta \gamma = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$$

où γ_1 et γ_2 représentent les tensions superficielles des corps 1 et 2 et γ_{12} la tension de l’interface entre ces deux corps.

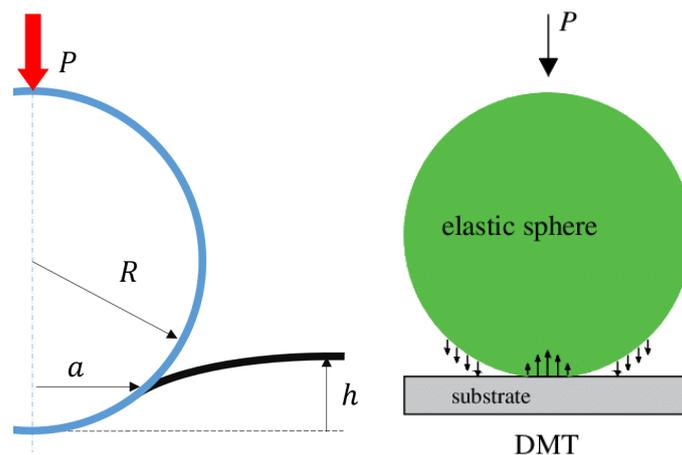


FIGURE 2.18 – Schématisation du contact pour le modèle Sphere-Sneddon à gauche et pour le modèle DMT à droite. Extrait de [79].

Pour notre étude, l'adhésion est visible sur la courbe de force au moment du retrait de la pointe. En conséquence, nous utilisons le modèle de Derjaguin, Müller et Toporov (DMT), particulièrement adapté pour de faibles pénétrations (faibles devant le rayon de l'indenteur) ou de faibles taux de déformation. La singularité de ce modèle est qu'il suppose que la surface de contact n'est pas modifiée par les forces de surfaces au contraire du modèle de Johnson, Kendall et Roberts (JKR), comme illustré sur la Figure 2.18 [80]. Par ailleurs, le modèle DMT est adapté pour les thermodurcissables étudiés, faiblement adhésifs à la pointe et plutôt rigide.

Par équilibre des forces, on peut montrer que la force de contact de Hertz est égale à la somme de la force appliquée P et de la force attractive d'adhésion telle que [81][82] :

$$\frac{4}{3}E_{eq}\frac{a^3}{R} = P + 2\pi R\Delta\gamma \quad (2.11)$$

avec a le rayon de l'aire de contact et R le rayon équivalent entre les deux corps (sa formulation dépend des géométries des deux corps). Le module équivalent E_{eq} est égale à :

$$\frac{1}{E_{eq}} = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \quad (2.12)$$

avec E_i et ν_i le module d'Young et le coefficient de Poisson du corps i (pointe ou film) [80]. Il est donc nécessaire de connaître les propriétés de l'indenteur. Dans notre étude, le coefficient de Poisson ne pouvant pas être mesuré simplement, seul le module réduit M_r du film peut être estimé par cette technique :

$$M_r = \frac{E_f}{1 - \nu_f^2}.$$

Le module d'Young sera donc déduit en faisant une hypothèse sur le coefficient de Poisson.

Nano Dynamic Mechanical Analysis nDMA-AFM

La nDMA-AFM permet de mesurer les propriétés viscoélastiques de matériaux, en particulier celles des polymères. Elle reprend le principe de la DMA [83] en l'adaptant à l'AFM.

Contrairement à la nano-indentation AFM, la force statique appliquée au film est modulée avec une contribution dynamique sinusoïdale en fonction du temps. C'est le segment B de la Figure 2.19 au cours duquel plusieurs fréquences peuvent être balayées. Les portions A et C représentent les phases d'approche et de retrait de la pointe. C'est au cours de ce dernier que l'adhérence est perceptible et permet de remonter au rayon de contact [84]. Pour les films polymères que l'on étudie, l'indentation de la pointe est faible (inférieure 50 nm). Les propriétés mécaniques mesurées concernent donc toujours la surface de l'échantillon.

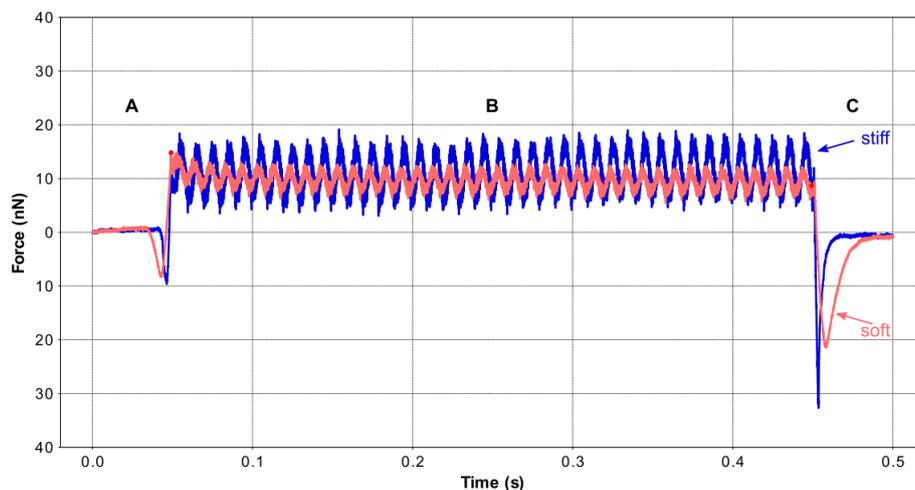


FIGURE 2.19 – Modulation de la force d'indentation pour la nDMA-AFM sur toute la durée de l'indentation. Les courbes en bleue et rouge correspondent respectivement à l'étude d'un matériau rigide et souple, d'où la différence d'amplitudes des forces mesurées. Extrait de [84].

La modulation de la force appliquée est obtenue au cours du segment B en faisant vibrer l'extrémité encastrée du cantilever dont le déplacement $z(t)$ s'écrit :

$$z(t) = Z_1 \sin(\omega t + \psi)$$

Le déplacement $d(t)$ de l'extrémité libre est mesuré par le laser de l'AFM qui s'écrit à son tour sous la forme :

$$d(t) = D_1 \sin(\omega t + \phi)$$

avec Z_1 et D_1 les amplitudes et ψ et ϕ les phases des déplacements des deux extrémités. La fréquence ω , comprise entre 0,1 et 100 Hz, est pilotée par l'équipement. Le mouvement de l'extrémité libre résulte de celui de l'autre extrémité mais également des interactions entre le film et la pointe AFM. C'est pourquoi on constate une différence d'amplitude et

de phase d'un bord à l'autre. Cette variation permet de remonter aux propriétés viscoélastiques du film. Puisque l'on a affaire à des phénomènes viscoélastiques engendrés par des chargements sinusoïdaux, on définit le module complexe E^* [64] tel que :

$$E^* = E' + iE'' \quad (2.13)$$

avec le module réel E' (ou de conservation d'énergie) et le module imaginaire E'' de dissipation d'énergie. On définit également le retard δ entre la contrainte et la déformation ou le facteur de perte $\tan(\delta)$, tel que :

$$\tan(\delta) = \frac{E''}{E'}$$

Connaissant la raideur K_c du cantilever (donnée du fabricant), on peut remonter au module de conservation E' à l'aide de l'expression suivante [84] :

$$E' = \frac{K_c D_1}{2A_c Z_1} \frac{\cos(\phi - \psi) - D_1/Z_1}{(\cos(\phi - \psi) - D_1/Z_1)^2 + \sin^2(\phi - \psi)}$$

avec A_c l'aire de contact entre la pointe et la couche déterminée à partir du retrait de la pointe (segment C), par une exploitation proche de celle de la nano-indentation AFM. Il existe également une expression pour déterminer le module imaginaire E'' .

Toutefois, le lien entre le module réel E' et le module d'Young n'est pas explicite. K. et N. Menard dans *Dynamic Mechanical Analysis*, Chapitre 4, précisent : «*We can first calculate the storage or elastic modulus, E' . This value is a measure of how elastic the material is and ideally is equivalent to Young's modulus. This is not true in the real world for several reasons*³.». Une des raisons de cette différence vient de la nature du chargement : le module complexe E^* est obtenu par une sollicitation sinusoïdale et un essai de traction classique pour le module d'Young E . Dans cette étude, on supposera être dans un cas idéal où les modules sont égaux.

Enfin, avec la nDMA, il est également possible d'observer les relaxations des polymères. Le tracé du module E' et/ou du facteur de perte $\tan(\delta)$ permettent de remonter à la température de relaxation du polymère. Le film devient caoutchoutique entraînant une forte diminution du module d'Young et un pic du facteur de perte $\tan(\delta)$, comme illustré sur la Figure 2.20. La température de transition vitreuse peut varier en fonction de la fréquence de sollicitation, comme on peut le voir sur la figure.

L'équipement utilisé, dans notre étude, est un AFM *Bruker Dimension ICON* fonctionnant sous une atmosphère contrôlée (entre 20 et 25 °C et 40 % d'humidité). Les pointes utilisées sont en diamant et en silicium⁴. Les modélisations mécaniques des données expérimentales ont été obtenues à partir du logiciel libre AtomicJ (v. 2.3.1) pour les analyses de nano-indentation AFM et du logiciel Nanoscope Analysis (v. 3.0) de Bruker.

3. En français : «*Nous pouvons d'abord calculer le module de stockage ou module élastique, E' . Cette valeur est une mesure de l'élasticité du matériau et équivaut idéalement au module de Young. Ce n'est pas le cas dans la réalité, et ce pour plusieurs raisons.*»

4. Les pointes utilisées sont des DNIPS-HS (en diamant) ou RTESPA-525-30 (en silicium), toutes les deux fabriquées par Bruker. Les pointes silicium sont pré-calibrées en usine en fonction de leur constante de raideur (N/m) par vibrométrie laser doppler (Laser Doppler Vibrometry – LDV) et de leur taille (R [m]) par microscopie électronique à balayage (MEB).

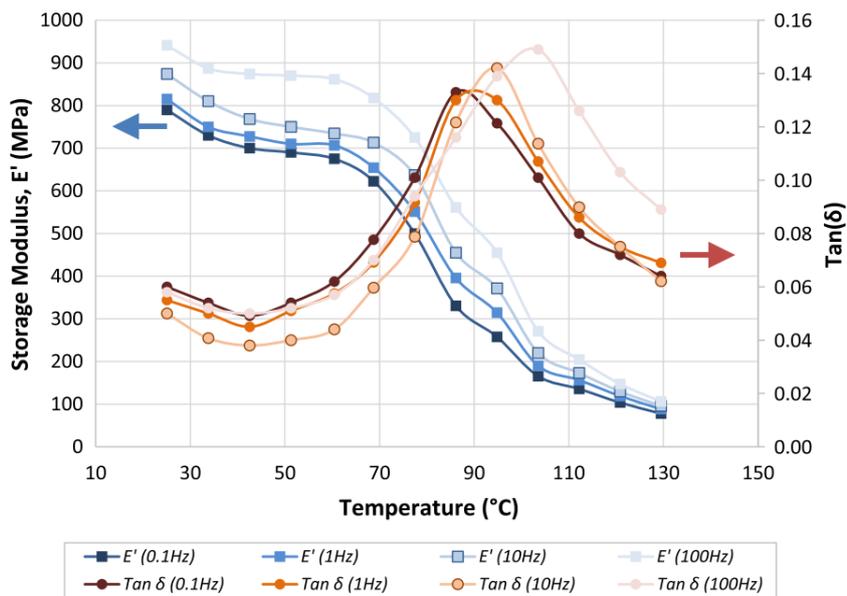


FIGURE 2.20 – Évolution du module de conservation E' et du facteur de perte $\tan(\delta)$ pour un polymère dont la transition vitreuse est à 90 $^{\circ}\text{C}$. Extrait de [84]

Pour notre étude, plusieurs analyses en température ont été réalisées en chauffant la pointe et l'échantillon à l'aide d'un élément résistif placé en dessous. Une jupe d'isolation en matériau réfractaire autour de la pointe et de l'échantillon permet de minimiser les gradients de température. Tel que configuré, le dispositif global ne permet pas d'assurer temporellement la rampe de montée et de descente en température et des décalages peuvent survenir.

2.4.3 Détermination du module élastique par APiC

L'acoustique picoseconde est une technique acousto-optique de mesure d'épaisseur, de masse volumique et de module d'Young dédié aux couches minces à partir d'un montage laser pompe-sonde.

Principe de mesure

Un premier faisceau dit pompe chauffe localement et brutalement la surface de la couche. La dilatation qui en résulte provoque une impulsion acoustique, d'une période de l'ordre la picoseconde, dans le film. A l'interface film-substrat, une partie de l'onde est réfléchiée et une autre est transmise au substrat, comme illustré sur la Figure 2.21.

Un second faisceau, dit sonde, permet de détecter l'impulsion générée précédemment, par interaction acousto-optique. Pour un film absorbant, celle-ci n'est détectable qu'à la surface du film, après réflexion à l'interface film-substrat. A son passage en surface, la réflectivité R du faisceau sonde est modifiée, comme l'illustre la Figure 2.22. Le signal réfléchi est ensuite capté par une photodiode.

En pratique, les deux faisceaux proviennent de la même source laser mais sont à des niveaux de puissance distincts grâce à une lame séparatrice (voir Figure 2.23). A l'origine, ceux-ci étaient émis à la même longueur d'onde (typiquement proche de l'infra-

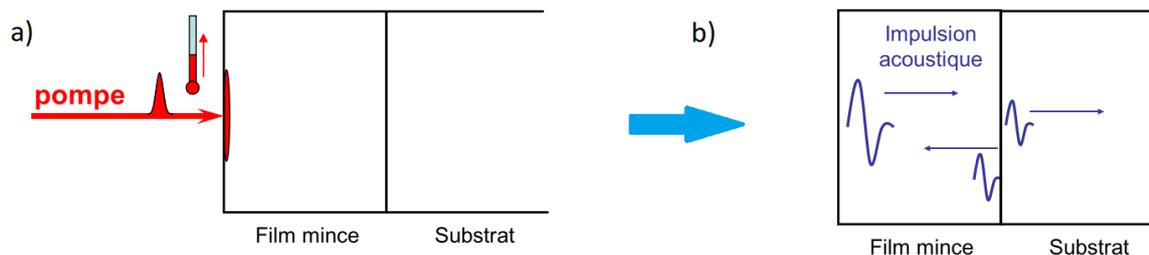


FIGURE 2.21 – Émission de l'onde acoustique suite à la dilatation. a) Échauffement local suite à l'exposition au laser. b) Propagation de l'impulsion acoustique. Extrait de [85].

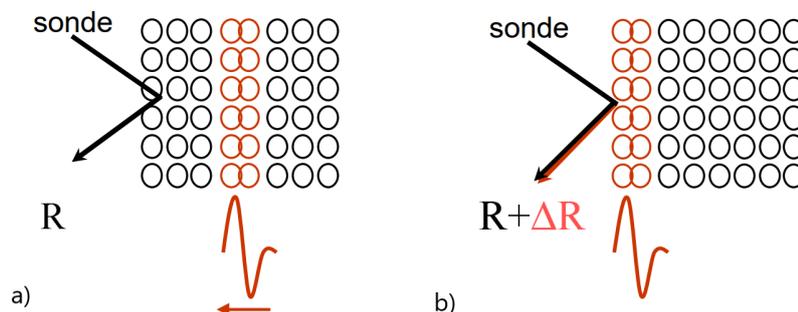


FIGURE 2.22 – Changement de réflectivité R du faisceau sonde suite au passage de l'onde acoustique à la surface pour un film absorbant. a) Impulsion acoustique sous la surface donc indétectable. b) Impulsion en surface modifiant la réflectivité R de la sonde après réflexion (passage de R à $R + \Delta R$). Extrait de [85].

rouge). Toutefois en fonction du film étudié, le signal mesuré s'avère pour certains films plus riche en utilisant d'autres longueurs d'onde pour la sonde, comme l'illustre la Figure 2.24. Ce constat est à l'origine d'une nouvelle approche : l'acoustique picoseconde colorée (APiC) [85][86]. Dans ce cas, le faisceau sonde, proche de l'ultraviolet, est couplé à une pompe proche de l'infrarouge. Néanmoins, si la longueur d'onde du laser est réglable, alors il est préférable de chercher à optimiser ce dernier afin d'obtenir le spectre le plus riche possible.

Les films polymères que l'on étudiera par la suite sont transparents. Il est ainsi nécessaire d'ajouter une fine couche absorbante dans l'empilement qui produira l'onde acoustique. Cette couche, appelée transducteur, est généralement métallique, placée, au choix, sous ou sur la couche transparente. Celle-ci sera déposée sur le substrat de silicium avant le polymère dans notre étude. Le faisceau sonde est dans ce cas beaucoup plus sensible à l'onde acoustique et cela quel que soit la position de l'onde dans le film, du fait de sa transparence. Le principe de détection reste le même mais le signal reçu est enrichi par les interférences entre les phénomènes optiques et acoustiques qui ont lieu sur le front d'onde mobile, comme représenté sur la Figure 2.25.

On observe alors une oscillation dite Brillouin dont la période d'oscillation T dépend des caractéristiques optiques et acoustiques de la couche telle que :

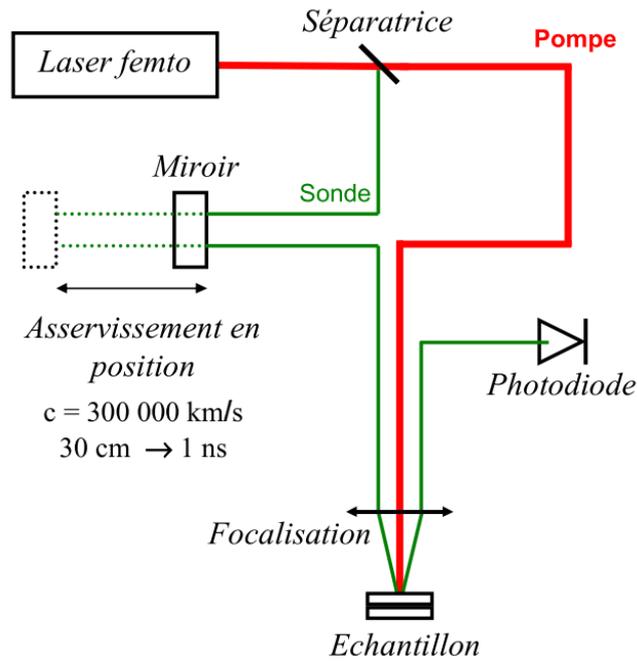
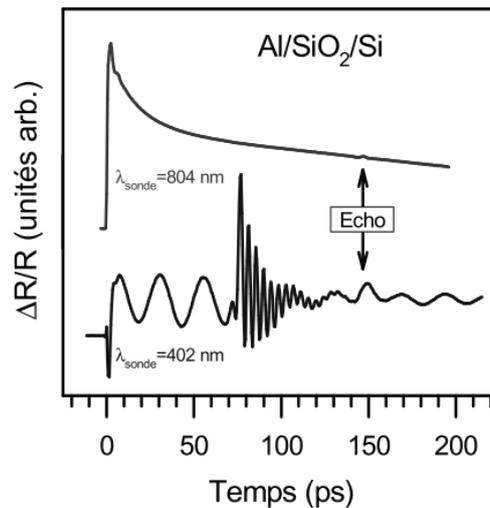


FIGURE 2.23 – Montage pompe-sonde pour l'acoustique picoseconde. Extrait de [85].

FIGURE 2.24 – Signaux reçus pour une tricouche Al/SiO₂/Si avec un faisceau pompe proche de l'IR. Dans un cas, la sonde est réglée à 402 nm (*courbe inférieure*) et dans le second à 804 nm (*courbe supérieure*). En conséquence, l'écho à 150 ps n'a pas la même amplitude dans les deux cas. La couche d'aluminium, très fine, sert de transducteur. Extrait de [85].

$$T = \frac{\lambda}{2nv_L \cos(\theta)} \quad (2.14)$$

avec λ la longueur d'onde de la sonde, v_L la vitesse acoustique de la couche sondée, n l'indice optique et θ l'angle d'incidence du faisceau sonde. La longueur d'onde et l'angle sont fixés lors du montage. La période T (voir Figure 2.26) est déterminée graphiquement à l'aide du signal mesuré, ce qui permet d'estimer la vitesse acoustique v_L grâce à

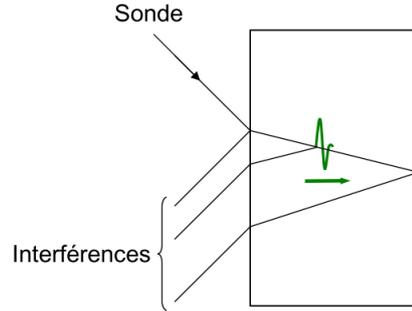


FIGURE 2.25 – Interférences acousto-optiques sur le front de l’onde pour un film transparent. Extrait de [85].

l’équation (2.14). L’indice optique n est nécessairement évalué par une autre technique, généralement par ellipsométrie. A partir du signal reçu, comme celui de la Figure 2.26, on peut estimer le temps de vol t_L pris par l’onde pour traverser la couche. A l’aide de la vitesse de l’onde v_L et du temps de vol, on estime l’épaisseur de la couche $h_{film} = v_L t_L$. Au même titre que l’ellipsométrie, l’acoustique picoseconde est utilisée comme technique de contrôle de l’épaisseur de films minces en microélectronique.

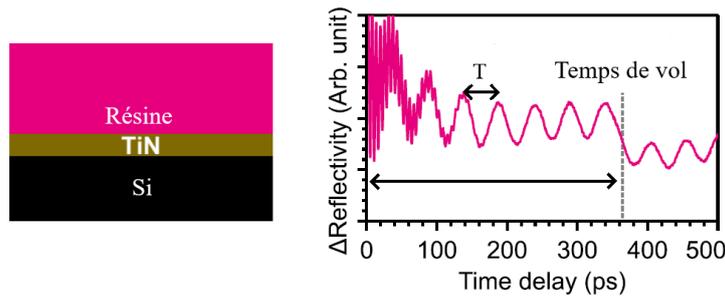


FIGURE 2.26 – Signal mesuré pour un film polymère par acoustique picoseconde colorée.

Il est également possible de déterminer la densité du film, si, sur le signal reçu, l’onde réfléchie à l’interface film/substrat est détectée. Par exemple, sur la Figure 2.27, on distingue les deux signaux relatifs au passage de l’onde dans un film de SiO_2 . Les pointillés indiquent l’atténuation de l’amplitude suite à la réflexion. Le coefficient de réflexion (ou d’atténuation) Γ à cette interface dépend de l’impédance Z_i de chacun des deux milieux et donc de la densité du film tel que :

$$\Gamma = \frac{Z_1 - Z_2}{Z_1 + Z_2}. \quad (2.15)$$

On rappelle que l’impédance acoustique Z d’un matériau est égale au produit de la vitesse du son v_L dans ce milieu et de sa masse volumique ρ tel que $Z = \rho v_L$. Ainsi, après avoir estimée la vitesse acoustique, le coefficient de réflexion Γ est calculé en effectuant le rapport des deux amplitudes [85] [87] puis la masse volumique est calculée par une méthode inverse.

A partir de mesure acoustique, il existe d’autres approches pour remonter à l’épaisseur et à la densité, à partir des sauts de réflectivité par exemple [85], mais ces démarches sont plus complexes à mettre en place et n’ont pas été employées dans le cadre de notre étude.

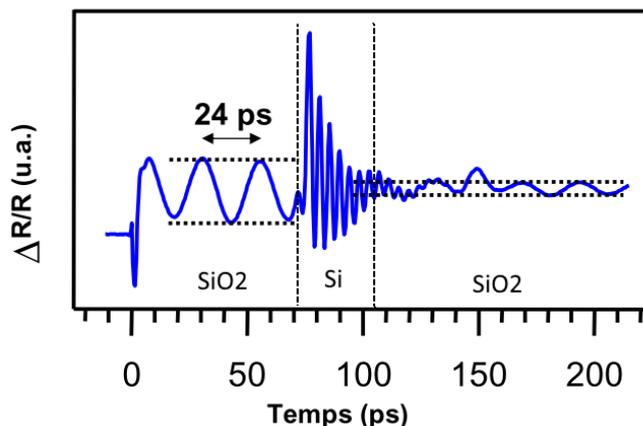


FIGURE 2.27 – Signal mesuré pour un échantillon de Al(transducteur)/SiO₂/Si par acoustique picoseconde colorée. Extrait de [85].

Détermination du module élastique et du CTE

La propagation de l'impulsion dépend des propriétés élastiques du matériau et notamment du module d'Young E . Pour un film élastique isotrope, il est possible de déterminer celui-ci connaissant la vitesse v_L de l'onde et la masse volumique ρ du film selon l'expression :

$$E = \frac{(1 - 2\nu)(1 + \nu)}{(1 - \nu)} \rho v_L^2 \quad (2.16)$$

avec ν le coefficient de Poisson [87][88]. A la manière de la nano-indentation, on peut définir un module réduit mesuré par acoustique, à savoir le produit ρv_L^2 , indépendant du coefficient de Poisson. Cette approche a été testée sur des céramique [89], des oxydes [87] et des polymères [90].

D'après l'expression (2.16), les sources d'erreur pour l'évaluation du module E proviennent de la mesure de la densité ρ et de la vitesse acoustique v_L . Pour chaque paramètre X , on définit son incertitude-type σ_X . Par composition des incertitudes, l'incertitude σ_E du module d'Young mesuré par APiC est calculée par :

$$\sigma_E = E \sqrt{\left(\frac{\sigma_\rho}{\rho}\right)^2 + \left(\frac{2\sigma_{v_L}}{v_L}\right)^2}$$

Dans notre étude, des mesures d'APiC en température ont été effectuées au laboratoire IEMN par Fabien Chevreux et Arnaud Devos avec un montage en température artisanal déjà utilisé dans [85] et [89]⁵. La mesure de la vitesse est relativement fiable sur polymère : l'incertitude σ_{v_L} de la vitesse est estimée à 0,01 nm/ps pour des vitesses de l'ordre de 2,8 nm/ps à 19 °C. Puisque qu'aucun signal réfléchi n'a été détecté, la densité a été déterminée en couplant une mesure d'épaisseur par ellipsométrie en température et la masse de la plaque obtenue avec une balance micrométrique. L'incertitude de la masse volumique σ_ρ est ainsi estimée à 0,3.

Estimer le CTE par acoustique picoseconde est, en théorie, possible puisque l'on peut relever l'épaisseur avec la température. Néanmoins, connaître l'indice de réflexion n est

5. Ce montage était également celui utilisé par la société MENAPIC.

primordial pour estimer la vitesse v_L et l'épaisseur, selon l'expression (2.14). Celui-ci n'étant pas mesurable par acoustique picoseconde, il est nécessaire de le déterminer par une autre approche comme l'ellipsométrie qui estime en plus l'épaisseur... Dans les deux cas, le film est contraint dans sa dilatation par la présence du substrat et le CTE du film s'exprime comme :

$$\alpha_f = \frac{1 - \nu}{1 + \nu} \frac{h_f - h_{f,0}}{h_{f,0} \Delta T} + \frac{2\nu}{1 + \nu} \alpha_s \quad (2.17)$$

avec ν le coefficient du film et α_s le CTE du substrat. A notre connaissance, il n'y a pas eu de mesures déjà réalisées qui vont dans ce sens. Néanmoins, P. Emery avait développé une approche par APiC pour déterminer le CTE d'un film d'AlN. A partir des sauts de réflectivité détectés et d'une mesure en température de n provenant de la littérature, il a pu remonter à la variation de $\frac{dn}{ndT}$ [85]. Or, il aurait fallu poursuivre le calcul avec l'expression (2.17) ci-dessus pour déterminer le CTE du film. Au final, ces développements nous semblent peu adaptés pour l'étude de polymères. Ainsi, l'APiC sera exclusivement utilisée pour estimer le module d'Young de résines dans notre étude.

2.4.4 Détermination de la température de transition vitreuse T_g par DSC modulée

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour differential scanning calorimetry) est une technique d'analyse thermique dédiée à l'identification des changements de phase d'un composé (transition vitreuse, cristallisation, fusion...). Au cours d'un cycle thermique, la différence de flux thermiques mesurée entre un échantillon et une référence (alumine ou air) permet de remonter aux températures de ces transitions. Les matériaux étudiés sont placés dans de petites coupelles métalliques scellés, introduits sous une atmosphère contrôlée, comme illustré sur la Figure 2.28. Seulement quelques grammes sont requis. La DSC est une des techniques les plus répandues pour l'étude des polymères.

Au cours d'une chauffe, le flux total de chaleur ϕ_{th} qui traverse l'échantillon contribue à la fois aux changements d'état réversibles et irréversibles du matériau. Le flux réversible $\phi_{th,Rev}$ est directement lié à la capacité thermique C_p du matériau et à la variation de température T imposée. La transition vitreuse est un exemple de transformation réversible. A l'inverse, le flux thermique irréversible $\phi_{th,NonRev}$ participe en fonction des matériaux, à la cristallisation, la réticulation ou la décomposition du corps. Le flux total s'exprime alors comme :

$$\phi_{th} = \frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T, t) = \phi_{th,Rev} + \phi_{th,NonRev} \quad (2.18)$$

avec $f(T, t)$ une fonction du temps et de la température qui représente le flux thermique non réversible lié aux processus cinétiques.

Afin de décorréler les deux flux, la température est modulée selon l'expression :

$$T = T_0(t) + T_a \cos(\omega_a t)$$

avec $T_0(t)$ la rampe de la température avec le temps, T_a l'amplitude de l'oscillation, comme l'illustre la Figure 2.29. Le flux thermique ϕ_{th} mesuré est, en conséquence, également

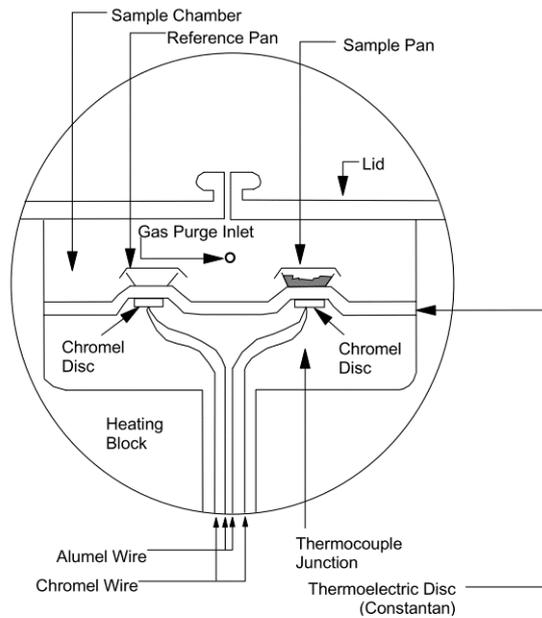


FIGURE 2.28 – Montage de DSC. La coupelle de référence est ici vide. Extrait de [91]

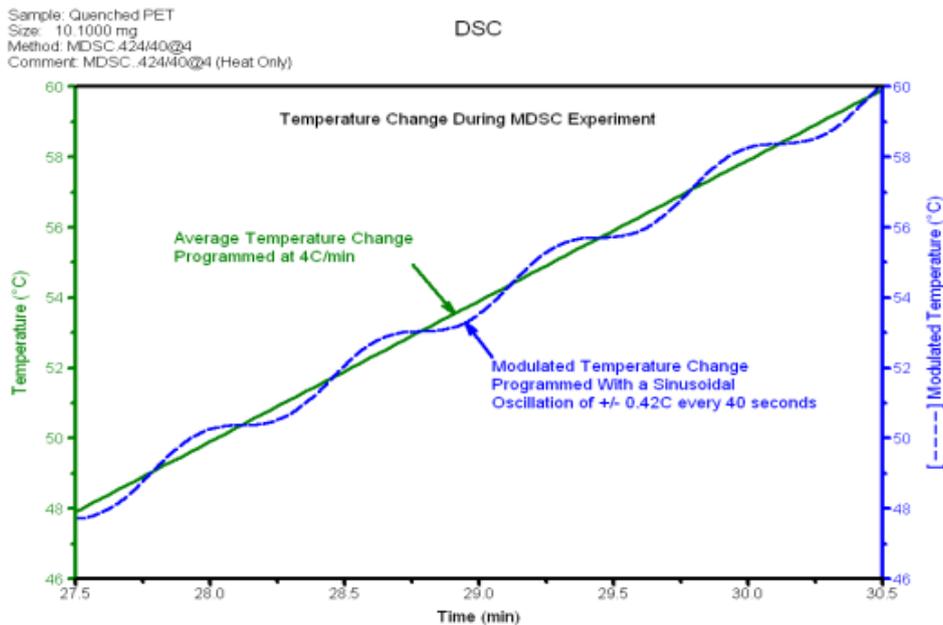


FIGURE 2.29 – Température modulée. Extrait de TAINstrument.

sinusoïdal. De ce fait, les transitions sont difficilement observables et on privilégie l'étude de la moyenne glissante du flux total $\overline{\phi_{th}}$. La capacité thermique C_p de l'échantillon est déduite à l'aide de l'expression suivante :

$$C_p = K_c \frac{Q_{amp}}{T_a \omega_a}$$

avec K_c la constante d'étalonnage de la capacité thermique et Q_{amp} l'amplitude du flux thermique obtenue par transformation de Fourier.

Puis, le flux thermique moyen $\overline{\phi_{th}}$ est estimé à l'aide de l'équation (2.18) en connaissant la vitesse de chauffage moyenne $\frac{dT}{dt}$. A partir de ces deux grandeurs, on détermine le flux thermique réversible moyen $\overline{\phi_{th,Rev}}$ tel que :

$$\overline{\phi_{th,Rev}} = (-C_p) \frac{dT}{dt}$$

Le signe *moins* est précisé pour orienter les flux endo et exothermiques. Enfin, le flux thermique non-réversible est obtenu en faisant la différence entre les deux flux :

$$\overline{\phi_{th,NonRev}} = \overline{\phi_{th}} - \overline{\phi_{th,Rev}}$$

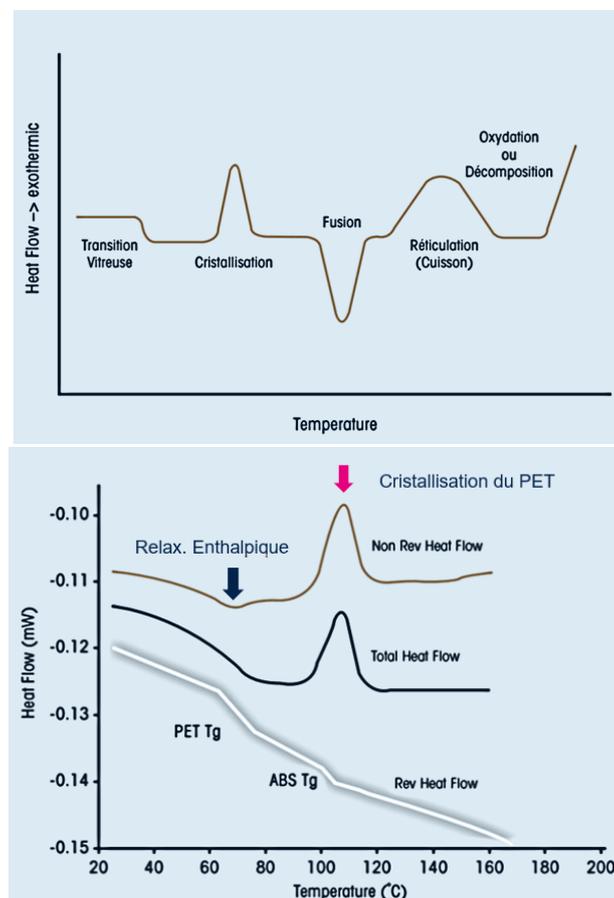


FIGURE 2.30 – A gauche, flux thermique total en température. A droite, différents flux mesurés à partir d'un copolymère PET-ABS. Extrait de [92].

A partir de cette décomposition des flux, l'analyse des phénomènes thermiques est plus simple comme l'illustre la Figure 2.30. Chaque fluctuation sur les courbes est associée à un phénomène bien spécifique. Par exemple, la transition vitreuse correspond à un changement de pente. Sur la figure, celle de l'ABS est cachée par le pic de cristallisation du PET si l'on n'étudie que le flux total.

Dans notre étude, la DSC sert exclusivement à étudier les relaxations vitreuses de certaines résines et à comparer les différentes températures obtenues avec les autres techniques de

caractérisation. En pratique, il est impossible de déposer et de réticuler les thermodurcissables étudiés dans les coupelles utilisées en DSC. Ainsi, les films polymères sont raclés de leur substrat puis déposés dans la coupelle.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons indiqué les principales caractéristiques des matériaux étudiés : les substrats orthotropes et les films polymères. Bien que ces premiers soient anisotropes, le modèle de Stoney reste valide. De plus, puisque les couches possèdent des propriétés très différentes, au regard des modules élastiques et des CTE, la courbure engendrée sera relativement importante donc facilement mesurable.

Plusieurs procédés et méthodes utilisés en microélectronique ont été décrits. Ceux-ci sont souvent issus d'autres secteurs industriels et ajustés aux échelles de la microélectronique.

Un des enjeux majeurs est l'amélioration de l'intégration des polymères dans les puces. En effet, si leur comportement et la stabilité en température ne sont pas étudiés en amont, alors ceux-ci peuvent potentiellement réticuler, passer d'un état vitreux à caoutchoutique voire se dégrader dans la puce. Afin de prévenir cela, il existe plusieurs techniques de caractérisation qui convoquent les principaux champs de la physique : l'optique, l'acoustique, la calorimétrie et la mécanique. A l'exception de la DSC, ces techniques permettent de déterminer une seule propriété parmi le CTE ou le module élastique d'un film sur un substrat. Toutefois, ce sont des mesures locales, sujettes à des phénomènes locaux comme la rugosité, la contamination particulière ou la porosité qui peuvent facilement biaiser l'expérience. Pour pallier ce défaut en APiC et avec l'AFM, plusieurs points de mesure sont réalisés à chaque température. Ceux-ci sont suffisamment espacés pour ne pas se perturber les uns des autres. De plus, ces méthodes nécessitent systématiquement une étape de modélisation de la bicouche : modélisation optique, acoustique ou mécanique. Cette phase supplémentaire nécessite d'introduire de nouveaux paramètres à fixer qui peut également induire en erreur la caractérisation. Dans notre étude, nous travaillons avec des bicouches pour lesquels les films sont relativement uniformes. Ainsi, ces méthodes sont relativement fiables. Enfin, les changements structurels induits par la transition vitreuse sont suffisamment importants pour pouvoir estimer la transition vitreuse avec chacune de ces approches. Il est impératif de connaître les températures de ces relaxations avant d'introduire un polymère dans un multicouche.

Détermination des propriétés thermomécaniques de films polymères par mesure de la courbure induite thermiquement

3.1	Protocole et mise en œuvre	87
3.2	Mesure de la courbure des wafers	89
3.2.1	Mesure par réflectométrie optique à l'aide d'un capteur optique multi-faisceaux	89
3.2.2	Commentaires sur la variabilité de la courbure sur la surface du wafer	90
3.2.3	Influence du dispositif sur la courbure	92
3.3	Détermination simultanée du module élastique et du CTE par méthode inverse	97
3.3.1	Comportement en température de la courbure et identification des intervalles d'étude	98
3.3.2	Calcul des propriétés thermomécaniques du film	101
3.4	Étude de la sensibilité de la méthode d'identification	102
3.4.1	Approche théorique	102
3.4.2	Application à notre méthodologie	105

Les polymères sont utilisés en microélectronique, historiquement en lithographie pour le transfert de motifs et, plus récemment, comme couche isolante, protectrice ou comme moyen de collage. Cependant, ils peuvent constituer une menace pour l'intégrité mécanique des empilements. En effet, leurs propriétés mécaniques sont relativement différentes des autres matériaux constitutifs comme les oxydes, les métaux ou les substrats de silicium ou de verre : coefficients de dilatation thermique (CTE) bien plus élevés (facteur entre 10 et 100) et modules élastiques plus faibles (facteur 1/20). Cette différence peut entraîner des déformations importantes, voire des défaillances ou des fissures au sein d'un empilement. Ces phénomènes peuvent être évités par une analyse de la distribution des contraintes induites à chaque étape du dépôt, avec des calculs en considérant une structure multicouche. Mais, cette étude nécessite la connaissance des propriétés thermomécaniques, et dans le cas présent, celles de la couche de polymère. Par ailleurs, le polymère amorphe considéré peut passer d'un état vitreux à un état caoutchoutique et inversement au cours des cycles de température, provoquant des changements abrupts des propriétés du film. A cette occasion, le CTE devient relativement important (plus de 100 ppm/K) et le module d'Young passe de quelques GPa à une centaine de MPa. Par conséquent, pour améliorer l'intégration d'une couche de polymère, il est indispensable d'identifier la température de transition vitreuse T_g , le module d'élasticité et le CTE de celui-ci.

A cet effet, il apparaît nécessaire de développer des méthodes de caractérisation en température. Ces techniques doivent être adaptées aux différentes épaisseurs de couches (du nanomètre à la dizaine de microns) mais également à une grande diversité de matériaux. Nous avons précédemment présenté des techniques locales optique (ellipsométrie), acoustique (APiC) et mécanique (AFM). Cependant, celles-ci ne permettent de remonter qu'à une seule propriété, le module élastique ou le CTE. A ce titre, la mesure de courbure en température a le grand avantage d'estimer ces grandeurs simultanément mais également d'estimer la température de transition vitreuse des polymères. Cette mesure est, de plus, rapide, fiable et sans contact, donc non destructive.

Le but de ce chapitre est de proposer une méthodologie de détermination du module biaxial et du CTE à partir de la mesure de la variation de la courbure induite en température afin de caractériser des films minces, notamment des polymères. Une première partie présentera le protocole expérimental mis en place en salle blanche : de la préparation des plaques à la mesure de courbure. Dans un second temps, nous préciserons la façon dont la courbure est mesurée. Nous proposerons à cet égard un compromis entre le temps et la fiabilité. Puis, nous montrerons comment l'évolution de la courbure nous permet d'identifier les relaxations du polymère déposé et de vérifier son état de réticulation.

Le traitement des données effectué pour estimer les propriétés sera ensuite détaillé. Ce chapitre s'achèvera par l'étude de la sensibilité de toute notre mise en œuvre.

3.1 Protocole et mise en œuvre

On considère un polymère thermodurcissable déposé en film mince à caractériser à partir de la mesure de courbure en température. Ce polymère doit être déposé sur, au moins, deux substrats obligatoirement distincts, notamment au regard de leur CTE. Nous optons pour des substrats en silicium (Si) et en arséniure de gallium (AsGa), déjà utilisés par J. Zhao dans une démarche similaire à la nôtre [22].

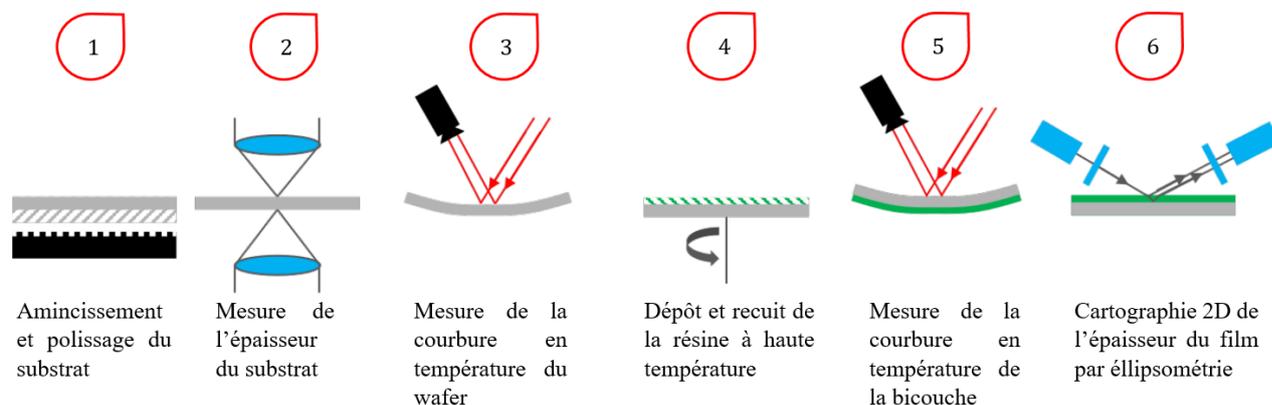


FIGURE 3.1 – Protocole expérimental pour la mesure de courbure induite thermiquement.

La procédure, illustrée Figure 3.1, se déroule selon les étapes suivantes :

- 1 Préparation des substrats** : Les substrats sont amincis et polis de chaque côté. Puisque la courbure est inversement proportionnelle au carré de l'épaisseur du substrat (voir Chapitre 1), l'amincissement permet de maximiser la déformation et, à priori, faciliter la mesure. Typiquement, on réduit la taille des plaques à 300-400 μm . Le polissage mécano-chimique (CMP) permet de réduire la rugosité, de supprimer la zone écrouie et de rendre les surfaces réfléchissantes, ce qui est nécessaire pour les mesures optiques.
- 2 Mesure de l'épaisseur du substrat h_s** : par mesure confocale chromatique via le *FRT Microprof*, présenté dans le Chapitre 2.
- 3 Mesure de la courbure initiale du substrat en température $\kappa_0(T)$** : Les substrats possèdent une légère courbure initiale qui peut apparaître à la suite à l'étape 1 et être exacerbée par l'effet combiné du poids de la plaque et de ses supports. Il est important de réaliser cette mesure afin de retrancher cette déformation de la seconde mesure de courbure (ÉtapekSpace5) afin d'étudier exclusivement la courbure induite par le film. A cette occasion, on retire également le bruit en température généré par le dispositif. La technique utilisée est la réflectométrie optique couplée à un capteur optique multi-faisceaux au *kSpace*, dont le fonctionnement est décrit ci-dessous.
- 4 Dépôt et réticulation de la résine** : Le dépôt est fait manuellement par spin-coating. Le traitement thermique du polymère se déroule en deux étapes : un premier recuit post-dépôt (classiquement vers 100 °C pendant 100 s) puis le recuit de réticulation totale, aussi appelé *hard bake* (à 230 °C pendant 300 s, typiquement). De retour à la température ambiante, le polymère, totalement réticulé, à priori,

déforme le substrat du fait de leur contraste de propriétés thermomécaniques et, dans le cas présent, de leur différence de CTE.

