$N^{\circ}$  d'ordre

Thèse

## Fragilisation et rupture du silicium implanté dans le procédé SMART CUT<sup>TM</sup> : Modélisation et simulation par éléments finis

Présentée devant L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon Pour obtenir le grade de docteur

Ecole doctorale MEGA de Lyon

Spécialité : Mécanique

Par Roland Gers

Soutenue le 5mars 2010, devant la commission d'examen

Jury

Jean-Luc Loubet Alain Combescure Yves Bréchet François Rieutord Oleg Kononchuk Alice Boussagol Président Directeur Rapporteur Rapporteur Examinateur Membre invité

#### Remerciements

#### Je remercie

-Caroline Arnaud et Alice Boussagol d'avoir embauché une tête de mule de compétition (au moins en apparence...) au sein du centre de R&D.

-Alice Boussagol et Alain Combescure pour l'encadrement, pour avoir supporté l'enthousiasme débordant dont j'ai parfois fait preuve. Merci pour vos encouragements au moment de la rédaction. Je ne les ai pas entendus mais ils m'ont beaucoup servi.

-Alain de m'avoir dit que j'étais un mauvais écrivain en début de rédaction. C'est parfaitement exact mais ça ne m'a pas plus ! Ca m'a remotivé à rédiger, re-rédiger encore, à faire davantage d'efforts pour rendre le plus intelligible possible la lecture. J'espère qu'elle le sera. Si elle ne l'est pas, il faudra s'en prendre à lui, il ne m'a pas assez énervé !

-Vanessa Monier dont la présence m'a permis de continuer à croire ce en quoi je crois.

-Sébastien Vincent pour la bonne humeur qu'il a apportée tout au long de la thèse.

-Alexandre Barthélémy, Ali Dgoughi et Christophe Gourdel, mes colocataires du bureau simulation qui ont supporté mes agacements envers les simulations.

-Frédéric Allibert et Jean-Marc Bethoux pour les détentes et discussions, café en main.

Nicolas Daix, François Rieutord, Luciana Capello, Jean-Daniel Penot à qui j'ai subtilisé des résultats expérimentaux.

et les autres exilés de B3 que j'ai côtoyés tout au long de ma thèse.

Je remercie également les bêtes de tout poil ou à plumes rencontrées en montagne, La Haute Maurienne, la Vanoise, les Ecrins, le Vercors, l'Oisans, Belledonne, le Valbonnais, Les cornes, le massif du Mont Blanc, les Aravis, ...pour le bonheur qu'elles me procurent à chaque fois que j'y retourne.

Sans oublier ma petite Clio.

Je me remercierai en privé mes amis. Je pense très fort à eux.

Roland.

#### Résumé :

Fragilisation et rupture du silicium implanté dans le procédé SMART CUT<sup>TM</sup>: modélisation et simulation par éléments finis.

Le procédé SMART CUT<sup>TM</sup> permet d'obtenir une très fine couche de silicium isolée électriquement d'un substrat. Le substrat est également du silicium monocristallin et l'isolant, de l'oxyde de silicium.

Une étape déstabilise par implantation la cristallinité d'un premier substrat de silicium, sur une fine couche enterrée d'une centaine de nanomètres. Après un collage à un second substrat de silicium, l'assemblage ainsi constitué est recuit. Le regroupement des espèces implantées pendant cette étape déclenche une rupture de l'assemblage dans la zone fragilisée et laisse une fine couche de silicium collée à un substrat de silicium.

Des expériences ciblées ont permis de déterminer et de modéliser l'évolution des propriétés mécaniques très peu connues du silicium implanté, lors de l'étape d'implantation et de recuit. Des expériences numériques par éléments finis ont également été mises en place afin d'apporter d'autres éléments nouveaux de compréhension sur les niveaux de fragilisation en fonction de la dose et de l'énergie d'implantation, et sur les modes de fissuration qui génèrent la rugosité après rupture en fin de recuit.

**Mots clé :** silicium monocristallin, implantation, modèle des zones cohésives, méthode des éléments finis étendus, mécanique de la rupture.

#### Abstract :

Weakening and fracture of implanted silicon in the SMART CUT<sup>TM</sup> process: modelling and simulation by finite elements.

The SMART  $CUT^{TM}$  enables the obtention of a very thin silicon layer, electrically isolated from its substrate. The substrate is a single crystal silicon too, the insulator is a silicon dioxide layer.

The crystallinity of a first silicon substrate is destabilized by an implantation step, in a nanometric embedded zone. After a bonding step, this assembly is annealed. The gathering of the implanted species during this step induces the fracture of the assembly in the damaged zone and lets a thin silicon layer bonded to a silicon substrate.

Chosen experiments permitted to determine and to model the evolution of the hardly known mechanical properties of the implanted silicon, during the implantation step and during the annealing. Numerical experiments by finite elements were made to bring additional data for a better understanding of the weakening of the implanted silicon in function of the dose and the implantation energy, and a better understanding of the fracture modes which generate the roughness at the end of the annealing.

**Keywords:** single crystal silicon, implantation, cohesive zone model, extended finite element method, fracture mechanics.

### Sommaire général

I. Etat de l'art	8
I.1. Présentation du procédé d'étude : le SMART CUT <sup>TM</sup>	8
I.1.1. Etape d'implantation	9
I.1.1.1. Généralités	9
I.1.1.2. Formation des défauts.	12
I.1.1.3. Mise sous contrainte du silicium	13
I.1.1.4. Capacité de fissuration du silicium implanté	15
I.1.1.5. Module d'Young du silicium implanté	16
I.1.2. Etape de recuit	17
I.1.2.1. Effet du recuit sur le module d'Young du silicium implanté	17
I.1.2.2. Formation de $H_2$ lors du recuit.	18
I.1.2.3. Cinétiques de rupture.	18
I.1.2.4. Localisation de la rupture	20
I.1.2.5. Présence de boucles de dislocations dans le silicium implanté.	21
I.2. Propriétés mécaniques du silicium monocristallin.	22
I.2.1. Anisotropie du silicium	23
I.2.2. Transition élasto-plastique du silicium.	23
I.2.3 Génération et propagation de dislocations dans le silicium	30
I.3. Plasticité dans les matériaux irradiés	32
I.4. Moyens de traitement numérique de la fissuration.	34
I.4.1. Simulations ab-initio de dynamiques moléculaires.	35
I.4.2. Cinétiques de Monte Carlo (kMC).	39
I.4.3. Méthodes de calcul par éléments finis (FEM).	40
I.4.3.1. Modèles pour matériaux poreux.	41
I.4.3.2. Modèle des zones cohésives (CZM).	44
I.4.3.3. Méthode des éléments finis étendus (XFEM)	44
Conclusion de l'étude bibliographique	46
Tables des figures	47
Réferences.	49
II. Nouvelles données expérimentales et modélisations	56
II.1. Etat implanté	56
II.1.1. Mesures des déplacements atomiques occasionnés par l'implantation	56
II.1.2. Mesures de la raideur entre atomes par spectroscopie acoustique	58
II.2. Etat implanté et recuit.	60
II.2.1. Production de $H_2$ produite au cours du recuit	60
II.2.2. Suivis des déplacements atomiques initiaux pendant le recuit	60
II.2.3. Mesures du module d'Young par nanoindentation	61
II.2.4. Mesures des vitesses de dislocations et des cinétiques de rupture.	65
II.2.5. Mesures de la ténacité à partir du faciès de rupture	69
II.3. Modélisation de l'évolution de grandeurs mécaniques avec le recuit.	75
II.3.1. Explication mécanique des résultats de comptages de défauts par TEM	75
II.3.2. Lien entre la capacité à fissurer et la densité initiale de défauts	78
II.4. Proposition d'un mécanisme de fissuration du silicium implanté	86
II.4.1. Presence de defauts nanométriques après l'étape d'implantation.	87
II.4.2. Croissance des defauts nanometriques avec le recuit.	89
11.4.2.1. Moteurs de la croissance.	89
II.4.2.2. Direction de la croissance des defauts.	91
11.4.5. Fissuration a partir des defauts formes.	92