5 Mesure de la courbure de la bicouche $\kappa_{bicouche}(T)$: On réalise trois cycles thermiques au kSpace. Du solvant et de l'humidité peuvent être retenus dans la résine, malgré l'étape 4 [32] et sont évacuées au cours du cycle I, qui est, de fait, non reproductible [93]. Si les cycles II et III sont reproductibles, cela démontre que la couche polymère est complètement réticulée. A partir des mesures des étapes 3 et 5, nous exploitons la variation de courbure $\kappa(T)$ définie par :

$$\kappa(T) = \kappa_{bicouche}(T) - \kappa_0(T)$$

où κ_0 est la courbure du substrat avant dépôt mesurée à l'étape 3. Les trois courbures sont représentées sur la Figure 3.2. La courbure initiale du substrat évolue très peu en comparaison de celle exhibée par la bicouche.

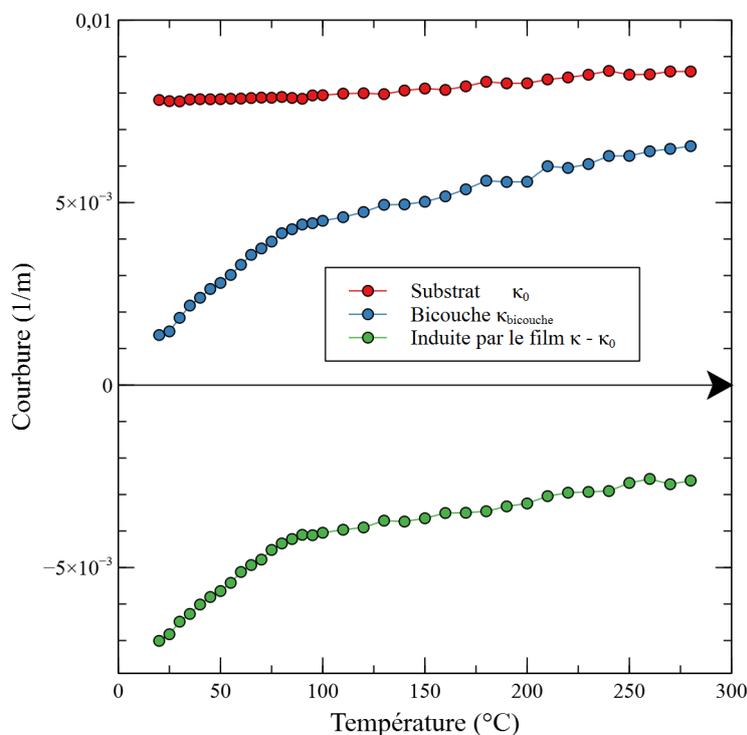


FIGURE 3.2 – Courbure de la plaque avant et après dépôt et la différence des deux.

6 Mesure de l'épaisseur de la résine h_f par ellipsométrie : On réalise une cartographie de l'épaisseur à l'aide du *Woollam RC1* pour vérifier l'uniformité de l'épaisseur du film sur toute la plaque. Cette mesure est nécessaire au regard des modèles de déformation de Stoney et de Townsend .

Les plaques de Si et d'AsGa sont préparées simultanément en salle blanche. Il est primordial que les deux films subissent les mêmes étapes de dépôt et de recuit, notamment afin d'assurer un même niveau de réticulation et une épaisseur similaire. Ces précautions permettent d'éviter de possibles effets de taille des propriétés déjà observés dans [1][2][32]¹.

1. Les effets de tailles fluctuent d'un polymère à l'autre. Toutefois, il a été observé pour plusieurs de ces matériaux une augmentation de la température de transition vitreuse avec l'augmentation de l'épaisseur

Afin d'assurer une caractérisation fiable, nous mesurons avec une grande précision les épaisseurs des couches aux étapes 2 et 6 avec les instruments cités. La mesure de la courbure aux étapes 3 et 5 est détaillée dans la partie 3.2. Le traitement des données, après l'étape 6, est décrit dans la partie 3.3.

3.2 Mesure de la courbure des wafers

Il existe plusieurs manières de mesurer la courbure. Freund et Suresh dénombrent quatre approches : optique, mécanique, par diffraction de rayon X et par mesure de capacité électrique [9]. Les polymères étant des matériaux amorphes et non-conducteurs, ces deux dernières techniques ne peuvent pas être employées directement sur ce type de matériau peuvent mesurer la courbure. Toutefois, celles-ci sont réalisables sur le substrat de silicium. Par ailleurs, les approches mécaniques nécessitent un contact permanent entre un stylet et la plaque. Cependant, ces mesures sont, en général, très bruitées et difficiles à interpréter du fait d'effets de confinement et de possibles relaxations locales. A ce titre, la profilométrie optique permet des mesures non-destructives, plus stables et fiables. Celles-ci sont typiquement réalisées sous une atmosphère contrôlée avec un pilotage en température.

3.2.1 Mesure par réflectométrie optique à l'aide d'un capteur optique multi-faisceaux

Dans notre cas, la courbure est mesurée par réflectométrie optique à l'aide d'un capteur optique multi-faisceaux. Émis par une seule source laser et d'un système de miroir, six faisceaux sont projetés sur l'échantillon et réfléchit vers un capteur CCD (Figure 3.3). L'écartement des rayons est directement lié à la courbure de la plaque par rapport à un état de référence, auquel on associe une distance d_0 et une courbure κ_0 initiales. Grâce à l'espacement relatif inter-faisceaux $\delta d/d_0$, on estime la courbure locale κ par

$$\kappa - \kappa_0 = \frac{\delta d \cos(\theta)}{d_0 2L}, \quad (3.1)$$

avec L la distance laser-wafer, θ l'angle d'incidence. Cette approche est une amélioration de la technique par balayage laser qui n'utilise qu'un seul rayon laser.

En combinant l'équation (3.1) avec l'expression de Stoney, la contrainte locale du film σ_f est

$$\sigma_f = \frac{\delta d M_s h_s^2 \cos(\theta)}{d_0 12Lh_f} \quad (3.2)$$

On rappelle que le module biaxial et l'épaisseur de la couche i sont notés respectivement M_i et h_i , avec $i = s$ et f pour le substrat et le film. Puisque la contrainte σ_f est liée aux propriétés du film ($\sigma_f = M_f(\alpha_f - \alpha_s)\Delta T$), par une méthode inverse, en déposant le film sur deux substrats distincts, on peut estimer simultanément le module et le CTE du film

du film déposé [2][32]. Cette tendance ne semble concerner que les films ultra-fins dont l'épaisseur est inférieure à 100 nm. Par ailleurs, une évolution du module d'Young d'un film de PDMS avec l'épaisseur du film a été observée entre 50 μm et 2 mm. Celle-ci fait le lien entre le comportement à l'échelle microscopique et macroscopique [1].

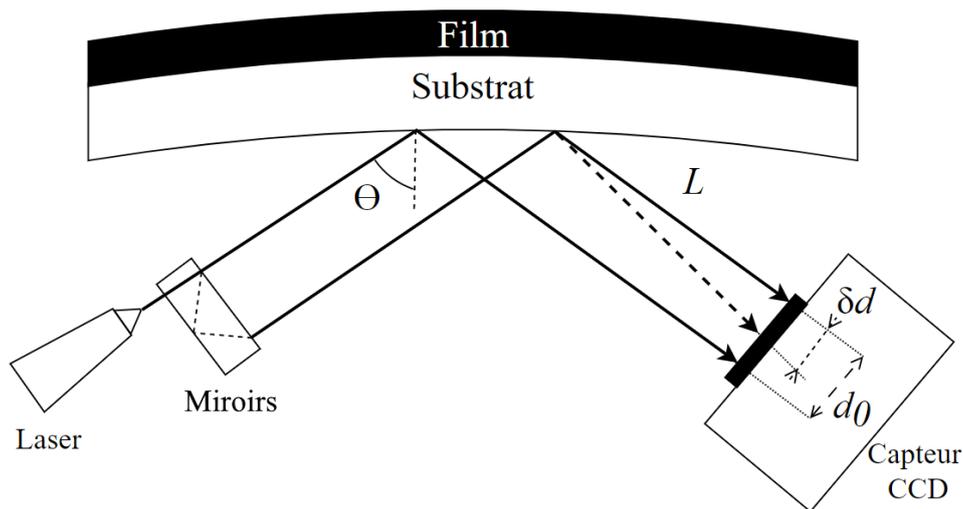


FIGURE 3.3 – Schéma explicatif du balayage par rayons lasers sur wafer pour la mesure de courbure.

grâce à l'équation (3.2), comme dans [30] et [94]. Toutefois, les hypothèses nécessaires au modèle de Stoney ne sont pas toujours vérifiées et il est plus judicieux, tout d'abord, d'étudier la courbure brute puis d'utiliser le modèle de déformation d'une bicouche de Townsend [14] pour cette identification.

Pour notre étude, l'équipement dédié à cette mesure est le *kSA MOS Thermal Scan*², abrégé par la suite en *kSpace*. A l'intérieur de celui-ci, la plaque repose sur trois points d'appui équidistants, situés en périphérie, comme l'illustre la Figure 3.4³. Les faisceaux sont situés au-dessus de la plaque tandis que le chauffage par lampes halogènes est positionné en dessous. De ce fait, on privilégie de mesurer la courbure sur le substrat, une surface polie miroir, tandis que le film, en-dessous, est chauffé directement et uniformément⁴. D'autre part, la température est mesurée par un thermocouple positionné sous le centre du plaque (coté film).

3.2.2 Commentaires sur la variabilité de la courbure sur la surface du wafer

Avec cet équipement, la courbure est moyennée à partir d'une matrice de 3×2 faisceaux (voir Figure 3.4), pouvant, au choix, balayer : un seul point, deux axes orthogonaux (linescans H et V) ou encore une partie ou la totalité de la surface. Maintenir au centre les faisceaux est l'approche la plus rapide mais cette mesure en continue s'avère, au final, plutôt bruitée comme on peut le voir sur l'exemple de la Figure 3.5. Par ailleurs, le bruit s'avère important à mesure que la température augmente, particulièrement à partir de 200 °C. Il est probable que le flux d'azote et les effets de convection thermique dans la chambre perturbent la propagation des faisceaux à haute température.

Mesurer la courbure sur deux axes orthogonaux (axes H et V), représentés sur la Fi-

2. MOS est l'abréviation de Multi-beam Optical Sensor que l'on peut traduire par capteur optique multi-faisceaux

3. Plusieurs points d'appui sont disponibles afin de mesurer des plaques de 100, 200 ou 300 mm.

4. L'uniformité de la température sur la surface du wafer a été évaluée à 1 °C pour des plaques de 300 mm de diamètre. Nous travaillons uniquement avec des plaques de 100 mm de diamètre.

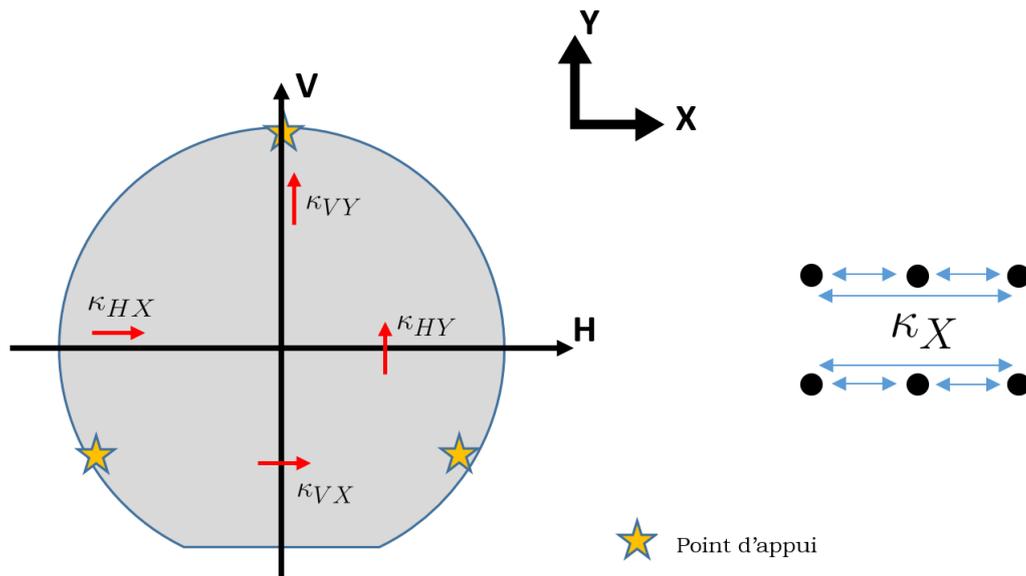


FIGURE 3.4 – Orientation de la plaque au sein du kSpace. A droite, l'espacement relatif des six faisceaux dans la direction X en un point permet de mesurer la courbure locale κ_X .

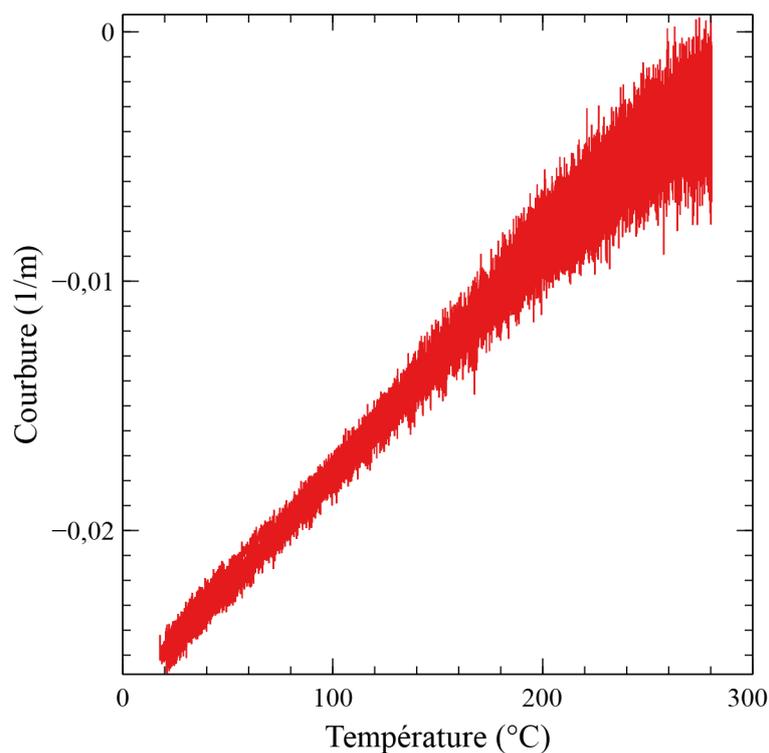


FIGURE 3.5 – Courbure brute en température mesurée au centre de la plaque pour une bicouche composée d'un polymère sur un substrat de silicium.

gure 3.4, est un bon compromis entre la rapidité et la précision. De cette façon, à une température donnée, après un balayage des lignes H et V , on obtient quatre courbures moyennes, notées κ_{ij} , de direction i (H ou V) selon l'axe j (X ou Y). Exclure du balayage une partie (20 % en pratique) de la périphérie des plaques permet d'éviter les éventuels effets de bord, liés aux points d'appui.

Par ailleurs, la courbure s'avère localement hétérogène. Sur la Figure 3.6, on constate une grande variabilité des mesures de κ_{ij} le long des linescans H et V . Ces mesures ont été effectuées sur un wafer de silicium de 200 mm de diamètre avec un film de nitrure de titane TiN à différentes températures (20, 140, 265 et 330 °C). Le balayage laser a été effectué sur le silicium poli. Cette hétérogénéité est en réalité systématique, aussi bien pour une plaque vierge qu'une bicouche. Toutefois, cette disparité *se conserve* avec la température, tandis que la courbure moyenne augmente progressivement. Ainsi, travailler avec une courbure moyennée sur les deux diamètres H et V semble un bon compromis, en pratique.

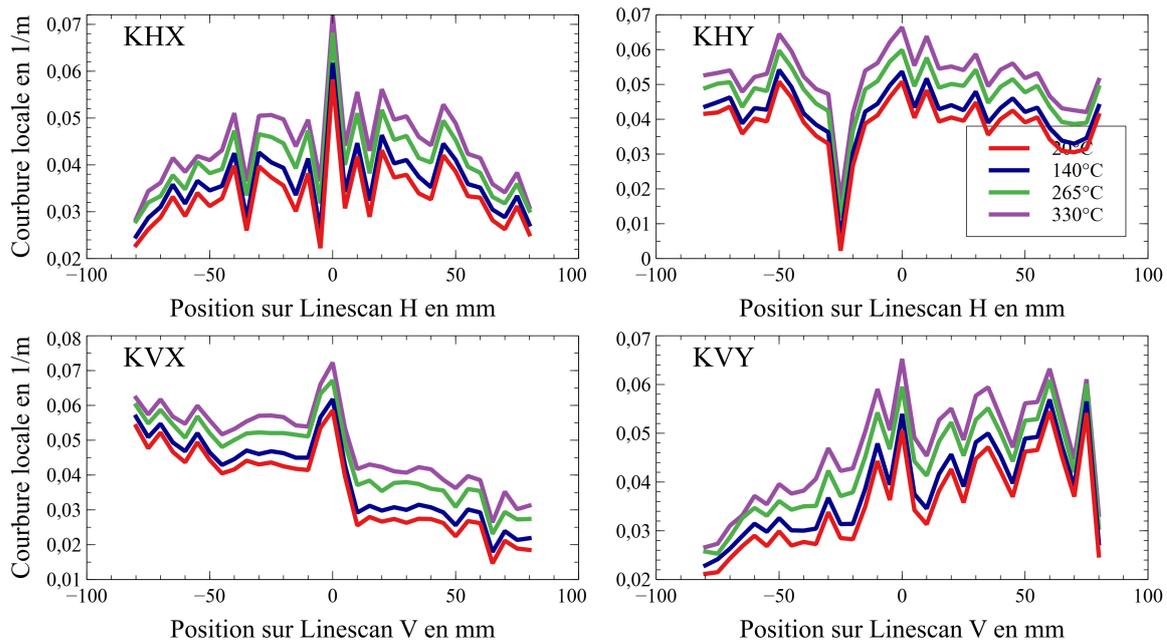


FIGURE 3.6 – Courbures locales le long des linescans H et V pour différentes températures. La mesure est faite sur un substrat de silicium avec un film de TiN.

3.2.3 Influence du dispositif sur la courbure

Au cours de la mesure, la plaque repose sur trois points d'appui en quartz, disposés à équidistance (voir Figure 3.4), à 120 ° les uns des autres. Or, par l'équilibre du poids de la plaque et de l'effet des supports, la déformation globale n'est pas sphérique. A cet égard, on note κ_g , la courbure induite correspondante. La déflexion induite pour une plaque isotrope reposant sur n appuis a été formalisée notamment par J. E. Nelson [95][96]. Cependant, ce modèle ne permet pas de connaître l'évolution de la déflexion au cours d'une variation de température.

Afin de mesurer l'influence conjointe des supports et de la gravité, la déformation induite κ_g est calculée à l'aide d'une simulation par éléments finis, développée sous licence Abaqus. Nous modélisons tout d'abord un substrat de silicium vierge d'épaisseur 300 μm et de diamètre 100 mm et, dans un second temps, cette même plaque recouverte d'un film de polymère de 1 μm d'épaisseur. Dans chacun de ces cas, nous étudions l'évolution de la déformation au cours d'une augmentation de température de +300 °C.

Les propriétés et les épaisseurs retenues sont indiquées dans le Tableau 3.2.3. On considère un film polymère aux propriétés standards. Les propriétés du silicium sont celles présentées au cours du Chapitre 2 [75][60]. Au lieu de renseigner le module d’Young et le coefficient de Poisson du silicium, les coefficients C_{ij} du tenseur des modules élastiques orthotropes sont privilégiés, comme préconisé par G. Janssen dans [59].

En l’absence de symétrie de révolution, nous modélisons le disque en trois dimensions. Nous ne simulons pas directement le contact entre la plaque et les points d’appui rigides. A la place, la translation normale est bloquée sur la plaque au niveau des trois appuis (voir Figure 3.4)⁵. La gravité est directement gérée par Abaqus.

	CTE ppm/K	Module d’Young E GPa	C. de Poisson ν	ρ g.cm ⁻³	Épaisseur μm
Silicium	2,51	/	/	2,34	300
Film	30	6	0,35	1,15	1

TABLEAU 3.1 – Propriétés retenues pour les simulations par éléments finis.

Déformation d’un substrat de silicium vierge

Au-delà des effets liés à la gravité, un substrat vierge présente souvent une courbure propre κ_{propre} . Très peu étudiée, cette courbure peut apparaitre à la suite des étapes préliminaires telles que l’amincissement ou le polissage. En pratique, avec le kSpace, on mesure la courbure totale κ_{tot} :

$$\kappa_{tot} = \kappa_{propre} + \kappa_g \tag{3.3}$$

où κ_g est la courbure induite par la gravité. Il est possible de connaître la courbure propre κ_{propre} en mesurant la flèche d’une plaque maintenue à la verticale, comme le propose certains équipements de métrologie (voir Figure 3.7). En revanche, si la plaque est disposée horizontalement, il faut alors mesurer la flèche de chaque côté du wafer en la retournant, comme recommandée par la norme SEMI MF534 [70]. Si l’on note κ_{AV} et κ_{AR} respectivement les courbures en face avant et arrière, on obtient :

$$\kappa_{AV} = \kappa_{tot} = \kappa_{propre} + \kappa_g \text{ et } \kappa_{AR} = -\kappa_{propre} + \kappa_g.$$

De la sorte, on peut s’affranchir du poids de la plaque et estimer la courbure κ_{propre} en calculant :

$$\kappa_{propre} = \frac{\kappa_{AV} - \kappa_{AR}}{2}.$$

C’est de cette manière que la flèche et la courbure propres sont mesurées par le *FRT Microprof*.

5. A l’origine, un modèle plus complexe avait été développé avec la prise en compte du frottement entre les deux corps. Cependant, les simulations rencontraient des difficultés à maintenir le contact pendant la dilatation du silicium. En conséquence, l’effet des appuis est réduit au simple blocage des déplacements normaux.

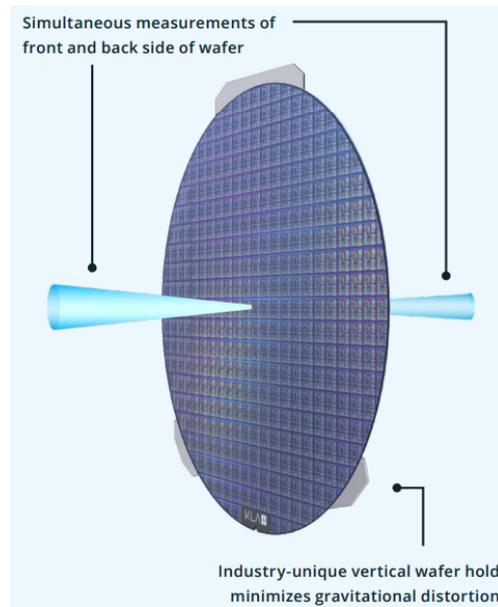


FIGURE 3.7 – Mesure de flèche d’une plaque maintenue à la verticale. Extrait de [97].

Pour notre simulation par éléments finis, le substrat est initialement parfaitement plat. On ne s’intéresse ainsi qu’à la courbure induite κ_g par la gravité et le support. Représentée sur la Figure 3.8, la déformation résultante est clairement non sphérique, notamment au niveau des points d’appui. La courbure au centre est égale à 9.10^{-3} m^{-1} , soit une flèche de $-11 \mu\text{m}$.

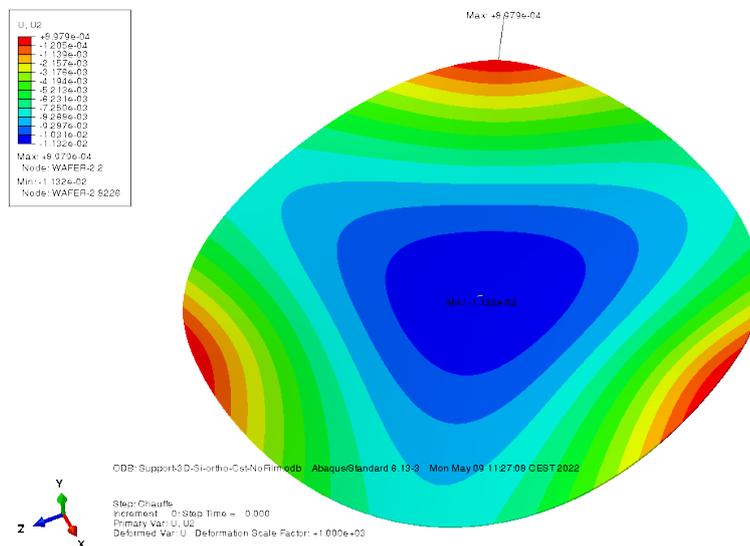


FIGURE 3.8 – Plaque de silicium déformée par la présence des trois appuis du kSpace obtenue par simulation Abaqus. En légende : le déplacement normal en mm. Visuel avec un facteur d’amplification de 1000.

En soustrayant la courbure propre κ_{propre} , mesurée à l’aide du FRT, à la courbure totale κ_{tot} , obtenue avec le kSpace, on peut estimer la courbure induite par la gravité κ_g à l’aide de l’équation (3.3). Les mesures sont réalisées en salle blanche sur des substrats de silicium de 100 mm de diamètre et de $300 \mu\text{m}$ d’épaisseur, comme celui modélisé. Les

résultats sont rassemblés dans le Tableau 3.2. Bien que les supports du kSpace et du FRT diffèrent, les mesures corroborent plutôt bien avec la simulation avec une courbure κ_g de l'ordre de $10 \times 10^{-3} \text{ m}^{-1}$.

Totale κ_{tot}	Courbure (10^{-3} m^{-1})	
	Propre κ_{propre}	Induite par gravité κ_g
7,79	-2,05	9,84
7,84	-1,83	9,67
8,83	-1,11	9,95
7,97	-4,53	12,5

TABLEAU 3.2 – Courbures induites par la gravité κ_g estimées à l'aide du kSpace et du FRT.

A partir de notre modèle par éléments finis, nous étudions également l'évolution de la courbure induite par la gravité κ_g au cours d'une montée en température. On compare ce comportement avec une mesure faite au kSpace à laquelle on a retranché la courbure propre κ_{propre} estimée avec le FRT.

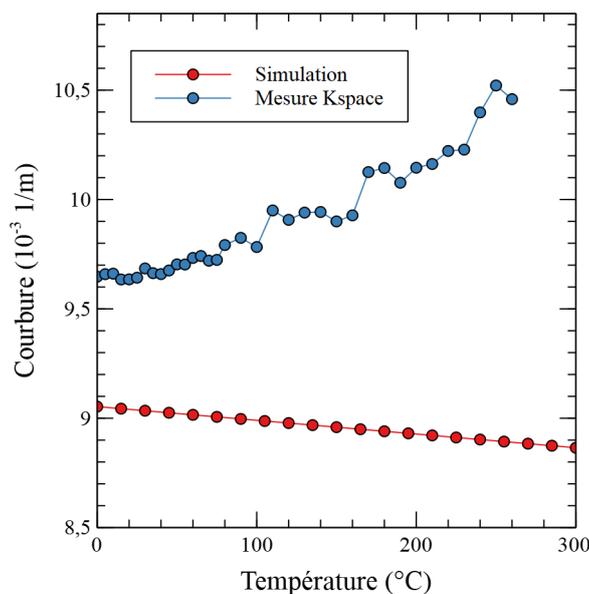


FIGURE 3.9 – Courbure expérimentale et simulée d'un substrat vierge en appui sur trois points.

Les résultats sont présentés sur la Figure 3.9. Pour une élévation de $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, par éléments finis, on constate une diminution de la flèche d'environ 70 nm , soit un abaissement très faible de la courbure κ_g de moins de 2% . En revanche, on mesure expérimentalement au kSpace une augmentation de 8% de la courbure, pour une plaque de silicium aux dimensions similaires. Au regard du graphique, la courbure induite par gravité κ_g semble restée constante au cours de la montée en température, tandis que la courbure propre κ_{propre} évolue en température. Ces deux phénomènes sont confondus dans la mesure du kSpace.

De plus, la variation de courbure ressemble aux évolutions observées pour une structure bicouche. À la suite des procédés de l'étape 1, il est possible qu'un oxyde de type SiO_2

se soit formé sur la face amincie du silicium. Les propriétés d'une telle couche ne sont pas facilement mesurables. Si celles-ci sont proches de celle du TEOS ($M_f = 90$ GPa et $\alpha_f = 0,55$ ppm/K), alors la couche d'oxyde doit être épaisse d'au moins 50 nm pour induire une telle évolution, ce qui est peu probable. Enfin, il se peut que cette variation ne soit due qu'au bruit de mesure. Il est donc important de soustraire celle-ci à la courbure mesurée à l'étape 5, pour n'étudier que l'influence du film sur le substrat.

Au final, ces variations de courbure demeurent négligeables en comparaison de la variation de courbure induite par la bicouche, comme on l'illustre la Figure 3.2.

Déformation d'une bicouche

Nous étudions, à présent, la déformation d'une bicouche composée d'un film déposé sur du silicium. Les propriétés utilisées pour la simulation sont récapitulées dans le Tableau 3.1. La bicouche est supposée être initialement plane. Au contact des appuis, la déformation est identique à celle obtenue pour le substrat seul puisque le film est fin.

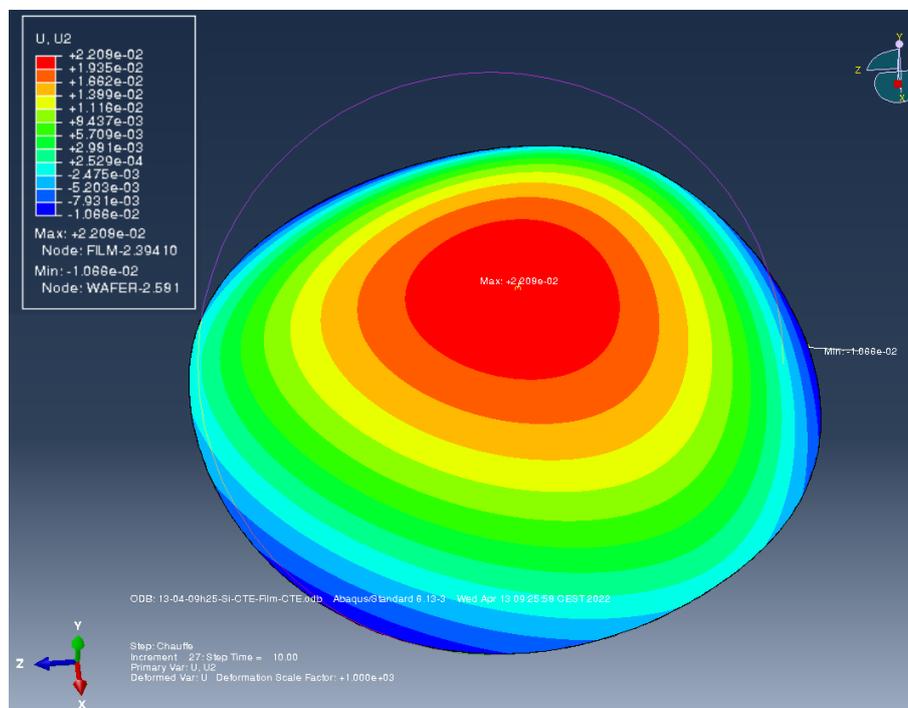


FIGURE 3.10 – Déformé de la bicouche à 320 °C (à droite) obtenue par simulation Abaqus. La plaque repose sur les trois appuis du kSpace. En légende, le déplacement normal en mm. Visuel avec un facteur de taille de 1000.

Avec un changement de température de +300 °C, le contraste des CTE entre les deux couches déforme l'ensemble de la plaque. La déformation finale simulée est représentée Figure 3.10. Les déformations des diamètres H et V sont tracées sur la Figure 3.11, à gauche. On constate que la déflexion de H est parabolique, tout au long de la montée en température puisque c'est un axe de symétrie. A l'inverse, la déflexion selon V est asymétrique avec une extrémité en appui sur le support et l'autre libre. Néanmoins, on constate qu'à 320 °C les deux profils sont paraboliques. L'influence des points d'appui tend donc à s'estomper avec l'élévation de température. La déformation induite par le film devient majoritaire devant celle induite par la gravité.

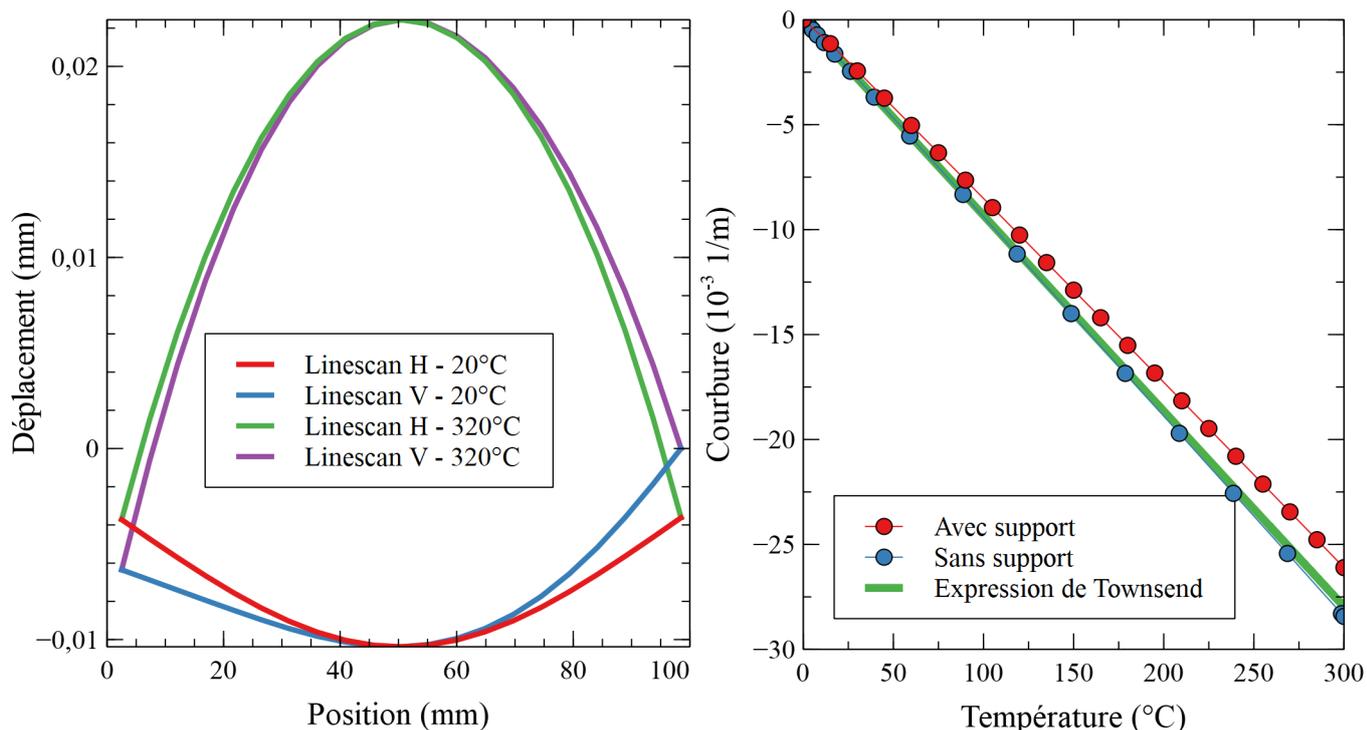


FIGURE 3.11 – Déformation en température du bicouche. A gauche, déflexion des axes H et V à 20 et 320 °C . A droite, comparaison des courbures en température avec et sans supports. Dans le premier cas, la courbure est translatée de la courbure induite par la gravité.

Nous étudions, à présent, l'influence du support sur l'évolution de la courbure en simulant un cas sans appui et un second avec le support. Le premier cas correspond au modèle de Townsend. Les résultats sont comparés à l'expression retenue par ce dernier. Sur la Figure 3.11, on constate que le support induit un écart de 6 % par rapport au cas théorique. L'évolution de la courbure en température reste linéaire dans ce cas. Nous considérerons ainsi, par la suite, le cas de la structure libre de se déformer sans ces trois points d'appui.

On rappelle que les modèles de Stoney et de Townsend supposent une déformation uniforme du bicouche [14]. En ce sens, il nous semble préférable de retirer de l'analyse les courbures mesurées κ_{HY} , κ_{VY} et κ_{VX} . Finalement, seule la mesure de la courbure κ_{HX} est exploitée sur un profil parabolique, l'axe H , en vue d'obtenir les propriétés des films.

3.3 Détermination simultanée du module élastique et du CTE par méthode inverse

On considère, à nouveau, une bicouche composée d'un substrat sur lequel a été déposé un film polymère dont on cherche à connaître les propriétés thermomécaniques. Après l'étape 3 de dépôt, le polymère est totalement réticulé et expurgé de toute trace d'humidité ou de solvant. Ce procédé de dépôt n'entraîne généralement pas ou peu de contrainte intrinsèque, comme expliqué dans le Chapitre 1 et observé dans [10].

On reprend les hypothèses du modèle de Townsend [14]. Le film polymère et le substrat sont des matériaux isotropes aux propriétés (M_i, α_i) distinctes, avec $i = f$ ou s , pour film et substrat. Suite à une variation ΔT de température, la différence de CTE des deux couches génère une contrainte élastique d'inadéquation dans le film :

$$\sigma_f = M_f(\alpha_f - \alpha_s)\Delta T \quad (3.4)$$

Cette contrainte entraîne une variation de la courbure globale κ de la plaque, telle que :

$$\kappa = \frac{6}{h_s} \frac{hm(1+h)}{1+2hm(2+3h+2h^2)+h^4m^2}(\alpha_s - \alpha_f)\Delta T \quad (3.5)$$

avec h et m les ratios d'épaisseurs et de modules entre le film et le substrat, déjà introduits dans le Chapitre 1. Si les propriétés M_f et α_f sont indépendantes de la température, alors la contrainte σ_f et la courbure κ varient linéairement avec la température selon (3.4) et (3.5). À l'inverse du modèle de Stoney, celui retenu permet de s'affranchir de l'hypothèse selon laquelle le film est très fin, ce qui est crucial lorsque l'on étudie des polymères où les effets de tailles sont fréquents [55].

3.3.1 Comportement en température de la courbure et identification des intervalles d'étude

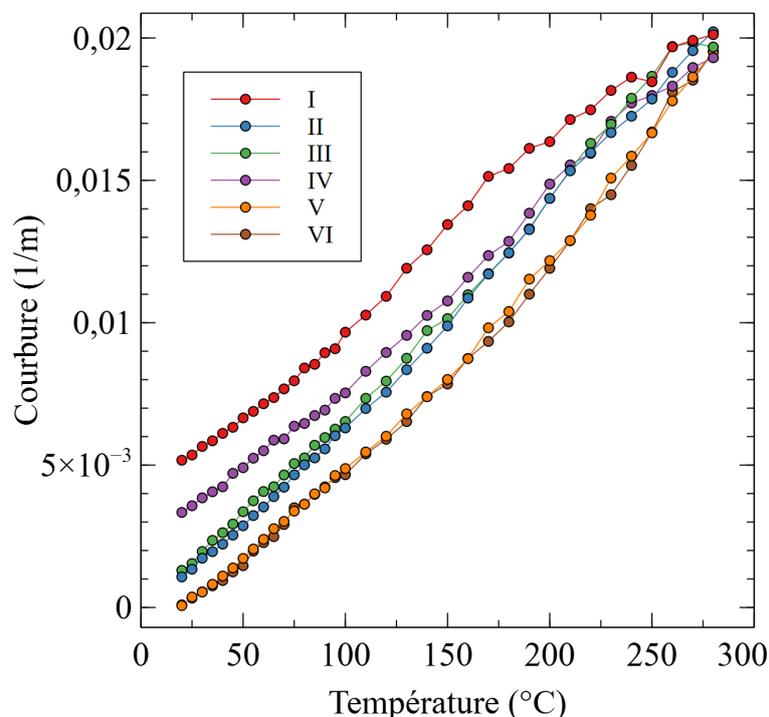


FIGURE 3.12 – Évolution de la courbure avec la température au cours de six cycles pour un film polymère initialement partiellement réticulé sur un substrat de silicium.

On s'intéresse à présent aux différents profils de courbure en température observables pour des films de polymères. Leurs CTE et modules sont relativement constants, comme ont

pu l'observer L. Pyrzowski [98] ou N. Assigbe [35]. La courbure varie donc linéairement lors d'un chargement en température, selon l'équation (3.5). Toutefois, les relaxations de ce type de matériau engendrent des variations abruptes des propriétés entraînant en retour une relaxation des contraintes. Ainsi, l'étude des cycles thermiques permet non-seulement de vérifier la réticulation et la stabilité du polymère, mais aussi d'identifier une ou plusieurs relaxations. Par exemple, sur la Figure 3.12, les cycles thermiques I à III ne sont pas identiques car effectués sur une résine mal réticulée. A la suite de la réticulation complète entre les cycles III et IV, les mesures V et VI sont confondues. Entre le cycle III et IV, la résine a subi un nouveau recuit et a absorbé de l'humidité. En conséquence, le cycle IV n'est donc pas reproductible, comme l'était déjà le cycle I.

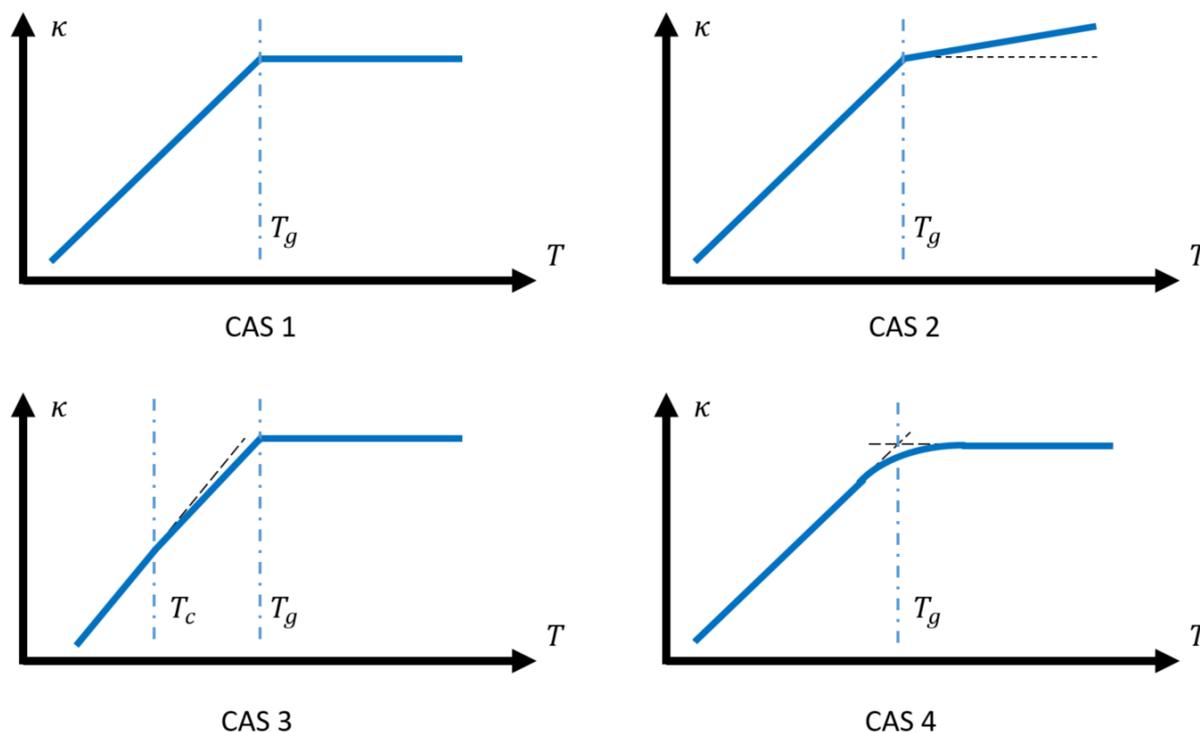


FIGURE 3.13 – Profils schématiques de la courbure en température d'une bicouche composée d'un substrat recouvert d'un film polymère.

On distingue quatre profils classiques de courbure, représentés sur la Figure 3.13, au cours desquelles la transition vitreuse est franchie systématiquement à la température T_g . Pendant cette relaxation, le module d'Young du polymère *s'effondre*, passant de quelques GPa à une centaine de MPa. En revanche, le CTE augmente car le volume libre augmente. Ces changements se traduisent par une rupture de la pente de la courbure avec la température, déjà observée dans [99] et [32]. On traite alors les courbures par segments linéaires distincts au cours de deux intervalles de température. On suppose que les mesures débutent à 20 °C.

Cas 1 : Cassure nette à T_g et asymptote post- T_g nulle

Dans le cas 1 (Figure 3.13 en haut à gauche), la courbure augmente linéairement jusqu'à la température de transition vitreuse T_g . Cette linéarité traduit bien l'indépendance (ou

la faible dépendance) des propriétés thermoélastiques du matériau avec la température à l'état vitreux. On peut ainsi déterminer les valeurs moyennes du module et du CTE entre 20 °C et T_g .