II.4.4. Localisation de la fissuration dans la zone implantée.	92
II.4.5. Application au procédé SMART CUT <sup>TM</sup> .	93
Conclusion	96
Tables des figures	98
Références.	. 100
III Simulations et expérimentations numériques.	. 105
III.1. Modélisation du procédé	. 105
III.2. Construction des modèles de calculs	. 109
III.2.1. Choix des propriétés des matériaux.	. 109
III.2.1.1. Propriétés du silicium et de l'oxyde de silicium.	. 109
III.2.1.2. Positions des défauts.	. 110
III.2.1.2. Dimensions et formes des défauts.	. 111
III.2.1.3. Environnement des défauts et milieu de propagation.	. 111
III.2.2. Chargements des défauts en simulation.	. 113
III.2.3. Détermination des conditions de fissurations	. 113
III.2.4. Qualité de la détermination des conditions de fissuration	. 114
III.2.4.1. Influence du maillage sur la FEM-CZM et la XFEM.	. 114
III.2.4.2. Influence des paramètres de la loi cohésive.	. 120
III.2.4.3. Validation du choix du système en FEM-CZM.	. 123
III.3. Détermination des paramètres de fissuration grâce à une étude du cloquage.	.125
III.3.1. Calcul avec la FEM-CZM.	. 126
III.3.1.1. Niveaux de pression sans raidisseur, à froid.	. 126
III.3.1.2. Détermination de la contrainte à rupture, de l'énergie de surface	. 128
III.3.1.3. Croissance de cavité, distance d'interaction en fonction de 'p', 'dl', 'dh'.	129
III.3.2. Calcul avec la XFEM.	. 132
III.3.2.1. Détermination de l'énergie d'ouverture de surface	. 132
III.3.2.2. Etude d'une fissuration entre défauts distants	. 133
III.3.2.3. Croissance de cavité, distance d'interaction en fonction de 'p', 'dl', 'dh'.	134
III.4. Etude de la fissuration confinée, source du procédé SMART CUT <sup>TM</sup>	.138
III.4.1. Calcul avec la FEM-CZM.	. 138
III.4.1.1. Niveaux de fragilisation en fonction de 'p', 'dl' et 'dh'	. 138
III.4.1.2. Rugosité en fonction de 'p', 'dl' et 'dh'	. 140
III.4.2. Calcul avec la XFEM.	. 142
III.4.2.1. Niveaux de fragilisation en fonction de 'p', 'dl' et 'dh'	. 142
III.4.2.2. Rugosité en fonction de 'p', 'dl' et 'dh'	. 145
III.4.3. Calculs combinés de la FEM-CZM et de la XFEM.	. 146
III.5. Simulations complémentaires : premiers temps du recuit	.147
III.5.1. Champs de déformation autour d'un défaut nanométrique	. 147
III.5.2. Zoom sur la fissuration à partir d'un défaut nanométrique	. 151
III.5.3. Croissance des défauts nanométriques.	. 152
III.6. Conclusion	. 155
Références	. 158
Tables des figures	. 159
Conclusion générale	. 162

**Chapitre I : Etat de l'art** 

I. Etat de l'art	8
I.1. Présentation du procédé d'étude : le SMART CUT <sup>TM</sup>	8
I.1.1. Etape d'implantation	9
I.1.1.1. Généralités	9
I.1.1.2. Formation des défauts.	12
I.1.1.3. Mise sous contrainte du silicium	13
I.1.1.4. Capacité de fissuration du silicium implanté	15
I.1.1.5. Module d'Young du silicium implanté	16
I.1.2. Etape de recuit	17
I.1.2.1. Effet du recuit sur le module d'Young du silicium implanté	17
I.1.2.2. Formation de H <sub>2</sub> lors du recuit	18
I.1.2.3. Cinétiques de rupture.	18
I.1.2.4. Localisation de la rupture	
I.1.2.5. Présence de boucles de dislocations dans le silicium implanté	
I.2. Propriétés mécaniques du silicium monocristallin	
I.2.1. Anisotropie du silicium.	23
I.2.2. Transition élasto-plastique du silicium.	
I.2.3 Génération et propagation de dislocations dans le silicium	
I.3. Plasticité dans les matériaux irradiés	
I.4. Moyens de traitement numérique de la fissuration	
I.4.1. Simulations ab-initio de dynamiques moléculaires.	
I.4.2. Cinétiques de Monte Carlo (kMC).	
I.4.3. Méthodes de calcul par éléments finis (FEM).	
I.4.3.1. Modèles pour matériaux poreux	41
I.4.3.2. Modèle des zones cohésives (CZM).	
I.4.3.3. Méthode des éléments finis étendus (XFEM)	
Conclusion de l'étude bibliographique	
Tables des figures	47
Réferences.	