Du fait de l'*effondrement* quasi-instantané du module d'Young lors du passage de la transition vitreuse, la courbure présente un changement de pente net qui est clairement identifiable sur le cycle (traits pointillés sur la Figure 3.13). Le polymère, devenu caoutchoutique, induit un contraste entre les CTE ($\alpha_f - \alpha_s$) bien plus élevé, de l'ordre de 100 ppm/K. En revanche, le module élastique du film est à présent trop faible pour contraindre le film via (3.4). Au-delà de la température T_g , la pente de la courbure est donc quasi-nulle, comme l'avait déjà constaté J. H. Zhao dans [32]. Or, celle-ci est essentielle pour caractériser le film à partir de la courbure. Au final, les propriétés du polymère caoutchoutique ne sont pas mesurables au-delà de T_g , dans ce cas. Pour certains polymères, au regard de (3.5), il est possible d'augmenter la courbure totale induite par le film en augmentant son épaisseur ou en amincissant le substrat suffisamment pour correspondre au Cas 2.

Cas 2 : Cassure nette à T_g et asymptote post- T_g non-nulle

Dans le second cas (Figure 3.13 en haut à droite), la courbure en température évolue de manière linéaire, à la fois pour le polymère vitreux mais également à l'état caoutchoutique. Le passage de la température de la transition vitreuse est *instantanée* et clairement identifiable comme dans le cas 1. Contrairement à ce dernier, le module élastique du film à l'état caoutchoutique est à présent de l'ordre de la centaine de MPa. Par conséquent, la contrainte σ_f , exprimée à l'équation (3.4), est suffisante pour faire varier la courbure de la plaque.

Parce que la dérivée de la courbure en température est non nulle, on peut identifier les propriétés du polymère caoutchoutique à partir de notre méthodologie. La détermination des propriétés dans chaque état est identique à celle effectuée au Cas 1. Du fait de l'*effondrement* du module, il est crucial d'exclure la température T_g des deux intervalles d'étude.

Cas 3 : Cassure *subtile* avant T_g , cassure nette à T_g et asymptote post- T_g nulle

Pour le cas 3 (en bas à gauche), la courbure en température est une fonction tri-linéaire. Une première rupture de pente se produit à la température T_c , traduisant à priori une sous-relaxation du polymère. Une seconde cassure intervient classiquement durant la transition vitreuse à la température T_g . En pratique, la sous-relaxation qui a lieu à T_c est difficilement détectable au regard de la mesure de courbure car la rupture de pente est plus subtile qu'à T_g (nous verrons des exemples dans le chapitre suivant). En comparaison, cette transition est plus facilement détectable par nDMA [64]. L'asymptote post- T_g est horizontale, ne permettant pas la caractérisation par mesure de courbure comme dans le cas 1, à l'état caoutchoutique. Dans ce cas, on estimera les propriétés entre 20 °C et T_c puis entre T_c et T_g .

Cas 4 : Transition large à T_g et asymptote post- T_g nulle

Le quatrième cas est proche du premier, à la différence notable que la transition vitreuse est un phénomène étendu sur une certaine plage de température. Cela se traduit, au niveau de la courbure, par un changement progressif de la pente, sans cassure nette. Dans ce cas, l'estimation de la température de T_g se fait par le croisement des deux asymptotes pré et post- T_g (voir Figure 3.13 en bas à droite).

L'exploitation des pentes de courbures est identique. Néanmoins la caractérisation est réalisée sur un intervalle plus restreint que dans le cas 1, car elle s'interrompt une dizaine de degrés avant T_g .

L'analyse qui précède peut s'appliquer également aux mesures de contraintes en température, plus rependues que la courbure dans la littérature [30][31]. Les cas 2 et 3 n'ont pas été reportés à notre connaissance mais nous avons pu les observer. Ceux-ci seront étudiés dans le chapitre suivant. Enfin, il n'est cependant pas exclu qu'il existe des combinaisons entre ces quatre cas.

3.3.2 Calcul des propriétés thermomécaniques du film

Notre démarche de caractérisation des propriétés thermomécaniques de la couche de polymère par mesure de la courbure en température nécessite de déposer un même matériau sur (au moins) deux substrats distincts. On note κ_i , la courbure du wafer i ($i = 1$ ou 2). Puisque les évolutions sont linéaires, on privilégie de travailler avec la dérivée s_i de la courbure κ_i avec la température. Par dérivation de (3.5), la pente de la courbure du wafer i est

$$s_i = \frac{6m_i(\alpha_{s,i} - \alpha_f)}{h_{s,i}} \frac{h_i(1 + h_i)}{1 + 2h_i m_i(2 + 3h_i + 2h_i^2) + h_i^4 m_i^2} = \frac{a_i M_f (\alpha_{s,i} - \alpha_f)}{1 + b_i M_f + c_i M_f^2}. \quad (3.6)$$

Les coefficients a_i , b_i et c_i sont

$$a_i = \frac{6h_i(1 + h_i)}{h_{s,i} M_{s,i}}, \quad b = \frac{2h_i(2 + 3h_i + 2h_i^2)}{M_{s,i}} \quad \text{et} \quad c = \frac{h_i^4}{M_{s,i}^2}.$$

On rappelle que h_i et m_i font référence aux ratios d'épaisseur et de module, du film par rapport au substrat, pour le wafer i . Ainsi définis, les coefficients a_i , b_i et c_i sont constants.

En se limitant à deux substrats, on obtient un système de deux équations à deux inconnus (α_f et M_f), que l'on peut résoudre. On obtient alors un polynôme de degré 2 en fonction de M_f en utilisant la notation introduite à l'équation (3.6) plus haut :

$$(s_1 c_1 a_2 - s_2 c_2 a_1) M_f^2 + (s_1 b_1 a_2 - s_2 b_2 a_1 + a_1 a_2 (\alpha_{s,2} - \alpha_{s,1})) M_f + (s_1 a_2 - s_2 a_1) = 0 \quad (3.7)$$

En résolvant cette équation, on trouve deux solutions distinctes : les deux racines du polynôme. Cependant, une seule des deux solutions est physiquement acceptable. Pour calculer le CTE du film, on injecte la solution de M_f dans l'expression de la pente s_i (Formule (3.6)). Les calculs sont donc très réduits en comparaison des approches nécessitant des fonctions coûts, utilisées par N. Assigbe [35] et mentionnées par J. Gunnard [17]. Néanmoins, cette technique reste limitée à une simple bicouche et à l'utilisation de deux

substrats. L'inconvénient majeur de cette approche est qu'elle ne permet pas de décoller du module biaxial M_f estimé, le module d'Young E_f et le coefficient de Poisson ν_f .

En conservant les notations de l'équation (3.6), on peut aussi reprendre l'idée de la résolution graphique de T. Retajczyk [19] mais cette fois avec l'expression (3.6). On trace pour chaque wafer la courbe $\alpha_f = f(M_f)$:

$$\alpha_f = \alpha_{sub,i} - s_i \frac{1 + b_i M_f + c_i M_f^2}{a_i M_f} \quad (3.8)$$

Le croisement des deux courbes se fait au point dont les coordonnées sont les propriétés du film : (α_f, M_f) . Un exemple est présenté sur la Figure 3.14. Dans cet exemple, le film est déposé sur du Si et de l'AsGa. Le module biaxial du film est de 5 GPa et le CTE de 60 ppm/K entre 20 et 200 °C. Les pentes s_i sont calculées grâce à la formule (3.5).

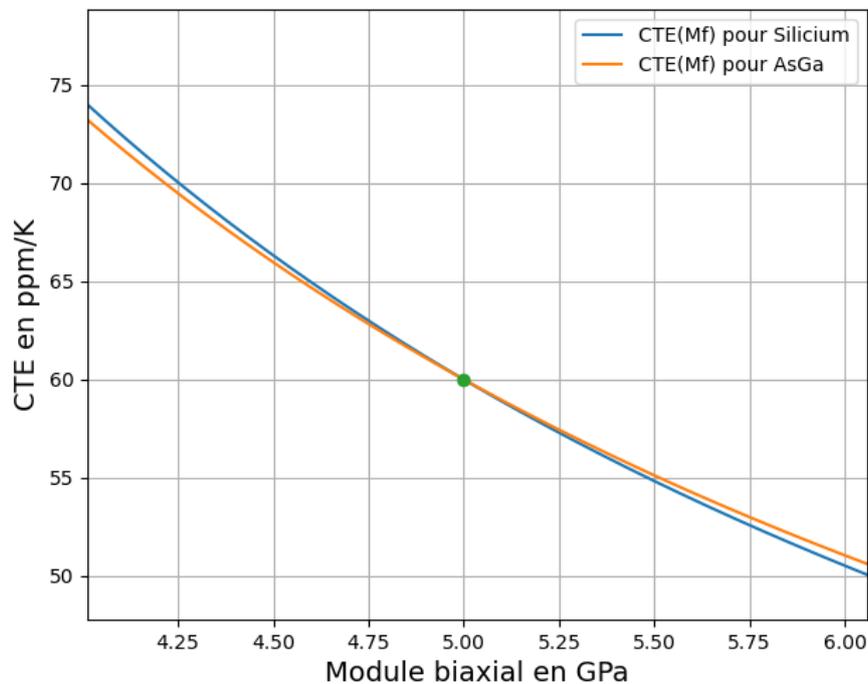


FIGURE 3.14 – Résolution graphique pour un film déposé sur Si et AsGa.

3.4 Étude de la sensibilité de la méthode d'identification

3.4.1 Approche théorique

On cherche à présent à connaître l'incertitude des propriétés du film estimées (M_f et α_f) par la mesure de la courbure. Plusieurs études de sensibilité ont déjà été réalisées mais concernaient des techniques et des exploitations différentes, comme celle de J. H. Zhao [31] ou encore celle de M. Y. Chiang [100]. Ces travaux, en cherchant directement l'incertitude de M_f et de α_f , ont abouti à des expressions qui se sont avérées être, au final, complexes ce qui rend leur analyse délicate. Nous proposons une étude pas à pas, en calculant, pour commencer, les incertitudes de α_f et de M_f par rapport à chacune des sources

d'incertitude. Nous décidons de rester dans le cadre du modèle de Stoney où la mise en équation est plus simple. Le film à caractériser est déposé sur deux substrats, $i = 1$ ou 2 indiquant son numéro. Chaque pente de courbure s_i s'écrit :

$$s_i = \frac{6M_f h_{f,i}}{M_{s,i} h_{s,i}^2} (\alpha_{s,i} - \alpha_f). \quad (3.9)$$

Pour chaque grandeur x , permettant de calculer M_f ou α_f , on introduit le rapport \tilde{x} entre les deux wafers tel que $\tilde{x} = x_2/x_1$. Dans le cadre du modèle de Stoney, par méthode inverse, on rappelle que les propriétés du film sont obtenues⁶ par :

$$\alpha_f = \frac{\tilde{s} \tilde{M}_s \tilde{h}_s^2 \alpha_{s,1} - \tilde{h}_f \alpha_{s,2}}{\tilde{s} \tilde{M}_s \tilde{h}_s^2 - \tilde{h}_f}$$

$$M_f = \frac{1}{6(\alpha_{s,1} - \alpha_{s,2})} \left[\frac{s_1 M_{s,1} h_{s,1}^2}{h_{f,1}} - \frac{s_2 M_{s,2} h_{s,2}^2}{h_{f,2}} \right]$$

Au regard de l'équation (3.9), les sources d'incertitude sont liées aux épaisseurs des substrats $h_{s,i}$ et des films $h_{f,i}$, à la pente s_i et aux propriétés du substrat : $M_{s,i}$ et $\alpha_{s,i}$. On calcule donc les dérivées partielles pour le CTE α_f et le module M_f du film vis à vis de ces grandeurs.

On note pour chaque grandeur X , X étant le module M_f ou le CTE α_f : l'incertitude-type σ_X et l'incertitude relative Δ_X . On rappelle que le lien entre les deux est :

$$\sigma_X = X \times \Delta_X$$

On définit également les grandeurs S et G de la grandeur X par rapport au paramètre x_i telles que :

$$G_X^{x_i} = \left| \frac{\partial X}{\partial x_i} \right| \frac{x_i}{X},$$

$$S_X^{x_i} = \left| \frac{\partial X}{\partial x_i} \right| \frac{\sigma_{x_i}}{X} = G_X^{x_i} \Delta_{x_i}$$

avec x_i un paramètre indépendant de X ($h_{f,i}$, $h_{s,i}$, s_i , $M_{s,i}$ ou $\alpha_{s,i}$) qui induit une erreur sur les résultats X (M_f ou α_f). De la sorte, les incertitudes relatives s'obtiennent par :

$$\Delta_{M_f} = \sqrt{\sum (S_{M_f}^{x_i})^2} \text{ et } \Delta_{\alpha_f} = \sqrt{\sum (S_{\alpha_f}^{x_i})^2}. \quad (3.10)$$

On calcule directement les produits 'dérivé x incertitude-type'. De cette façon, on fait apparaître les incertitudes relatives de M_f et plus tard les sensibilités S .

$$\left| \frac{\partial M_f}{\partial h_{s,i}} \right| \sigma_{h_{s,i}} = 2 \Delta_{h_{s,i}} C_i M_f$$

6. voir démonstration au Chapitre 1

$$\begin{aligned} \left| \frac{\partial M_f}{\partial h_{f,i}} \right| \sigma_{h_{f,i}} &= 2\Delta_{h_{f,i}} C_i M_f \\ \left| \frac{\partial M_f}{\partial M_{s,i}} \right| \sigma_{M_{s,i}} &= \Delta_{M_{s,i}} C_i M_f \\ \left| \frac{\partial M_f}{\partial s_i} \right| \sigma_{s_i} &= \Delta_{s_i} C_i M_f \\ \left| \frac{\partial M_f}{\partial \alpha_{s,i}} \right| \sigma_{\alpha_{s,i}} &= \frac{\alpha_{s,i}}{|\alpha_f - \alpha_{s,i}|} \Delta_{\alpha_{s,i}} C_i M_f \end{aligned}$$

avec le facteur C_i défini tel que :

$$C_i = \frac{|\alpha_f - \alpha_{s,i}|}{|\alpha_{s,1} - \alpha_{s,2}|} \quad (3.11)$$

Un facteur similaire à C_i avait déjà été introduit par M. Y. Chiang dans [100]. De même pour le CTE du film α_f , on obtient :

$$\begin{aligned} \left| \frac{\partial \alpha_f}{\partial h_{s,i}} \right| \sigma_{h_{s,i}} &= 2 \left[1 - \frac{\alpha_{s,1}}{\alpha_f} \right] \Delta_{h_{s,i}} C_2 \alpha_f \\ \left| \frac{\partial \alpha_f}{\partial h_{f,i}} \right| \sigma_{h_{f,i}} &= \left[1 - \frac{\alpha_{s,1}}{\alpha_f} \right] \Delta_{h_{f,i}} C_2 \alpha_f \\ \left| \frac{\partial \alpha_f}{\partial M_{s,i}} \right| \sigma_{M_{s,i}} &= \left[1 - \frac{\alpha_{s,1}}{\alpha_f} \right] \Delta_{M_{s,i}} C_2 \alpha_f \\ \left| \frac{\partial \alpha_f}{\partial s_i} \right| \sigma_{s_i} &= \left[1 - \frac{\alpha_{s,1}}{\alpha_f} \right] \Delta_{s_i} C_2 \alpha_f \\ \left| \frac{\partial \alpha_f}{\partial \alpha_{s,i}} \right| \sigma_{\alpha_{s,i}} &= \frac{\alpha_{s,i}}{\alpha_f} \Delta_{\alpha_{s,i}} C_2 \alpha_f \end{aligned}$$

On montre ainsi que chaque incertitude partielle est proportionnelle au facteur adimensionnel C_i et donc, par composition (selon (3.10)), l'incertitude de M_f et de α_f l'est également. Par conséquent, il est impératif de choisir deux substrats aux CTE distincts afin que le dénominateur $\alpha_{s,1} - \alpha_{s,2}$ soit non nul, pour pouvoir caractériser le film. Afin de minimiser l'incertitude, il est nécessaire de maximiser cette différence. Pour notre couple de substrat (Si, AsGa), la différence est de l'ordre de 3 ppm/K. L'incertitude du CTE α_f est proportionnelle à C_i mais également au facteur $1 - \frac{\alpha_{s,1}}{\alpha_f}$. Néanmoins, le contraste des CTE entre un polymère et les deux substrats fait tendre ce dernier terme vers 1 et donc l'incertitude dépend avant tout de C_i .

3.4.2 Application à notre méthodologie

On calcule, à présent, les incertitudes des propriétés M_f et α_f , déterminées par notre méthode, à l'aide des développements précédents. Les expressions utilisées pour estimer les CTE et les modules des substrats sont précises à 3 % et à 0,5 % respectivement selon [75][60][61][57]. L'incertitude de l'épaisseur du substrat est de 0,01 % et celle sur le film de 2 nm. Ces dernières sont directement liées aux équipements utilisés, à savoir le FRT et le Woollam RC1.

L'incertitude de la pente s_i est plus complexe à évaluer. Selon E. Chason, la résolution de l'écartement relatif $\delta d/d_0$ par le kSpace est d'environ 0,05 % [101]. En conséquence, la sensibilité de la courbure est de $5 \times 10^{-4} m^{-1}$. Au cours de la mesure, la température est très homogène pour nos wafers car ceux-ci sont relativement petit (100 mm de diamètre) et on considère que la mesure de la température avec le thermocouple n'induit pas d'erreur. Expérimentalement, on observe typiquement des variations de courbure de l'ordre de $2 \times 10^{-2} m^{-1}$. En conséquence, l'incertitude sur la pente de la courbure est de 2,5 % d'incertitude. Cependant, les cycles thermiques réalisés permettent de vérifier la stabilité du polymère mais également la répétabilité de la mesure. Celle-ci étant plutôt bonne, nous privilégions le coefficient de variation⁷ des pentes s_i obtenu pour calculer l'incertitude liée au kSpace. Ce terme fluctuant entre 1 et 3 % dans le cadre de nos études de polymère, on le réévalue à chaque mesure.

On considère un film polymère de module réduit $M_f = 8$ GPa et de CTE $\alpha_f = 50$ ppm/K, déposé sur un substrat de Si et un d'AsGa. On suppose que l'étude de la pente se fait entre 20 et 100 °C, avec un coefficient de variation entre les cycles de 1 %. Les incertitudes relatives Δ_{x_i} ainsi que les coefficients G et S sont récapitulés dans le Tableau 3.3 pour chaque grandeur x_i . Avec cette approche, on dissocie les erreurs liées aux mesures et aux approximations des grandeurs x_i avec les incertitudes σ_{x_i} et les incertitudes liées à la formulation du problème (ici celle de Stoney) avec les termes G_X^Y .

Grandeur x_i	Δ_{x_i} en %	$G_{M_f}^{x_i}$	$S_{M_f}^{x_i}$	$G_{\alpha_f}^{x_i}$	$S_{\alpha_f}^{x_i}$
s_i	1	15	15	14	14
h_s	0,01	31	0,3	29	0,3
h_f	0,4	15	6	15	6
M_s	0,5	15	8	14	7
α_s	3	1	3	2	6
Incert. relatives finales		$\Delta_{M_f} = 19\%$		$\Delta_{\alpha_f} = 18\%$	

TABLEAU 3.3 – Tableau récapitulatif des incertitudes intermédiaires liées aux équipements (FRT, Woollam et kSpace) et aux approximations des propriétés des substrats. Calcul de l'incertitude relative de M_f et α_f

Dans cet exemple, le facteur C_i est de 15 pour les deux substrats. Ainsi, dans le Tableau 3.3, les facteurs $G_X^{x_i}$ sont relativement élevés à l'exception du CTE du substrat α_s . Mais puisque les incertitudes relatives des épaisseurs h_f et h_s et du module M_s sont très faibles, le paramètre le plus influent est la pente s_i mesurée avec le kSpace. La faible influence des épaisseurs de film et de substrat vient du choix des techniques et des instruments.

7. Le coefficient de variation est le rapport de l'écart-type à la moyenne.

Les résultats sont donc :

$$\begin{cases} M_f = 8 \pm 1,5 & \text{GPa} \\ \alpha_f = 50 \pm 8,2 & \text{ppm/K} \end{cases}$$

Bien que les propriétés retenues soient usuelles, les incertitudes finales et le facteur C_i sont plutôt élevés. Plus généralement, les CTE des films polymères sont toujours plus importants que ceux du Si et de l'AsGa : 20 à 100 ppm/K contre 2 à 6 ppm/K. Ainsi, l'erreur est toujours plus grande lorsque l'on étudie un polymère plutôt qu'un diélectrique ou un métal. L'erreur est induite par le choix du matériau déposé et de la formulation de la courbure κ avec la température. Cependant, les oxydes et les métaux présentent souvent une contrainte intrinsèque qui dépend de la température et du procédé de dépôt. Cette dépendance rend inutilisable notre approche à deux substrats. Choisir un nouveau couple de substrats proposant des CTE plus distincts qui minimiserait le facteur C_i permettrait une caractérisation plus fiable. Aussi, caractériser un film pour lequel le CTE est intermédiaire entre ceux des substrats est un choix judicieux comme le souligne M. Y. Chiang [100]. Malheureusement, le nombre de substrats disponibles en salle blanche est relativement limité et il n'y a pas d'autre alternative possible au couple (Si, AsGa) pour notre étude.

Conclusion

La méthode de courbure induite thermiquement a l'avantage de déterminer simultanément le CTE et le module réduit d'un film mince contrairement à la plupart des méthodes usuelles en microélectronique. Mesurer la courbure est simple, fiable et sans dommage pour la plaque. Toutefois, il est recommandé d'effectuer ces mesures en plusieurs points et de moyenner les mesures de courbure. En effet, limitées à un seul point, ces mesures peuvent être bruitées. De plus, le support de l'équipement, sous l'effet du poids, déforme la plaque dont la courbure n'est plus uniforme en tout point, ce qui est contraire aux hypothèses des modèles de Stoney ou de Townsend. A cet égard, nous limitons le balayage effectué par le kSpace au diamètre H, qui se déforme uniquement paraboliquement.

Il est, par ailleurs, primordial d'étudier les profils de courbure avant d'entamer la caractérisation du film. En effet, grâce aux cycles thermiques successifs, on peut vérifier que la réticulation du polymère est achevée. Par ailleurs, les cycles sont également révélateurs des relaxations du polymère puisque la baisse de la rigidité pendant la transition vitreuse induit une rupture de pente de la courbure en température. Il est ainsi aisé d'identifier la température de transition vitreuse T_g et dans une moindre mesure, les sous-relaxations éventuelles. Pour déterminer les propriétés avec cette technique, nous traitons la courbure par segments linéaires distincts.

La déformation induite par le film sur deux substrats distincts permet d'identifier les propriétés thermomécaniques de celui-ci. Pour ce faire, nous avons retenu un couple de substrat (Si, AsGa) qui possèdent chacun un module élastique et un CTE distincts. Utiliser le modèle de Townsend, plus général que celui de Stoney, permet de prendre en compte un plus grand nombre de configuration de bicouches. Ce choix n'augmente pas la complexité du système d'équations à résoudre par rapport à d'autres approches. Enfin, l'incertitude du module et du CTE du film sont majoritairement conditionnées par le choix des deux substrats, notamment au regard de leur CTE. Le CTE du film doit également être distinct pour engendrer la courbure du wafer. Au regard des sources d'incertitude, la pente s_i est la source principale d'incertitude. Le chapitre suivant présente les résultats de notre méthode de caractérisation appliquée à onze polymères. Ces résultats sont confrontés à d'autres techniques de détermination des propriétés.

Caractérisation pratique des propriétés thermomécaniques de films minces polymères

4.1	Remarques préliminaires	111
4.2	Caractérisation de résines à température de transition vitreuse élevée	112
4.2.1	Résines A, B et C ne présentant pas de sous-relaxation en température (Cas 1)	113
4.2.2	Résines D et E présentant une sous-relaxation (Cas 3)	118
4.3	Caractérisation de résines à température de transition vitreuse basse	123
4.3.1	Résine F à transition vitreuse étendue (Cas 4)	123
4.3.2	Résine G faiblement rigide après T_g (Cas 2)	126
4.4	Caractérisation de résines pigmentées	131
4.4.1	Composition des pigments et analyse de la surface du film . . .	131
4.4.2	Tenue des films en température	133
4.4.3	Caractérisations des propriétés thermomécaniques	135

Dans ce chapitre, nous mettons en œuvre la méthodologie exposée au chapitre précédent sur plusieurs films polymères, afin d'estimer leur module d'Young, CTE et température de transition vitreuse T_g .

Dans un premier temps, nous étudions des polymères pour lesquels la température de transition vitreuse est relativement élevée, au-delà de 200 °C. Parmi ceux-ci, les résines A, B et C présentent un comportement stable en température : la courbure induite thermiquement est linéaire sur des plages de température larges (entre 20 et 200 °C), jusqu'à la relaxation principale à T_g , correspondant au Cas 1 décrit dans le chapitre précédent. A l'inverse, les résines D et E présentent une sous-relaxation, c'est-à-dire une diminution de quelque GPa du module d'Young du polymère, à l'état vitreux à une température inférieure T_g . En conséquence, le profil de courbure, en apparence linéaire, montre un changement de pente avant la transition vitreuse (Cas 3). Ainsi, on identifie les propriétés de ces polymères sur deux intervalles de température en écartant les domaines de transition. Dans ces cinq cas, il est impossible d'identifier les propriétés à l'état caoutchoutique.

Nous étudions ensuite des polymères pour lesquels la transition vitreuse est relativement basse, inférieure à 100 °C. La résine F présente une transition vitreuse étendue sur une gamme de température de plusieurs dizaines de degrés. Le profil de courbure en température correspond alors au Cas 4. En confrontant les mesures en température de courbure, d'ellipsométrie, de DSC et d'AFM, on compare les précisions des différentes techniques vis à vis de cette longue relaxation. La résine G présente une évolution linéaire de la courbure avec la température à l'état caoutchoutique (profil de type 4). Nous pouvons alors initier la caractérisation d'un polymère dans cet état grâce à notre méthodologie, en plus de celui de l'état vitreux.

Pour finir, nous nous intéressons à des résines renforcées par des pigments dont le diamètre avoisine la dizaine de nanomètre. Ces matériaux peuvent être utilisés comme des couches filtrantes colorées dans des capteurs d'images. Avant de les intégrer, nous décrirons la structure de ces films et montrerons que la mesure de courbure permet de vérifier la tenue en température de ces polymères. Enfin, nous identifions leurs propriétés thermomécaniques.

4.1 Remarques préliminaires

Onze résines sont étudiées dans ce chapitre grâce à la méthodologie de la courbure induite thermiquement, développée au cours de ce travail. Les échantillons sont réalisés en respectant le protocole du Chapitre 3. Les films sont déposés sur des substrats d'AsGa et de Si. L'uniformité de l'épaisseur de chaque film est vérifiée en cartographiant celle-ci par ellipsométrie. A partir de 91 points de mesure, les épaisseurs s'avèrent uniformes. Par exemple, sur la cartographie de l'épaisseur la Figure 4.1, celle-ci varie de 10 nm pour une épaisseur moyenne de 955 nm, soit une variation au plus de 2 %. De plus, ces résines absorbent facilement l'humidité ce qui nécessite de l'évacuer au cours d'un premier cycle de mesure [32]. Dans la suite de ce chapitre, on montre, sauf mention contraire, uniquement les profils de courbure stabilisés, c'est-à-dire la courbure moyennée entre les cycles II et III, et post-traitées, autrement dit après avoir retiré la courbure initiale du substrat mesurée au kSpace.

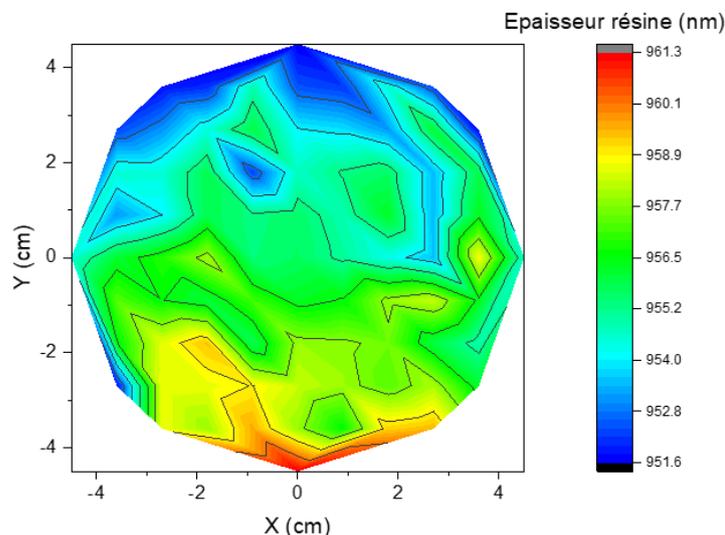


FIGURE 4.1 – Cartographie de l'épaisseur du film par ellipsométrie pour la résine B sur une plaque de silicium.

En complément, afin de confronter notre identification des propriétés, les techniques de caractérisations suivantes ont été employées :

- mesure de module en température par APiC,
- mesure de module élastique par nano-indentation-AFM et de nDMA-AFM,
- mesure de CTE par ellipsométrie en température.

Les instruments et les méthodes utilisés sont ceux décrit dans le Chapitre 2.

La vitesse de montée en température est maintenue à 1 °C/min pour chaque technique. Pour rappel, les modules élastiques évalués en premier lieu sont des modules réduits M_r : par exemple, la courbure induite estime le module biaxial du film M_f . Les modules d'AFM sont obtenus en pratiquant 64 indents sur une zone restreinte du film puis les modules locaux sont moyennés entre eux. En APiC, 16 points de mesures sont réalisés à chaque température. Les formules liants ces modules au module d'Young E sont singulières pour chaque méthode et récapitulées dans le Tableau 4.1 ci-dessous.

Technique	Expression	Références
Courbure	$E = (1 - \nu)M_r$	[59] [57] [19]
Nano-Indentation	$E = (1 - \nu^2)M_r$	[80] [84]
APiC	$E = \frac{(1-2\nu)(1+\nu)}{1-\nu} M_r$	[89] [87]

TABLEAU 4.1 – Formulaire des relations entre les modules réduits mesurés E_r et le module d'Young E

Les modules d'Young sont alors calculés en faisant une hypothèse sur le coefficient de Poisson, noté ν . On rappelle que le module mesuré par nDMA(-AFM) approxime directement le module d'Young, indépendamment du coefficient de Poisson. Par la suite, les barres d'erreurs des propriétés obtenues par APiC et par la courbure seront calculées avec la théorie des incertitudes composées, décrite dans le Chapitre 3. Pour l'AFM, celles-ci sont estimées à partir de l'écart-type des mesures expérimentales.

D'autre part, le CTE α_f obtenu par la mesure de courbure est indépendant du coefficient de Poisson, à l'inverse de celui estimé par ellipsométrie à partir de la formule suivante [74] :

$$\alpha_f = \frac{1 - \nu}{1 + \nu} \frac{h(T) - h_{f_0}}{h_{f_0} \Delta T} + \frac{2\nu}{1 + \nu} \alpha_s$$

en faisant obligatoirement une hypothèse sur le coefficient de Poisson ν . Les épaisseurs $h_f(T)$ et h_{f_0} sont mesurées respectivement aux températures T et T_0 , le temps de référence. Le CTE du substrat est noté α_s . Cette formule et la technique de l'ellipsométrie sont décrites dans le Chapitre 2.

Enfin, ces résines sont des produits industriels dont la composition nous est inconnue¹. Ainsi, la plage admissible de module d'Young est élargie par rapport à des polymères conventionnels, entre 1 et 10 GPa, pour des résines sans pigments mais avec des additifs. Pour des résines pigmentées, cette gamme peut être bien plus grande, avec des valeurs supérieures à 10 GPa. Les recuits réalisés sont ceux indiqués par les fournisseurs.

4.2 Caractérisation de résines à température de transition vitreuse élevée

Nous nous intéressons dans un premier temps à cinq résines qui présentent une température de transition vitreuse T_g élevée (supérieure à 100 °C). Les résines A, B et C ne présentent pas de sous-relaxation avant T_g ce qui conduit à des évolutions linéaires de la courbure sur cette plage de température, jusqu'à T_g . Leur comportement, correspondant au Cas 1, est donc stable sur cette gamme de température. C'est le cas le plus fréquent dans la littérature. Les résines D et E présentent une sous-relaxation avant T_g et, par conséquent, le profil de courbure correspond alors au Cas 3. Ce cas est, à notre connaissance, inédit.

1. Les quelques informations dont nous disposons sont sujettes à caution et n'ont pas permis d'éclaircir notre analyse des différents comportements observés en température. Ces résines sont en majorité à base acrylique.

4.2.1 Résines A, B et C ne présentant pas de sous-relaxation en température (Cas 1)

On considère les résines A, B et C, de compositions distinctes, déposées en film mince sur des substrats de Si et d'AsGa. Les cycles stabilisés de la courbure sont représentés sur la Figure 4.2². On constate que celles-ci évoluent linéairement dans chaque cas entre 20 et 200 °C, traduisant le fait que les modules et les CTE sont constants sur cet intervalle. Au-delà, vers 230 °C, les ruptures de pente pour les résines B et C indiquent le passage de la transition vitreuse. Pour la résine A, la mesure s'achève à 200 °C sans amorce visible d'une relaxation. On associe donc ces trois profils au Cas 1, décrit au Chapitre 3.

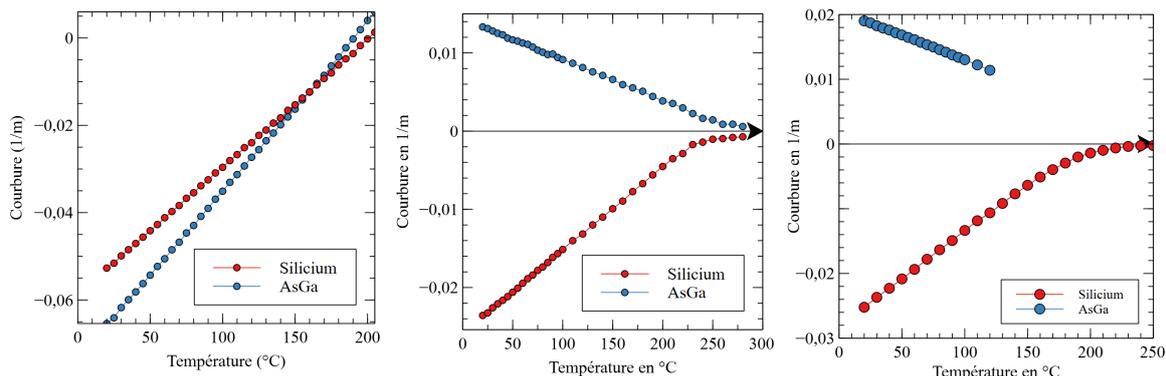


FIGURE 4.2 – Courbures post-traitées en température pour les résines A (à gauche), B (au centre) et C (à gauche) déposées sur un substrat des substrats de Si et d'AsGa et totalement réticulées.

Le recuit de réticulation de ces trois résines est effectué à 230 °C. Par conséquent, autour de cette température, notée T_{HB} , le contraste des déformations thermiques $(\alpha_f - \alpha_s)(T - T_{HB})$, à l'origine d'une partie de la courbure, s'amenuise. On relève, à cette température, les courbures desquelles on déduit les contraintes intrinsèques à l'aide la formule de Stony. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.2. La contrainte intrinsèque s'avère ainsi très faible (inférieure à 50 MPa) pour ces polymères, voire nulle pour la résine C, comme annoncée au Chapitre 1.

	Contrainte intrinsèque σ_{int} (MPa)
Résine A	33
Résine B	25
Résine C	0

TABLEAU 4.2 – Contraintes intrinsèques σ_{int} mesurées pour chaque résine.

Résultats et discussions

Les résines A et B sont caractérisées respectivement sur les intervalles 20-160 °C et 20-150 °C, les plages des mesures d'APiC. A la suite de difficultés au cours de la mesure

2. Du fait du contraste des propriétés entre les substrats et les polymères, le film est systématiquement en traction. Par conséquent, la courbure, lorsqu'elle est mesurée sur la surface du substrat poli, apparaît négative ce qui est le cas pour la majorité des courbes de la Figure 4.2 et du reste de ce chapitre. Toutefois, la courbure des plaques d'AsGa pour les résines B et C a du être mesurée directement sur le film ce qui conduit à des valeurs positives de courbure. En effet, les substrats n'avaient alors pas été polis sur les deux surfaces. L'absorbance du film de résine C a conduit à la perte du signal près de 100 °C.

de la courbure, la résine C n'est caractérisée qu'entre 20 et 100 °C. Les résultats de caractérisation par la méthode de la courbure induite thermiquement sont indiqués dans le Tableau 4.3.

	Intervalle d'étude	Module biaxial M_f (GPa)	CTE α_f (ppm/K)
Résine A	20-160 °C	$8,7 \pm 1,0$	$31,4 \pm 3,0$
Résine B	20-150 °C	$7,2 \pm 0,9$	$35,9 \pm 3,8$
Résine C	20-100 °C	$4,1 \pm 1,2$	$59,2 \pm 15,0$

TABLEAU 4.3 – Propriétés obtenues par mesure de courbure induite thermiquement pour les résines A, B et C.

En parallèle, les caractérisations suivantes ont été réalisées :

- Ellipsométrie entre 20 et 200 °C,
- APiC entre 20 et 160 °C pour les résines A et C et jusqu'à 150 °C pour la résine B,
- Nano-indentation-AFM en température pour les résines A et C et à 20 °C pour la résine C,
- nDMA-AFM en température pour la résine C et à 20 °C pour la résine B. En nDMA, les fréquences de sollicitations appliquées sont relativement élevées (entre 1 et 31 Hz) mais permettent une exécution rapide de la mesure. Le module indiqué par la suite est moyenné sur cette plage de fréquence.

Les résultats obtenus pour la résine C sont rassemblés sur la Figure 4.3. A l'instar de l'évolution linéaire de la courbure, la dilatation du film (mesurée par ellipsométrie) est constante. On observe une baisse de 30 % des modules mesurés par acoustique et AFM entre 20 et 100 °C. Ces deux approches s'avèrent plus précises vis à vis des variations subies par le film au cours de la chauffe que la courbure. Au final, aucun changement de comportement n'est visible sur la gamme d'étude pour cette résine, comme pour les autres, ce qui confirme à nouveau l'absence de sous-relaxation. Puisque les polymères restent à l'état vitreux, le coefficient de Poisson ν est compris entre 0,35 et 0,43. On fait le choix de calculer les modules et les CTE pour trois valeurs de ν : 0,35, 0,40 et 0,43. Les résultats de chaque résine sont rassemblés dans les Tableaux 4.4 à 4.6.

Les modules d'Young obtenus sont comparés sur la Figure 4.4. Les valeurs sont de l'ordre de quelques GPa ce qui est réaliste pour un thermodurcissable. A ce titre, on constate une très bonne corroboration entre l'évaluation du module par APiC et par la courbure dans chacun des cas. Cette seconde approche donne des résultats plus précis avec des incertitudes plus faibles (inférieures à 1 GPa). Par acoustique, les incertitudes sont, en revanche, supérieures à 1 GPa et la variabilité du coefficient de Poisson (entre 0,35 et 0,43) élargit grandement la plage possible du module d'Young. Cette dispersion est due à la relation entre le module d'Young, le module mesuré et le coefficient de Poisson, exprimée dans le Tableau 4.1. Malgré un tel écart, réaliser ces deux mesures permet pour les résines A et C de réduire la gamme de coefficients de Poisson admissibles en comparant les barres d'erreur respectives. On peut ainsi exclure un coefficient de 0,43 pour la résine A et de 0,35 pour la résine C. Par ailleurs, on constate que les incertitudes pour le module varient peu d'une résine à l'autre pour une même méthode.

D'autre part, les modules évalués par les méthodes AFM corroborent correctement pour la résine A avec la mesure de courbure et moyennement pour les deux autres résines. Pour la résine B, les mesures d'AFM sont réalisées à la température ambiante et les valeurs

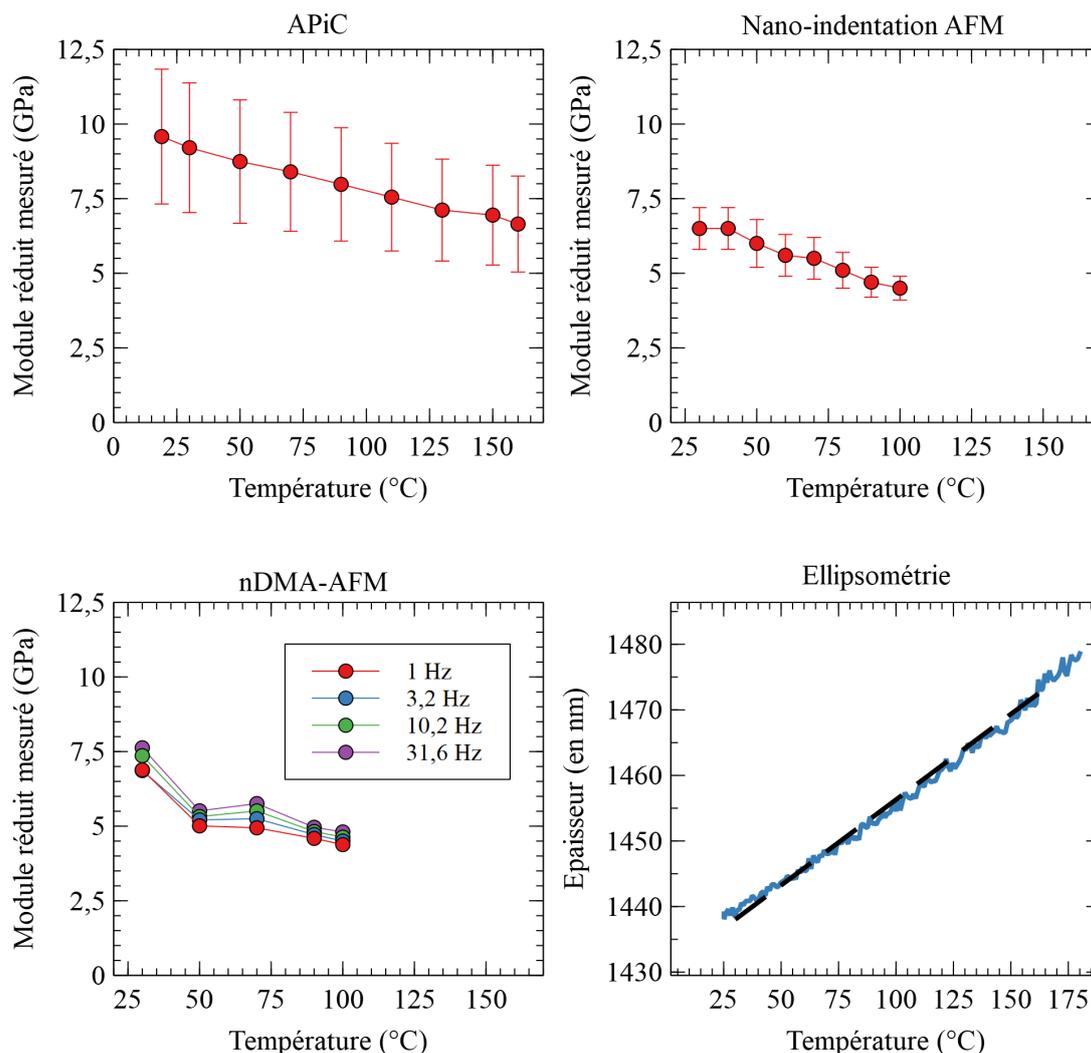


FIGURE 4.3 – Mesures des modules réduits et d'épaisseur en température pour la résine C. Pour rappel, ces modules réduits ne représentent pas les mêmes quantités.

obtenues sont, par conséquent, supérieures à celles déterminées sur la plage 20-150 °C. En effet, le module a tendance à diminuer légèrement lorsque la température augmente comme on peut le constater avec les mesures d'AFM pour la résine C sur la Figure 4.3. L'AFM reste, par ailleurs, une technique locale de mesure de module de surface puisque les profondeurs de pénétration sont inférieures à la dizaine de nanomètres. Cette différence fondamentale peut conduire à des différences avec les approches globales (à l'échelle de la plaque) par la courbure. C'est probablement la source des écarts entre les modules pour la résine C. Enfin, la nDMA-AFM sollicite la résine avec des fréquences de sollicitation mécanique assez élevées entre 1 et 31 Hz (voir Figure 4.3). Cela induit probablement une surévaluation du module réel du film pour la résine C par rapport à une mesure optique *statique* comme la courbure.

Coef. de Poisson	Courbure	Module d'Young en GPa			CTE en ppm/K	
		APiC	nInd.-AFM	nDMA-AFM	Courbure	Ellipso.
Pas d'hyp.				/	31,4 ± 3,0	
0,35	5,6 ± 0,7	5,7 ± 1,4	5,8 ± 1,0		75,2 ± 3,3	
0,40	5,2 ± 0,6	4,3 ± 1,1	5,6 ± 1,0		67,3 ± 2,9	
0,43	5,0 ± 0,6	3,2 ± 0,8	5,4 ± 1,0		62,8 ± 2,7	

TABLEAU 4.4 – Résultats de module d'Young et de CTE pour la résine A.

Coef. de Poisson	Courbure	Module d'Young en GPa			CTE en ppm/K	
		APiC	nInd.-AFM	nDMA-AFM	Courbure	Ellipso.
Pas d'hyp.				5,3 ± 0,3	35,9 ± 3,8	
0,35	4,7 ± 0,6	5,7 ± 1,5	6,1 ± 0,3		54,1 ± 11,1	
0,40	4,3 ± 0,6	4,2 ± 1,1	5,9 ± 0,3		48,5 ± 9,9	
0,43	4,1 ± 0,5	3,2 ± 0,8	5,7 ± 0,3		45,3 ± 9,2	

TABLEAU 4.5 – Résultats de module d'Young et de CTE pour la résine B.

Coef. de Poisson	Courbure	Module d'Young en GPa			CTE en ppm/K	
		APiC	nInd.-AFM	nDMA-AFM	Courbure	Ellipso.
Pas d'hyp.				5,5 ± 0,4	59,2 ± 15,0	
0,35	2,7 ± 0,8	5,3 ± 1,3	4,8 ± 0,6		72,8 ± 12,1	
0,40	2,4 ± 0,7	4,0 ± 1,0	4,6 ± 0,6		65,1 ± 10,7	
0,43	2,3 ± 0,7	3,0 ± 0,7	4,5 ± 0,6		60,7 ± 10,0	

TABLEAU 4.6 – Résultats de module d'Young et de CTE pour la résine C.

Les CTE déterminés à partir de la courbure et par ellipsométrie sont présentés sur la Figure 4.5. On constate un écart systématique entre les deux techniques, qui peut être acceptable (6 et 13 ppm/K pour les résines C et B) comme critique (36 ppm/K pour la résine A). On rappelle que les échantillons ont été préparés simultanément et que les épaisseurs de films sont comparables. Il n'y a donc pas d'effet de taille qui provoquerait une variabilité des propriétés selon l'épaisseur du film. Toutefois, un tel écart a déjà été observé sur des polymères présentant une anisotropie entre le CTE mesuré dans le plan du film et celui hors de ce plan. En effet, déposer la résine par spin-coating privilégierait l'orientation des chaînes polymères dans le plan du film. En conséquence, les propriétés demeureraient ainsi isotropes dans le plan et anisotropes entre le plan et sa normale [10][28][29].

D'autre part, les incertitudes sur les CTE sont variables d'une résine à l'autre, à l'inverse du module. Lorsque le film est épais et la plage de température suffisamment large, la mesure de CTE par ellipsométrie gagne en précision. C'est par exemple le cas pour la résine A : le film est relativement épais (de l'ordre de 3 μm) et la dilatation est mesurée sur une plage de température de 140 °C. Pour l'approche par la courbure, l'incertitude du CTE dépend du choix des deux substrats et de la différence de CTE entre ceux-ci. Comme

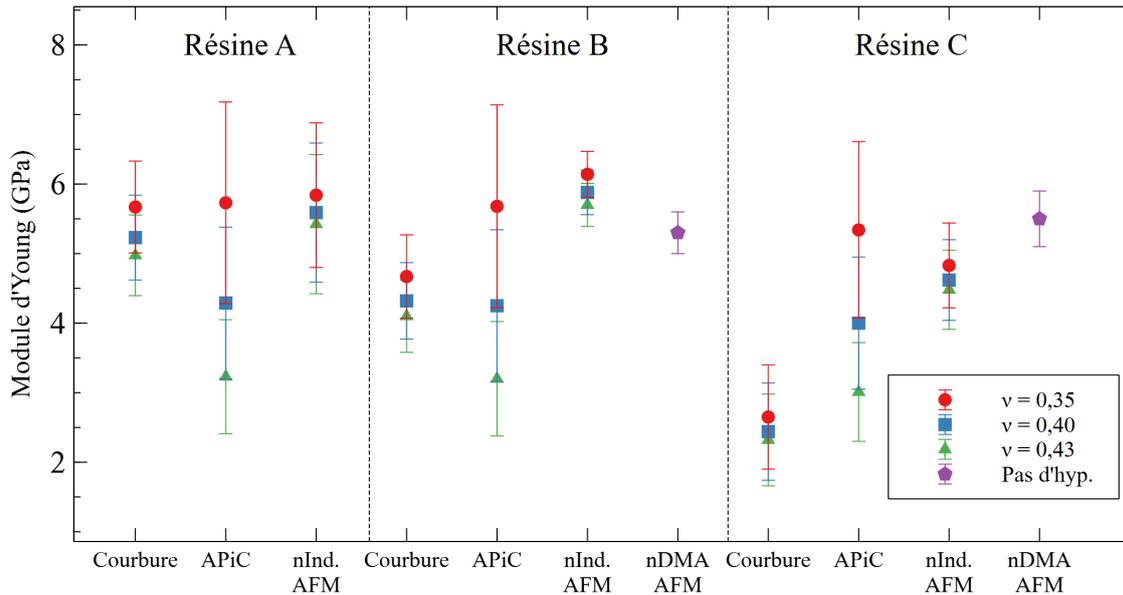


FIGURE 4.4 – Comparaison des mesures de modules d'Young pour les résines A, B et C.

explicité au Chapitre 3, l'incertitude, dans ce cas, est proportionnelle au facteur C_i . Or, l'écart de CTE des substrats est le même pour ces trois caractérisations. C'est donc le CTE du film qui provoque la disparité des incertitudes. Pour un CTE de l'ordre de 30 ppm/K (résines A et B), on obtient une incertitude plutôt réduite de quelques ppm/K. Tandis qu'avec un CTE proche de 60 ppm/K, l'incertitude finale pour la résine C est de 15 ppm/K.

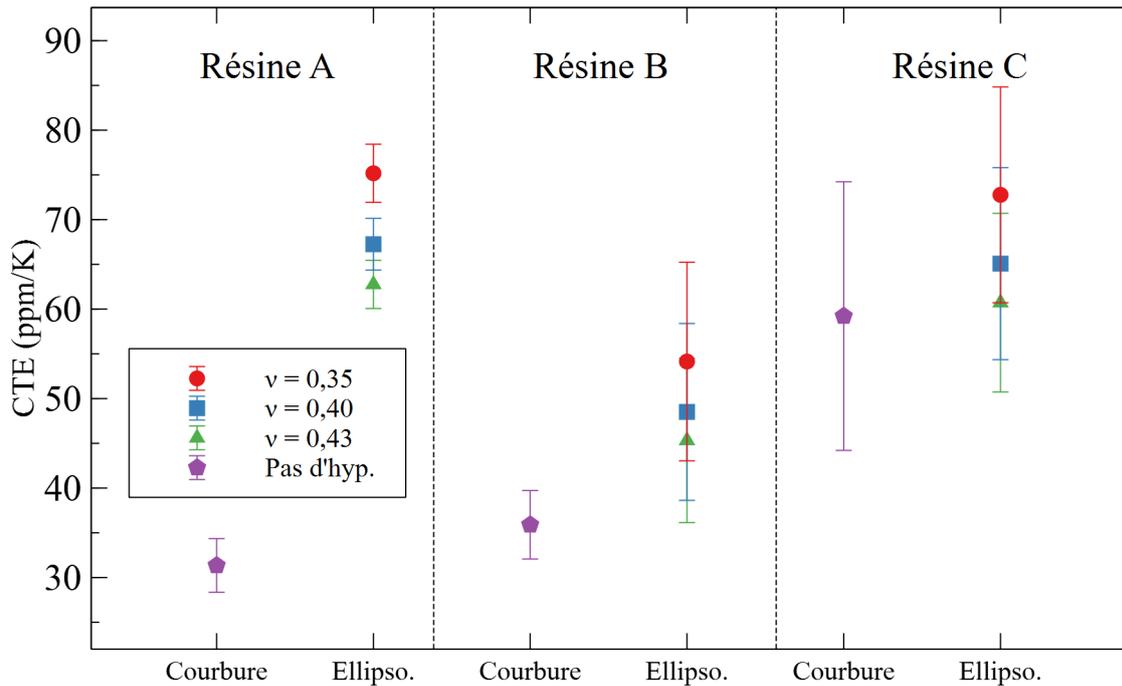


FIGURE 4.5 – Comparaison des mesures de CTE pour les résines A, B et C.

4.2.2 Résines D et E présentant une sous-relaxation (Cas 3)

On considère à présent les résines D et E, déposées en films minces. Chaque couche induit une courbure relativement linéaire, comme on peut le remarquer sur la Figure 4.6. Néanmoins, on constate, dans les deux cas un léger changement de pente vers 90 °C. Pour le polymère D, la pente du silicium augmente de 1,9 %, tandis que celle de l'AsGa diminue de 4,2 % entre 20-90 °C et entre 90 et 200 °C. A 270 °C, on observe l'amorce de la transition vitreuse de la résine D. Celle de la résine E n'est pas visible.

Les mesures d'épaisseurs de films par ellipsométrie montrent également un changement de comportement. Sur la Figure 4.7, on identifie une cassure à 95 °C et 90 °C, respectivement pour les résines D et E.

En ellipsométrie comme avec la mesure de courbure, ces variations se produisent généralement lors des relaxations du polymère [4][32]. Nous avons constaté que celles-ci sont réversibles et reproductibles au cours des cycles thermiques pour les deux techniques. Il n'y a donc pas de plastification ou de réticulation additionnelle du matériau.

En parallèle, le module de la résine E a été mesurée par nDMA-AFM entre 20 et 200 °C pour des fréquences allant de 1 à 100 Hz. La norme du module élastique complexe $|E^*|$ est reportée sur la Figure 4.8. Pour nos résines, le module imaginaire E'' est négligeable devant le module réel. On peut donc directement parler du module d'Young³. On décèle par cette technique deux relaxations : à 75 °C et 140 °C. Or, la sonde de température est assez éloignée du film entraînant une différence entre les températures de transition observées par AFM et les autres techniques. En conséquence, la température du film est plus basse que celle indiquée sur la Figure 4.8. Il est probable que la relaxation à 140 °C, la

3. $|E^*| = |E' + iE''| \approx |E'| \approx E$

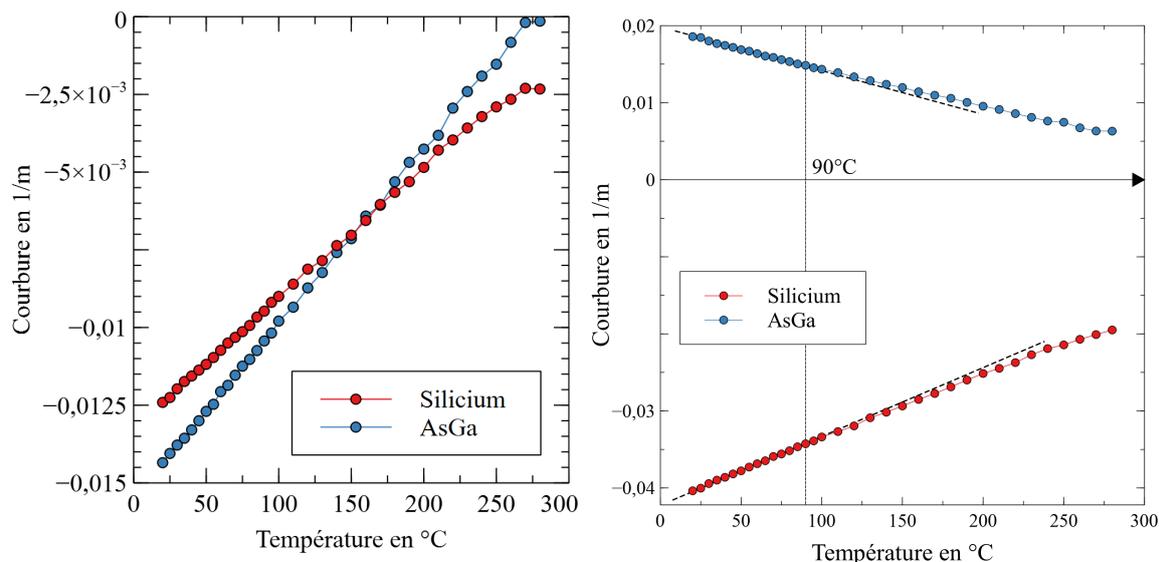


FIGURE 4.6 – Courbures post-traitées en température pour la résine D (à gauche) et E (à droite) déposées sur un substrat de Si et d’AsGa et pleinement réticulées.

plus intense, soit celle détectée par la courbure et par l’ellipsométrie autour de 90 °C. Pour ces deux méthodes, les écarts de température entre le film et la sonde ont été estimés à 1 °C à 100 °C et inférieurs de 5 °C à 200 °C. On s’appuie donc sur leurs valeurs de températures de transition et non de celle de l’AFM.

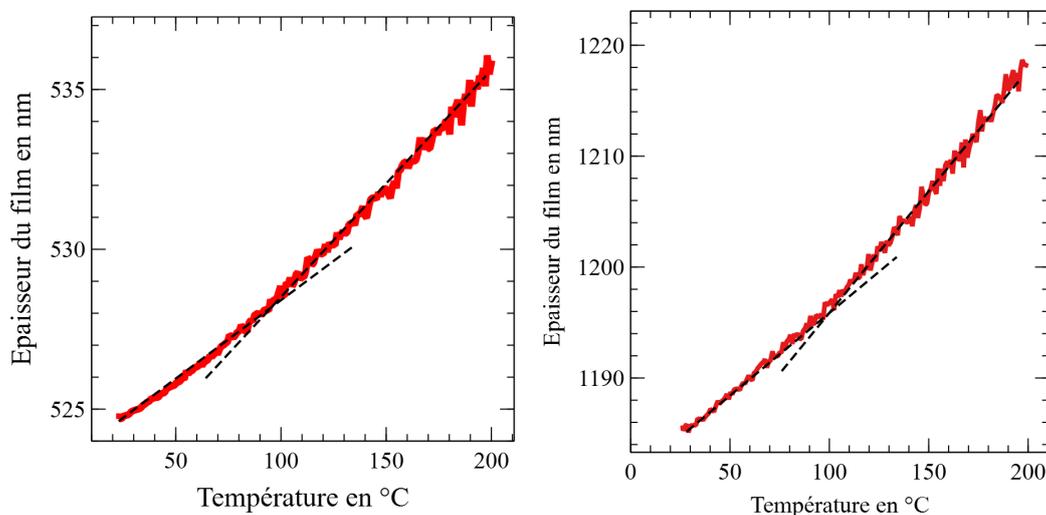


FIGURE 4.7 – Épaisseurs des films en température mesurées par ellipsométrie pour la résine D (à gauche) et E (à droite).

Au final, les profils de courbure correspondent au Cas 3, décrit au chapitre précédent : une cassure *subtile* avant une transition nette à lors de la relaxation principale à T_g . Du fait de la présence des sous-relaxations, on scinde chaque étude de résine en deux intervalles en évitant les relaxations principale et secondaire. Le polymère D est ainsi étudié entre 20 et 95 °C puis entre 95 et 200 °C et le polymère E entre 20 et 90 °C puis entre 90 et 200 °C.

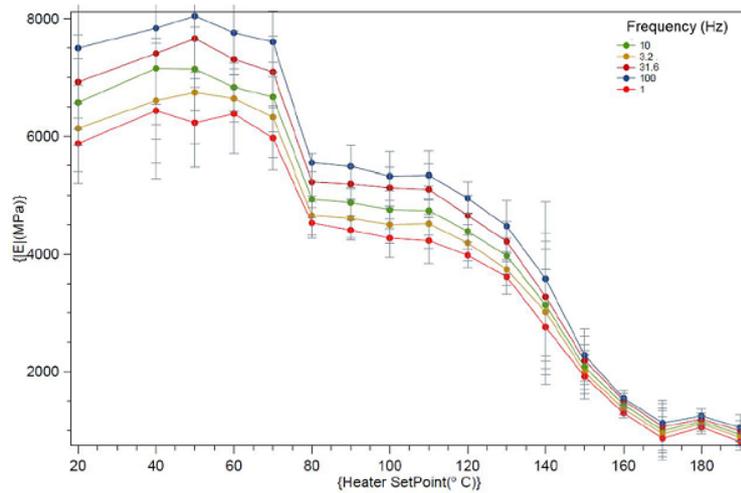


FIGURE 4.8 – Norme du module complexe $|E^*|$ mesurée par nDMA en température pour différentes fréquences pour un film de résine E déposés sur silicium.

Résultats et discussions

Les valeurs obtenues par la méthode de courbure induite thermiquement sont rassemblées dans le Tableau 4.7. Le module biaxial de la résine D décroît fortement (-41 %) entre le premier et le second intervalle, en passant de 10,3 à 6,1 GPa. En parallèle, le CTE du film augmente de 58 %, à savoir de 25 à 40 ppm/K environ. Il s'agit bien là d'une relaxation secondaire puisque les modules restent supérieurs à 1 GPa. Notre méthode permet donc d'observer et de mesurer les évolutions du module et du CTE au cours des sous-relaxations.

D'autre part, le polymère E n'est étudié qu'entre 90 et 200 °C. En effet, les valeurs des pentes de courbures sont calculées classiquement par régression linéaire mais la combinaison des deux valeurs de pente ne permet pas de remonter à des valeurs positives et réalistes de module et de CTE. Par résolution numérique, les deux valeurs de modules (les racines du polynôme en M_f explicitées dans le Chapitre 3) obtenues sont négatives pour la première et de l'ordre de 5×10^{12} GPa pour la seconde ! La Figure 4.9 montre la caractérisation graphique de la résine E sur chaque intervalle. La courbe verte représente la différence entre les deux CTE α_f , multipliée par un facteur 10. On remarque que les deux courbes de $\alpha_f = f(M_f)$ ne se croisent jamais sur le graphique de gauche. En revanche, sur celle de droite, au-delà de 90 °C, les courbes évoluent distinctement et se croisent bien sur un point dont les coordonnées sont positives.

	Intervalle d'étude	Module biaxial M_f (GPa)	CTE (ppm/K)
Résine D	20-95 °C	$10,3 \pm 1,0$	$25,1 \pm 1,7$
	95-200 °C	$6,1 \pm 0,9$	$39,6 \pm 5,1$
Résine E	90-200 °C	$3,5 \pm 0,6$	$51,1 \pm 8,6$

TABLEAU 4.7 – Propriétés obtenues par mesure de courbure induite thermiquement pour les résines D et E

En parallèle, les caractérisations suivantes ont été réalisées :

- Ellipsométrie en température entre 20 et 200 °C pour mesurer le CTE,

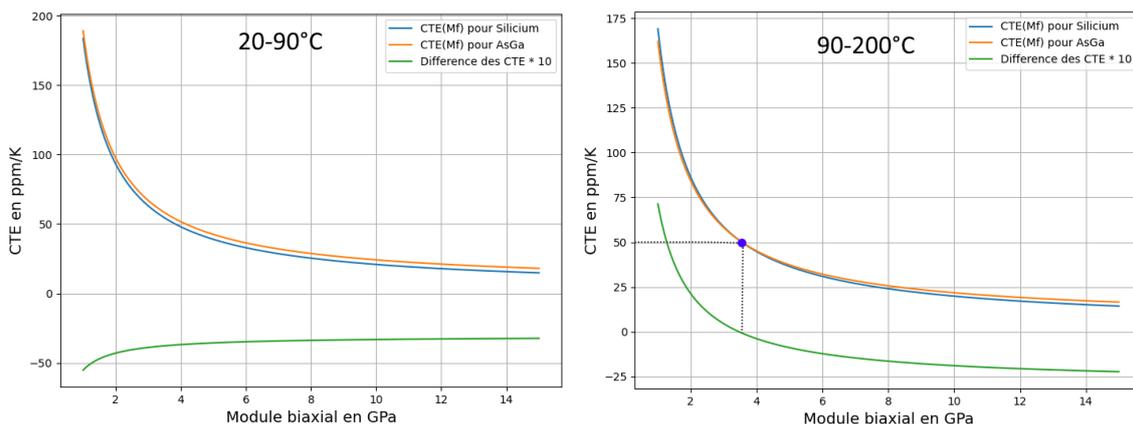


FIGURE 4.9 – Caractérisation graphique pour la résine E entre 20 et 90 °C (à gauche) et entre 90 et 200 °C (à droite).

- APiC en température pour la résine E, entre 20 et 160 °C pour évaluer le module d’Young,
- Nano-indentation-AFM et nDMA-AFM à 20 °C pour la résine D pour évaluer le module d’Young,
- Nano-DMA-AFM en température pour la résine E, entre 20 et 190* °C pour évaluer le module d’Young.

Puisque les deux polymères restent à l’état vitreux, on retient trois valeurs de coefficient de Poisson ν : 0,35, 0,40 et 0,43 sur chacun des intervalles. Puisqu’un écart existe entre la température du film et celle indiquée en nDMA, nous scindons les résultats de cette méthode (Figure 4.8) sur un intervalle de 20 à 140* °C et un second de 140 à 190* °C⁴.

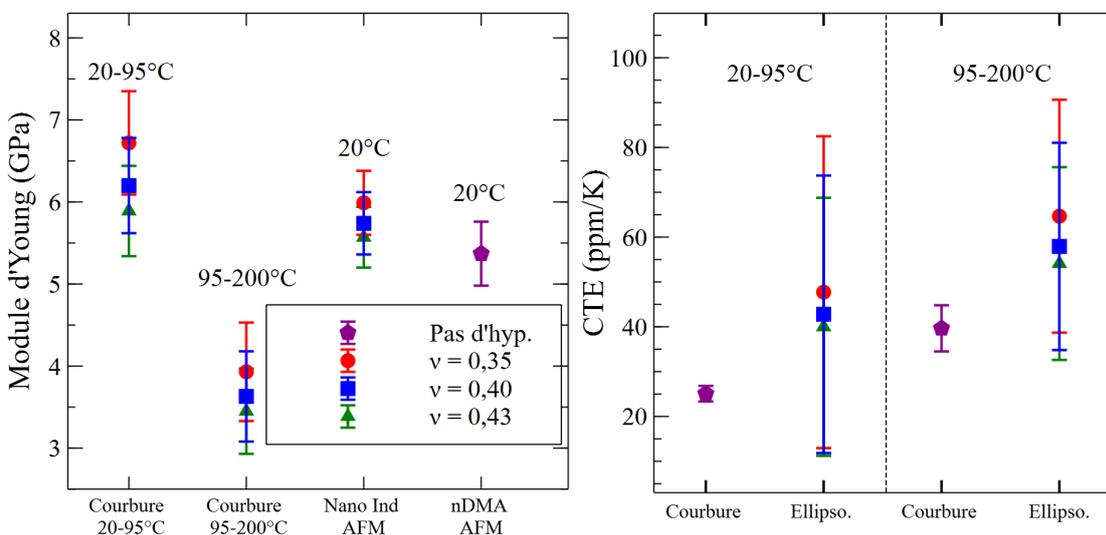


FIGURE 4.10 – Comparaison croisée des résultats de modules d’Young (à gauche) et de CTE (à droite) pour la résine D.

Les résultats de caractérisation du module d’Young de la résine D sont rassemblés dans le Tableau 4.8 et sur la Figure 4.10 et pour le résine E dans le Tableau 4.9 et sur la

4. L’indice * indique que la température mentionnée n’est pas la valeur réelle dans le film.

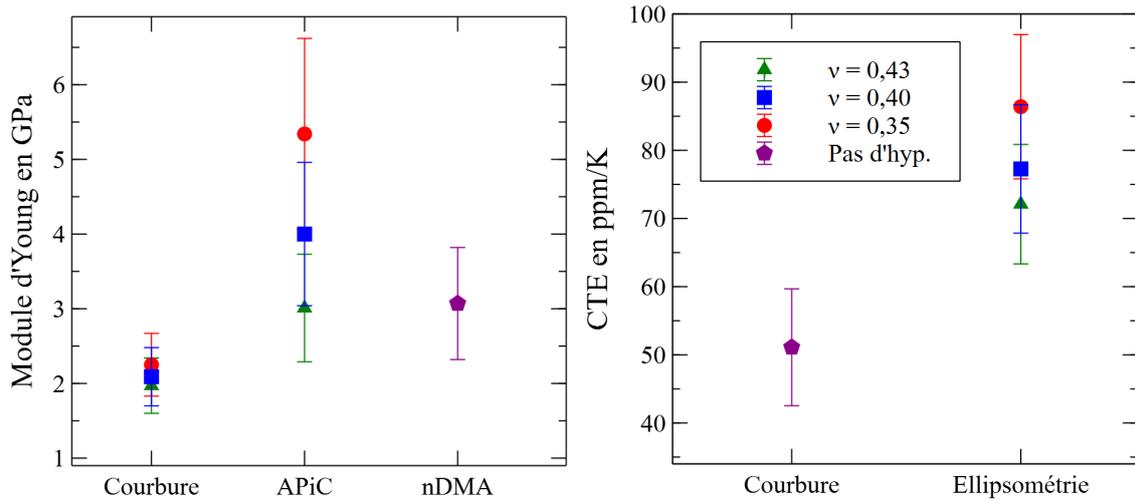


FIGURE 4.11 – Comparaison croisée des résultats de modules d'Young (à gauche) et de CTE (à droite) pour la résine E après 90 °C.

Figure 4.11. A nouveau, les modules d'Young restent supérieurs à 1 GPa, confirmant le fait que nous observons des relaxations sub- T_g . A partir de l'approche par la courbure, on mesure une baisse du module d'Young de 6,2 à 3,6 (soit 42 %), pour un coefficient de Poisson de 0,40 au cours de la transition, pour la résine D. Les différentes valeurs mesurées de module pour cette résine corroborent plutôt bien entre elles à basse température. A haute température, il n'y a pas d'autre résultat que celui de la courbure disponible. Pour la résine E, les modules à haute température sont cohérents entre eux. Dans ce cas, les résultats sont tous moyennés sur des plages de température distinctes et les écarts obtenus sont acceptables. Comme pour les résines A, B et C, les incertitudes avec la courbure s'avèrent au final relativement faibles en comparaison des mesures par APiC et comparables avec l'AFM.

Les résultats de caractérisation des CTE sont présentés sur les figures 4.10 et 4.11. Ces valeurs sont obtenues sur des plages de température comparables. Les CTE estimés par la méthode de la courbure s'avèrent inférieurs à 50 ppm/K, ce qui conduit à des coefficients C_i et des incertitudes finales modérés. A l'inverse, en ellipsométrie, les plages de température étant restreintes (environ 100 °C) et puisque les films ne sont pas très épais (500 nm pour la résine D et 1200 nm pour la résine E), les dilatations observées sont réduites. Ceci conduit à des incertitudes plutôt grandes, notamment pour la résine D.

On constate que ces deux techniques sont sensibles à l'augmentation du CTE pour la résine D. Bien que décalés d'environ 17 ppm/K, les CTE augmentent similairement de 15 ppm/K, entre le premier et le second intervalle, pour un coefficient de Poisson constant de 0,40. Toutefois, on constate un écart fréquent entre les CTE déterminés par courbure et par ellipsométrie. Cette différence ne semble pas liée aux techniques employées mais plus généralement au film qui peut présenter une légère anisotropie, comme pour la résine A. Dans ce cas, malgré ces écarts, le CTE déterminé par la mesure de la courbure reste dans une gamme admissible au regard du CTE obtenu par ellipsométrie.

Coef. de Poisson	Température	Module d'Young en GPa			CTE en ppm/K	
		Courbure	nInd-AFM	nDMA-AFM	Courbure	Ellipso.
Pas d'hyp,	20-95 °C			5,4 ± 0,4	25,1 ± 1,7	
0,35		6,7 ± 0,6	6,0 ± 0,4		47,7 ± 34,8	
0,40		6,2 ± 0,6	5,7 ± 0,4		42,8 ± 31,0	
0,43		5,9 ± 0,6	5,6 ± 0,4		40,1 ± 28,8	
Pas d'hyp,	95-200 °C				39,7 ± 5,2	
0,35		3,9 ± 0,6			64,7 ± 26,0	
0,40		3,6 ± 0,6			57,9 ± 23,1	
0,43		3,5 ± 0,5			54,1 ± 22,0	

TABLEAU 4.8 – Résultats de module d'Young et de CTE pour la résine D.

Coef. de Poisson	Module d'Young en GPa			CTE en ppm/K	
	Courbure	APiC	nDMA	Courbure	Ellipso.
Pas d'hyp.			3,1 ± 0,7	51,1 ± 8,6	
0,35	2,2 ± 0,4	5,3 ± 1,3		86,4 ± 10,6	
0,40	2,1 ± 0,4	4,0 ± 1,0		77,3 ± 9,4	
0,43	2,0 ± 0,4	3,0 ± 0,7		72,1 ± 8,7	

TABLEAU 4.9 – Résultats de module d'Young et de CTE pour la résine E au-delà de 90 °C.

Au final, on constate que ces méthodes sont suffisamment sensibles aux relaxations à 100 °C, pour être observables sur les mesures brutes et pour estimer les propriétés, notamment avec la courbure.

4.3 Caractérisation de résines à température de transition vitreuse basse

Nous avons étudié jusqu'à présent des résines pour lesquelles la température de transition vitreuse était relativement élevée (supérieure à 200 °C). Concentrons-nous à présent sur deux résines dont la transition vitreuse survient autour de 100 °C. La résine F présente une relaxation très étendue avec un profil de courbure correspondant au Cas 4. Cette étude permet de comparer les sensibilités de chaque technique à cette longue relaxation. La résine G induit une évolution linéaire de la courbure après la transition vitreuse, ce qui coïncide avec le Cas 2. Ce cas inédit montre la capacité de notre méthodologie à identifier les propriétés de l'état vitreux.

4.3.1 Résine F à transition vitreuse étendue (Cas 4)

On étudie à présent la résine F qui se dégrade à 150 °C. En conséquence, les cycles thermiques ne dépassent pas cette température. La courbure en température induite par cette résine est représentée sur la Figure 4.12, à gauche. L'évolution est linéaire pour

chaque substrat entre 20 et 80 °C avant d'entamer une évolution parabolique puis de tendre vers une courbure constante quasi-nulle. Le film n'engendre plus de courbure vers 130 °C car le polymère est alors à l'état caoutchoutique. On estime donc que sa transition vitreuse est atteinte autour de 110 °C, aux croisements des asymptotes (en pointillées sur la figure) des deux régimes linéaires. Contrairement aux résines précédentes, la relaxation principale survient à basse température et nécessite une cinquantaine de degrés pour s'établir.

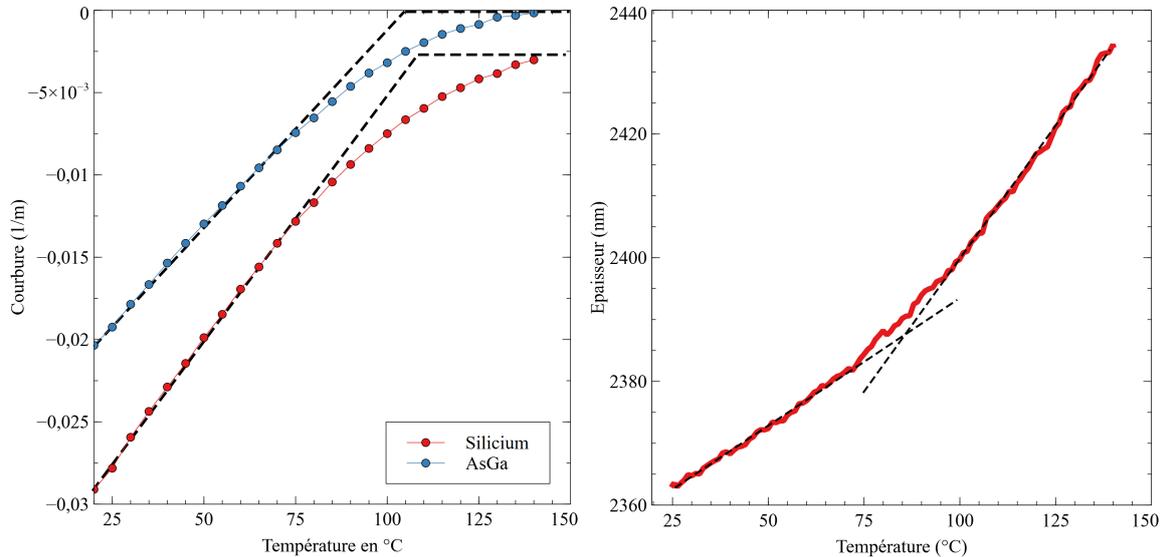


FIGURE 4.12 – Courbures post-traitées en température pour la résine F déposée sur un substrat de Si et d'AsGa et pleinement réticulées (à gauche). Épaisseur en température par ellipsométrie en température (à droite).

En parallèle, des mesures d'ellipsométrie et de nano-indentation-AFM entre 20 et 150 °C ont été réalisées. Une mesure de DSC modulée entre -20 et 200 °C a également été effectuée.

L'épaisseur du film, mesurée par ellipsométrie et reportée sur la Figure 4.12, évolue de manière bilinéaire avec une cassure large entre 70 et 95 °C, traduisant la relaxation du polymère.

La mesure d'AFM montre également un changement de comportement du film entre 100 et 120* °C comme l'illustre les asymptotes de la Figure 4.13. Les valeurs de module mesurées au-delà de 120* °C sont distinctes de l'état caoutchoutique d'un polymère. Le décalage d'asymptote entre la montée et la descente avant 100* °C peut être causé par des phénomènes de désorption d'eau ou de dégradation à haute température. La réticulation avait été contrôlée et il est peu probable que le polymère ait vieilli.

Pour rappel, la mesure de DSC modulée est pratiquée à partir de copeaux du film réticulé. Le flux thermique réversible mesuré est présenté sur la Figure 4.13. On constate à nouveau une transition vitreuse longue entre 80 et 120 °C, températures auxquelles on observe des changements de tendance (tracés noirs sur la figure). La dégradation du film est également visible à 150 °C.

Parce qu'elle présente une transition vitreuse assez large entre 80 et 140 °C, la résine F se comporte donc selon le Cas 4. En conséquence, ce polymère est caractérisé entre 20 et

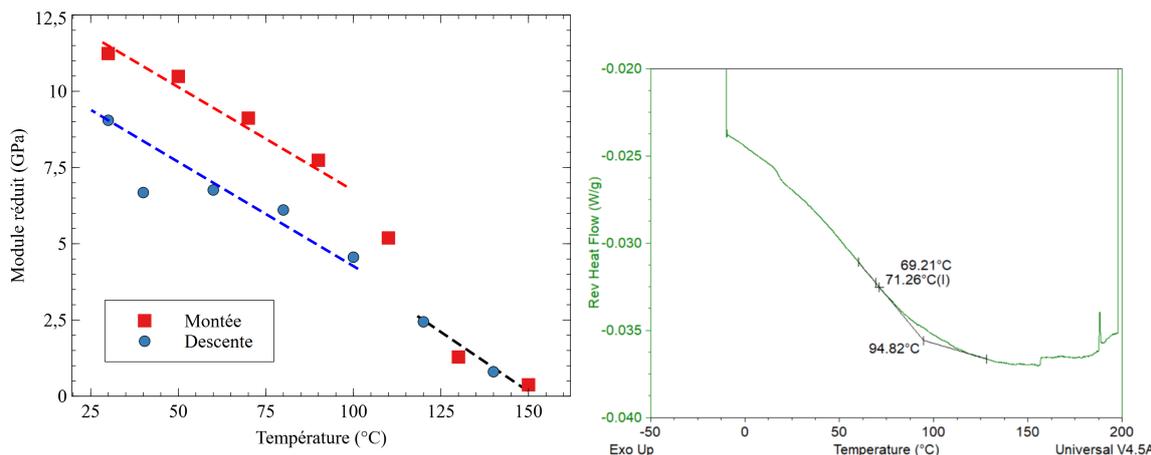


FIGURE 4.13 – Module réduit mesuré par nano-indentation-AFM (à droite). Flux thermique réversibles mesuré par DSC modulée (à gauche).

80 °C, plage où la courbure évolue linéairement. Au-delà, on ne peut plus identifier les propriétés du polymère car la pente est parabolique ou nulle.

Résultats et discussions

Les propriétés obtenues par l'étude de la courbure induite thermiquement sont compilées dans le Tableau 4.10 ci-dessous. Le CTE du film est estimé à 116 ppm/K. Cette valeur, largement supérieure aux CTE mesurés précédemment, reste malgré cela dans une gamme admissible pour les polymères. Le contraste avec le CTE des substrats est ainsi très grand. Il en résulte un coefficient C_i relativement grand également d'environ 35 (s. u.), ce qui conduit à une incertitude finale relativement importante d'environ 50 ppm/K. Le module biaxial est estimé à $2,7 \pm 1,2$ GPa. L'incertitude est également plus grande que pour les polymères A à E mais les deux valeurs restent réalistes pour ce type de matériau.

	Intervalle d'étude	Module biaxial M_f (GPa)	CTE α_f (ppm/K)
Résine F	20-80 °C	$2,7 \pm 1,2$	$116,6 \pm 48,7$

TABLEAU 4.10 – Propriétés obtenues par mesure de courbure induite thermiquement pour la résine F

Le polymère restant à l'état vitreux, les modules et CTE sont calculés pour trois valeurs du coefficient de Poisson ν : 0,35, 0,40 et 0,43. Les résultats de caractérisation sont rassemblés dans le Tableau 4.11 et sur la Figure 4.14.

Le module d'Young estimé par la mesure de courbure est de l'ordre de 1,6 GPa contre 6,4 GPa par AFM. On rappelle que l'AFM permet de mesurer des modules élastiques de surface : c'est une mesure locale à l'inverse de la mesure de la courbure globale de la plaque. Des écarts peuvent donc exister entre ces deux techniques de mesure. Par ailleurs, la rugosité du film peut parfois atteindre l'ordre de grandeur de la profondeur indentée par la pointe AFM ce qui peut biaiser la mesure de module. A l'aide de celle-ci, nous estimons la rugosité du film à 0,4 nm, ce qui est relativement faible. C'est également le cas pour l'ensemble des résines sans pigments de cette étude (Résines A à G). Enfin, le procédé de spin-coating pourrait, dans certains cas, provoquer l'apparition d'une *croute*

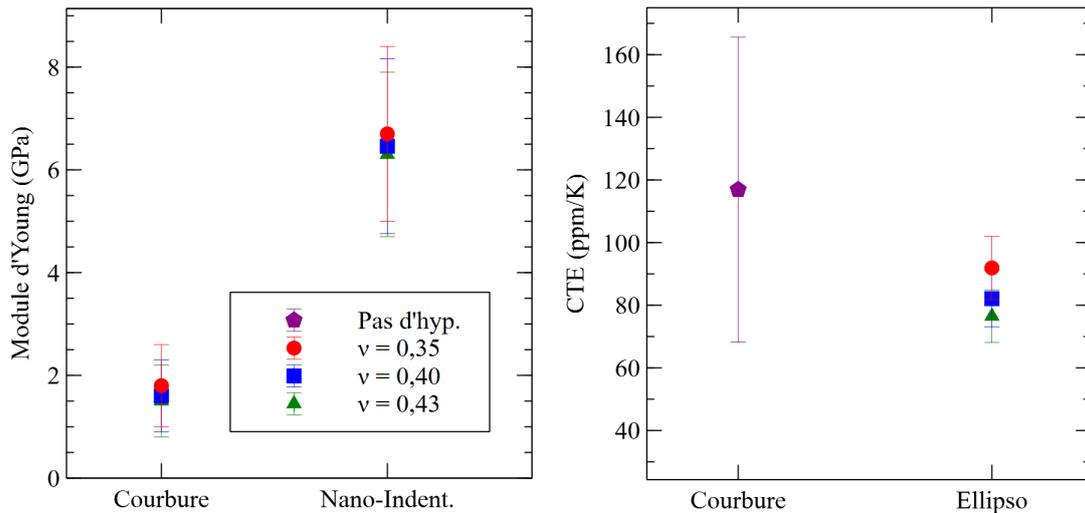


FIGURE 4.14 – Comparaison des résultats de modules d'Young (à gauche) et de CTE (à droite) pour la résine F.

en surface du film polymère, qui, de fait, ne possède pas les mêmes propriétés que le *cœur*. L'existence et les sources à l'origine de ces croutes sont grandement débattues [102][103].

Comme expliqué plus haut, le CTE déterminé à partir de la mesure de la courbure est plutôt élevé (116,6 ppm/K), ce qui conduit à une incertitude relativement importante. En revanche, la mesure par ellipsométrie est, dans ce cas, assez précise puisque le film est épais ($2,4 \mu\text{m}$) ce qui conduit à une forte dilatation (une vingtaine de nanomètres). Au final, on obtient une différence de 34 ppm/K entre les deux CTE, le premier étant plus grand que celui déterminé par ellipsométrie.

Au regard de la littérature, les films peuvent présenter une anisotropie du CTE, comme discuté précédemment pour les résines A, D et E. Ces cas ont toujours montré l'inverse, à savoir un CTE hors plan plus grand que celui mesuré dans ce même plan [10][26]. Ainsi, pour cette résine, on privilégiera pour toute étude mécanique le CTE estimé par ellipsométrie qui corrobore avec la plage de valeur déterminée par courbure.

Coef. de Poisson	Module d'Young en GPa		CTE en ppm/K	
	Courbure	nInd-AFM	Courbure	Ellipso.
Pas d'hyp.			116,6 ± 48,7	
0,35	1,8 ± 0,8	6,8 ± 1,8		91,9 ± 10,1
0,40	1,6 ± 0,7	6,4 ± 1,7		82,1 ± 9,0
0,43	1,5 ± 0,7	6,3 ± 1,6		76,5 ± 8,4

TABEAU 4.11 – Propriétés obtenues module d'Young et de CTE pour la résine F.

4.3.2 Résine G faiblement rigide après T_g (Cas 2)

On étudie à présent la résine G. Les cycles thermiques stabilisés sont représentés sur la Figure 4.15. On constate que la courbure induite par la résine évolue de manière bilinéaire

avec une rupture de pente à 85 °C pour chacune des plaques. Nous avons constaté précédemment que, d'une part, la courbure varie modérément lors d'une sous-relaxation du polymère (résines D et E) et, d'autre part, elle tend à s'annuler après le passage de la transition vitreuse, du fait de l'absence de rigidité du polymère. En conséquence, la relaxation à 85 °C de la résine F est bien la transition vitreuse. Au-delà de cette température, la courbure évolue linéairement sous l'effet du polymère caoutchoutique et on peut, par conséquent, pour la première fois, estimer les propriétés d'un polymère thermodurcissable dans cet état.

Une évolution bilinéaire similaire de la courbure avait été précédemment décrite par Y. Hu comme une plastification du film [36]. Une nouvelle approche de détermination des propriétés élastiques et plastiques avaient été alors proposée mais sans la mettre en œuvre au final. Or, le profil de courbure de la Figure 4.15 est reproductible et les niveaux de contraintes des films polymères restent assez faibles, en comparaison de films métalliques par exemple. Il n'y a donc pas de déformation plastique irréversible du film de résine G et il est évident qu'un changement aussi brusque soit la signature de sa transition vitreuse.

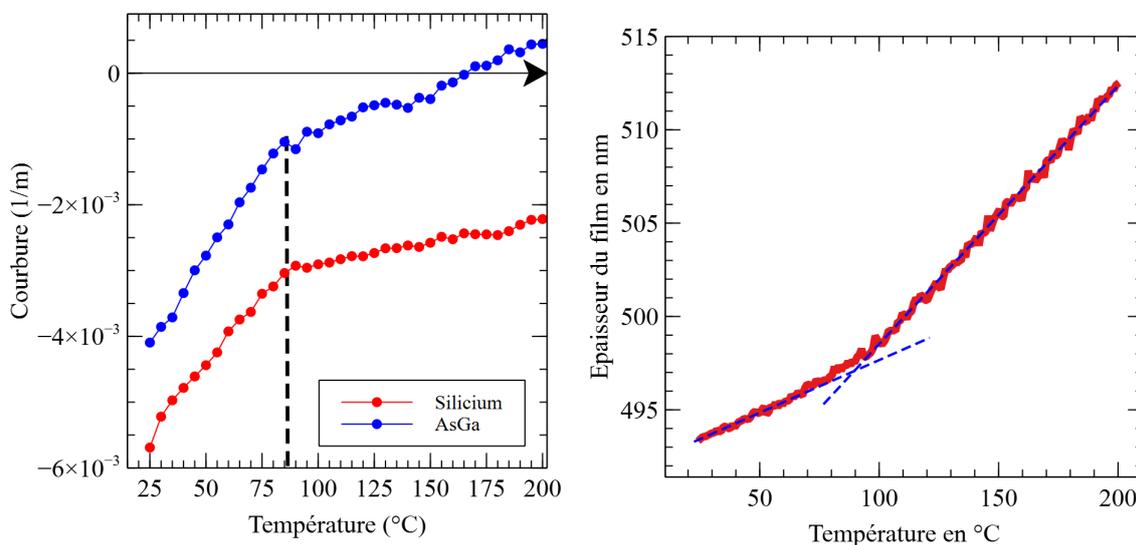


FIGURE 4.15 – Courbures post-traitées en température pour la résine G déposée sur un substrat de Si et d'AsGa et pleinement réticulées (à gauche). Épaisseur en température mesurée par ellipsométrie (à droite).

En parallèle, des mesures d'ellipsométrie (entre 20 et 200 °C), d'APiC (entre 20 et 150 °C) et de nano-indentation-AFM (entre 20 et 200* °C) ont été réalisées.

L'épaisseur du film, mesurée par ellipsométrie, évolue également de manière bilinéaire avec un changement de pente à 90 °C, signe de la relaxation du polymère. La courbe obtenue est visible sur la Figure 4.15 à droite.