#### I. Etat de l'art.

L'étude de la fissuration du silicium implanté apparaît tout d'abord très spécifique car elle s'adresse en premier lieu à un procédé industriel remarquable, le SMART CUT<sup>TM</sup>, utilisé pour la fabrication de substrats de haute technologie pour l'industrie microélectronique. Le produit silicium sur isolant fabriqué par SOITEC présente en fin de ligne une non-uniformité de planéité inférieure à 5Å soit un plan atomique, pour des épaisseurs de silicium de quelques dizaines de nanomètres. Néanmoins, l'étude rejoint les études matériaux s'intéressant à la déformation des monocristaux, indispensables à la détermination des phénomènes de déformations élémentaires dans les matériaux, ainsi qu'au monde de l'implantation (ou la radiation) des matériaux, propre à la science et l'industrie nucléaire.

Dans le procédé, des espèces variables (mais chargées pour pouvoir être accélérées) sont implantées et viennent se loger dans une fine épaisseur (quelques centaines de nanomètres) enterrée de silicium monocristallin, à une profondeur ajustable avec l'énergie d'implantation. Le substrat est recuit ensuite, afin de faire mûrir des défauts d'implantation. Les défauts grossissant, deviennent des cavités, et finissent par provoquer la rupture complète du silicium dans un « plan » parallèle à la plus grande surface de la plaquette de silicium. L'objet de la thèse est d'étudier le processus de fissuration du silicium.

Ce premier chapitre s'attellera à rappeler les propriétés du monocristal de silicium qui constitue toujours 99% du matériau dans l'épaisseur impactée par l'implantation, et à présenter les modifications de ces propriétés sous l'action de l'implantation et du recuit, grâce à un important travail expérimental. Au chapitre II seront analysés d'autres résultats expérimentaux pour affiner les paramètres mécaniques du silicium implanté.

Une grande incertitude sur le mécanisme de fissuration demeure. La faiblesse des dimensions des défauts comparées au diamètre des plaquettes de silicium impose en effet une grande difficulté de caractérisation. Ce procédé très fin est en plus sensible à de très nombreux facteurs, augmentant la complexité du phénomène. L'objet de la thèse est de modéliser et de développer de nouvelles simulations pour améliorer la compréhension du phénomène de rupture.

#### I.1. Présentation du procédé d'étude : le SMART CUT<sup>TM</sup>.

Le procédé de fabrication du silicium sur isolant produit par implantation est ici brièvement rappelé (fig. 1). Il se décompose en quatre étapes principales :

- -l'implantation d'un substrat préalablement oxydé thermiquement,
- -le collage avec un second substrat de silicium,
- -le recuit amenant la fracture,
- -le traitement de surface final afin d'éliminer la rugosité.

Chacune apporte une quantité d'énergie qui tend à modifier le substrat.

L'étape d'implantation précédant le recuit fournit une première quantité d'énergie aux atomes de l'assemblage. L'énergie est cinétique et thermique. Cette énergie est relativement faible comparée à l'étape de recuit mais elle permet déjà la formation de défauts nanométriques observables en microscopie électronique à transmission (TEM). Elle n'est pas négligeable : la variation de la température d'implantation modifie la structure du silicium implanté comme on le verra dans la suite (fig. 5).



fig. 1 : Schéma du procédé SMART  $CUT^{TM}$  ([S.Personnic]).

L'étape de collage qui succède à l'étape d'implantation intervient également car elle influe potentiellement sur le couplage des deux substrats de silicium, elle participe au confinement de la rupture. Les dernières propositions de mécanismes de collage sont développées dans les thèses de S.Vincent et C.Ventosa ([S.Vincent], [C.Ventosa]).