La vitesse acoustique mesurée par APiC est présentée sur la Figure 4.16. Afin d'estimer le module du film, il est nécessaire de connaître sa masse volumique. Celle-ci est estimée à partir du poids de la plaque, obtenu à l'aide d'une balance micrométrique et d'une mesure d'épaisseur en température par ellipsométrie. Sur cette figure, un changement de pente de la vitesse entre 80 et 100 °C, est visible, indiquant la relaxation du polymère. La vitesse de l'onde diminue de 59 %, entre 20 et 150 °C. Bien que cela ne soit pas son but premier,

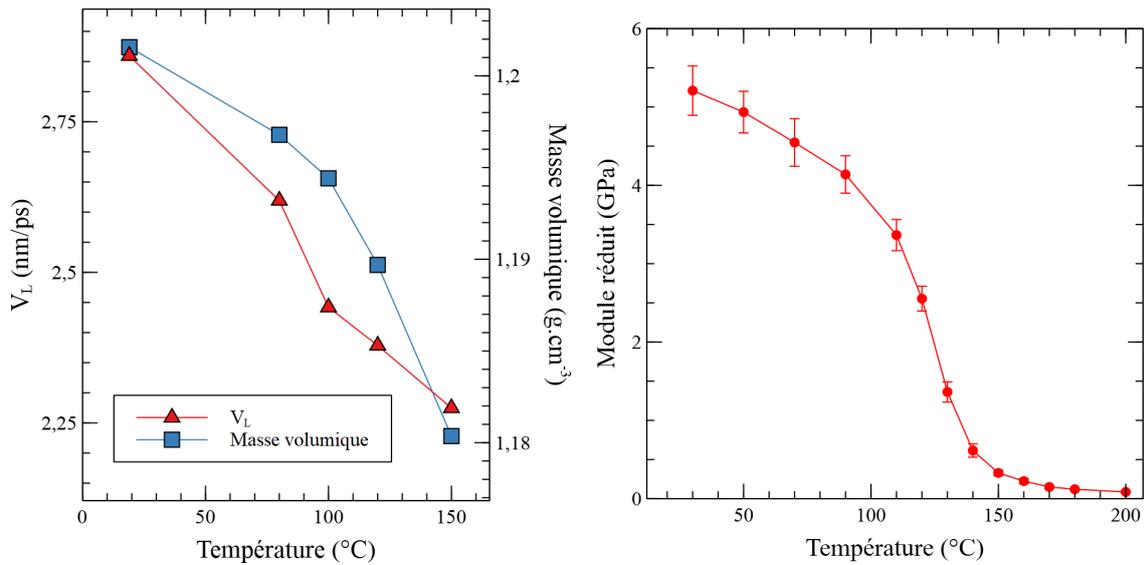


FIGURE 4.16 – Vitesse acoustique longitudinale V_L de l’onde obtenue par APiC et masse volumique obtenue par une balance et l’ellipsométrie de la résine G (à gauche). Module réduit mesuré par nano-indentation AFM (à droite).

l’APiC est sensible à la transition vitreuse [104]. W. Cheng *et al.* avaient notamment observé un comportement bilinéaire de la vitesse V_L en température avec une cassure au moment de la transition vitreuse pour des films de PMMA et de PS [105]. L’évolution observée avec la résine G n’est pas exactement la même mais le changement de tendance reste lié à la relaxation du polymère vers 85 $^{\circ}\text{C}$.

Le module élastique mesuré par nano-indentation-AFM est reporté sur la Figure 4.16 à droite. On constate une chute rapide de celui-ci à partir de 90 $^{\circ}\text{C}$ avec un point d’inflexion de la courbe à 130 $^{\circ}\text{C}$. Au-delà de cette température, le module est de l’ordre de la centaine de MPa. Comme pour la résine E, les températures indiquées sont celles de la sonde et non film, ce qui induit un décalage entre les différentes valeurs de T_g .

Au final, les mesures de courbure et d’épaisseur détectent identiquement la transition vitreuse du polymère à 85 $^{\circ}\text{C}$. Contrairement à la résine F, cette relaxation est pratiquement instantanée. Le profil de courbure correspond au Cas 2 puisque la courbure évolue linéairement après la transition vitreuse. La rigidité du film qui subsiste est suffisante pour contraindre le film, ce qui nous permet d’appliquer notre méthodologie sur un matériau à l’état caoutchoutique. On caractérisera donc le film sur deux intervalles : de 20 à 85 $^{\circ}\text{C}$ pour le polymère vitreux et entre 85 et 200 $^{\circ}\text{C}$ pour le polymère caoutchoutique.

Résultats

Les résultats de caractérisation obtenus par la mesure de la courbure induite thermiquement sur la résine G sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Dans le Tableau 4.12, on vérifie la chute du module biaxial M_f entre les deux segments, passant de 8,2 GPa à 460 MPa. A l’inverse, le CTE du film augmente de 33,6 à 92,3 ppm/K, soit un CTE trois fois plus grand du fait de l’augmentation du volume libre. L’étude de la courbure induite thermiquement est en ce sens apte à caractériser des polymères dans leur état vitreux et caoutchoutique. Les incertitudes des deux propriétés

	Intervalle d'étude	Module biaxial M_f (GPa)	CTE (ppm/K)
Résine G	20-85 °C	$8,2 \pm 2,0$	$33,6 \pm 7,3$
	85-200 °C	$0,46 \pm 0,4$	$92,3 \pm 68,9$

TABLEAU 4.12 – Propriétés obtenues de caractérisation par mesure de courbure induite thermiquement pour la résine G.

sont plutôt faibles avant la relaxation. Mais une fois à l'état caoutchoutique, le CTE du film devient très grand (~ 100 ppm/K) devant ceux des substrats, augmentant significativement le facteur C_i qui passe de 10 à 30 (s. u.). Par ailleurs, cette résine induit une contrainte plus faible que les précédentes résines. La mesure est donc plus bruitée et l'incertitude relative des pentes s_{S_i} et s_{AsGa} est de 2,5 % et non 1 % comme précédemment. Les incertitudes finales sont ainsi plus grandes.

Comparaisons et discussion

On compare à présent les résultats de module élastique et de CTE pour cette résine. Puisque les températures T_g concordent pour l'APiC et l'ellipsométrie, on conserve les intervalles de température explicités dans le Tableau 4.12 pour extraire les valeurs. Pour l'AFM, du fait de l'écart de température entre l'échantillon et la sonde, les modules indiqués sont calculés en évitant la transition vitreuse et moyennés entre 20 et 90* °C et entre 140 et 200* °C. Pour rappel, il est nécessaire en AFM de modéliser le contact entre le film et la pointe pour estimer le module élastique. Cette étape est complexe du fait de la multiplicité des modèles et de la géométrie imparfaite de la pointe utilisée. Le modèle DMT retenu pour nos mesures est appliqué dans les deux états du polymère par commodité mais il pourrait être plus judicieux d'en changer pour le polymère caoutchoutique.

A l'état vitreux, on retient trois valeurs de coefficient de Poisson ν : 0,35, 0,40 et 0,43. A l'état caoutchoutique, le polymère se comporte comme un élastomère, avec un coefficient de Poisson de 0,49.

Coef. de Poisson	État	Module d'Young (GPa)			CTE (ppm/K)	
		Courbure	APiC	nInd.-AFM	Courbure	Ellipso.
Pas d'hyp.	Vitreux				$33,6 \pm 7,3$	
0,35		$5,3 \pm 1,3$	$5,6 \pm 1,4$	$4,1 \pm 0,4$		
0,40		$4,9 \pm 1,2$	$4,2 \pm 1,1$	$4,0 \pm 0,4$		
0,43		$4,7 \pm 1,1$	$3,2 \pm 0,8$	$3,8 \pm 0,4$		
Pas d'hyp.	Caoutchoutique				$92,3 \pm 68,9$	
0,49		$0,24 \pm 0,20$	$0,39 \pm 0,10$	$0,19 \pm 0,15$		

TABLEAU 4.13 – Résultats de modules d'Young et de CTE pour la résine G.

Les modules d'Young mesurés sont regroupés dans le Tableau 4.13 ainsi que sur la Figure 4.17. On constate une bonne corrélation entre les résultats de courbure, d'APiC et de nano-indentation-AFM à la fois à l'état vitreux mais également à l'état caoutchoutique. Au cours de celui-ci, les modules estimés sont, comme attendu, inférieurs à 1 GPa. Chaque technique est donc apte à mesurer le module d'un polymère caoutchoutique, de l'ordre de la centaine de MPa et possiblement d'autres matériaux faiblement rigides.

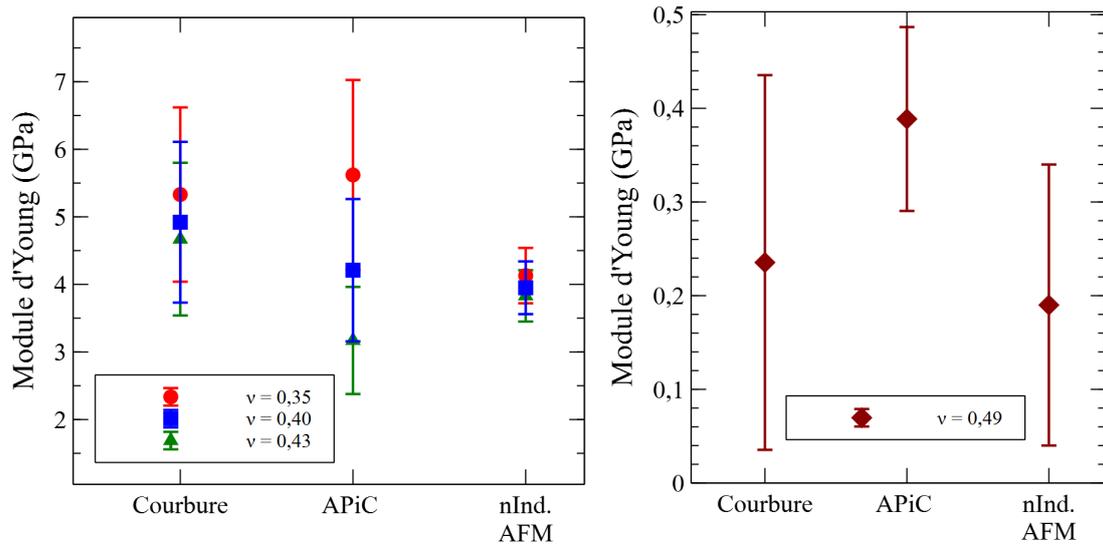


FIGURE 4.17 – Comparaison des résultats de modules d'Young pour la résine G à l'état vitreux (à gauche) et caoutchoutique (à droite).

Toutefois, l'efficacité de l'APiC dans ce cas n'est ni documentée ni véritablement établie. W. Cheng, précédemment cité, n'analysait que la vitesse acoustique V_L , grandeur directement mesurée, et non le module d'Young [105]. Dès lors, il ne lui était pas nécessaire de faire d'hypothèse sur le coefficient de Poisson ν . Au vu des mesures, reportées sur la Figure 4.16, le module réduit $M_r = \rho V_L^2$ est seulement de l'ordre de 6 GPa à 150 °C. Mais, si l'on suppose que le coefficient de Poisson est de 0,49, alors le module d'Young du film est de 360 MPa. Ces valeurs sont cohérentes avec l'état du film polymère. Il est donc important de traduire ces mesures brutes en modules d'Young avec la formule précisée dans le Tableau 4.1. Toutefois, la grande sensibilité au coefficient de Poisson diminue la fiabilité de cette technique.

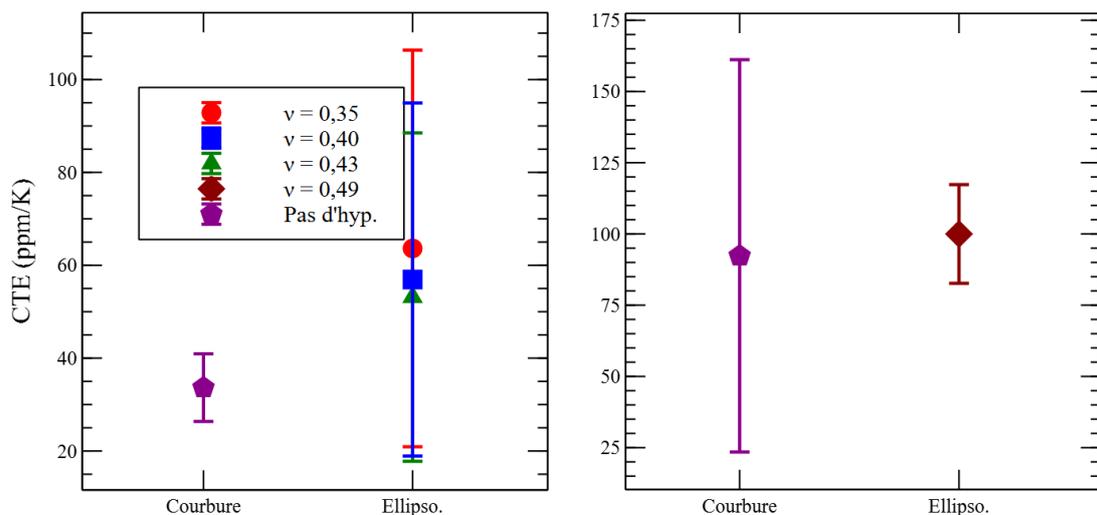


FIGURE 4.18 – Comparaison des résultats des CTE pour la résine G à l'état vitreux (à gauche) et caoutchoutique (à droite).

Les CTE estimés par ellipsométrie et par la mesure de la courbure sont présentés sur la Figure 4.18. Les valeurs obtenues se corroborent moyennement à basse température et correctement après la T_g . L'écart entre les CTE se réduit après la transition, passant de 23 à 8 ppm/K. De plus, la mesure de courbure est plus précise pour la première plage de température, tandis que c'est l'ellipsométrie avec la seconde. Au regard de l'étude de sensibilité présentée au Chapitre 2 pour cette technique, ce niveau d'incertitude est causé par une épaisseur de film h_{f0} faible (500 nm) et une plage de température assez réduite (seulement $\Delta T = 65$ °C). A l'inverse, l'état caoutchoutique est plus longuement mesuré ($\Delta T = 115$ °C), la dilatation est en conséquence plus importante (environ +15 nm) ce qui rend la mesure plus précise.

Au final, nous avons mis en évidence la fiabilité de la méthode de la courbure induite thermiquement. Pour la première fois avec cette approche, un polymère thermodurcissable a pu être caractérisé à la fois dans son état vitreux mais également caoutchoutique puisque celui-ci présentait alors une rigidité significative.

4.4 Caractérisation de résines pigmentées

On s'intéresse à présent à des polymères renforcés par des pigments très fins. On parle dans ce cas de nanocomposites de polymère puisque les renforts sont de l'ordre de la dizaine de nanomètre. L'ajout de ces pigments permet de filtrer une partie de la lumière, c'est pourquoi ce type de résine est utilisé comme filtre coloré, sous les microlentilles. Pour ce type de matériau, la gamme des propriétés thermomécaniques attendues est plus large que pour un polymère classique. Les principales études sur des films de nanocomposites se concentrent principalement sur la dérive de la température de transition vitreuse induite par les renforts [106][107]. La compréhension globale du comportement de ces films est très complexe. Quelques articles ont déjà présenté des mesures de module élastique de nanocomposites mais, à notre connaissance, pas de mesures de CTE. Ces modules étaient déduits par des tests de dureté et des essais de traction [108] ou de la diffusion Brillouin [109].

Dans cette partie, les propriétés de films minces de nanocomposites de polymère sont identifiées par la méthode de courbure induite thermiquement, présentée au Chapitre 3. A terme, ces matériaux pourront intégrer l'empilement d'un imageur. Pour ce faire, on étudie quatre nanocomposites identifiés par leur couleur : Rouge, Vert, Bleu et Noir. Dans un premier temps, nous identifions la nature, la taille et la répartition des différents pigments. Ensuite, nous nous intéressons à la stabilité en température de ces résines avant de caractériser le module élastique, le CTE et la température de transition vitreuse. Des mesures d'AFM et d'ellipsométrie complètent l'étude.

4.4.1 Composition des pigments et analyse de la surface du film

A l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB), on observe la répartition des particules dans le film et en surface. Sur la Figure 4.19, on constate qu'il y a un grand nombre de pigments dans la couche mais également en surface. Ceux-ci sont pour la plupart larges de 30 nm mais il est possible d'observer des coalescences allant jusqu'à 70 nm.

L'équipement d'AFM dispose également d'un mode d'imagerie appelé *PeakForce Tapping*

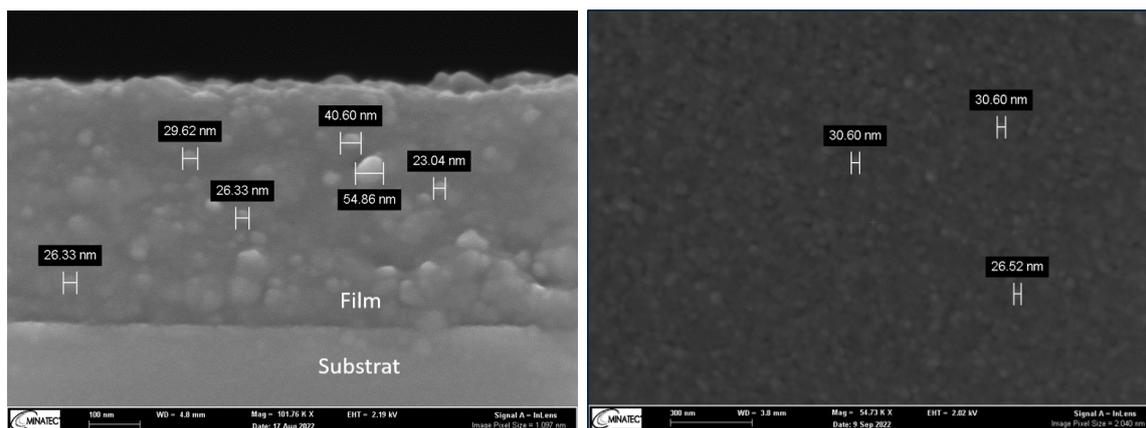


FIGURE 4.19 – Observations MEB du film de Résine Bleu dans la couche (à gauche) et en surface (à droite). L'épaisseur du film est de 500 nm. La zone de gauche fait 1,1 nm de long et celle de droite 2,0 nm.

qui permet de mesurer la rugosité et l'adhérence d'une surface. En pratique, on réalise à nouveau des cycles d'approche-retrait, toujours avec la pointe de l'AFM, comme en nDMA-AFM, mais avec des fréquences beaucoup plus élevées (entre 125 Hz et 2 kHz). De fait, cette approche est très rapide et permet de réaliser plus de mesures.

La rugosité et l'adhérence à la surface de la résine Bleu obtenues par cette technique sont présentées sur la Figure 4.20. La surface s'avère plus rugueuse dans ce cas que pour les résines classiques du fait de l'ajout des particules : de 1 à 4 nm contre 0,4 nm. Quelques mesures de rugosité sont compilées dans le Tableau 4.14. De plus, on remarque une corrélation négative entre la rugosité et l'adhérence du film sur la pointe, c'est à dire que lorsqu'une des variables augmente, la seconde diminue, et inversement. Il est clair que le polymère correspond aux zones où l'adhérence est la plus forte et la rugosité la plus faible du fait de l'orientation des chaînes du polymère. À l'inverse, les nanoparticules (encadrés sur la Figure 4.20) engendrent la rugosité et collent peu à la pointe. Par cette technique d'imagerie, on peut à nouveau estimer la taille des pigments, visible comme des taches blanches sur la cartographie de la rugosité. Les longueurs observées corroborent bien avec celles déterminées par MEB : autours de 30 nm avec des coalescences proches de 70 nm.

	Rugosité (nm)
Résine Rouge	3,5
Résine Vert	1,6
Résine Bleu	1,5
Résine Noir	1,7
Résine A	0,4
Résine F	0,4

TABLEAU 4.14 – Rugosité mesurée par AFM pour différentes résines. Les zones scannées vont de 500 nm×500 nm à 5 μ × 5 μ m.

Composition de la couche

L'analyse des échantillons par MEB-EDX permet d'identifier les différents éléments présents dans le film ainsi que leurs répartitions. Les éléments carbone et azote constituent

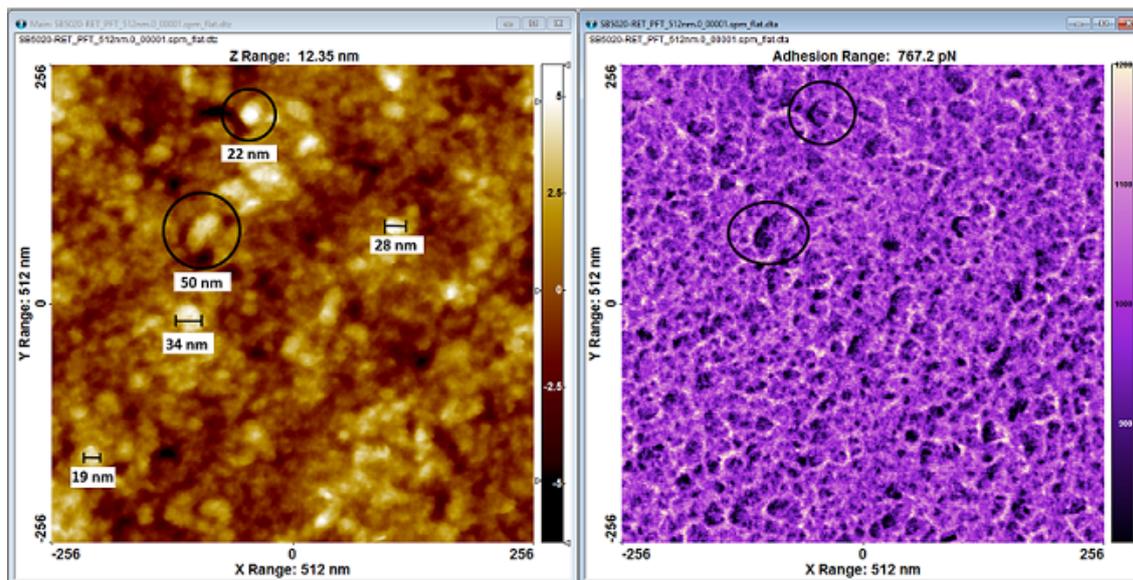


FIGURE 4.20 – Rugosité (à gauche) et adhésion (à droite) pour la résine Bleu mesurées par AFM sur une zone de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$.

la base polymère, soit 75 % de la masse du film. En outre, les pigments sont composés des atomes de silicium et de cuivre, respectivement 12 et 4 % de la masse totale. Dans les 9 % restants, on trouve en majorité l'élément oxygène qui est partagé entre la matrice et les renforts sous forme d'oxydes SiO_2 et CuO .

A partir de l'analyse de spectre, on peut représenter la distribution spatiale des différents éléments dans un des plans du film. Le résultat est présenté sur la Figure 4.21. Cette répartition corrobore les autres visualisations. L'organisation de la matrice et des particules s'avère localement très hétérogène.

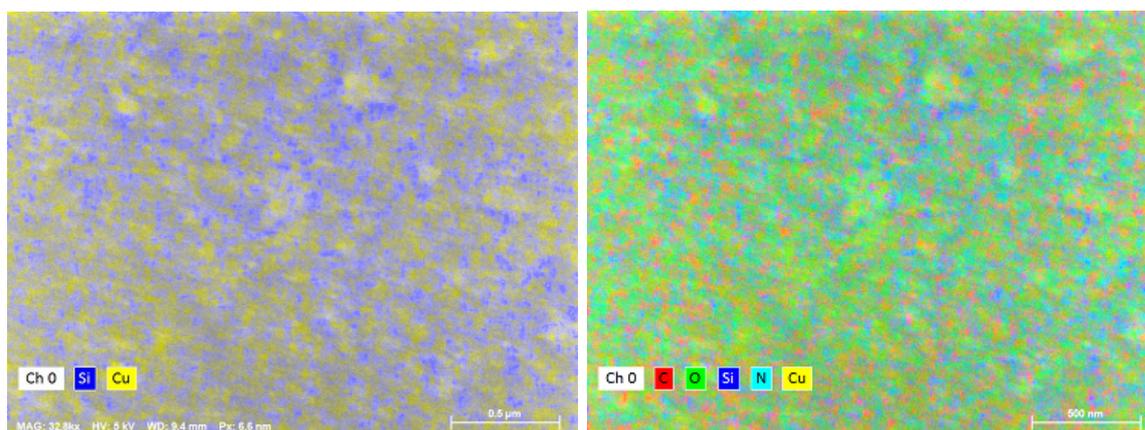


FIGURE 4.21 – Répartition des éléments dans le film par analyse de spectre EDX via MEB : les pigments Cu et Si uniquement (à gauche) et les éléments majoritaires (à droite). L'échelle indique 500 nm sur chaque image.

4.4.2 Tenue des films en température

Avant de caractériser les résines, on cherche à connaître leur température maximale admissible et vérifier la stabilité de nos résines. Pour ce faire, la courbure et l'épaisseur du film

pour la résine Rouge sont mesurées jusqu'à 150 °C et 200 °C. Avant mesure, les étapes de réticulation, indiquées par les fournisseurs de résines, sont effectuées pour chaque plaque. Les courbes expérimentales sont présentées sur la Figure 4.22. Chaque courbe correspond à un échantillon distinct.

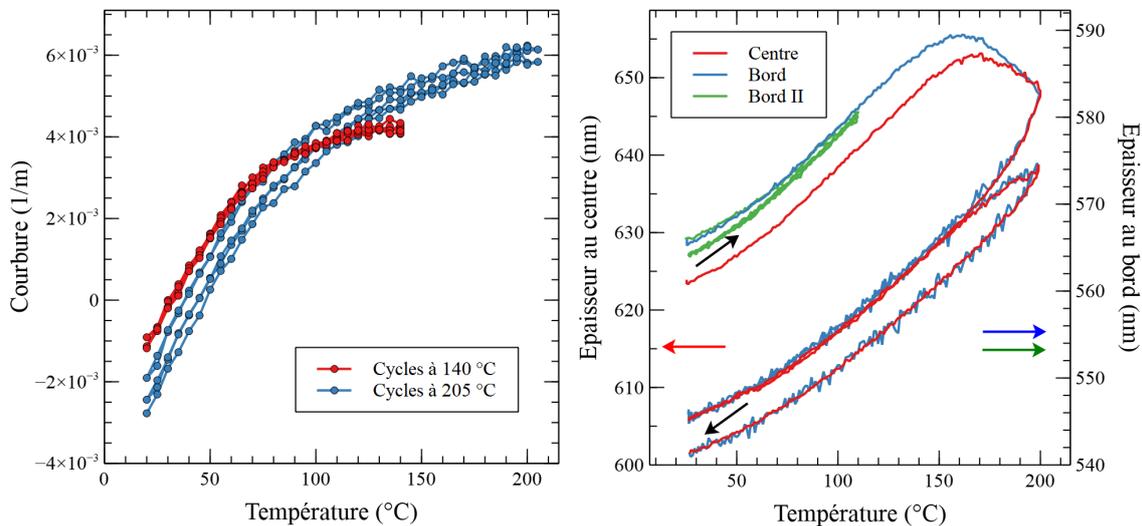


FIGURE 4.22 – Dégradation à 150 °C de films de résine Rouge observée par mesure de la courbure (à gauche) et par ellipsométrie (à droite). A gauche, les premiers cycles non-reproductibles sont volontairement exclus par soucis de lisibilité. En ellipsométrie, les mesures au bord et au centre ont chacun leur propre axe des ordonnées.

Sur le graphique de gauche, la courbure est stable lorsque les cycles ne dépassent pas 150 °C (courbe rouge). Au-delà, on constate que celle-ci décroît progressivement d'un cycle à l'autre et par corolaire la contrainte du film augmente. L'évolution d'une descente à la montée successive (descente II et montée III par exemple) est cependant reproductible.

D'autre part, les mesures d'épaisseurs en température par ellipsométrie mettent en évidence un rétrécissement inédit des films au-delà de 160 °C. Trois échantillons d'une même plaque de résine Rouge sont étudiés : deux au centre et un au bord. Suite à un aléa lors du dépôt, le centre de la plaque est moins chargé en pigment ce qui lui donne un aspect légèrement moins rouge que le reste de la plaque, d'où l'étude de ces deux zones. Le film reste stable tant que l'on ne dépasse pas 110 °C, comme le montre la courbe verte sur le graphe. Lorsque la température dépasse 150 °C (courbes bleue et rouge), on observe un rétrécissement identique des deux films : 20 nm de moins au cours du premier cycle puis 5 nm pendant le deuxième. Toutefois, ce phénomène débute à 160 °C pour le film concentré en pigments et seulement à 170 °C pour l'autre film. Ainsi, ce phénomène peut être influencé par les pigments, probablement le cuivre, moins stable en température que le silicium. Il est vraisemblable que cet événement soit avant tout une réaction de la matrice polymère, identique aux quatre polymères, contrairement aux pigments singuliers. Pour la résine Noir, le rétrécissement est de 60 nm.

Ce phénomène est donc observable par ces deux techniques à la fois hors et dans le plan. Au final, on limite les mesures sur ces quatre résines à 150 °C.

4.4.3 Caractérisations des propriétés thermomécaniques

Nous caractérisons à présent les résines pigmentées. Les mesures de courbure et d'épaisseur sur les cycles stabilisés sont représentés pour la résine Rouge sur la Figure 4.23. La courbure induite par cette résine est singulière : une évolution linéaire jusqu'à 60 °C, puis une parabole avant une asymptote horizontale à partir de 105 °C. Ce profil correspond au Cas 4, comme la résine F, avec le passage de la transition vitreuse au cours de la mesure. La mesure d'épaisseur par ellipsométrie, également sur la Figure 4.23, confirme la transition du polymère entre 55 et 105 °C. Puisque la pente de la courbure est nulle au-delà, le comportement caoutchoutique ne peut pas être caractérisé.

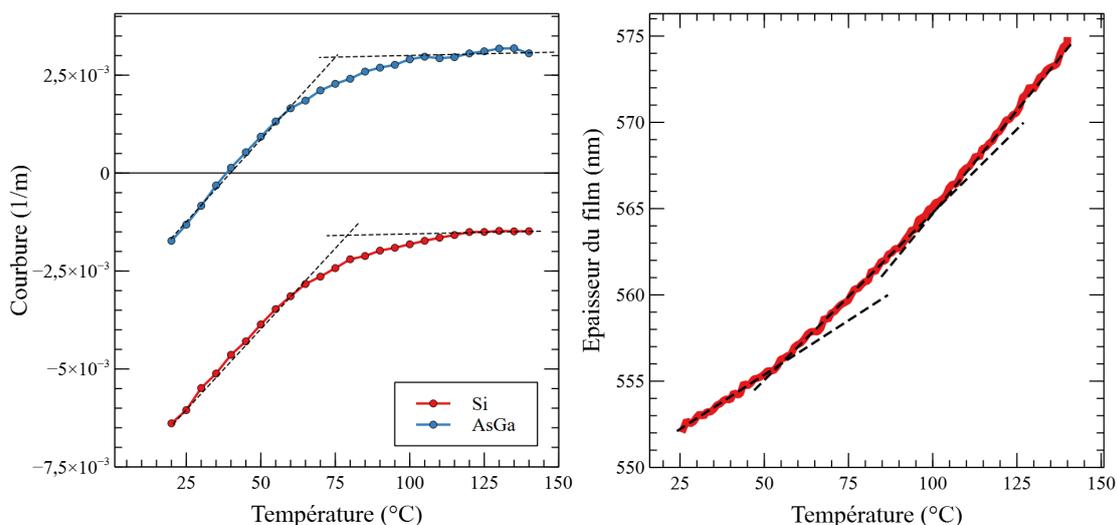


FIGURE 4.23 – Mesures en température de la courbure (à gauche) et d'épaisseur par ellipsométrie (à droite) sur des films de résine Rouge.

Les quatre résines pigmentées induisent des profils de courbures qui correspondent au Cas 4. En conséquence, celles-ci sont caractérisées sur des intervalles restreints d'une quarantaine de degrés. Les plages de température ainsi que les propriétés obtenues par la mesure de courbure pour le module biaxial et le CTE sont récapitulées dans le Tableau 4.15.

Les résines Rouge et Noir présentent un module de l'ordre de 12 GPa et les résines Vert et Bleu autour de 20 GPa, ce qui est bien supérieurs à ceux mesurés précédemment. A l'inverse, les CTE des résines pigmentées sont inférieurs. Ces différences sont dues à l'ajout des pigments. Au regard de l'analyse par MEB, le film pondère les propriétés des particules métalliques et de silicium : une matrice polymère (fort CTE et module élastique de quelques GPa) avec des particules aux CTE limités à quelques ppm/K mais une rigidité élevée (supérieure à 100 GPa). Il est donc logique d'atteindre de nouvelles plages de propriétés.

Bien que les CTE (donc les coefficients C_i) soient relativement faibles, les incertitudes des propriétés mesurées M_f et α_f restent élevées du fait des intervalles de température réduits ($\Delta T \simeq 40$ °C).

	Intervalle d'étude	Module biaxial M_f (GPa)	CTE α_f (ppm/K)
Résine Rouge	20-60 °C	12,0 ± 2,8	31,0 ± 15,9
Résine Verte	20-65 °C	21,2 ± 6,8	12,6 ± 2,2
Résine Bleue	20-65 °C	24,5 ± 3,6	17,3 ± 1,7
Résine Noire	20-60 °C	13,1 ± 4,3	31,1 ± 8,2

TABLEAU 4.15 – Propriétés obtenues par mesure de courbure induite thermiquement pour les résines colorées.

Résultats et discussion

Puisque les résines restent à l'état vitreux, on fait le choix de calculer les modules et CTE pour trois valeurs de ν : 0,35, 0,40 et 0,43. Afin de corroborer ces résultats, des mesures d'ellipsométrie et de nano-indentation-AFM en température ont été réalisées.

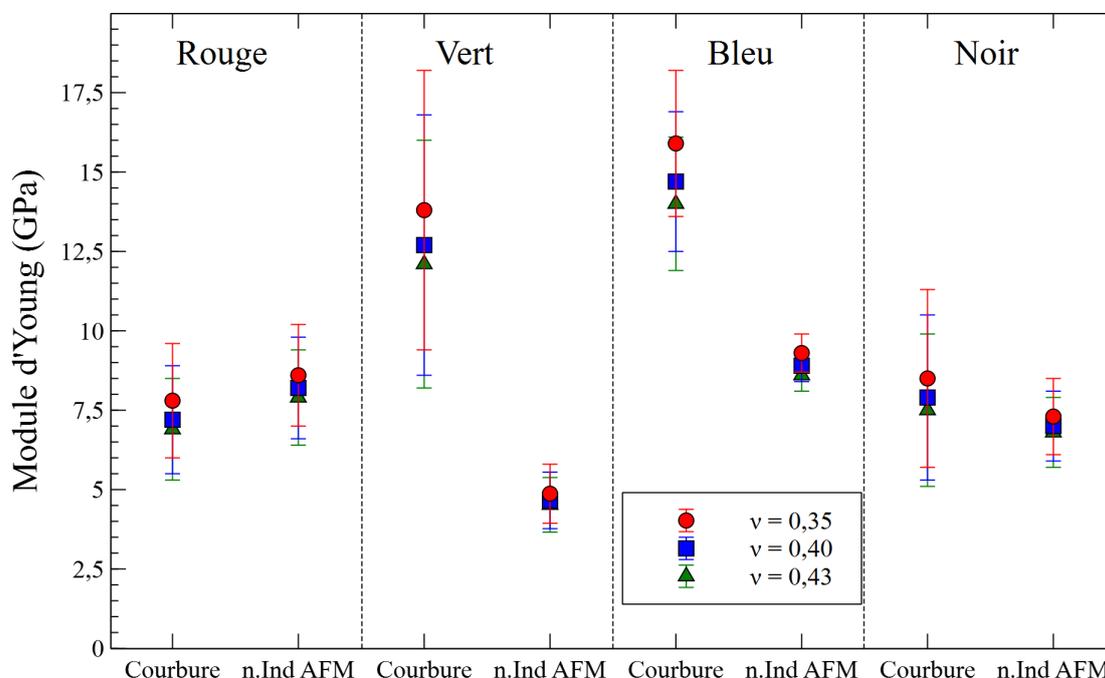


FIGURE 4.24 – Comparaison des modules d'Young mesurés par courbure et nano-indentation-AFM pour les résines pigmentées.

Les résultats de caractérisation de module d'Young sont rassemblés sur la Figure 4.24 et le Tableau 4.16. Les modules élastiques mesurés par la courbure sont plus élevés que ceux des résines A à G : entre 6,9 et 15,9 GPa. Par nano-indentation AFM, ces valeurs ne dépassent pas 10 GPa. Pour les résines Rouge et Vert, les deux techniques corroborent avec des modules proches, entre 7 et 9 GPa. En revanche, pour les résines Bleu et Vert, les modules estimés par AFM semblent sous-estimés par rapport aux valeurs de la courbure avec un écart de 6 à 8 GPa. A nouveau, l'AFM reste une technique locale de mesure de module de surface. Pour ces résines, la surface s'avère rugueuse et chargée en pigments. On est donc très loin de l'hypothèse de film plan et uniforme retenu pour modéliser le contact. L'amortissement de la pointe peut aisément varier d'un point à l'autre du fait de l'état de la surface et de la quantité de pigments sous-jacents.

Module d'Young (en GPa)				
Coef. de Poisson	Rouge		Noir	
	Courbure	AFM	Courbure	AFM
0,35	7,8 ± 1,8	8,6 ± 1,6	8,5 ± 2,8	7,3 ± 1,2
0,40	7,2 ± 1,7	8,2 ± 1,6	7,9 ± 2,6	7,0 ± 1,1
0,43	6,9 ± 1,6	7,9 ± 1,5	7,5 ± 2,4	6,8 ± 1,1
	Bleu		Vert	
	Courbure	AFM	Courbure	AFM
0,35	15,9 ± 2,3	9,3 ± 0,6	13,8 ± 4,4	4,9 ± 0,9
0,40	14,7 ± 2,2	8,3 ± 0,5	12,7 ± 4,1	4,6 ± 0,9
0,43	14,0 ± 2,1	8,6 ± 0,5	12,7 ± 3,9	4,5 ± 0,9

TABLEAU 4.16 – Résultats de module d'Young pour les résines colorées par la mesure de la courbure et par nano-indentation-AFM.

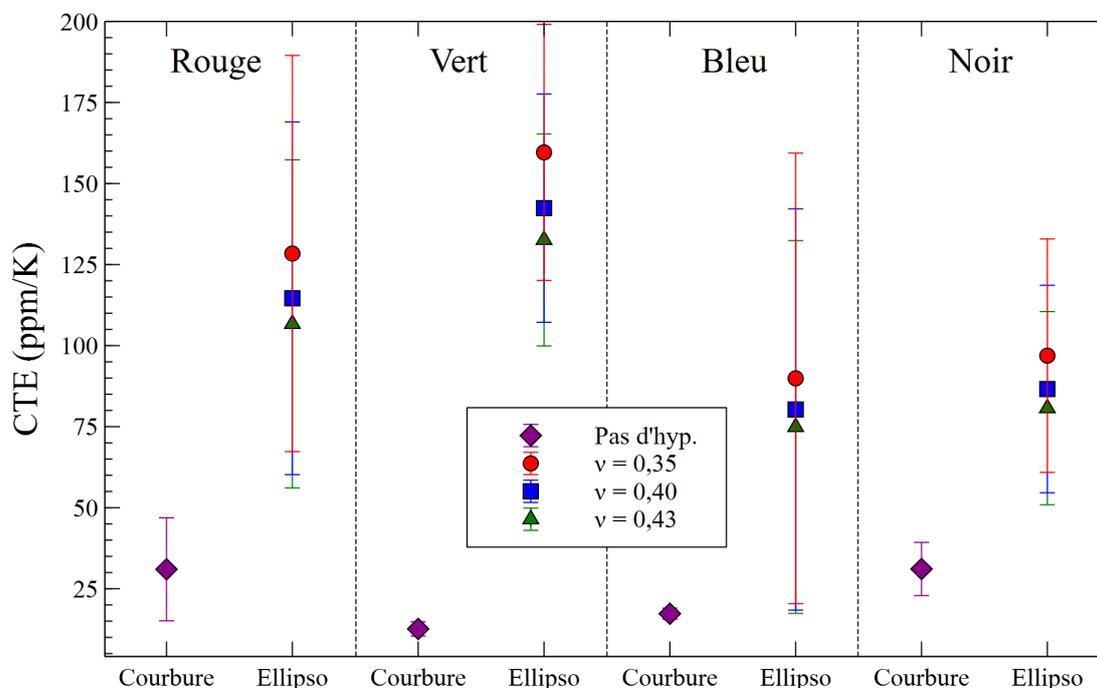


FIGURE 4.25 – Comparaison des CTE mesurés par courbure et ellipsométrie pour les résines pigmentées.

Les CTE estimés sont comparés sur la Figure 4.25 et dans le Tableau 4.17. Pour chaque résine, on constate un important écart entre les valeurs obtenues. En effet, les CTE déterminés par la courbure sont d'une dizaine de ppm/K, tandis que les CTE hors-plan sont bien plus élevés, en moyenne 100 ppm/K. L'ellipsométrie mesure des propriétés typiques d'un polymère sans renfort, comme si les pigments lui étaient imperceptibles. Ces différences sont largement supérieures à celles observées lors des précédentes caractérisations. Ce décalage systématique peut s'expliquer par une anisotropie exacerbée du film du fait de la présence des pigments. Les facteurs d'anisotropie du film $\alpha_{vertical}/\alpha_{latéral}$ varient de 2,7 pour la résine Noir à 11,3 pour la résine Vert. Or, des facteurs bien plus grands (de

CTE (en ppm/K)				
Coef. de Poisson	Rouge		Noir	
	Courbure	Ellipso.	Courbure	Ellipso.
Pas d'hyp.	31,0 ± 15,9		31,1 ± 8,2	
0,35		128,4 ± 61,1		96,9 ± 36,0
0,40		114,6 ± 54,4		86,6 ± 32,0
0,43		106,7 ± 50,6		80,7 ± 29,8
	Bleu		Vert	
	Courbure	Ellipso.	Courbure	Ellipso.
Pas d'hyp.	17,3 ± 1,7		12,6 ± 2,2	
0,35		89,9 ± 69,5		159,6 ± 39,5
0,40		80,3 ± 61,9		142,4 ± 35,2
0,43		74,9 ± 57,5		132,6 ± 32,7

TABLEAU 4.17 – Résultats de CTE pour les résines colorées par la mesure de la courbure et ellipsométrie.

l'ordre de 20) ont pu être mesurés sur des films polymères sans pigment [10][29].

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis en application la méthodologie exposée dans le Chapitre 3 et l'avons confronté à d'autres techniques utilisées en microélectronique comme l'AFM, l'acoustique picoseconde ou l'ellipsométrie. La mesure de courbure induite thermiquement s'est avérée plus facile et rapide d'utilisation. Elle a aussi l'avantage d'être une mesure globale. La précision de cette approche s'est révélée meilleure que par acoustique et par ellipsométrie dans la majorité des résines étudiées. Il est également possible de vérifier la tenue en température d'un film en mesurant la courbure qu'il induit.

Au cours de cette étude, nous avons pu déterminer la transition vitreuse de onze résines et identifier leur module élastique et leur CTE parfois sur plusieurs plages de température et dans différents états : avant et après une (sous-)relaxation. La méthodologie fonctionne aussi bien à l'état vitreux qu'à l'état caoutchoutique à condition que la rigidité du film soit suffisante pour mesurer une évolution linéaire de la courbure avec la température. Cette condition est malheureusement difficilement prédictible. Néanmoins, nous pouvons conseiller d'amincir les substrats utilisés et de privilégier les fortes épaisseurs de film afin de maximiser la réponse mécanique du substrat et, plus précisément, la variation de la courbure en température.

Nous nous sommes également intéressés à quatre résines pigmentées. Une analyse par MEB-EDX nous a indiqué la nature de ces renforts : du silicium et des métaux. La distribution de ceux-ci s'avère très anarchique au sein de la matrice. Du fait de leurs nombres et de leurs propriétés, le CTE du film est nettement réduit tandis que le module élastique est sensiblement supérieur, d'une dizaine de GPa. C'est ce que l'on a pu confirmer par l'étude de la courbure induite thermiquement mais pas avec l'ellipsométrie qui semble percevoir uniquement le polymère. En revanche, les modules mesurés par AFM corroborent globalement bien avec ceux déterminés par la courbure.

A présent que nous avons une base de données des propriétés pour onze résines, nous pouvons simuler des structures et vérifier la répartition de contraintes au sein d'un multicouche ou étudier le risque de fissuration d'une couche encapsulant un polymère épais.

Étude de l'intégrité mécanique d'empilements pour imageurs

5.1	Évaluation de la déformation d'un multicouche à l'aide de Sigmapεps	143
5.1.1	Présentation du logiciel Sigmapεps	143
5.1.2	Description de l'empilement de l'imageur	144
5.1.3	Modification de l'empilement afin de diminuer sa déformation globale	146
5.2	Évaluation de l'intégrité mécanique de l'encapsulation par un diélectrique, élastique et fragile, d'un plot en polymère .	148
5.2.1	Contexte et géométrie	149
5.2.2	Analyse dans le cadre du critère couplé	150
5.2.3	Détermination de la traction T_n	154
5.2.4	Détermination du taux de restitution d'énergie G	156
5.2.5	Estimation du taux de restitution d'énergie critique G_c et de la contrainte critique σ_c	159
5.2.6	Analyse des configurations A et C à l'aide des bornes de σ_c et de G_c	162

A titre préventif, lors de la production de puce électronique, la flèche des plaques est mesurée tout au long de la fabrication. Cette mesure est un indicateur de la déformation globale de l'ensemble et permet de détecter un défaut de conception sur la plaque ou la défaillance d'un procédé de fabrication.

De plus, comme évoqué dans le Chapitre 1, plusieurs précautions sont prises pour protéger les capteurs photographiques au cours de leur utilisation. Par exemple, les microlentilles sont encapsulées par un film diélectrique (le *top coat*). De même, la puce est mise dans un boîtier, lors de l'étape de packaging, puis recouverte d'un verre de protection. Toutefois, le risque d'endommagement à la suite d'un procédé de fabrication trop intense ou d'un choc subsiste. La répartition hétérogène des contraintes intrinsèques et le contraste des propriétés thermomécaniques entre les différentes couches peuvent conduire à des contraintes résiduelles relativement élevées dans un premier temps et à de la fissuration dans un second [110].

Le pixel, décrit au cours du Chapitre 1, présente, à ce titre, un risque de fissuration. En effet, celui-ci expose un contraste des propriétés entre les différents polymères mais surtout entre ceux-ci et le film diélectrique d'encapsulation en TEOS¹. Dans ce cas, le contraste des CTE est d'environ 30 ppm/K et le rapport des modules biaxiaux est proche de 10. Par ailleurs, plusieurs études ont souligné la tendance à la rupture du TEOS et plus généralement des films d'oxyde du fait de contraintes résiduelles trop importantes, malgré une épaisseur de ce dernier de l'ordre du micron voire inférieure [110][111].

Grâce aux résultats obtenus au cours du Chapitre 4, nous avons pu construire une base de données des propriétés thermomécaniques des polymères (comprenant les modules biaxiaux, les CTE et les contraintes intrinsèques), à laquelle, on peut ajouter d'autres matériaux dont les propriétés sont mieux connues (oxydes, métaux). Dans une première partie, nous nous servons de ces données récoltées pour prédire la déformation d'un capteur d'image à l'aide d'un code de calcul de déformation de plaque, Sigmapεps, spécialement développé pour les étapes de procédés de microélectronique. Dans une seconde partie, nous nous concentrerons sur l'encapsulation par un film mince et fragile de TEOS d'une couche de polymère épaisse présentant une *marche* avec un angle à 90°. Au niveau de ce *coin*, une concentration de contraintes apparaît et peut conduire à de la fissuration. Dans ce cadre, nous proposerons une méthodologie d'étude de la fissuration basée sur deux observations au microscope électronique à balayage (MEB) (une configuration intègre et une seconde fissurée) et une analyse des conditions de rupture dans le cadre du critère couplé développé par D. Leguillon [45]. Cette étude permettra d'estimer les niveaux critiques d'énergie et de contrainte nécessaires à l'amorçage de la fissure. La connaissance de ces deux valeurs permettra de proposer des configurations plus robustes, pour ce qui concerne l'intégrité mécanique.

1. L'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) est un composé chimique de la famille des alkoxydes de silicium, de formule $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$.

5.1 Évaluation de la déformation d'un multicouche à l'aide de Sigmapεps

Dans cette partie, nous étudions un capteur d'image constitué d'un empilement de couches de polymères étudiés au cours du Chapitre 4. Du fait de l'hétérogénéité des propriétés entre les couches, nous cherchons à limiter la déformation du multicouche à l'aide de l'outil de simulation Sigmapεps. Ce code de simulation a été développé sous MATLAB par le CEA-Leti et le laboratoire SIMaP de l'UGA au cours des thèses de H. Isselé [89] et de N. Assigbe [35]. Cet outil permet de prédire l'évolution de la flèche de la plaque au cours d'une série d'étapes parmi : un dépôt, un amincissement ou une variation de température.

Le but de cette étude est d'estimer la flèche de la plaque au cours de la fabrication du multicouche. Si celle-ci s'avère trop importante, nous proposerons plusieurs leviers afin de la diminuer ainsi que les contraintes et les déformations. En règle générale, la flèche limite à ne pas dépasser est de $\pm 150 \mu\text{m}$ pour plusieurs équipements de microélectronique.

5.1.1 Présentation du logiciel Sigmapεps

Pour estimer la variation de la flèche de l'empilement, nous utilisons Sigmapεps, un programme implémenté sous MATLAB qui permet de prédire la déformation des multicouches. L'utilisateur renseigne les étapes de fabrication de l'empilement parmi : dépôt, amincissement, traitement thermique, et indique pour chaque couche : son épaisseur, sa nature, la face du dépôt et la température de dépôt. L'interface renseignée dans notre cas est présentée sur la Figure 5.1. Après chaque étape, la flèche ainsi que la répartition des contraintes dans chaque couche sont évaluées.

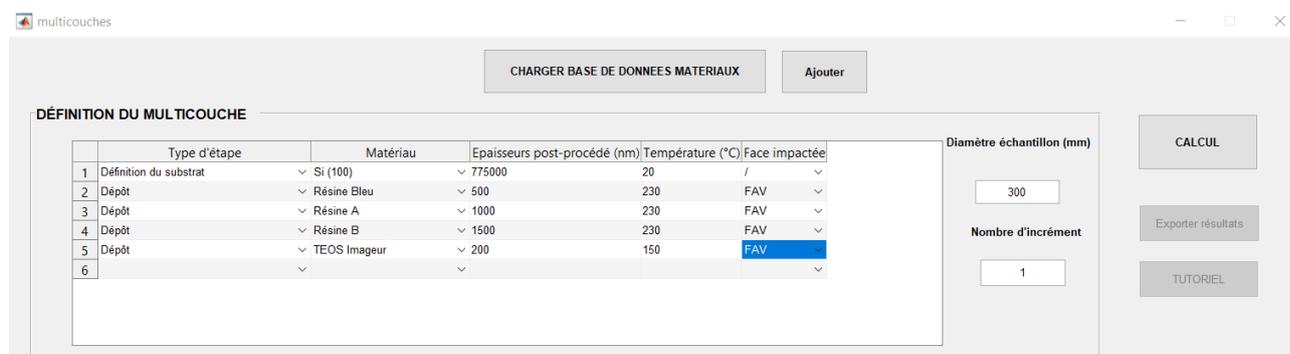


FIGURE 5.1 – Interface Sigmapεps.

Cet outil applique le modèle de déformation pour les multicouches de Townsend² [14]. Dans ce contexte, la variation de la courbure et de la flèche de l'empilement sont obtenues par le calcul de l'équilibre des forces et des moments, en prenant en compte les épaisseurs de chaque couche, leurs propriétés thermomécaniques et la contrainte intrinsèque du matériau déposé et les différents chargements thermiques. P. H. Townsend montre également que la courbure et la flèche d'un empilement est la somme des flexions engendrées par chacun des dépôts de film, des chargements thermiques et des amincissements. De ce fait,

2. Pour rappel, nous avons présenté ce modèle mais pour une bicouche seulement au cours du chapitre 1.

Sigmapeps calcule individuellement chaque variation de courbure κ et de déformation du plan de référence ε_0 en résolvant le système

$$\begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} \\ -B_{12} & B_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_0 \\ \kappa \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix}.$$

qui traduit l'équilibre mécanique des forces et des moments. Les coefficients B_{ii} et A_i sont calculés en fonction de l'étape considérée en prenant en compte la géométrie et les propriétés des couches. Les coefficients A_i dépendent en plus de l'étape considérée et prennent en compte la contrainte intrinsèque lors du dépôt ou bien la variation de température. Les formules implémentées dans ce logiciel, utilisées pour cette étude, sont détaillées dans le Tableau 5.1.

	Montée en température	Dépôt à T_{dep}	Refroidissement à l'ambiante
Nombre de couches N	$n - 1$	n	n
Coefficients B_{ii}		$B_{11} = \sum_{i=1}^N M_i h_i$ $B_{12} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N M_i (z_i^2 - z_{i-1}^2)$ $B_{22} = -\frac{1}{3} \sum_{i=1}^N M_i (z_i^3 - z_{i-1}^3)$	
A_1	$\sum_{i=1}^N M_i h_i \varepsilon_{th,i}$	$M_n h_n \varepsilon_{int,n}$	$\sum_{i=1}^N M_i h_i \varepsilon_{th,i}$
A_2	$\sum_{i=1}^N M_i (z_i^2 - z_{i-1}^2) \varepsilon_{th,i}$	$\frac{1}{2} M_n (z_n^2 - z_{n-1}^2) \varepsilon_{int,n}$	$\sum_{i=1}^N M_i (z_i^2 - z_{i-1}^2) \varepsilon_{th,i}$

TABLEAU 5.1 – Expressions des coefficients A_i et B_{ii} nécessaire pour déterminer la variation de la courbure et de la déformation au cours d'un dépôt ou d'une variation de température. La déformation intrinsèque de la couche n est notée $\varepsilon_{int,n}$ et la déformation thermique de la couche i est notée $\varepsilon_{th,i}$. Extrait de [89] et [35].

Pour cette étude, nous considérons uniquement des étapes de *dépôt*. Dans ce cas, Sigmapeps calcule les variations de ε_0 et κ provoquées par la montée à la température de dépôt, puis causées par le dépôt et enfin liées au retour à la température initiale.

A la fin du calcul, la somme des flexions est effectuée et le programme indique le niveau de contrainte dans chaque couche après l'étape finale, ainsi que l'évolution de la flèche selon les étapes et en fonction de la température.

5.1.2 Description de l'empilement de l'imageur

L'empilement considéré est composée de cinq couches avec de bas en haut : le substrat de silicium, une couche de résine pigmentée Bleu, une couche de planarisation (résine A), la microlentille (résine B) et la couche d'encapsulation en TEOS. En pratique, d'autres couches sont présentes entre le silicium et les résines pigmentées et, après assemblage, les microlentilles sont accolées aux zones de protection et de connections électriques. Pour cette étude, on se concentre uniquement sur le pixel, présenté dans le Chapitre 1. De

plus, la couche de microlentilles, composée de multiples hémisphères, est simplifiée par une couche plane du fait des hypothèses et du cadre adopté dans Sigmapεps. Le diamètre de la plaque est de 300 mm.

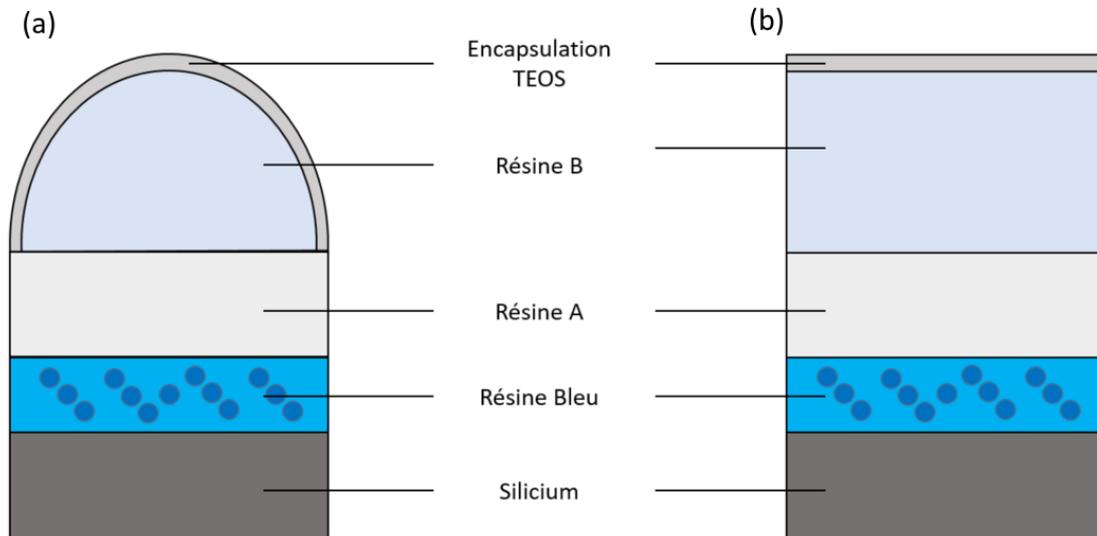


FIGURE 5.2 – (a) Schéma de l'empilement de l'imageur. (b) Simplification pour un empilement plan.

Pour chaque résine, on choisit les valeurs déterminées par la méthode de la courbure induite thermiquement pour un coefficient de Poisson de 0,40. On fait abstraction de la dégradation du film de résine Bleu et on suppose que les couches supérieures sont déposées et réticulées à 230 °C, sans endommager le multicouche. Les contraintes intrinsèques déterminées expérimentalement pour les résines A et B au cours du Chapitre 4 sont également prises en compte. Deux matériaux diélectriques sont disponibles : le TEOS qui, s'il est déposé en film, est compressif, et le SiON, à l'inverse, est en traction. Leurs propriétés sont indiquées dans le Tableau 5.2. Les épaisseurs retenues pour chaque couche sont indiquées dans le Tableau 5.3.

	Contrainte intrinsèque	Coef. de Poisson	Module d'Young	CTE	Température de dépôt
TEOS tensile	175 MPa	0,23	42 GPa	0,50 ppm/K	150°C
SiON compressif	-182 MPa	0,23	42 GPa	0,80 ppm/K	200°C

TABLEAU 5.2 – Propriétés des matériaux diélectrique utilisés pour l'encapsulation. Les contraintes intrinsèques sont indiquées à la température de dépôt. Ces valeurs ont été obtenues par une mesure de la courbure de la plaque à 20°C puis en leur soustrayant la variation de courbure liée à la descente en température post-dépôt.

Épaisseur (nm)	
TEOS	200
Résine B	1 500
Résine A	1 000
Résine Bleu	500
Silicium	775 000

TABLEAU 5.3 – Épaisseurs des couches de l'empilement considéré.

5.1.3 Modification de l'empilement afin de diminuer sa déformation globale

Prédiction de $\text{Sigma}\epsilon_{\text{ps}}$ pour la structure initiale

On calcule, tout d'abord, la déformation globale finale de la structure initiale reportée dans le Tableau 5.3. On choisit de déposer le TEOS en traction pour encapsuler le tout.

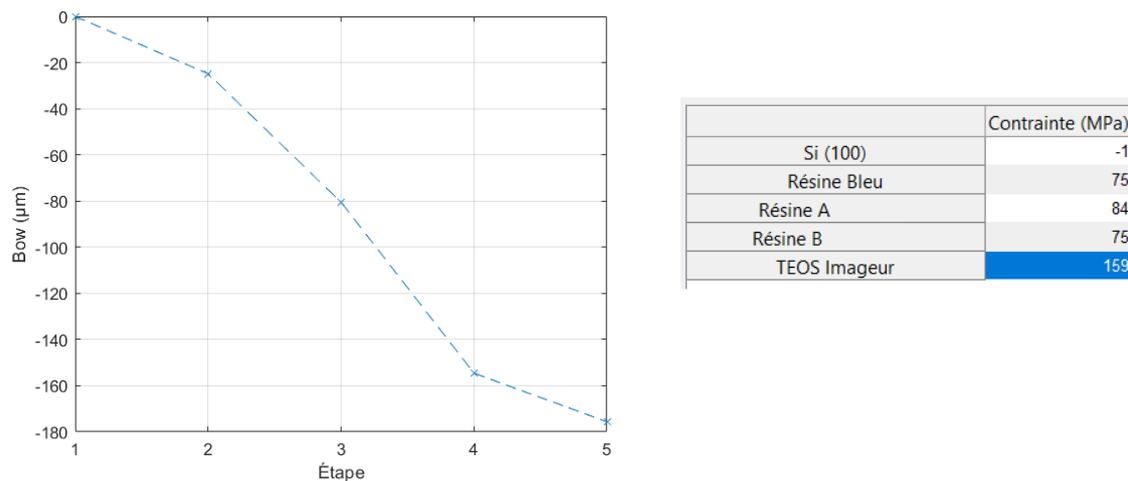


FIGURE 5.3 – Prédiction de $\text{Sigma}\epsilon_{\text{ps}}$ après chaque étape de dépôt : à gauche, évolution de la flèche au cours du procédé de fabrication du pixel et, à droite, la contrainte finale au sein de chaque couche.

La variation de la flèche à 20 °C de la plaque au cours de la fabrication du pixel déterminée par $\text{Sigma}\epsilon_{\text{ps}}$ est reportée sur la Figure 5.3. Le numéro de l'étape en abscisse du graphe correspond à la ligne du tableau de l'interface de $\text{Sigma}\epsilon_{\text{ps}}$ présentée sur la Figure 5.1. La flèche finale de la plaque est de $-175 \mu\text{m}$ ce qui est supérieure à la limite de $\pm 150 \mu\text{m}$. Cette limite est dépassée dès l'étape 4.

Par ailleurs, on constate que la flèche globale ne fait que croître en amplitude. En effet, chacune des couches engendre une contrainte intrinsèque positive ce qui conduit à l'augmentation continue et progressive de la flèche. De plus, les CTE des couches de polymères (les plus épaisses) sont supérieurs au CTE du silicium. Par conséquent, les déformations liées aux chargements thermiques, c'est-à-dire les retours à la température ambiante après les dépôts, conduisent toute à amplifier la flèche. Le film de TEOS, bien

qu'ayant un CTE inférieur à ceux des autres couches polymères ne permet pas de compenser cette diminution car sa déformation thermique est relativement faible devant la déformation intrinsèque et son épaisseur est également faible devant les autres couches.

Première amélioration : diminuer les épaisseurs des couches polymères

Afin de diminuer la flèche finale, on peut diminuer les épaisseurs des couches polymères. Or, à l'exception de la couche de planarisation (Résine A), la dimension de chacun des films est adaptée à leur fonction au sein de l'imageur. Par exemple, si l'on diminue l'épaisseur de la microlentille, on modifie la distance focale de celle-ci, initialement située au niveau de la photodiode, et donc l'efficacité du capteur photographique. Par conséquent, on propose de diminuer seulement l'épaisseur de la résine A.

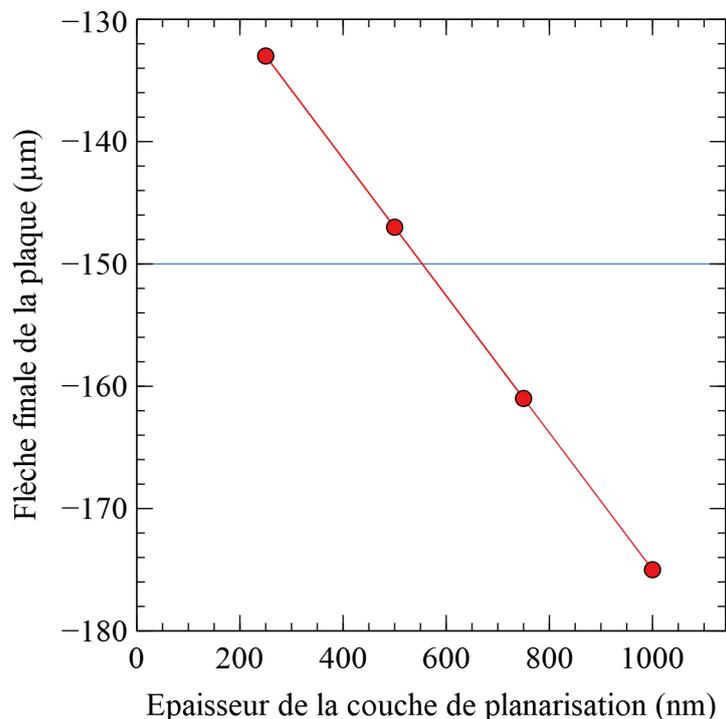


FIGURE 5.4 – Flèche finale de l'empilement en fonction de l'épaisseur de la couche de planarisation. Résultats de Sigmapεps.

Plusieurs calculs avec Sigmapεps sont effectués avec différentes épaisseurs de résine A. La tendance obtenue est présentée sur la Figure 5.4. La flèche diminue linéairement en augmentant l'épaisseur du film. On peut donc obtenir une flèche critique de $-150 \mu\text{m}$ avec une couche de planarisation de 550 nm d'épaisseur. Ceci illustre l'intérêt des prédictions de Sigmapεps pour le design géométrique des multicouches.

Seconde amélioration : remplacement d'un film de TEOS en traction par un film de SiON compressif

Pour cette seconde tentative d'amélioration, nous décidons de remplacer le TEOS dont la contrainte intrinsèque est positive par un film de SiON en compression. On conserve la même épaisseur de couche. Au regard du Tableau 5.2, les modules biaxiaux et les CTE sont proches. Seuls la température de dépôt et le *signe* de la contrainte intrinsèque changent

par rapport au TEOS. Par ailleurs, la simulation $\text{Sigma}\epsilon\text{ps}$ de la structure initiale prédit un dépassement de flèche dès l'étape 4. Par une simulation $\text{Sigma}\epsilon\text{ps}$, on peut montrer que pour une couche de planarisation de 800 nm, ce dépassement est évité. On conserve cette épaisseur pour cette seconde amélioration.

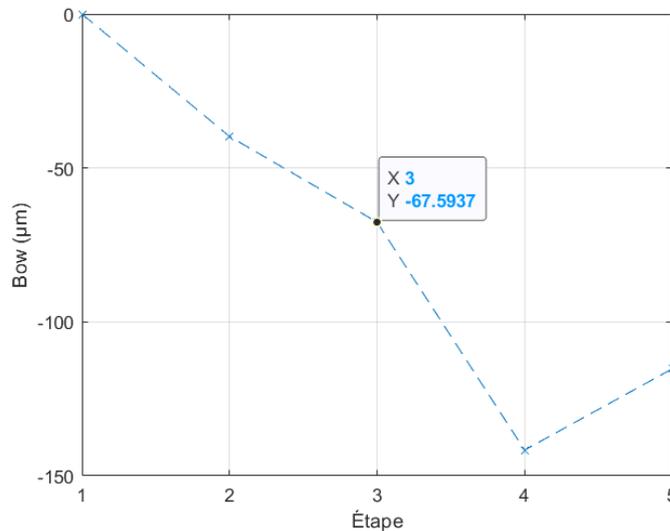


FIGURE 5.5 – Évolution de la flèche de l'empilement avec un film de SiON en compression.

L'évolution de la flèche prédite par $\text{Sigma}\epsilon\text{ps}$ est représentée sur la Figure 5.5. On constate que la flèche finale est de $-120 \mu\text{m}$, soit inférieure à la limite et, comme annoncé, il n'y a plus de dépassement de la limite de flèche à la suite de l'étape 4.

Finalement, puisque la courbure globale d'un multicouche est la somme des flexions engendrées par chaque étape, il est nécessaire pour limiter cette déformation, de réfléchir de manière itérative, étape par étape. Diminuer les épaisseurs est le levier le plus simple, à condition de ne pas réduire l'efficacité de la couche au sein du dispositif global. Enfin, déposer des matériaux compressifs (respectivement en traction) permet de rééquilibrer l'empilement contre les couches en traction (respectivement en compression).

5.2 Évaluation de l'intégrité mécanique de l'encapsulation par un diélectrique, élastique et fragile, d'un plot en polymère

Dans cette seconde partie, on s'intéresse à la fissuration d'une couche fine de TEOS encapsulant un plot de polymère. Le contraste des propriétés thermoélastiques conduit à un niveau potentiellement élevé des contraintes résiduelles, notamment au sein du diélectrique, ce qui peut potentiellement conduire à la fissuration du TEOS, plus fragile. Les propriétés qui permettent de décrire la fissuration sont le taux de restitution d'énergie critique G_c et de la résistance en contrainte σ_c nécessaires pour amorcer la fissure. Ces propriétés, précédemment introduites dans le Chapitre 1, sont difficiles à mesurer puisque le film de TEOS est fin (quelques centaines de nanomètre) et déposé sur un substrat de polymère non plan, dans notre cas. En conséquence, nous proposons, dans cette partie,

une méthodologie d'étude de la fissuration basée sur deux observations MEB et une analyse des niveaux de contrainte et de déformations dans le cadre du critère couplé à l'aide de simulations par éléments finis. En comparant les simulations aux expériences, nous sommes capable d'estimer les valeurs de G_c et de σ_c . Ce couple permettra par la suite de proposer des pistes d'amélioration de la géométrie de l'ensemble vis à vis de l'intégrité mécanique.

5.2.1 Contexte et géométrie

Nous nous intéressons à nouveau à un dispositif imageur, en particulier au film diélectrique de TEOS encapsulant les microlentilles. Ce film protège les couches inférieures contre les étapes mécaniquement agressives telle que de la gravure ou lors de l'assemblage des puces. Il est possible, sous certaines conditions critiques (notamment au cours d'une variation de température de l'ordre de 300 °C), que le film diélectrique se fissure, affectant de fait l'intégrité de la structure.

Diverses formes de fissuration ont été décrites par J. Hutchinson et Z. Suo mais seulement pour des bicouches plans [49]. Dans cette partie, nous proposons d'étudier l'amorce de la fissuration d'une couche diélectrique encapsulant un plot de polymère présentant une *marche* avec un angle de 90 °. Une configuration similaire avait été étudiée par J. Gunnars [112][113]. La bicouche étudiée était constituée d'un film de diamant sur un substrat de carbure cémenté. Dans ce cas, le rapport des modules d'Young était de 1,6 et la contrainte résiduelle de 2 GPa. Pour notre étude, le rapport des modules est plutôt de l'ordre de 20, le contraste des CTE de l'ordre de 60 ppm/K et la contrainte résiduelle de l'ordre de 2 GPa.

Au sein du capteur photographique, la couche d'encapsulation recouvre plusieurs zones parmi (Voir Figure 5.6) :

- la matrice de microlentilles composée des hémisphères,
- la zone plate, qui est la prolongation de la couche épaisse sur laquelle sont déposées les microlentilles. Le polymère est identique pour ces deux parties de l'imageur.
- la zone neutre, qui n'est pas prise en compte pour cette étude et qui intègre certains éléments pour la connexion.

La couche de polymère est déposée sur un premier film diélectrique. Le second diélectrique encapsule les microlentilles et la zone plate, comme on peut le voir en bas de la Figure 5.6 sur la vue en coupe. Le rapport des épaisseurs est d'au moins 10 entre les diélectriques et le polymère. Le *coin* de la zone plate est une zone fortement contrainte, notamment à l'interface entre les deux matériaux, du fait du contraste des propriétés. A cause de ce dernier, on assiste à un accroissement des contraintes à cet endroit, au cours d'une augmentation de température, ce qui conduit à la mise en tension du film d'encapsulation.

Les deux couches diélectriques sont constituées de TEOS mais avec des propriétés légèrement différentes. Le polymère considéré est proche de la résine C caractérisée au cours du Chapitre 4. Les propriétés retenues sont rassemblées dans le Tableau 5.4. Celles-ci ne sont pas supposées variées avec la température.

Les dimensions de la couche polymère sont indiquées sur la Figure 5.7. L'épaisseur de la matrice de microlentilles est de 1 μm tandis que celle de la zone plate est comprise entre 2 et 4 μm . Les couches de TEOS ne sont pas représentées sur ce schéma. La couche inférieure de TEOS 2 est de l'ordre de 200 nm. L'épaisseur du film d'encapsulation (TEOS)

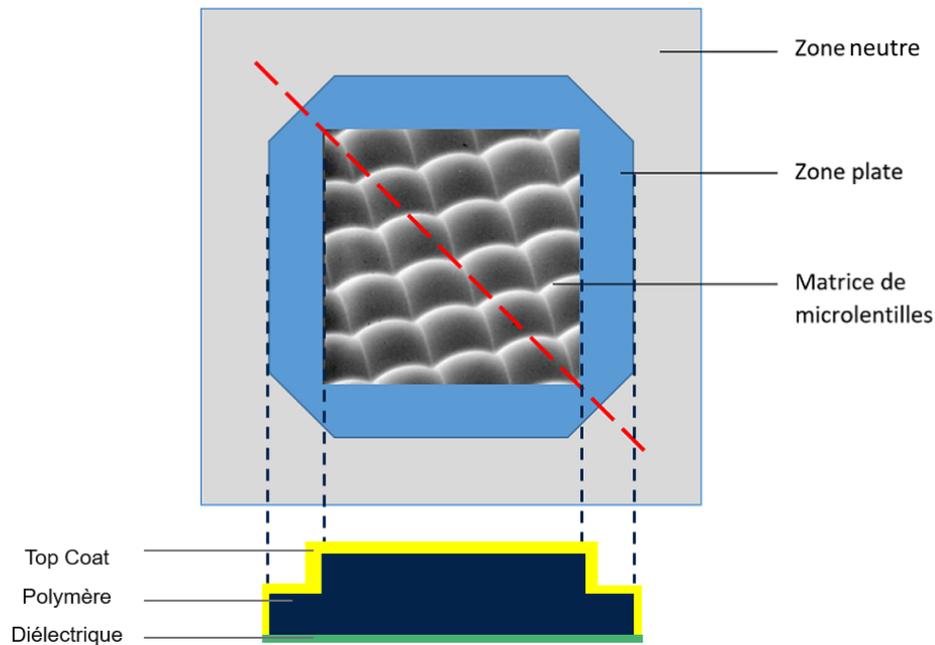


FIGURE 5.6 – Vue d'ensemble d'un imageur et vue en coupe du segment rouge : les microlentilles sont simplifiées en une couche de polymère. Les proportions sont volontairement exagérées.

	Masse Volumique (g/cm ³)	Coef. de Poisson	Module d'Young (GPa)	CTE (ppm/K)
TEOS	2,0	0,25	60	0,50
Polymère	1,4	0,40	3	60
TEOS 2	2,2	0,25	54	0,80

TABLEAU 5.4 – Propriétés des trois matériaux intégrés au capteur d'image étudié.

est comprise entre 200 nm et 400 nm.

Les conditions limites sont : le blocage des translations selon l'axe x_2 le long de [AB] (voir Figure 5.7) afin de maintenir la planéité et le blocage des translations selon l'axe x_1 le long de [AC] du fait de la symétrie.

5.2.2 Analyse dans le cadre du critère couplé

Dans notre étude, nous nous intéressons à quatre configurations simples d'encapsulation de polymère qui sont récapitulées dans le Tableau 5.5.

Afin de nous aider à estimer les conditions qui ont conduit à l'apparition d'une fissure, un échantillon correspondant à la configuration B et un second correspondant à D sont considérés. Les observations de référence sont les suivantes :

- fissuration au cours d'une montée en température pour la configuration D et
- pas de fissuration au cours de la même montée en température pour la configuration B.

Celles-ci découlent des observations obtenues par MEB et présentées sur la Figure 5.8. La différence entre ces deux configurations est l'épaisseur de la couche de polymère. Nous ne



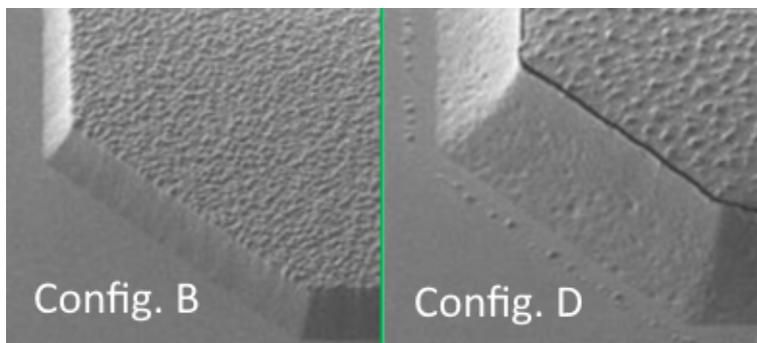
FIGURE 5.7 – Dimension de la moitié de la couche de polymère.

Configuration	Épaisseur du TEOS (nm) et	de la zone plate de polymère (μm)
A	400	2
B	200	2
C	400	4
D	200	4

TABLEAU 5.5 – Épaisseurs de couche pour les quatre configurations étudiées.

connaissons pas la température à laquelle cette fissure est apparue.

Par ailleurs, aucune fissure n'a été observée au niveau de la matrice des microlentilles. On se concentre par la suite sur le long de l'arrête pour simplifier le problème en deux dimensions, sous l'hypothèse de déformation plane.

FIGURE 5.8 – Vues MEB du coin de la zone plate de la couche de polymère pour $2 \mu\text{m}$ de polymère (à gauche) et $4 \mu\text{m}$ (à droite). Dans les deux cas, la couche de TEOS fait 200 nm d'épaisseur.

Afin de comprendre et d'empêcher la fissuration du TEOS, il nous faut déterminer la contrainte maximale admissible σ_c du matériau et le taux de restitution d'énergie critique G_c . Ces propriétés sont estimées à l'aide de simulations par éléments finis avec le logiciel Abaqus. Compte tenu de la symétrie du problème, nous ne simulons que la moitié droite de l'ensemble, en deux dimensions seulement. D'autre part, puisque la fissuration s'est produite au coin de la zone plate, nous nous concentrons uniquement sur la diagonale de la zone plate de l'imageur, indiquée par des tirets rouges sur la Figure 5.6. Nous simplifions la géométrie du problème en réduisant la zone des microlentilles en une simple couche, comme l'illustre la Figure 5.7, cette zone n'étant pas sujette à la fissuration.

Puisque le rapport de la longueur sur l'épaisseur est grand, nous adoptons une stratégie de

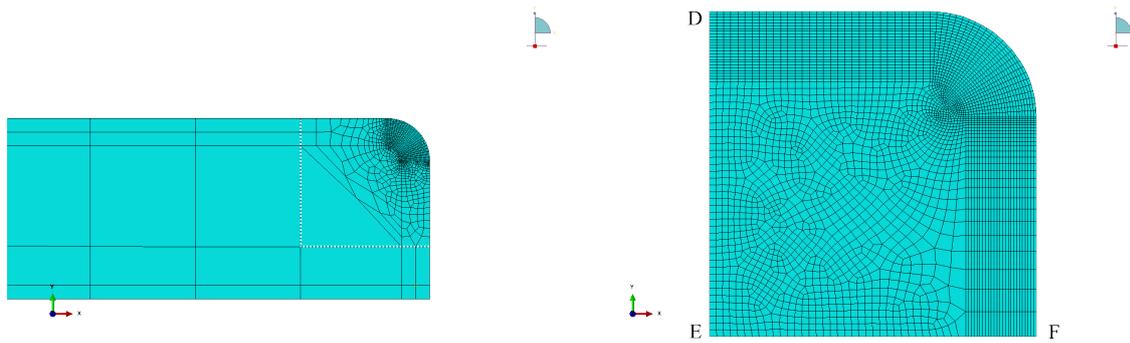


FIGURE 5.9 – Maillage du modèle global (à gauche) et du modèle local (à droite).

calcul à deux échelles, selon un schéma de *submodelling*. Pour ce faire, deux modèles sont réalisés : un modèle complet du système, maillé grossièrement, et un modèle dit local du coin droit, maillé très finement (voir Figure 5.9). Les résultats de simulation (champs de contraintes et de déplacements) du premier modèle sont utilisés comme conditions limites pour le second sur les portions [DE] et [EF], indiquées sur la Figure 5.9 à droite. Cette technique permet de restituer précisément le gradient des contraintes au niveau du congé et de conserver un maillage régulier dans chaque modèle.

Détermination du chemin de fissuration

Compte tenu de la répartition des contraintes dans la partie supérieure droite du TEOS, une fissuration possible est considérée le long de la bissectrice. Nous menons une analyse dans le cadre du critère couplé. A ce titre, nous évaluons la contrainte T_n selon la normale à cette bissectrice ainsi que le taux de restitution d'énergie G au cours d'un incrément de fissure le long du segment, après avoir appliqué le chargement thermique de ΔT fixé à $+300$ °C.

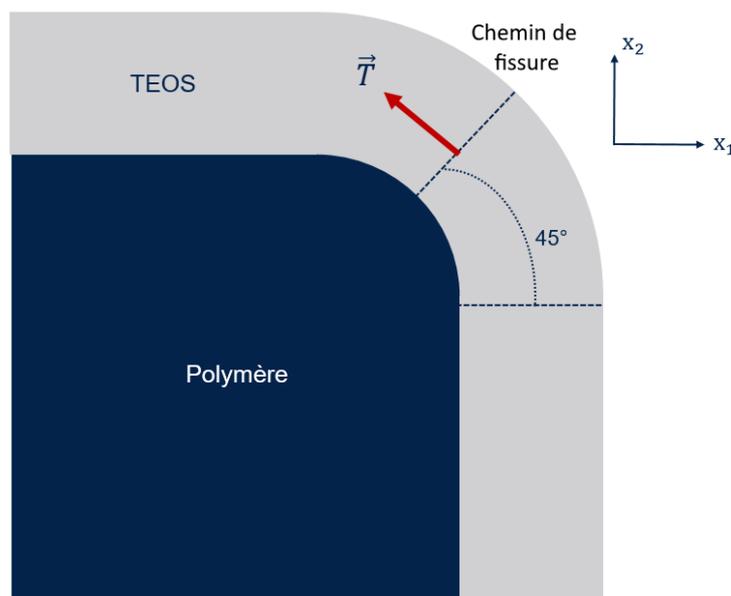


FIGURE 5.10 – Schéma du coin arrondi du polymère avec le chemin de fissure considéré.

Afin de vérifier que la fissuration se produise le long de la bissectrice, nous menons un

calcul avec l'option *XFEM* sous Abaqus. Des *nœuds fantômes* offrant des degrés de libertés supplémentaires sont ajoutés au maillage initial. Ceux-ci permettent de décrire la rupture à l'aide d'un modèle cohésif à adoucissement linéaire tel que décrit à la Figure 5.11.

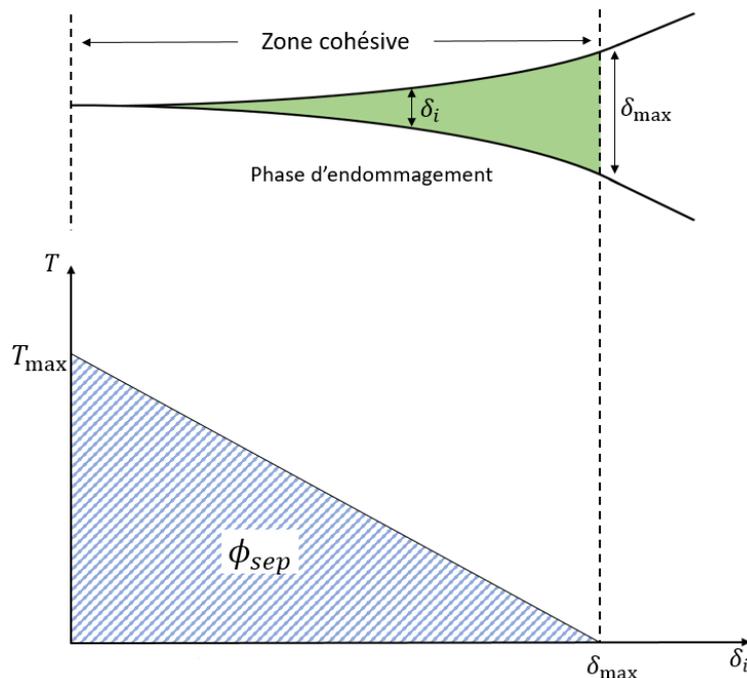


FIGURE 5.11 – Modèle cohésif à adoucissement linéaire utilisé pour le calcul XFEM.

Pour définir ce modèle cohésif, deux paramètres sont requis : la contrainte locale T_{max} , à partir de laquelle la décohésion a lieu, et l'énergie de séparation ϕ_{sep} . Une fissure apparaît localement lorsqu'une ouverture δ_{max} est atteinte. On définit alors l'énergie de séparation ϕ_{sep} telle que

$$\phi_{sep} = \frac{1}{2} T_{max} \delta_{max}.$$

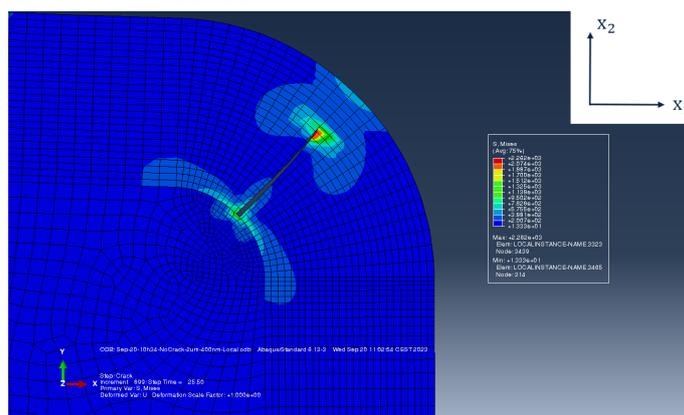


FIGURE 5.12 – Fissuration obtenue par simulation XFEM avec $G_c=1 \text{ J/m}^2$ et $T_{max}=1 \text{ GPa}$.

Puisque l'ensemble de la structure est élastique et linéaire, nous avons $\phi_{sep} = G_c$. Le TEOS s'apparentant à un verre, on retient les valeurs de $T_{max} = 1 \text{ GPa}$ et $G_c = 1 \text{ J/m}^2$. Cette dernière valeur facilite la convergence des calculs et est sans influence sur le chemin de la

fissure. Par simulation, on vérifie bien que la fissure se propage le long de la bissectrice comme l'illustre la Figure 5.12.

Rappel sur le critère couplé

On rappelle que le critère couplé est formulé ainsi [45] : pour un chemin de fissuration envisagé, la contrainte normale doit excéder une valeur σ_c sur une distance a_σ . Le taux de restitution d'énergie $G(a_G)$ est calculé séparément pour un niveau de chargement donnée. L'amorçage de la rupture a lieu dès lors que ces conditions sont réunies pour $a_0 = a_\sigma = a_G$ telles que présentées sur la Figure 5.13-b.

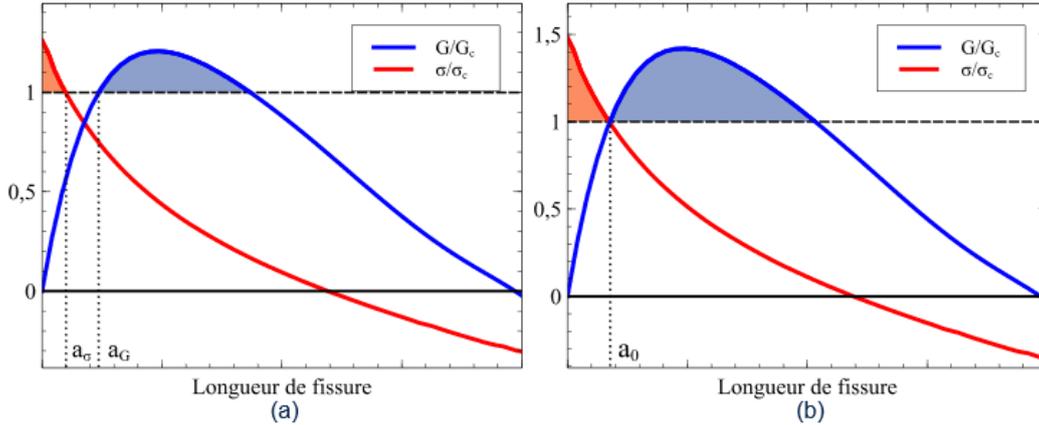


FIGURE 5.13 – Rapports G/G_c et σ/σ_c selon la longueur de la fissure a (a) avant d'atteindre la longueur d'amorçage a_0 et (b) à la longueur d'amorçage $a_0 = a_\sigma = a_G$. Adapté de [114].

Dans notre cas, nous appliquons le chargement thermique considéré et estimons par des calculs éléments finis les variations de la traction $T_n(r)$ le long de la bissectrice, dont l'abscisse est notée r , et le taux de restitution $G(\Delta a)$ pour une fissure de longueur Δa .

5.2.3 Détermination de la traction T_n

La traction que l'on cherche à évaluer est normale au chemin de la fissure telle qu'illustrée sur la Figure 5.10. Pour ce faire, nous simulons par éléments finis la montée en température du polymère et du film diélectrique. La fissuration n'est pas autorisée et nous maillons finement la bissectrice afin d'avoir la variation la plus précise des contraintes sur ce chemin. 75 éléments sont retenus.

Dans le repère (x_1, x_2) , le vecteur normal à la bissectrice est

$$\vec{n} = \frac{1}{\sqrt{2}}(-1, 1).$$

La composante de la contrainte normale à cette bissectrice le long de \vec{n} est

$$T_n = \vec{n} \cdot (\underline{\underline{\sigma}} \vec{n}).$$

Le tenseur des contraintes s'écrit

$$\underline{\underline{\sigma}} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} \end{pmatrix}.$$

Après calcul, l'expression de la traction est

$$T_n = \frac{1}{2}(\sigma_{11} + \sigma_{22}) - \sigma_{12}. \quad (5.1)$$

Résultats

Après calculs, nous exportons les valeurs des contraintes σ_{11} , σ_{22} et σ_{12} . La variation de T_n , après un chargement thermique ΔT de 300 °C, est obtenue avec (5.1) et est présentée à la Figure 5.14 pour les quatre configurations considérées. La contrainte à l'interface s'avère supérieure ou égale à 2 GPa. La contrainte intrinsèque, liée au procédé de dépôt, au maximum de quelques centaines de MPa, est donc négligeable. Par ailleurs, alors que la traction est positive à l'interface, celle-ci devient négative sur 40 % de l'épaisseur, près du bord extérieur.

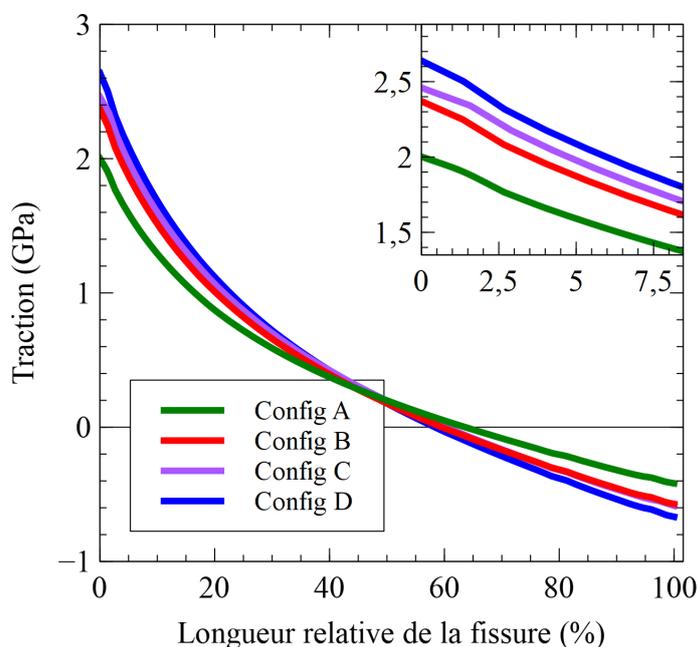


FIGURE 5.14 – Traction sur le chemin possible de la fissure. Résultats de simulations Abaqus à 300 °C.