Le recuit thermique focalisera toutes les attentions. Il est le moteur de la rupture de la plaquette de silicium implanté, il fournit une quantité très importante d'énergie au silicium, permettant une grande mobilité des espèces et une réorganisation (fig. 2). L'ordre de grandeur de la durée d'un recuit est l'heure. L'intervalle de températures s'étend de 250°C à plus de 700°C.

Les données concernant les étapes d'implantation et de recuit sont détaillées dans les paragraphes suivants.

#### I.1.1. Etape d'implantation.

#### I.1.1.1. Généralités.

Les espèces implantées se logent dans une fine couche de silicium de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur (fig. 2).



fig. 2 : Visualisation de la zone implantée partiellement recuite par microscopie électronique à transmission : quelques centaines de nanomètres d'épaisseur ([S.Personnic]).

#### CONFIDENTIEL

L'épaisseur et la profondeur de la zone implantée dépendent de la dose et de l'énergie d'implantation. Ces dernières sont des paramètres du procédé réglés en fonction de l'épaisseur de silicium sur isolant (SOI) que l'on souhaite.

Le profil d'implantation est modifié avec l'énergie d'implantation. Plus l'implantation est profonde, plus la concentration maximum d'espèces implantées diminue et plus la base du profil s'élargit ([W.K.Chu]).



fig. 3 : Evolution du profil de défauts avec l'énergie d'implantation ([W.K.Chu]).

L'insertion d'atomes perturbe partiellement la structure de silicium : des défauts se forment. Le passage des atomes à travers la matrice génère des lacunes et pousse des atomes de silicium en site interstitiel. Dans la zone implantée, 99% des atomes demeurent des atomes de silicium.

La simulation atomistique implémentée dans le logiciel IMSIL permet de reconstruire l'état de la matrice de silicium en comptant les chocs successifs des atomes lors de l'implantation. Les concentrations en interstitiels de silicium et en lacunes peuvent ainsi être calculées (fig. 4).

Le maximum de concentration de lacunes se situe avant le maximum de concentration de l'hydrogène. Des corrélations sont possibles avec les profils d'espèces implantées établis par SIMS (fig. 4). Dans la zone entre la surface et la zone implantée, la capacité de reconstruction du silicium est très importante, la diffusion est très fortement favorisée par la présence des lacunes, même à basse température.



fig. 4 : Profil simulé d'une implantation d'hydrogène seul. Concentrations de lacunes et d'interstitiels dans le silicium. ([S.Personnic]).

La température d'implantation est un paramètre important. L'endommagement du matériau varie (fig. 5). A basse température, les défauts formés suite à la réorganisation sont plus grands et plus espacés. La conséquence au niveau d'un procédé comme SMART CUT<sup>TM</sup> est une rugosité après rupture plus importante.



fig. 5 : Variation du déplacement atomique avec la température d'implantation ([W.K.Chu]).

#### I.1.1.2. Formation des défauts.

Dès l'étape d'implantation, des défauts sont observés. Plusieurs approches physico-chimiques à la fois théoriques et expérimentales sont proposées pour expliquer le phénomène.

Des calculs thermodynamiques ([G.F.Cerofolini]) ont par exemple montré que l'initiation des défauts pouvait être due à la condensation de lacunes. Cette formation d'amas de lacunes permettait une diminution de l'énergie libre du système, et donc un gain de stabilité.

Des caractérisations par microscopie électronique à transmission (TEM) réalisées au CEMES ([N.Cherkashin]) ont suivi l'évolution de ces amas devenus défauts, pour les temps faibles de recuit et pour des conditions différentes d'implantation et de recuit. Les défauts présentent à ce stade une taille inférieure à 100nm en longueur et quelques nanomètres d'épaisseur.

Des études morphologiques complètes, de l'initiation des défauts à la rupture du matériau, ont été entreprises par interférométrie optique ([C.Lagahe], [N.Sousbie], [A.Beaumont], [S.Personnic], [N.Daix]). La taille des défauts maximum mesurée a été 15µm environ en fin de recuit.