A l'interface, la traction est de plus en plus grande selon les configurations : A, B, C puis D. La traction la plus grande est observée pour la configuration D qui présente un film plutôt fin de 200 nm et une couche de polymère épaisse (4 μm). A l'inverse, on relève la traction la plus faible pour la configuration A, soit un film de TEOS plus épais (400 nm) et un film de polymère relativement fin (2 μm). Ainsi, la traction tend à augmenter avec des épaisseurs de polymère de plus en plus importante mais également avec la diminution de l'épaisseur du film de TEOS. En effet, la traction est plus importante pour les configurations D et C où la couche de polymère est de 4 μm . En augmentant l'épaisseur de la couche de polymère, la déformation induite de cette couche est plus importante mais le confinement du polymère par le TEOS, plus rigide, induit une traction plus élevée.

De plus, pour des épaisseurs de couches polymères identiques, la traction à l'interface dans le film diélectrique s'avère plus importante lorsque le film est fin. Par exemple, pour

un substrat de $4 \mu\text{m}$, la traction du film de 200 nm (configuration D) est égale à $2,6 \text{ GPa}$, alors que pour le film de 400 nm (configuration C) celle-ci est de $2,5 \text{ GPa}$.

5.2.4 Détermination du taux de restitution d'énergie G

Afin d'estimer le taux de restitution d'énergie G , nous décidons de calculer l'intégrale J pour différentes longueurs d'une fissure statique.

Calcul du taux de restitution d'énergie à l'aide de l'intégrale J

L'intégrale J est l'équivalent du taux de restitution d'énergie G pour les matériaux élastiques non-linéaires [43]. Elle se définit de la même manière comme

$$J = -\frac{d\Pi}{dA},$$

avec Π l'énergie potentielle et A l'aire de la fissure. L'énergie potentielle Π est égale à la différence entre l'énergie de déformation emmagasinée U et le travail des forces extérieures F telle que

$$\Pi = U - F.$$

Le calcul du terme J permet ainsi d'évaluer le niveau de chargement agissant sur une fissure et est, de plus, équivalente au taux de restitution d'énergie pour un milieu élastique et linéaire.

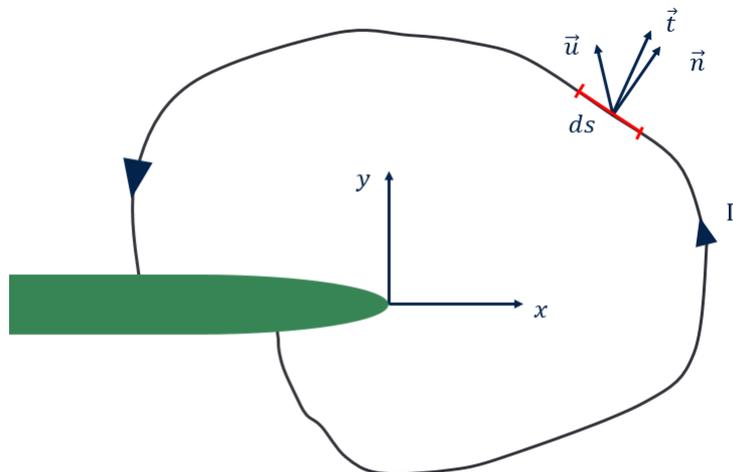


FIGURE 5.15 – Contour Γ pour le calcul de l'intégral J autour d'un front de fissure.

En guise d'exemple, on considère un matériau homogène au comportement élastique sujet à un champ de déformation dans le plan $(0, x, y)$ et présentant une fissure dirigée selon l'axe x (voir Figure 5.15), alors l'intégrale J se calcule en prenant un contour Γ telle que

$$J = \int_{\Gamma} \omega dy - \int_{\Gamma} T_i \frac{\partial u_i}{\partial x} ds$$

où w représente la densité d'énergie de déformation, T_i le vecteur de traction le long du contour Γ , u le vecteur de déplacement le long du contour Γ . Pour des matériaux élastiques, le terme J est indépendant du chemin d'intégration Γ [43].

Paramétrage de la simulation

Dans notre cas, le problème considéré est élastique et le calcul de l'intégrale J indique le taux de restitution d'énergie G , pour une taille de fissure donnée. On calcule cette intégrale pour différentes longueurs d'entaille a à travers le film de TEOS à l'aide de simulations successives. Entre quinze et vingt simulations sont nécessaires pour reconstituer la courbe de $G(a)$ à partir de chaque configuration. Lorsque la taille de l'entaille a tend vers 0 ou vers l'épaisseur du film h_f , le contour est difficile à définir. Le calcul de l'intégral J est réalisé à chaque pas de temps pour cinq contours circonscrits, le plus petit étant celui défini initialement (le cercle blanc sur la Figure 5.16). Le calcul d'intégrale J est a priori plus précis que celui consistant à évaluer la variation d'énergie élastique $W(a+da) - W(a)$ pour un incrément da donné. Le chargement est limité à une augmentation linéaire de la température de $+300$ °C.

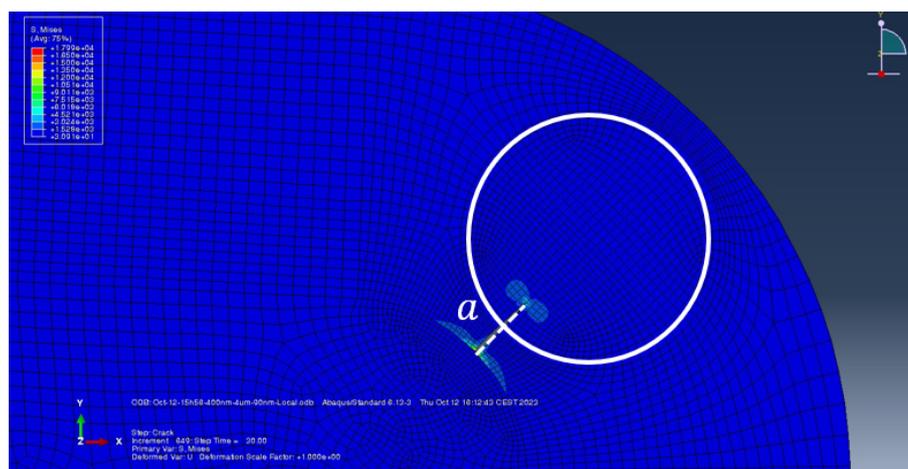


FIGURE 5.16 – Maillage de la zone proche de l'entaille pour le calcul de l'intégrale J . Le premier contour est indiqué par le cercle blanc et l'entaille par le trait blanc.

Dans notre modèle, différentes longueurs de fissure a le long de la bissectrice sont considérées en partant depuis l'interface. Ceci est facilité avec l'option *Seam Crack* du logiciel Abaqus qui produit un dédoublement des noeuds le long du segment de la fissure prédéfini, autorisant leur séparation et la discontinuité des champs de contrainte et de déplacement de part et d'autre de la fissure. Le maillage autour de la pointe interne de la fissure à la couche doit être relativement fin pour estimer avec justesse l'énergie élastique de déformation dans le contour Γ . Ce dernier est pris relativement grand pour prendre en compte l'entièreté de la singularité en pointe de fissure mais suffisamment loin de l'interface polymère-TEOS pour ne pas prendre en compte la singularité de l'autre pointe. L'option *Reduce mesh transition* permet d'avoir un maillage relativement homogène et structuré à l'intérieur et autour du contour. Un des maillages utilisés est présenté sur la Figure 5.16. La façon de mailler chaque zone est conservée entre chaque simulation pour les quatre configurations.

Résultats

Les quatre évolutions du taux de restitution d'énergie G^i à $\Delta T = 300$ °C en fonction de la taille de la fissure (en % de la longueur de la bissectrice) sont présentées sur la Figure 5.17, avec $i = A, B, C$ ou D . Les courbes de tendance, présentes sur le graphe, sont obtenues à partir de polynômes dont l'ordre varie entre 4 et 6 selon les cas. Pour chaque simulation, J est calculée sur cinq contours concentriques. Le coefficient de variation³ entre les différentes valeurs de J obtenues est inférieur à 1 %.

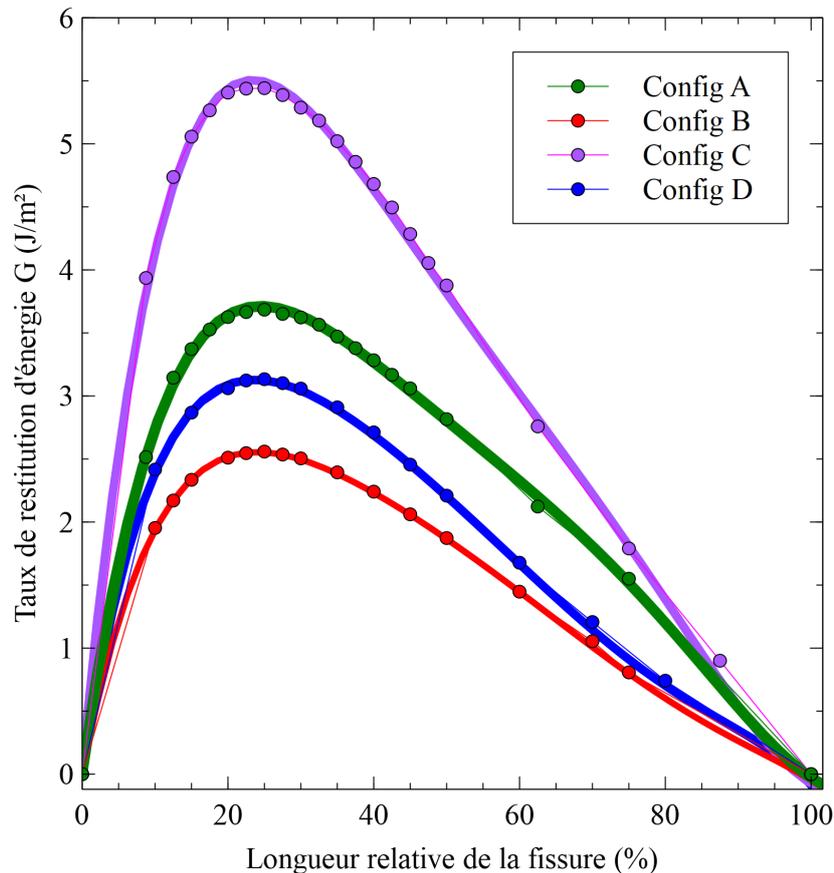


FIGURE 5.17 – Évolution du taux de restitution d'énergie G en fonction de la longueur de la fissure (en %) pour les quatre configurations à 300 °C. Résultats de simulations Abaqus avec courbes de tendance.

On constate un écart entre les différents niveaux d'énergie de déformation pour chaque configuration. Le taux de restitution d'énergie est de plus en plus grand selon les configurations : B, D, A et C. Il est maximal pour la configuration C qui présente un film de TEOS de 400 nm et une couche de polymère de 4 μm , c'est donc la géométrie la plus épaisse. A l'inverse, la configuration la plus fine, c'est-à-dire la configuration B, emmagasine le moins d'énergie avec un film de TEOS de 200 nm et 2 μm de polymère, et ainsi en restitue moins.

Pour un plot de polymère donnée, ce sont les configurations avec les films les plus fins (D par rapport à C et B par rapport à A) qui présentent des taux de restitution d'énergie inférieurs, puisque l'énergie emmagasinée est moindre.

3. rapport de l'écart-type sur la moyenne

5.2.5 Estimation du taux de restitution d'énergie critique G_c et de la contrainte critique σ_c

Étude des configurations B et D, pour un film de TEOS de 200nm (les plots de polymère sont de 2 et 4 μ m respectivement)

On se concentre sur les résultats des simulations pour les configurations B et D, respectivement intègre et endommagée à la suite d'une variation de température de +300 °C. Puisque l'on ne connaît pas la température à partir de laquelle la rupture du film diélectrique s'amorce ou s'achève, on se concentre, par la suite, uniquement sur les valeurs obtenues à +300 °C. On considère ainsi que la rupture s'est produite à +300 °C et que son étendue est égale à l'épaisseur du film.

Nous analysons simultanément la traction et l'énergie pour comprendre les conditions qui ont conduit à l'amorçage ou non d'une fissure dans le TEOS au regard du critère couplé [45][46].

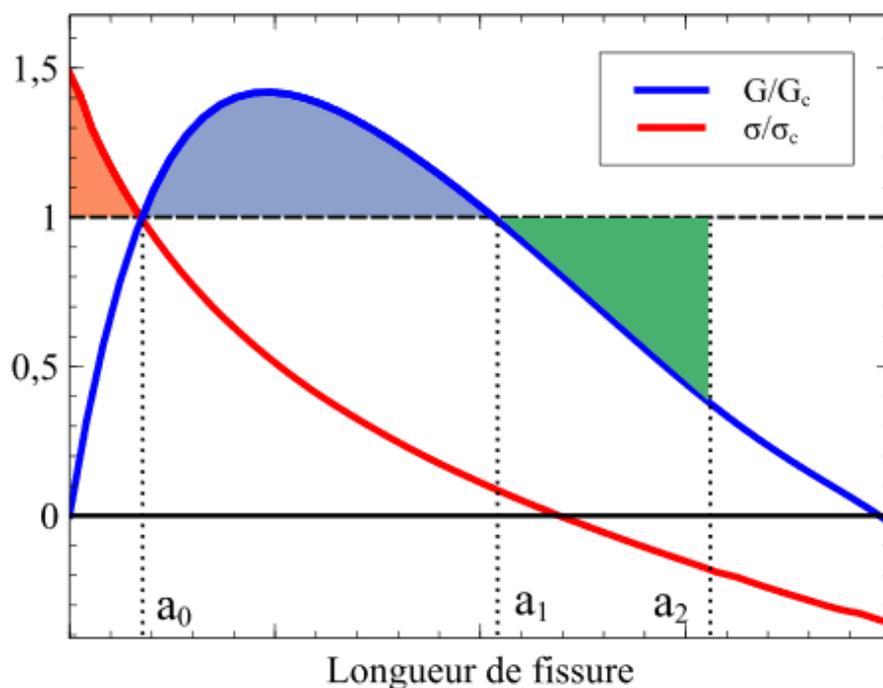


FIGURE 5.18 – Évolutions adimensionnées de la contrainte σ , du taux de restitution d'énergie G pour une rupture abrupte et une propagation instable de la fissure.

Comme mentionné dans le Chapitre 1, dans le cadre du critère couplé, trois longueurs a_i sont définies pour décrire la propagation instable d'une fissure (voir Figure 5.18) :

- la longueur d'amorçage a_0 sur laquelle la traction est suffisante et, en même temps, l'énergie disponible est suffisante pour initier une fissure d'une telle longueur $G(a_0) = G_c$,
- la première longueur d'arrêt a_1 au-delà de laquelle le critère en énergie n'est plus respecté ($G(a_1) = G_c$ et $G(a > a_1) < G_c$) et
- la seconde longueur d'arrêt a_2 qui est la longueur totale de la fissure dans le cas où un excès d'énergie est disponible et susceptible d'étendre la fissure.

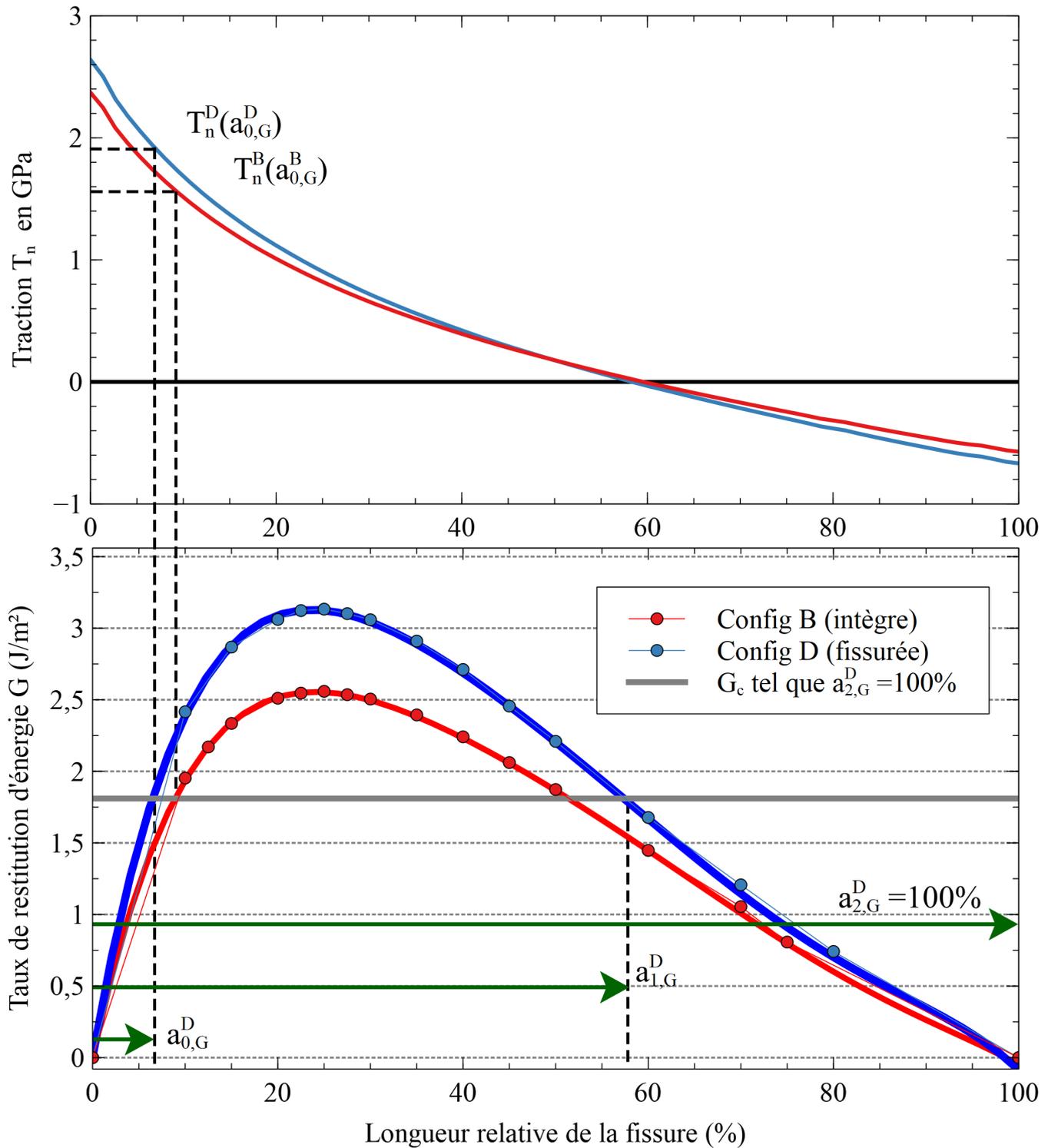


FIGURE 5.19 – Étude comparée de la traction T_n et du taux de restitution d'énergie G pour les configurations B et D à +300 °C au regard du critère couplé.

Étude de la configuration D (fissurée) Pour cette géométrie, la rupture du film a eu lieu, donc les critères en énergie et en contrainte ont été satisfaits. On remarque que le film est totalement fissuré à la fin de la montée en température, au regard de

la Figure 5.8. Autrement dit, la seconde longueur d'arrêt de la fissure $a_{2,G}^D$ est égale à l'épaisseur du film h_f^D , soit 200 nm pour cette configuration. On suppose donc que la propagation sera instable avec un excès d'énergie suffisant pour fissurer totalement le film. Par conséquent, le taux de restitution d'énergie critique G_c correspond à la valeur de G^D telle que $a_{2,G}^D = 100\%$ de l'épaisseur totale du film. A la lecture de la courbe du taux de restitution d'énergie G^D (voir Figure 5.19), on estime par un double calcul d'intégrale que $G_c = 1,81 \text{ J/m}^2$. On détermine, en même temps, la valeur de la longueur d'amorçage $a_{0,G}^D = 7\%$ et la première longueur d'arrêt $a_{1,G}^D = 57\%$ de l'épaisseur totale du film.

Avec cette estimation de G_c , on peut déduire une valeur de la résistance en contrainte σ_c . Par application du critère couplé, l'amorçage de la fissure se produit dès lors que les longueurs d'amorçage des critères en énergie et traction coïncident, soit $a_{0,G}^D = a_{0,\sigma}^D$. Sur la longueur d'amorçage $a_{0,G}^D$, la contrainte normale est alors à $T_n^D(a_{0,G}^D) = 1,9 \text{ GPa}$. Cette valeur définit une borne supérieure de la résistance en contrainte et est notée $\sigma_{c,maxi}$.

Nous avons fait le choix d'une énergie critique $G_c = 1,81 \text{ J/m}^2$ qui conduit à la consommation totale de l'énergie en excès pour étendre la fissure. Au regard de l'évolution du taux de restitution G^D , une énergie critique supérieure n'aurait pas conduit à une fissuration totale du film. En revanche, un taux de restitution G_c inférieur aurait conduit à ce qu'une partie de l'énergie en excès ne soit pas utilisée après la rupture de part en part de la couche de TEOS. Dans ce cas, la borne $\sigma_{c,maxi}$ serait plus élevée. Par exemple, pour la configuration D, si G_c est 10 % moindre (soit $G_c = 1,63 \text{ J/m}^2$), alors la longueur d'amorçage a_0 est 1 % plus petite et la traction correspondante est 5 % plus élevée (soit $\sigma_{c,maxi} = 2,0 \text{ GPa}$). Dans l'optique de proposer des géométries plus robustes, nous privilégions le choix d'une énergie critique G_c la plus grande *admissible* pour une fissuration complète de l'épaisseur.

Étude de la Configuration B (intègre) Au regard du critère couplé, l'absence de fissure traduit le fait qu'au moins un des deux critères ne soit pas satisfait, empêchant de fait son amorçage. Si l'on reporte la valeur de $G_c = 1,81 \text{ J/m}^2$, obtenue avec la configuration D sur la courbe de G^B , on constate que ce niveau d'énergie est atteint pour une longueur d'amorçage $a_{0,G}^B$ de 9 %. Par application du critère couplé, si le critère en énergie est satisfait sur cette distance, alors celui en contrainte ne l'est pas : la longueur d'amorçage en contrainte a_0^B est donc inférieure à celle en énergie $a_{0,G}^B$. La contrainte normale sur ce segment est au minimum de $T_n^B(a_{0,G}^B) = 1,6 \text{ GPa}$, ce qui définit une borne inférieure $\sigma_{c,mini}$ pour encadrer σ_c . Cette valeur est bien inférieure à la borne supérieure $\sigma_{c,maxi}$ obtenue plus tôt.

Nous avons ainsi pu identifier une valeur de taux de restitution critique G_c et un encadrement pour la contrainte critique σ_c . Ces valeurs sont récapitulées dans le Tableau 5.6. Au regard de ces valeurs, étudions à présent les configurations A et C.

Propriétés	Estimations
G_c	1,81 J/m ²
$\sigma_{c,maxi}$	1,90 GPa
$\sigma_{c,mini}$	1,56 GPa

TABLEAU 5.6 – Valeurs de G_c et de σ_c identifiées par analyse du critère couplé.

5.2.6 Analyse des configurations A et C à l'aide des bornes de σ_c et de G_c

Les variations du taux de restitution G et de la traction T_n sont représentées sur la Figure 5.20 pour les configurations A et C. Pour rappel, celles-ci présentent toutes les deux un film de TEOS de 400 nm. Les plots de polymère mesurent respectivement 2 et 4 μm pour les configurations A et C.

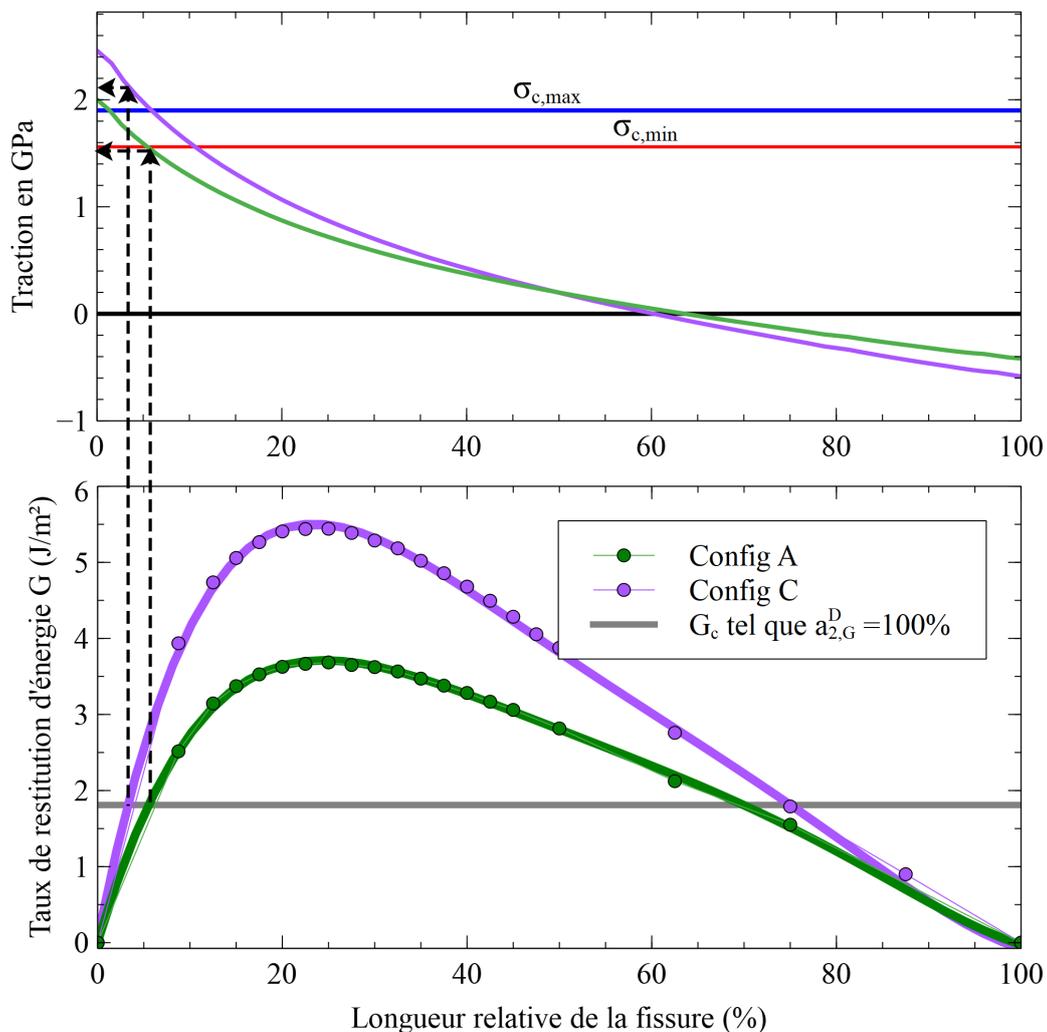


FIGURE 5.20 – Étude comparée de la traction T_n et du taux de restitution d'énergie G pour les configurations A et C à 300 °C au regard du critère couplé.

Dans les deux cas, on reporte la valeur du taux de restitution critique $G_c = 1,81 \text{ J/m}^2$ obtenue pour la configuration D.

Étude de la Configuration A Par lecture graphique, la longueur d'amorçage $a_{0,G}^A$ pour le critère en énergie correspond à 5,6 % de la longueur du film. A la lecture de la courbe de la traction, on constate que la traction minimale est de 1,53 GPa sur cette portion. Cette valeur est inférieure à la borne $\sigma_{c,mini}$. Par conséquent, la couche de TEOS devrait rester intègre dans ce cas, à la suite d'un chargement thermique de +300 °C.

Étude de la Configuration C On procède de la même façon que pour la configuration A. La longueur d'amorçage $a_{0,G}^C$ pour le critère en énergie correspond à 3,3 % de la longueur du film. Au regard de la courbe de traction, la contrainte normale est au moins supérieure de 2,1 GPa sur ce segment, soit plus grande que $\sigma_{c,maxi}$. Les deux critères sont donc satisfaits sur une même longueur $a_{0,G}^C$ et donc la fissure peut s'amorcer.

Par lecture graphique, la première longueur d'arrêt $a_{1,G}^C$ correspond à environ 75 % de l'épaisseur du film. L'énergie s'est avérée être en excédant au cours de la propagation entre l'amorçage à $a_{0,G}^C$ et ce point d'arrêt. Cette énergie disponible permet de propager la fissure au-delà de $a_{1,G}^C$. Après calcul, la seconde longueur d'arrêt $a_{2,G}^C$ est bien plus grande que la longueur totale du film : $a_{2,G}^C \simeq 170$ %. Une fois la fissure étendue sur l'entièreté de la bissectrice, il est probable que la fissure se prolonge le long des arrêtes du TEOS afin de consommer l'excédent d'énergie. Notre calcul étant en 2D, cette extension n'est pas visible et une partie de l'énergie de déformation emmagasinée n'est pas utilisée.

Conclusion

A partir des propriétés thermomécaniques mesurées, il est possible de prédire l'évolution de la déformation au cours de la conception du capteur photographique. Le modèle de Townsend, précise que la courbure d'un empilement est la somme des flexions provoquées par chaque étape de fabrication de la puce causées par les dépôts et les variations de température [14]. A partir de ce modèle, on peut calculer l'évolution de la contrainte et de la flèche au fur et à mesure de la confection du composant. C'est ce principe qui est appliqué par Sigmapeps. Il est important de relever la valeur de la flèche indiquée par Sigmapeps après chaque étape afin d'identifier celles qui engendrent le plus de contrainte. Deux leviers ont été identifiés pour minimiser la déformation globale de l'empilement. Le premier consiste à diminuer l'épaisseur d'une ou plusieurs couches. Le second levier implique d'intégrer des couches en compression (respectivement en traction) lorsque la majorité des couches est en traction (respectivement en compression).

Nous avons également cherché à identifier les causes de la fissuration d'une couche de TEOS fine et fragile encapsulant un plot de polymère présentant une marche. Cette géométrie contraint le film de TEOS, en particulier à l'interface des deux matériaux, du fait du contraste de leurs propriétés thermomécaniques. Au cours d'un chargement thermique, le film de TEOS est mis en tension ce qui conduit à un fort niveau de contrainte, de l'ordre de 2 GPa à l'interface.

Pour mieux comprendre ce phénomène, nous avons développé une méthodologie basée sur l'observation au MEB d'une configuration intègre et d'une seconde fissurée et sur une analyse des conditions de rupture dans le cadre du critère couplé. La modélisation par éléments finis des deux géométries nous a permis d'obtenir les valeurs de la contrainte normale le long du chemin de fissure, la bissectrice du coin. Nous avons également reconstitué l'évolution du taux de restitution d'énergie G au cours de la propagation de la fissure dans le film, à l'aide du calcul de l'intégrale J . Par application du critère couplé, l'étude combinée de ces deux grandeurs pour chaque configuration nous a permis de déterminer un encadrement de la résistance à la contrainte σ_c du film et d'estimer le taux de restitution critique G_c suffisant pour amorcer la fissure. Avec ces valeurs, nous avons alors pu juger de l'intégrité d'autres configurations, toujours au regard de ce critère couplé.

De manière générale, il semble important de privilégier de faibles épaisseurs pour permettre de limiter l'énergie emmagasinée par le système. Cette recommandation s'applique à la aussi bien au film d'encapsulation que la couche de polymère. Toutefois, cette diminution peut conduire à une forte augmentation de la contrainte, à l'interface entre le diélectrique et le polymère par exemple. Les résultats de l'étude d'intégrité de la géométrie étudiée sont rassemblés sur la Figure 5.21. Il est recommandé de privilégier un plot de polymère le plus fin possible ($\leq 2 \mu\text{m}$) et des épaisseurs de couche d'encapsulation entre 200 et 400 nm. A ce titre, la configuration B avec 200 nm de TEOS et $2 \mu\text{m}$ de polymère apparaît comme la plus résistante. De cette façon, l'énergie emmagasinée est relativement faible et le taux de restitution critique G_c est plus difficilement atteint.

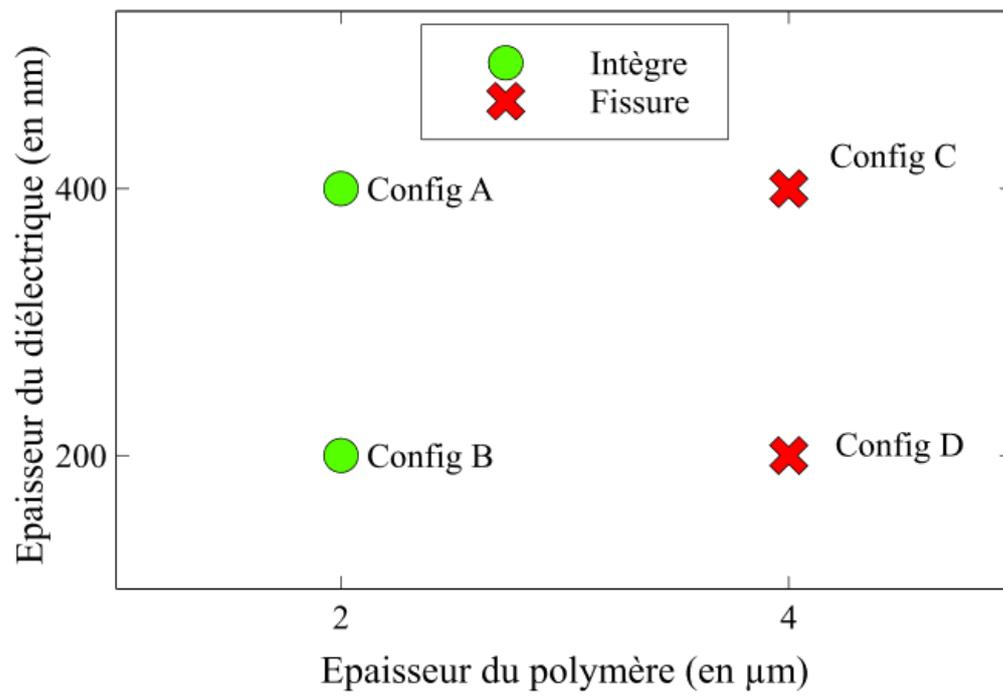


FIGURE 5.21 – Abaque de l'intégrité mécanique de la couche d'encapsulation.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion

Les capteurs photographiques, comme beaucoup d'autres dispositifs microélectroniques, sont composés de plusieurs couches de polymères contiguës à des matériaux semi-conducteurs, des métaux et des diélectriques. Le contraste des propriétés thermomécaniques entre ces différents matériaux peut conduire à des niveaux importants de contraintes et de déformations au sein de l'empilement. La conséquence est l'apparition de fissures ou de la délamination dans la puce, ce qui compromet l'intégrité mécanique du dispositif. Afin d'empêcher cela, il est nécessaire de connaître les propriétés thermomécaniques dont le module élastique et le CTE des différents matériaux présents dans l'intégration.

C'est dans ce contexte que s'est inscrit ce travail de thèse. L'objectif principal était de développer une méthodologie de détermination des propriétés thermomécaniques de films minces déposés sur un substrat, en particulier pour des polymères. Cette technique nous a permis d'identifier les modules biaxiaux et les CTE de plusieurs polymères intégrés dans un capteur d'image. Une fois ces propriétés obtenues, il était alors possible de vérifier l'intégrité mécanique de ce dispositif, à l'aide d'outils de modélisation analytique et de simulations par éléments finis.

Plusieurs méthodes de caractérisation des propriétés thermomécaniques ont été présentées au cours du Chapitre 2. Puisque nos polymères sont des matériaux amorphes, les techniques disponibles pour mesurer la variation de ces propriétés avec la température sont limitées. Nous nous sommes intéressés à la mesure du CTE par une technique optique, à savoir l'ellipsométrie en température. Le module d'Young peut être déterminé à partir de mesures mécaniques à l'aide d'un AFM par nano-indentation AFM ou nano-DMA-AFM ou encore par une méthode acoustique, l'acoustique picoseconde colorée. La température de transition vitreuse peut être obtenue par DSC. Afin d'améliorer la réponse optique, mécanique ou acoustique du film polymère, il peut être nécessaire de modifier le montage expérimental de ces techniques : adapter la plage de longueurs d'onde du laser en ellipsométrie ou en APiC, par exemple, ou encore la dimension et la forme de la pointe de l'AFM. Nous avons remarqué que ces techniques nécessitent une étape de modélisation complexe en fin de mesure : une modélisation optique de la bicouche et de l'air environnant en ellipsométrie, une modélisation mécanique du contact entre le film et la pointe de l'AFM ou encore une modélisation acoustique de la bicouche. Ces étapes supplémentaires nécessitent d'introduire de nouveaux paramètres à déterminer, ce qui peut induire en erreur la caractérisation. Dans notre étude, nous avons travaillé avec des bicouches pour

lesquels les propriétés et les épaisseurs des strates sont relativement uniformes. Ainsi, ces méthodes demeurent fiables dans notre cas.

En comparaison de ces techniques, la mesure de la courbure induite en température, présentée au Chapitre 3, permet de déterminer simultanément le module biaxial et le CTE du film déposé. Ce dernier est d'ailleurs estimé directement sans faire d'hypothèse sur le coefficient de Poisson. La mesure de la courbure est réalisée sur le substrat poli et ne nécessite pas d'étape d'optimisation contrairement aux méthodes précédentes. Nous avons présenté une méthodologie complète pour réaliser cette double caractérisation : à partir de la courbure induite par un même film polymère déposé sur deux substrats aux propriétés thermomécaniques distinctes, l'étude comparée des variations de courbure en température permet d'identifier ces deux propriétés. Nous avons à ce titre privilégié le modèle de déformation de Townsend plutôt que celui de Stoney, classiquement utilisé, car ce premier n'impose pas de condition sur l'épaisseur du film. La mesure de la courbure en température induite par un film polymère permet également de vérifier l'aboutissement de la réticulation du polymère et d'identifier sa température de transition vitreuse. Une classification des différents profils des variations de la courbure avec la température a été présentée. L'étude de sensibilité de cette méthode a montré que le choix des deux substrats est primordial : la différence entre leur CTE doit être, d'une part, non nulle pour pouvoir identifier les propriétés et, d'autre part, maximisée afin de réduire l'incertitude finale des propriétés. En conséquence, nous avons travaillé avec un couple de substrats de silicium et d'arséniure de gallium, qui présentent des CTE distincts.

Cette méthode a permis, au cours du Chapitre 4, d'identifier les propriétés thermomécaniques de onze polymères pour la fabrication de capteurs d'image. Ces propriétés ont été ensuite confrontées aux valeurs mesurées avec d'autres techniques parmi l'AFM, l'acoustique picoseconde ou l'ellipsométrie. Pour ces dernières, les propriétés sont obtenues à partir d'un ou plusieurs points de mesure localisés sur le film, à l'inverse de la mesure globale de la courbure de la plaque, ce qui peut conduire à des différences. Notre approche s'est avérée plus précise que celle par acoustique et par ellipsométrie pour la majorité des résines étudiées. Hormis la température de transition vitreuse, nous avons montré qu'il était possible de mesurer le module élastique et le CTE d'une résine dans différents états : avant et après une (sous-)relaxation. Les comportements vitreux et caoutchoutiques du polymère peuvent être caractérisés à condition que la rigidité du film soit suffisante pour initier une évolution linéaire de la courbure avec la température. Toutefois, cette condition ne peut pas être connue à l'avance. Pour maximiser la réponse mécanique de la plaque, nous conseillons d'amincir les substrats utilisés et de privilégier des films de grandes épaisseurs. Quatre résines pigmentées utilisées comme filtres colorés dans des capteurs d'image ont été caractérisées. Ces résines sont renforcées notamment avec des pigments de silicium et de nature métallique, ce qui conduit à des modules élastiques supérieurs à ceux caractérisés précédemment pour des résines sans nanoparticule (entre 5 et 15 GPa) et à des CTE plus faibles (inférieurs à 30ppm/K).

Au cours du Chapitre 5, ces mesures nous ont permis de construire une base de données matériaux avec laquelle nous avons étudié l'intégrité mécanique de différents empilements constitutifs des capteurs d'image. A l'aide de l'outil de prédiction de déformation Sigmapeps, nous nous sommes rendu compte que la flèche de l'empilement dépassait aisément un seuil critique, lorsque l'on dépose successivement des films en traction. Afin de limiter cette déformation, il est nécessaire de réfléchir étape par étape aux manières de diminuer la déformation puisque la flèche finale est la somme des flèches engendrées

par chacun des dépôts et par les variations de température. Deux leviers ont été identifiés sans modifier les procédés, afin de limiter cette déformation : diminuer l'épaisseur de certaines couches à condition de ne pas porter atteinte à la fonction de celle-ci, et déposer à la fois des matériaux en compression et en traction. Nous avons également étudié l'intégrité mécanique de l'encapsulation d'un plot de polymère par un film diélectrique fin, élastique et fragile. Ce plot présente une marche, ce qui conduit à une forte contrainte dans cette zone et notamment à l'interface entre le polymère et le diélectrique. Cette contrainte est amenée à augmenter fortement au cours d'une montée en température, du fait du contraste des propriétés des deux matériaux. Nous avons à ce titre proposé une analyse dans le cadre du critère couplé afin de déterminer les propriétés nécessaires à l'amorçage de la fissure dans ce film : la contrainte maximale admissible σ_c du matériau et le taux de restitution d'énergie critique G_c . Pour cela, nous avons comparé les niveaux de contrainte et d'énergie pour une configuration géométrique qui reste intègre et une seconde pour laquelle le film est fissuré à la suite d'une montée en température de $+300^\circ\text{C}$. Avec les estimations de σ_c et de G_c , nous avons pu également vérifier l'intégrité d'autres configurations géométriques. Il semble important de privilégier les épaisseurs les plus fines possibles pour le film d'encapsulation mais également pour le polymère, afin de limiter l'énergie emmagasinée par le système et de ne pas satisfaire le critère en énergie.

Perspective

La méthodologie présentée dans ce manuscrit montre qu'elle est fiable et précise en ce qui concerne l'étude des polymères en température. L'appliquer à d'autres types de matériaux (oxydes ou métaux) permettrait de tester sa fiabilité sur des gammes de modules élastiques plus grands mais également avec des CTE beaucoup plus proches de ceux des substrats de silicium et d'arséniure de gallium. Toutefois, ceci conduirait à diminuer l'amplitude de la variation de courbure en température. Avant de déterminer les propriétés thermomécaniques de ces matériaux avec notre approche, il est nécessaire de s'assurer que la contrainte intrinsèque du film déposé soit constante au cours des cycles thermiques à venir. Sans cela, il sera impossible de décorrélérer la variation de courbure induite par la contrainte intrinsèque et celle causée par le contraste des propriétés entre le film et le substrat.

D'autre part, nous avons, dans ce manuscrit, décrit les modèles de courbure de Stoney et celui de Townsend qui est plus général. Toutefois ces modèles ne prennent pas en compte la déformation induite par la gravité et causée par les points d'appui de la plaque. A titre préventif, nous avons retiré de l'exploitation des données la déformation selon le diamètre V qui présentait un profil asymétrique. En prenant en compte ces conditions au bord de la plaque dans l'équilibre des forces et des moments, une nouvelle formulation de la courbure en température pourrait émerger. En fonction de cette formulation, nous pourrions lier la variation de courbure selon H et selon V aux propriétés thermomécaniques du film et initier une méthode de caractérisation à un seul substrat ou être capable de décorrélérer le module d'Young du coefficient de Poisson.

Puisque notre approche de la caractérisation de la mesure de la courbure induite thermiquement s'avère fiable pour l'étude des polymères, notre protocole permettrait d'étudier les variations de propriétés thermomécaniques au cours d'un *vieillessement physique* du matériau. En effet, les polymères à l'état vitreux, s'ils sont maintenus en dessous de leur température de transition vitreuse, présentent des relaxations structurales (un phénomène

aussi appelé vieillissement physique) qui conduisent à une modification de leurs propriétés mécaniques, électriques et thermiques au cours du temps [115]. Il serait intéressant d'étudier ce phénomène sur un polymère intégré à une puce pour à nouveau évaluer si les modifications observées comportent un risque pour l'intégrité mécanique du composant.

Les propriétés thermomécaniques des polymères présentent un effet de taille plusieurs fois observé [1][2]. Il pourrait être pertinent d'appliquer notre technique de caractérisation afin de mettre en évidence les variations du module élastique, du CTE et de la température de transition vitreuse pour des films allant de la centaine de nanomètres à la centaine de microns, voire faire le lien avec l'échelle macroscopique et le comportement massif du polymère.