La structure atomique du silicium implanté a été examinée par FTIR (« Fourier Transform InfraRed spectroscopy») afin de déterminer la nature des liaisons, les interactions entre l'hydrogène et les lacunes, entre l'hydrogène et les interstitiels. Nous voyons sur la fig. 6 que plusieurs complexes se forment sous l'effet de l'implantation. Plusieurs types de liaisons entre silicium et hydrogène sont détectés. L'hydrogène se lie donc au silicium. Le silicium ne possède plus autant de liaisons avec ses voisins, la matrice de silicium est affaiblie.



fig. 6 : Spectre FTIR du silicium implanté à 5,75.10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup>à 76keV. ([S.Personnic])

L'hydrogène est un des rares atomes implantés à réagir avec la matrice de silicium. Les autres atomes occasionnent des dommages suite à leur introduction forcée au sein de la matrice de silicium et un possible renforcement comme nous le verrons pour l'azote, par exemple.

#### I.1.1.3. Mise sous contrainte du silicium.

L'implantation est une insertion de matière dans une matrice, ici un réseau monocristallin de silicium. Les atomes de la matrice sont donc écartés et mis en compression. Le matériau tend à relaxer cette contrainte. Même si l'épaisseur de la zone implantée est très réduite, quelques centaines de nanomètres devant les centaines de microns de la plaquette de silicium, une flèche apparaît après l'implantation ([T.Höchbauer]).

En utilisant l'équation de Stoney (module d'Young supposé constant et égal à celui du silicium monocristallin non implanté), T.Höchbauer obtient la valeur de la contrainte de compression. Cette contrainte a été mesurée pour différentes doses (fig. 7).

$$\sigma = \frac{E_s}{1 - v_s} \frac{t_s^2}{6t_f} \frac{1}{R}$$

où  $E_s$  est le module d'Young du substrat,  $v_s$  le module de Poisson,  $t_s$  l'épaisseur du substrat,  $t_f$  l'épaisseur de la couche superficielle que l'on veut caractériser et R la courbure du système.

Une augmentation linéaire de la contrainte avec la dose est d'abord observée, avant qu'il n'y ait une saturation et une diminution de la contrainte avec la dose. Dès les plus faibles doses, des défauts se forment et modifient les propriétés du silicium. Pour les fortes doses, une forte diminution de la viscosité du silicium apparait, une amorphisation est probable (fig. 8, [C.A.Volkert]).



fig. 7 : Evolution de la contrainte de compression après implantation avec la dose d'hydrogène implantée. ([T.Höchbauer]).



fig. 8 : Evolution de la contrainte compressive S, de la densité ρ et de la viscosité η avec la dose implantée de Xe dans le silicium à haute énergie. ([C.A.Volkert]).

Pour différentes doses d'hydrogène et différentes températures d'implantation, la contrainte dans le plan x-y (où z est porté par l'épaisseur de la plaquette de silicium) a été mesurée, toujours par mesure de flèche (fig. 9).



fig. 9 : Evolution de la contrainte après implantation avec la dose d'hydrogène implantée pour différents orientation cristallines et différentes températures d'implantation. ([B.Terrault]).

Les contraintes de compression sont plus ainsi faibles dans le silicium (100), et maximum pour le silicium (110). Elles sont de l'ordre de quelques centaines de MPa, elles sont cohérentes avec les valeurs obtenues par T.Höchbauer.

Des substrats non collés ont été caractérisés par diffraction X. Le déplacement des atomes par rapport à leur position d'équilibre a donc été mesuré, une déformation en est déduite par plusieurs auteurs (fig. 10). En prenant comme modules d'Young et de Poisson les modules du silicium non implanté, des niveaux de contraintes correspondant ont été calculés dans différentes conditions (fig. 11).