Formule de Stoney pour un substrat orthotrope

On s'intéresse dans cette annexe à la courbure prise par une bicouche pour laquelle le substrat est un matériau orthotrope, comme le silicium ou l'AsGa. Le film est uniforme et isotrope. Les notations et les axes utilisés sont ceux utilisés dans le Chapitre 1. La démonstration s'appuie essentiellement sur l'article de G. Janssen [59]. Puisqu'il n'y a pas de force extérieure appliquée, par équilibre mécanique du système, il existe un plan neutre des contraintes normales à l'axe x_3 . Le film étant très fin, ce plan est situé dans le substrat et est pris pour origine du repère dans cette partie. On cherchera à connaître sa position exacte par la suite. On considère le vecteur de déplacement \vec{u} d'un point de ce plan tel que :

$$\vec{u} = (u_1, u_2, w)$$

Les déplacements u_1 et u_2 le long du plan neutre sont supposés petits devant le déplacement normal w . On peut relier ce dernier avec la courbure $\kappa = 2a$ de la plaque tel que :

$$w(x_1, x_2) = ax_1^2 + ax_2^2 \quad (\text{A.1})$$

Le tenseur des modules élastiques C pour un matériau orthotrope, s'écrit sous la forme suivante :

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & & & \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & & & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & 0 & & & C_{44} & \\ & & & & & C_{44} \end{pmatrix} \quad (\text{A.2})$$

Sans contrainte extérieure, le substrat est dans un état de contrainte plane où les contraintes tangentielles sont nulles :

$$\sigma_4^s = \sigma_5^s = \sigma_6^s = 0$$

Il en va de même pour le film, compte tenu de son épaisseur très fine. Par application de la loi de Hooke, les déformations s'écrivent :

$$\varepsilon_5^s = \varepsilon_6^s = 0$$

$$\varepsilon_3^s = -\frac{C_{12}^s}{C_{11}^s}(\varepsilon_1^s + \varepsilon_2^s)$$

Par ailleurs, on rappelle que les composantes du tenseur de déformation ε_{ij} sont définies telles que :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{A.3})$$

avec \vec{u} le champ de déplacement. Et notamment :

$$\varepsilon_5^s = 0 \Rightarrow \frac{\partial u_1}{\partial x_3} = -\frac{\partial w}{\partial x_1} \Rightarrow u_1 = -x_3 \frac{\partial w}{\partial x_1}$$

On en déduit la déformation ε_1^s :

$$\varepsilon_1^s = \frac{\partial u_1}{\partial x_1} = -x_3 \frac{\partial^2 w}{\partial x_1^2} = -2ax_3$$

De la même manière, on peut remonter aux déformations ε_4^s et ε_2^s :

$$\varepsilon_2^s = -x_3 \frac{\partial^2 w}{\partial w_2^2} = -2ax_3 \text{ et } \varepsilon_4^s = -x_3 \frac{\partial^2 w}{\partial x_1 \partial x_2} = 0$$

On connaît à présent chacun des termes de la contrainte et de la déformation du substrat :

$$\varepsilon^s = \begin{pmatrix} \varepsilon_1^s \\ \varepsilon_2^s \\ \varepsilon_3^s \\ 2\varepsilon_4^s \\ 2\varepsilon_5^s \\ 2\varepsilon_6^s \end{pmatrix} = 2ax_3 \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 2\frac{C_{12}^s}{C_{11}^s} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ et } \sigma^s = \begin{pmatrix} \sigma_1^s \\ \sigma_2^s \\ \sigma_3^s \\ \sigma_4^s \\ \sigma_5^s \\ \sigma_6^s \end{pmatrix} = -2aM_s x_3 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.4})$$

Dans ce cas, le substrat est donc dans un état de contrainte équi-biaxiale, défini par la contrainte $\sigma^s = \sigma_1^s = \sigma_2^s$. Le film isotrope est lui aussi en contrainte plane équi-biaxiale σ^f .

A partir de l'expression σ^s , on peut exprimer la contrainte équi-biaxiale du film σ^f à la courbure κ à partir de l'équilibre des forces et des moments. On intègre ainsi la distribution de contraintes σ^s et de moments $x_3 \sigma^s$ le long de la normale à la plaque $(0, x_3)$. L'origine de cet axe est prise sur le plan neutre, à une distance inconnue de la surface de la plaque. On pose ξ de sorte que la face avant du substrat se situe à la hauteur $x_3 = \xi h_s$ et la face arrière à $x_3 = (\xi - 1)h_s$. Le film est situé à $x_3 = \xi h_s$ et on le suppose très fin. L'équilibre s'écrit :

$$\int_{(\xi-1)h_s}^{\xi h_s} \sigma^s(z) dz + \sigma^f h_f = 0$$

$$\int_{(\xi-1)h_s}^{\xi h_s} z \times \sigma^s(z) dz + \sigma^f h_f \times \xi h_s = 0.$$

Après intégration, on obtient :

$$\sigma^f h_f = a M_s h_s^2 (2\xi - 1) \quad (\text{A.5})$$

$$\sigma^f h_f \times \xi h_s = \frac{2}{3} a M_s h_s^3 (3\xi^2 - 3\xi + 1) \quad (\text{A.6})$$

Par combinaison des deux équations ci-dessus, le plan de contrainte nulle s'avère être au $2/3$ du film ($\xi = 2/3$). Puisque la grandeur a est égale à $\kappa/2$ et on montre le lien entre la contrainte du film et la courbure du substrat en réécrivant l'équation (A.5) :

$$\sigma^f = \frac{M_s h_s^2}{6 h_f} \kappa \text{ avec } M_s = C_{11} + C_{12} - 2 \times \frac{C_{12}^2}{C_{11}} \dots \quad (\text{A.7})$$

C'est l'équation de Stoney pour des substrats cristallins cubiques de type (001) [59].

Incertitude de l'épaisseur de film h_f mesurée par ellipsométrie

Afin d'évaluer l'incertitude du CTE déterminé par ellipsométrie, il est nécessaire d'estimer au préalable l'erreur σ_{h_f} de la mesure d'épaisseur h_f de film par cette technique. Puisque c'est une mesure indirecte (voir Chapitre 2), l'évaluation de σ_{h_f} n'est pas immédiate.

1^{ère} estimation : étude des interférences

H. Fujiwara, dans *Spectroscopic Ellipsometry* [50], partie 4.4.3 *Precision of Film Thickness and absorption coefficient*, suppose que la précision de la mesure de l'épaisseur peut être estimée à partir du phénomène d'interférences optiques, décrit au Chapitre 1.

Pour rappel, le film induit un retard 2β à l'onde qui effectue un aller-retour. En supposant que ce retard 2β corresponde à la différence de phase mesurée, c'est-à-dire l'angle ellipsométrique Δ , alors le lien entre la sensibilité de l'épaisseur δh et de l'angle $\delta\Delta$ s'écrit :

$$\delta h = \frac{\lambda}{4\pi N_1 \cos(\theta_1)} \delta\Delta$$

avec N_1 indice optique complexe du film et θ_1 l'angle réfracté (voir Figure B.1). On remarque que la sensibilité de l'épaisseur augmente avec la longueur d'onde λ .

En pratique, l'ellipsomètre Woollam RC1, utilisé dans cette étude, est calibré de sorte qu'en l'absence d'échantillon et d'élément optique, le signal reçu respecte :

$$\psi = 45 \pm 0,03^\circ$$

$$\Delta = 0 \pm 0,08^\circ.$$

On a donc une sensibilité pour l'angle ellipsométrique Δ de $\delta\Delta = 0,08^\circ$. On prend l'exemple de la résine transparente G (étudié Chapitre 4) dont l'indice optique n est estimé à 1,5. L'angle d'incidence θ_0 de l'équipement est fixé à 70° donc $\theta_1 \simeq 40^\circ$. Les angles ellipsométriques ψ et Δ sont mesurés sur une plage de longueurs d'onde λ entre 200 nm et 2000 nm. Ainsi, pour une longueur d'onde de $\lambda=2000$ nm, on obtient une

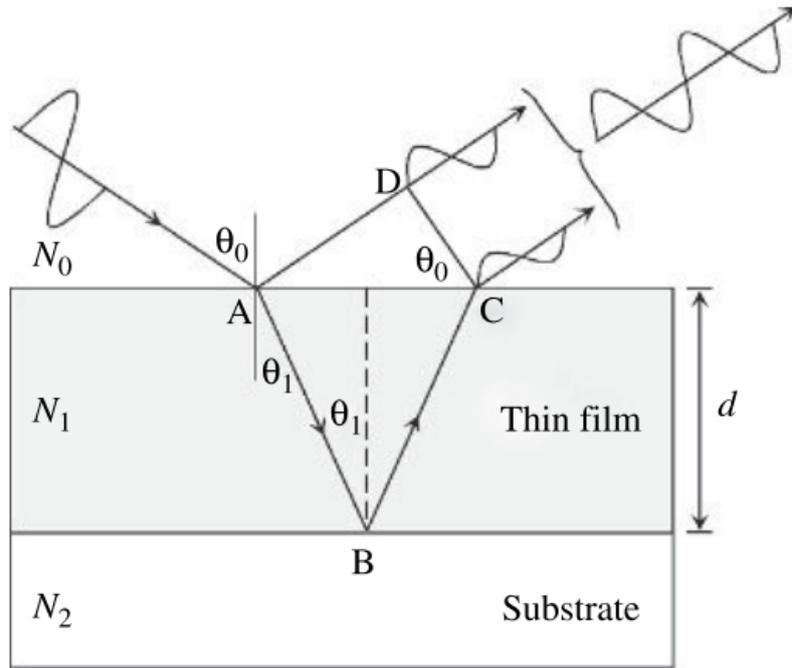


FIGURE B.1 – Phénomène d'interférence au sein d'un film déposé sur un substrat.

sensibilité de $\delta h \simeq 0,2$ nm pour une épaisseur estimée à 490nm . La mesure s'avère donc assez précise. Cependant, selon H. Fujiwara, cette valeur calculée est une sensibilité et non une précision de mesure. Elle est de plus obtenue à partir d'un cas idéalisé sans processus de fit. La précision doit être vraisemblablement plus grande que cette estimation [50].

2nde estimation : précision de l'algorithme de fit

L'algorithme de fit, qui estime l'épaisseur et l'indice optique n du film peut également entraîner des erreurs. Pour rappel, celui-ci fonctionne par minimisation de l'erreur quadratique moyenne. L'estimation finale des propriétés comprend un calcul d'erreur. Par exemple, pour la résine G, l'épaisseur calculée est de $490 \pm 0,5\text{nm}$. Mais il s'agit d'une évaluation de l'erreur du fit et non de l'erreur de mesure. On peut trouver des expressions de calcul d'erreur de fit notamment dans *Spectroscopic Ellipsometry* [50], *partie 5.5.2 Fitting error function*. Toutefois, le logiciel utilisé (VASE) peut calculer cela d'une autre manière. En conséquence, cette valeur indique seulement que le fit est correct mais ne certifie pas de la justesse de la mesure.

3^{ème} estimation : précision du modèle

L'algorithme tend à minimiser l'écart entre les valeurs expérimentales des angles ellipsométriques et un modèle théorique qu'il ajuste au fur et à mesure. Sur la Figure B.2 ci-dessous, on compare les courbes théoriques pour plusieurs valeurs d'épaisseurs et les courbes expérimentales obtenues pour la résine G. h_{opt} est la valeur indiquée par le logiciel à la fin du calcul. On trace les évolutions théoriques des angles ψ et Δ pour des épaisseurs initiales de h_{opt} , $h_{opt} \pm 2\text{nm}$ et $h_{opt} \pm 5\text{nm}$.

Les discontinuités des angles sur la Figure B.2, autours de 450nm , ne sont pas surpre-

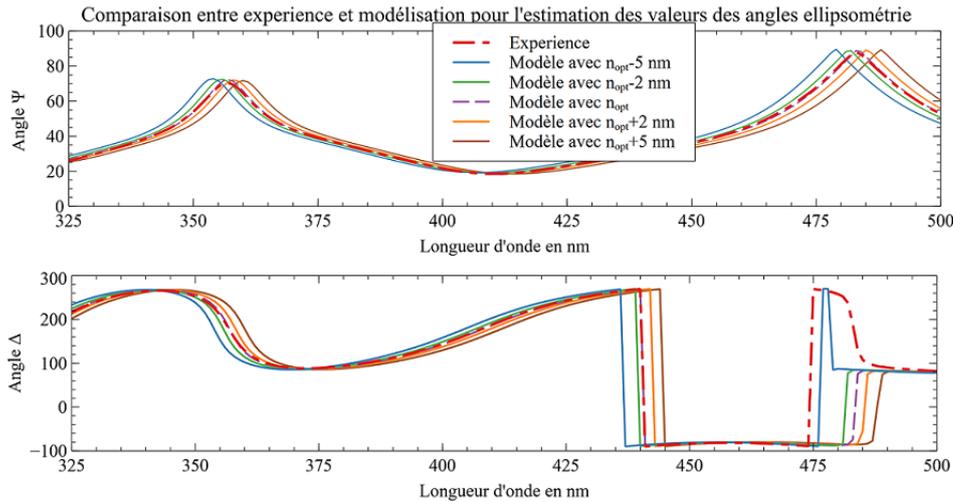


FIGURE B.2 – Comparaison des angles ellipsométriques issus des différents fits et de l'expérience. La plage de longueurs d'onde étant large, on ne montre ici qu'une zone réduite où il y a beaucoup de variations à modéliser.

nantes. En effet, l'algorithme de traitement ne module pas les données mesurées à $\pm 180^\circ$ mais le fait avec les courbes théoriques afin d'assurer la justesse du modèle. On constate que l'écart entre les modèles est très faible à $\pm 2\text{nm}$ de l'épaisseur h_{opt} .

Par ailleurs, pour chaque mesure d'ellipsométrie de ce travail, les systèmes sont des bicouches composées d'un film polymère sur un substrat. Ainsi, l'algorithme de traitement a un nombre restreint de grandeurs à estimer avec beaucoup de données mesurées car la plage spectrale est grande. On rappelle que celui-ci cherche à minimiser l'écart entre la théorie et l'expérience. Toutefois, il est parfois possible d'avoir deux minimums locaux avec un tel algorithme. Mais nous avons pu vérifier qu'aucune autre solution n'était possible au triplet (n_1, k_1, h) trouvé. Pour ce faire, nous avons modifié le triplet de départ. Que l'on parte d'un triplet où $h = 50\text{ nm}$ ou 2000 nm , nous retombons sur le même triplet. Ainsi, on peut en conclure qu'à $\pm 2\text{nm}$ les fits sont bons.

4^{ème} estimation : répétabilité de la mesure et impact sur le CTE

En parallèle, nous avons réalisé une étude de répétabilité de la mesure d'épaisseur sur six échantillons de résine issus d'un même wafer de silicium. Chaque mesure est effectuée sur deux cycles thermiques (cycles I et II) sauf pour le premier échantillon. Nous avons travaillé avec la résine G qui a une transition vitreuse basse, ce qui permet d'étudier l'état caoutchouteux et vitreux. La rupture de pente vers 90°C sur la Figure B.3 est le signe de cette transition. Les descentes I et les montées II sont identiques pour chaque échantillon. En revanche, la montée I conduit toujours à une désorption de l'humidité et la descente II est systématiquement décalée par rapport aux deux étapes précédentes. Ainsi, les CTE sont calculés sur le cycle stabilisé, la moyenne de la descente I et de la montée II.

On calcule chaque CTE avec la formule explicitée au cours du Chapitre 2. Pour un coefficient de Poisson de 0,40, on trouve les résultats suivants :

Visuellement, on constate que la mesure de $h(T)$ est reproductible, puisque, à la trans-

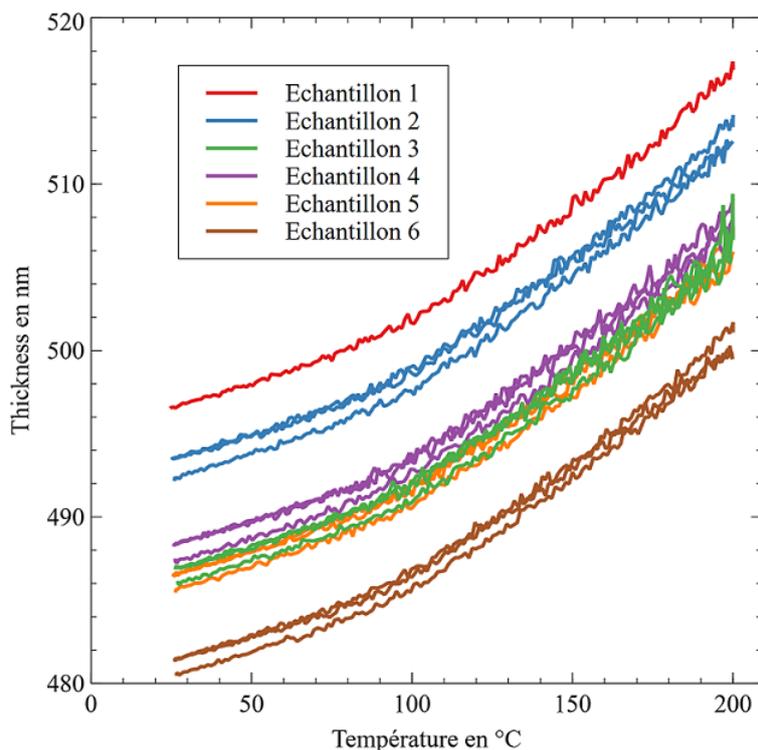


FIGURE B.3 – Les six mesures d'épaisseur en température. Les montées I ne sont pas représentées. Les descentes I et les montées II sont identiques.

CTE (en ppm/K)	Moyenne	Ecart-type	Coef. de variation
État vitreux	55,63	3,13	5,6%
État caoutchouteux	126,3	1,24	1,0%

TABLEAU B.1 – Étude statistique des CTE mesurés lors de l'étude de répétabilité

lation près, les mesures d'épaisseurs se superposent relativement bien. De plus, les écart-types et les coefficients de variation des CTE mesurés sont également bons (<10%).

Cependant, au regard des mesures en température, on observe un décalage systématique de l'épaisseur lors de la descente II. Ce décalage est de l'ordre du nanomètre et peut être interprété de deux manières : la dégradation du film au bout de cette seconde montée en température ou une dispersion de l'ellipsomètre. On rappelle que le laser frappe directement le film. Néanmoins, cette dégradation est prévenue en réduisant la puissance du laser en effectuant des impulsions, comme avec un stroboscope. Il est à noter également que lorsque l'algorithme estime les coefficients optiques et l'épaisseur à une température T_{i+1} , celui-ci repars de la solution précédente à T_i . Ainsi, on assiste peut-être à une dérive d'une erreur de $\pm 0,5$ nm.

En conclusion, on estime que l'incertitude de la mesure d'épaisseur par ellipsométrie est de ± 2 nm au vu de la 3^{ième} approche.

Bibliographie

- [1] M. Liu, J. Sun, Y. Sun, C. Bock, and Q. Chen, “Thickness-dependent mechanical properties of polydimethylsiloxane membranes,” *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 19, mar 2009.
- [2] J. L. Keddie, R. A. Jones, and R. A. Cory, “Size-dependent depression of the glass transition temperature in polymer films,” *Epl*, vol. 27, no. 1, pp. 59–64, 1994.
- [3] S. Chen, L. Liu, and T. Wang, “Investigation of the mechanical properties of thin films by nanoindentation, considering the effects of thickness and different coating-substrate combinations,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 191, no. 1, pp. 25–32, 2005.
- [4] B. Hajduk, H. Bednarski, and B. Trzebicka, “Temperature-Dependent Spectroscopic Ellipsometry of Thin Polymer Films,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 124, pp. 3229–3251, apr 2020.
- [5] “Cmos image sensor market monitor,” tech. rep., YOLE Group.
- [6] E. Fossum, “Digital camera system on a chip,” *IEEE Micro*, vol. 18, no. 3, pp. 8–15, 1998.
- [7] W. D. Nix, “Mechanical properties of thin films,” *Metallurgical Transactions A*, vol. 20, p. 2217, Nov. 1989.
- [8] J. Hutchinson, “Stresses and failure modes in thin films and multilayers,” tech. rep., Technical University of Denmark, 1996.
- [9] L. B. Freund and S. Suresh, *Thin Film Materials*, vol. 19. Cambridge University Press, jan 2004.
- [10] G. Elsner, J. Kempf, J. Bartha, and H. Wagner, “Anisotropy of thermal expansion of thin polyimide films,” *Thin Solid Films*, vol. 185, pp. 189–197, feb 1990.
- [11] G. G. Stoney, “The tension of metallic films deposited by electrolysis,” *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character*, vol. 82, pp. 172–175, may 1909.
- [12] L. B. Freund, J. A. Floro, and E. Chason, “Extensions of the Stoney formula for substrate curvature to configurations with thin substrates or large deformations,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, pp. 1987–1989, apr 1999.
- [13] S. Timoshenko, “Analysis of bi-metal thermostats,” *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 11, pp. 233–255, Sep 1925.
- [14] P. H. Townsend, D. M. Barnett, and T. A. Brunner, “Elastic relationships in layered composite media with approximation for the case of thin films on a thick substrate,” *J. Appl. Phys.*, vol. 62, pp. 4438–4444, dec 1987.

- [15] A. Evans and J. Hutchinson, "The thermomechanical integrity of thin films and multilayers," *Acta Metall. Mater.*, vol. 43, jul 1995.
- [16] D. Ngo, X. Feng, Y. Huang, A. J. Rosakis, and M. A. Brown, "Thin film/substrate systems featuring arbitrary film thickness and misfit strain distributions. Part I : Analysis for obtaining film stress from non-local curvature information," *Int. J. Solids Struct.*, vol. 44, no. 6, pp. 1745–1754, 2007.
- [17] J. Gunnars and U. Wiklund, "Determination of growth-induced strain and thermoelastic properties of coatings by curvature measurements," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 336, pp. 7–21, oct 2002.
- [18] M. L. Dunn, Y. Zhang, and V. M. Bright, "Deformation and stability of gold/polysilicon layered MEMS plate structures subjected to thermal loading," *ASTM Spec. Tech. Publ.*, vol. 11, no. 1413, pp. 306–317, 2001.
- [19] T. F. Retajczyk and A. K. Sinha, "Elastic stiffness and thermal expansion coefficients of various refractory silicides and silicon nitride films," *Thin Solid Films*, vol. 70, no. 2, pp. 241–247, 1980.
- [20] J. Jou and L. Hsu, "Stress analysis of elastically anisotropic bilayer structures," *J. Appl. Phys.*, vol. 69, pp. 1384–1388, feb 1991.
- [21] F. C. Marques, P. Wickboldt, D. Pang, J. H. Chen, and W. Paul, "Stress and thermomechanical properties of amorphous hydrogenated germanium thin films deposited by glow discharge," *J. Appl. Phys.*, vol. 84, pp. 3118–3124, sep 1998.
- [22] J.-h. Zhao, T. Ryan, P. S. Ho, A. J. McKerrow, and W.-y. Shih, "Measurement of elastic modulus, Poisson ratio, and coefficient of thermal expansion of on-wafer submicron films," *J. Appl. Phys.*, vol. 85, pp. 6421–6424, may 1999.
- [23] T. F. Retajczyk and A. K. Sinha, "Elastic stiffness and thermal expansion coefficient of BN films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 36, pp. 161–163, jan 1980.
- [24] G. Beaucage, R. Composto, and R. S. Stein, "Ellipsometric study of the glass transition and thermal expansion coefficients of thin polymer films," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 31, pp. 319–326, mar 1993.
- [25] O. Kahle, U. Wielsch, H. Metzner, J. Bauer, C. Uhlig, and C. Zawatzki, "Glass transition temperature and thermal expansion behaviour of polymer films investigated by variable temperature spectroscopic ellipsometry," *Thin Solid Films*, vol. 313-314, pp. 803–807, 1998.
- [26] M. T. Pottiger, J. C. Coburn, and J. R. Edman, "The effect of orientation on thermal expansion behavior in polyimide films," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 32, no. 5, pp. 825–837, 1994.
- [27] J. C. Coburn, M. T. Pottiger, S. C. Noe, and S. D. Senturia, "Stress in polyimide coatings," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 32, no. 7, pp. 1271–1283, 1994.
- [28] H. C. Liou, R. Willecke, and P. S. Ho, "Study of out-of-plane elastic properties of PMDA-ODA and BPDA-PDA polyimide thin films," *Thin Solid Films*, vol. 323, no. 1-2, pp. 203–208, 1998.
- [29] H. C. Liou, P. S. Ho, and R. Stierman, "Thickness dependence of the anisotropy in thermal expansion of PMDA-ODA and BPDA-PDA thin films," *Thin Solid Films*, vol. 339, no. 1-2, pp. 68–73, 1999.
- [30] M. M. de Lima, R. G. Lacerda, J. Vilcarromero, and F. C. Marques, "Coefficient of thermal expansion and elastic modulus of thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 86, pp. 4936–4942, nov 1999.

- [31] J. H. Zhao, T. Ryan, P. S. Ho, A. J. Mckerrow, and W. Y. Shih, "On-wafer characterization of thermomechanical properties of dielectric thin films by a bending beam technique," *J. Appl. Phys.*, vol. 88, no. 5, pp. 3029–3038, 2000.
- [32] J.-H. Zhao, M. Kiene, C. Hu, and P. S. Ho, "Thermal stress and glass transition of ultrathin polystyrene films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, pp. 2843–2845, oct 2000.
- [33] J. H. Zhao, Y. Du, M. Morgen, and P. S. Ho, "Simultaneous measurement of Young's modulus, poisson ratio, and coefficient of thermal expansion of thin films on substrates," *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 3, pp. 1575–1577, 2000.
- [34] I.-S. Yeo, P. S. Ho, and S. G. H. Anderson, "Characteristics of thermal stresses in Al(Cu) fine lines. I. Unpassivated line structures," *J. Appl. Phys.*, vol. 78, pp. 945–952, jul 1995.
- [35] K. N. Assigbe, *Caractérisation et modélisation des propriétés mécaniques des couches minces pour l'intégration 3D – Application aux matériaux organiques et aux phénomènes d'instabilité*. PhD thesis, 2019.
- [36] Y. Y. Hu and W. M. Huang, *Handbook of Manufacturing Engineering and Technology*. Springer London, 2013.
- [37] L.-C. Wu and Y.-F. Chou, "On-Wafer Characterization of Thermomechanical Properties of Isotropic Thin Films Deposited on Anisotropic Substrates," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 47, pp. 5623–5629, jul 2008.
- [38] E. Cetinorgo, "A new method to experimentally determine the thermal expansion coefficient, Poisson's ratio and Young's modulus of thin films," *J. Mater. Sci.*, vol. 44, pp. 2167–2170, apr 2009.
- [39] Y. Ma and J. D. Nicholas, "Mechanical, thermal, and electrochemical properties of Pr doped ceria from wafer curvature measurements," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, no. 43, pp. 27350–27360, 2018.
- [40] J. Thurn and M. P. Hughey, "Evaluation of film biaxial modulus and coefficient of thermal expansion from thermoelastic film stress measurements," *J. Appl. Phys.*, vol. 95, pp. 7892–7897, jun 2004.
- [41] W. M. Huang, Y. Y. Hu, and L. An, "A simple approach to determine five thermomechanical properties of thin ductile films on an elastic substrate," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 25, pp. 6173–6175, 2004.
- [42] A. A. Griffith, "VI. The phenomena of rupture and flow in solids," *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. or Phys. Character*, vol. 221, pp. 163–198, jan 1921.
- [43] T. Anderson, *Fracture Mechanics*. CRC Press, mar 2017.
- [44] J.-A. Ruiz-Sabariego, "Mécanique de la rupture," *Fonct. Compos. mécaniques*, apr 2014.
- [45] D. Leguillon, "Strength or toughness? A criterion for crack onset at a notch," *Eur. J. Mech. - A/Solids*, vol. 21, pp. 61–72, jan 2002.
- [46] A. Doitrand, R. Estevez, and D. Leguillon, "Comparison between cohesive zone and coupled criterion modeling of crack initiation in rhombus hole specimens under quasi-static compression," *Theor. Appl. Fract. Mech.*, vol. 99, pp. 51–59, feb 2019.
- [47] A. Doitrand, E. Martin, and D. Leguillon, "Numerical implementation of the coupled criterion : matched asymptotic and full finite element approaches," *Finite Elements in Analysis and Design*, vol. 168, p. 103344, 2020.

- [48] M. Le Druillennec, *Étude Des Mécanismes D'Endommagement De Films Minces Métalliques Déposés Sur Substrats Souples Pour L'Électronique Flexible*. PhD thesis, 2017.
- [49] J. Hutchinson and Z. Suo, "Mixed Mode Cracking in Layered Materials," pp. 63–191, 1991.
- [50] H. Fujiwara, *Introduction*, pp. 1–16. Cham : Springer International Publishing, 2018.
- [51] F. Bernoux, J.-p. Piel, B. Castellon, C. Defranoux, J.-h. Lecat, P. Boher, J.-l. Stehlé, and J.-h. Lecat, "Ellipsométrie - Théorie," *Tech. l'ingénieur*, vol. 33, no. 0, 2003.
- [52] A. Soyano, "Application of Polymers to Photoresist Materials," *Int. Polym. Sci. Technol.*, vol. 39, pp. 47–54, may 2012.
- [53] T. Higashihara, Y. Saito, K. Mizoguchi, and M. Ueda, "Recent progress in negative-working photosensitive and thermally stable polymers," *React. Funct. Polym.*, vol. 73, pp. 303–315, feb 2013.
- [54] H. Xu, V. Kosma, E. P. Giannelis, and C. K. Ober, "In pursuit of Moore's Law : polymer chemistry in action," *Polym. J.*, vol. 50, pp. 45–55, jan 2018.
- [55] L. Singh, P. J. Ludovice, and C. L. Henderson, "Influence of molecular weight and film thickness on the glass transition temperature and coefficient of thermal expansion of supported ultrathin polymer films," *Thin Solid Films*, vol. 449, pp. 231–241, feb 2004.
- [56] L. Li, N. Alsharif, and K. A. Brown, "Confinement-Induced Stiffening of Elastomer Thin Films," *J. Phys. Chem. B*, vol. 122, no. 47, pp. 10767–10773, 2018.
- [57] M. A. Hopcroft, W. D. Nix, and T. W. Kenny, "What is the Young's Modulus of Silicon?," *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 19, pp. 229–238, apr 2010.
- [58] L. Gornet, "Généralité sur les matériaux composites," tech. rep., 2008.
- [59] G. Janssen, M. Abdalla, F. van Keulen, B. Pujada, and B. van Venrooy, "Celebrating the 100th anniversary of the Stoney equation for film stress : Developments from polycrystalline steel strips to single crystal silicon wafers," *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 1858–1867, jan 2009.
- [60] A. Masolin, P.-O. Bouchard, R. Martini, and M. Bernacki, "Thermo-mechanical and fracture properties in single-crystal silicon," *J. Mater. Sci.*, vol. 48, pp. 979–988, feb 2013.
- [61] J. S. Blakemore, "Semiconducting and other major properties of gallium arsenide," *J. Appl. Phys.*, vol. 53, pp. R123–R181, oct 1982.
- [62] W. A. Brantley, "Calculated elastic constants for stress problems associated with semiconductor devices," *J. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 1, pp. 534–535, 1973.
- [63] Y. A. Burenkov, Y. M. Burdukov, S. Y. Davidov, and S. P. Nikanorov, "Temperature independences of the elastic constants of gallium arsenide," *Sov. Phys. Solid State*, vol. 15, no. 6, pp. 1175–1177, 1973.
- [64] K. P. Menard and N. Menard, "Dynamic Mechanical Analysis," in *Encycl. Anal. Chem.*, vol. 31, pp. 1–25, Chichester, UK : John Wiley & Sons, Ltd, sep 2017.
- [65] J.-P. Pascault and R. Williams, "Overview of thermosets : Present and future," in *Thermosets*, pp. 3–34, Elsevier, 2 ed., 2018.
- [66] J. Shojaeiarani, D. S. Bajwa, N. M. Stark, T. M. Bergholz, and A. L. Kraft, "Spin coating method improved the performance characteristics of films obtained from poly(lactic acid) and cellulose nanocrystals," *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 26, p. e00212, 2020.

- [67] K. Dorywalski, I. Maciejewski, and T. Krzyżyński, “Spectroscopic ellipsometry technique as a materials characterization tool for mechatronic systems—the case of composition and doping concentration monitoring in sbn crystals,” *Mechatronics*, vol. 37, pp. 33–41, 2016.
- [68] N. Ghellai, A. Benmansour, and N.-E. Chabane Sari, “Ellipsométrie spectroscopique,” *Photoniques*, no. 51, pp. 22–27, 2011.
- [69] C. Corleto, L. Fleury, and M.-A. Douglas, “Comprendre. Le capteur de distance chromatique, une révolution en marche,” *Photoniques*, pp. 34–36, jan 2017.
- [70] SEMI, “Test Method for Bow of Silicon Wafers,” 2007.
- [71] V.-M. Airaksinen, “Chapter 36 - silicon wafer and thin-film measurements,” in *Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies (Third Edition)* (M. Tilli, M. Paulasto-Krockel, M. Petzold, H. Theuss, T. Motooka, and V. Lindroos, eds.), Micro and Nano Technologies, pp. 765–774, Elsevier, third edition ed., 2020.
- [72] J. A. Forrest and K. Dalnoki-Veress, “The glass transition in thin polymer films,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 94, no. 1-3, pp. 167–195, 2001.
- [73] E. Bittrich, F. Windrich, D. Martens, L. Bittrich, L. Häussler, and K. J. Eichhorn, “Determination of the glass transition temperature in thin polymeric films used for microelectronic packaging by temperature-dependent spectroscopic ellipsometry,” *Polym. Test.*, vol. 64, pp. 48–54, 2017.
- [74] J. E. Pye and C. B. Roth, “Physical aging of polymer films quenched and measured free-standing via ellipsometry : Controlling stress imparted by thermal expansion mismatch between film and support,” *Macromolecules*, vol. 46, no. 23, pp. 9455–9463, 2013.
- [75] Y. Okada and Y. Tokumaru, “Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K,” *J. Appl. Phys.*, vol. 56, pp. 314–320, jul 1984.
- [76] J.-C. Rivoal and C. Frétygny, “Microscopie à force atomique (AFM),” *Tech. l’ingénieur*, vol. Mesures -, no. Mesures mécaniques et dimensionnelles, pp. 1–18, 2005.
- [77] W. C. Oliver and G. M. Pharr, “Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation : Advances in understanding and refinements to methodology,” *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 1, pp. 3–20, 2004.
- [78] X. Chang, T. Li, D. Zhou, G. Zhang, and L. Li, “Propulsion mechanisms and applications of multiphysics- driven micro- and nanomotors,” *Chinese Science Bulletin*, vol. 62, pp. 122–135, 01 2017.
- [79] M. Ciavarella, J. Joe, A. Papangelo, and J. R. Barber, “The role of adhesion in contact mechanics,” *J. R. Soc. Interface*, vol. 16, no. 151, 2019.
- [80] J. J. Roa, G. Oncins, J. Diaz, F. Sanz, and M. Segarra, “Calculation of Young’s Modulus Value by Means of AFM,” *Recent Pat. Nanotechnol.*, vol. 5, pp. 27–36, jan 2011.
- [81] D. Maugis, “Adhesion of spheres : The jkr-dmt transition using a dugdale model,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 150, no. 1, pp. 243–269, 1992.
- [82] D. Process, *Encyclopedia of Tribology*. 2013.
- [83] P. Maivald, H. J. Butt, S. A. Gould, C. B. Prater, B. Drake, J. A. Gurley, V. B. Elings, and P. K. Hansma, “Using force modulation to image surface elasticities with the atomic force microscope,” *Nanotechnology*, vol. 2, no. 2, pp. 103–106, 1991.

- [84] B. Pittenger, S. Osechinskiy, D. Yablon, and T. Mueller, “Nanoscale DMA with the Atomic Force Microscope : A New Method for Measuring Viscoelastic Properties of Nanostructured Polymer Materials,” *JOM*, vol. 71, pp. 3390–3398, oct 2019.
- [85] P. Emery, *L’Acoustique Picoseconde Colorée : l’outil métrologique qu’attendait la technologie BAW*. PhD thesis, 2008.
- [86] A. Devos, “Colored ultrafast acoustics : From fundamentals to applications,” *Ultrasonics*, vol. 56, pp. 90–97, feb 2015.
- [87] P. A. Mante, J. F. Robillard, and A. Devos, “Complete thin film mechanical characterization using picosecond ultrasonics and nanostructured transducers : Experimental demonstration on SiO₂,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 7, pp. 10–13, 2008.
- [88] M. Apreutesei, P. Djemia, L. Belliard, G. Abadias, C. Esnouf, A. Billard, and P. Steyer, “Structural-elastic relationships of zr-tl (tl = cu, co, ni) thin films metallic glasses,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 707, pp. 126–131, 2017. Selected papers presented at ISMANAM 2016, July 3rd-8th, Nara, Japan.
- [89] H. Isselé, *Caractérisation et modélisation mécaniques de couches minces pour la fabrication de dispositifs microélectroniques-application au domaine de l ’intégration 3D*. PhD thesis, 2014.
- [90] A. Devos, F. Chevreux, C. Licitra, A. Chargui, and L. L. Chapelon, “Elastic and thermo-elastic characterizations of thin resin films using colored picosecond acoustics and spectroscopic ellipsometry,” *Photoacoustics*, vol. 31, p. 100498, 2023.
- [91] TAINstruments, “Thermal Analysis & Rheology : Thermal analysis review- Modulated DSC Theory,” 2012.
- [92] TAINstruments, “Les Analyseurs Enthalpiques Différentiels.”
- [93] J. Thurn and T. Hermel-Davidock, “Thermal stress hysteresis and stress relaxation in an epoxy film,” *J. Mater. Sci.*, vol. 42, pp. 5686–5691, jul 2007.
- [94] S. Sen, S. Kim, S. Jin, L. R. Palmore, N. Jadhav, E. Chason, and G. T. R. Palmore, “In Situ Measurement of Stress Evolution and Ion Dynamics in Conducting Polymers,” *ECS Trans.*, vol. 45, no. 22, pp. 15–21, 2013.
- [95] J. E. Nelson, J. Lubliner, and T. S. Mast, “Telescope mirror supports : plate deflections on point supports,” vol. 332, pp. 212–228, nov 1982.
- [96] P. Pokorný, A. Miks, and P. Novák, “Gravity induced deflection of a reference plate and tested plane surfaces and its influence on optical measurement with the Fizeau interferometer,” in *Optics and Measurement Conference 2014* (J. Kovačičinová and T. Vít, eds.), vol. 9442, pp. 240 – 251, International Society for Optics and Photonics, SPIE, 2015.
- [97] K. Corporation, “PWG5 Wafer Geometry and Nanotopography Metrology System,” 2020.
- [98] Ł. Pyrzowski, “Testing Contraction and Thermal Expansion Coefficient of Construction and Moulding Polymer Composites,” *Polish Marit. Res.*, vol. 25, pp. 151–158, may 2018.
- [99] A. Schiltz and P. Paniez, “In-situ determination of photoresist glass transition temperature by wafer curvature measurement techniques,” *Microelectron. Eng.*, vol. 27, pp. 413–416, feb 1995.
- [100] M. Y. Chiang, C. K. Chiang, and W. L. Wu, “A technique for deducing in-plane modulus and coefficient of thermal expansion of a supported thin film,” *J. Eng. Mater. Technol. Trans. ASME*, vol. 124, no. 2, pp. 274–277, 2002.

- [101] E. Chason, “Resolution and sensitivity of stress measurements with the k-Space Multi-beam Optical Sensor (MOS) System,” tech. rep., 2004.
- [102] P. de Gennes, “Solvent evaporation of spin cast films : “crust” effects,” *Eur. Phys. J. E*, vol. 7, no. 1, pp. 31–34, 2002.
- [103] P. D. Fowler, C. Ruscher, J. D. McGraw, J. A. Forrest, and K. Dalnoki-Veress, “Controlling Marangoni-induced instabilities in spin-cast polymer films : How to prepare uniform films,” *Eur. Phys. J. E*, vol. 39, no. 9, 2016.
- [104] D. Brick, M. Hofstetter, P. Stritt, J. Rinder, V. Gusev, T. Dekorsy, and M. Hettich, “Glass transition of nanometric polymer films probed by picosecond ultrasonics,” *Ultrasonics*, vol. 119, no. December 2020, p. 106630, 2022.
- [105] W. Cheng, R. Sainidou, P. Burgardt, N. Stefanou, A. Kiyanova, M. Efremov, G. Fytas, and P. F. Nealey, “Elastic properties and glass transition of supported polymer thin films,” *Macromolecules*, vol. 40, no. 20, pp. 7283–7290, 2007.
- [106] A. Bansal, H. Yang, C. Li, K. Cho, B. C. Benicewicz, S. K. Kumar, and L. S. Schadler, “Quantitative equivalence between polymer nanocomposites and thin polymer films,” *Nat. Mater.*, vol. 4, no. 9, pp. 693–698, 2005.
- [107] S. Chandran and J. K. Basu, “Effect of nanoparticle dispersion on glass transition in thin films of polymer nanocomposites,” *Eur. Phys. J. E*, vol. 34, no. 9, p. 99, 2011.
- [108] L. Merad, B. Benyoucef, M. J. Abadie, and J. P. Charles, “Characterization and mechanical properties of epoxy resin reinforced with TiO₂ nanoparticles,” *Exp. Tech.*, vol. 38, no. 1, pp. 59–66, 2014.
- [109] E. Schechtel, Y. Yan, X. Xu, Y. Cang, W. Tremel, Z. Wang, B. Li, and G. Fytas, “Elastic Modulus and Thermal Conductivity of Thiolene/TiO₂ Nanocomposites,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 45, pp. 25568–25575, 2017.
- [110] X. Zhang, K.-S. Chen, R. Ghodssi, A. Ayón, and S. Spearing, “Residual stress and fracture in thick tetraethylorthosilicate (TEOS) and silane-based PECVD oxide films,” *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 91, pp. 373–380, jul 2001.
- [111] A. A. Volinsky, J. B. Vella, and W. W. Gerberich, “Fracture toughness, adhesion and mechanical properties of low-K dielectric thin films measured by nanoindentation,” *Thin Solid Films*, vol. 429, no. 1-2, pp. 201–210, 2003.
- [112] J. Gunnars and A. Alahelisten, “Thermal stresses in diamond coatings and their influence on coating wear and failure,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 80, pp. 303–312, apr 1996.
- [113] U. Wiklund, J. Gunnars, and S. Hogmark, “Influence of residual stresses on fracture and delamination of thin hard coatings,” *Wear*, vol. 232, no. 2, pp. 262–269, 1999.
- [114] A. Doitrand, E. Martin, and D. Leguillon, “Numerical implementation of the coupled criterion : matched asymptotic and full finite element approaches,” *Finite Elements in Analysis and Design*, vol. 168, p. 103344, 2020.
- [115] L. Vignoud, *Evolution des propriétés macroscopiques de deux résines époxydes lors du vieillissement sous irradiation*. PhD thesis, 2001.

Résumé

Les polymères sont des matériaux de plus en plus utilisés dans le domaine de la microélectronique. Outre les propriétés électriques ou optiques intéressantes pour les intégrations, ils présentent généralement de forts contrastes de propriétés thermomécaniques avec les substrats semi-conducteurs mais aussi avec les autres matériaux également intégrés dans les dispositifs, tels que les oxydes ou les métaux. Cette inadéquation entre les matériaux provoque généralement une forte augmentation des contraintes dans les différentes couches considérées, ce qui entraîne en retour une forte augmentation de la courbure de la plaque. Des contraintes trop intenses peuvent provoquer l'apparition de fissure ou un délaminage, menaçant l'intégrité mécanique de la structure. Connaître les propriétés de chaque couche, en particulier des films polymères, permet aux concepteurs de vérifier la compatibilité des matériaux intégrés et de garantir la fiabilité du composant. Toutefois pour atteindre cet objectif, il est essentiel de développer des techniques de caractérisation de ces propriétés thermomécaniques spécifiquement adaptées pour les films minces déposés sur substrat.

Ainsi, l'objectif de ce travail est de mettre au point une méthode expérimentale de détermination précise et réaliste des propriétés thermomécaniques des couches d'intégration, et ensuite de vérifier à l'aide d'outils de simulation analytiques ou numériques, l'intégrité mécanique des dispositifs microélectroniques. Cette méthode est basée sur la mesure de l'évolution de la courbure des plaques au cours de cycles en température. Elle permet non seulement de vérifier l'achèvement du processus de réticulation des polymères, mais aussi d'estimer leurs températures de transition vitreuse. En mesurant la courbure en température de deux substrats distincts sur lesquels sont déposés un même matériau polymère, la méthode développée permet de déterminer le module biaxial et le coefficient de dilatation thermique du film. La caractérisation d'un grand nombre de polymères par cette technique permet de constituer une base de données matériaux que l'on peut compléter avec les propriétés des autres matériaux intégrés. Ces données alimentent des modélisations dans le but de prédire le niveau de déformation de plusieurs dispositifs utilisés en microélectronique.

Nous étudierons en particulier le cas des capteurs d'images en réalisant un calcul prédictif des déformations et des contraintes dans les empilements afin d'examiner la compatibilité des différents matériaux. Nous travaillerons également sur l'intégrité mécanique de ces dispositifs, afin de garantir leur fabrication et leur fiabilité dans le temps. Nous montrerons que le choix des matériaux est facilité par la modélisation des structures et qu'il est également possible d'étudier l'initiation et la propagation de fissures à l'aide de modèles numériques.

Mots-clés : Film mince, Courbure, Polymère, Modélisation, Contraintes, Déformations, Module d'Young, Coefficient de dilatation thermique, Caractérisation, Méthode de la courbure induite en température, Capteur d'image, Transition vitreuse, Fissure

Abstract

Polymers are very widespread in microelectronics. In addition to their relevant electrical and optical properties for integration, their thermomechanical properties generally exhibit a high contrast with semiconductor substrates, but also with other materials also integrated into microchips, like oxides or metals. This mismatch between materials generally leads to a sharp increase of stresses in the various layers under consideration, which in returns results of a sharp increase in the wafer curvature. Excessive stresses can lead to cracking or delamination, threatening the mechanical integrity of the structure. Knowing the properties of each layer, especially polymer films, enables designers to verify the compatibility of integrated materials and guarantee component reliability. However, to achieve this goal, it is mandatory to develop characterization techniques, especially for thin films deposited on substrates.

Thus, the aim of this work is to develop an experimental method to determine the thermomechanical properties of integrated layers, and then to verify the mechanical integrity of microelectronic devices using analytical or numerical simulation tools. This method is based on measuring the variation of curvature during thermal cycles. Then the completion of the polymer cross-linking process can be checked and its temperature of glass transition can be determined. By measuring the thermally induced curvature of two distinct substrates with the same deposited polymer material, the biaxial modulus and the coefficient of thermal expansion of the film are determined. By characterizing a large number of polymers using this technique, we can build up a materials database that can be supplemented with other integrated materials. These data are used in modeling to predict the strain and stress levels of several devices used in microelectronics. In particular, we will study the case of image sensors by performing a predictive calculation of strain and stress distributions of stacks in order to examine the compatibility of different materials. We will also work on the mechanical integrity of these devices, to guarantee their manufacture and reliability over time. We will show that the material selection is eased by structural modeling and a method to study crack initiation and propagation using numerical models.

Keywords : Thin films, Curvature, Polymer, Modeling, Stress, Strain, Young's Modulus, Coefficient of thermal expansion, Characterization, Thermally induced curvature technique, Image sensor, Glass transition, Crack