Ces mesures peuvent prêter à caution. Un écart à une position cristallographique est quantifié. Le mouvement des atomes n'est pas suivi, les réarrangements sont probables, il est donc difficile d'estimer une valeur de déformation, même si les rayons X moyennent sur une faible zone de quelques microns. Cependant l'ordre de grandeur trouvé est voisin de celui trouvé par l'équation de Stoney avec les hypothèses rappelées plus haut (fig. 9).

ion energy	implant temperature	H dose (10 <sup>16</sup> /cm <sup>2</sup> )	ε (%)		
(keV)			RT	high temperature	
15.5	<100 °C	2.0	0.5 (max)	-	
15.5	LN,	1.6	0.5 (av)	1.2 (300 °C)	
	-		1 2	0.5 (500 °C)	
40	LN <sub>2</sub>	5.0	0.65 (max)	-	
40	RT	5.0	1.25 (max)	-	
42	$LN_2$	3.0	0.35 (max)	_	
64.5	RT	5.0	0.033 (rms)	0.053 (500 °C)	
76	RT	8.0	2.9 (max)	"weak" (350 °C)	

fig. 10 : Mesures des déformations extraites de mesures RX ([B.Terrault]).

ion energy	implant	H dose (10 <sup>16</sup> /cm <sup>2</sup> )	σ (MPa)		
(keV)	temperature		RT	high temperature	
15.5	LN <sub>2</sub>	1.6	1000 (max)	3000 (300 °C)	
				1000 (500 °C)	
40	$LN_2$	7.0	325 (av)	-	
	-	10.0	100 (av)	-	
40	RT	8.0	225 (av)	_	
64.5	RT	5.0	60 (rms)	10 (500 °C)	
76	RT	8.0	1900 (max)	"weak" (350 °C)	

fig. 11: Mesures de contraintes extraites de mesures RX ([B.Terrault])

La caractérisation par diffraction X présente l'avantage d'être non destructive, tout comme la microscopie acoustique, également utilisée dans l'exploration du silicium implanté.

#### I.1.1.4. Capacité de fissuration du silicium implanté.

En mécanique de la rupture, deux critères évaluent la capacité de ruine du matériau : la contrainte à rupture et le facteur d'intensité de contrainte ou la ténacité. Le second critère traduit le fait que la présence d'un défaut dans le matériau peut provoquer la fissuration pour un chargement inférieur au chargement critique. Justement à cause d'une intensification des contraintes en bord de défaut.

Par définition, les champs de déformations u et de contraintes  $\sigma$  peuvent s'écrire :

$$\overset{\mathsf{p}}{u} = \frac{K}{2\mu} \sqrt{\frac{r}{2\pi}} \overset{\mathsf{p}}{f}(k,\theta) \quad \overset{=}{\sigma} = \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} \overset{=}{f}(\theta)$$

où  $\mu$  est le module de cisaillement, k est le coefficient de concentration de contrainte avec  $k = 3 - 4\nu$  en déformation plane et  $k = \frac{3 - \nu}{1 + \nu}$  en contrainte plane où  $\nu$  est le coefficient de Poisson. En déformation plane,  $\varepsilon_{33} = 0$  et  $\sigma_{33} = \nu(\sigma_{11} + \sigma_{22})$ . En contrainte plane,  $\sigma_{33} = 0$ . K est le facteur d'intensité de contrainte ou la ténacité.

Des mesures par nanoindentation de silicium dopé bore ou phosphore ont donné des valeurs comprises entre 0.69MPa.m<sup>1/2</sup> et 0.76MPa.m<sup>1/2</sup> ([J.G.Swadener]). Le silicium monocristallin non implanté a une ténacité légèrement supérieure, environ 0.9-1MPa.m<sup>-1/2</sup>. L'implantation aurait donc tendance à fragiliser le matériau pour ces espèces là.

Le néon semble en effet provoquer une augmentation de la ténacité (fig. 12). L'échelle de la fig. 12 est exprimée en déplacement par atomes, déplacements occasionnés par les espèces implantées. Elle correspond respectivement aux doses 5.10<sup>14</sup> at.cm<sup>-2</sup>, 1.10<sup>15</sup> at.cm<sup>-2</sup>, 2.10<sup>15</sup> at.cm<sup>-2</sup>, 2.10<sup>16</sup> at.cm<sup>-2</sup>.



fig. 12 : Evolution de la ténacité avec l'implantation pour une dose croissante de néon par rapport au silicium non implanté. [J.G.Swadener]

#### I.1.1.5. Module d'Young du silicium implanté.

Le module d'Young est susceptible d'évoluer avec les conditions d'implantations. M.Szabadi a mené des expériences de microscopie acoustique ([M.Szabadi]). L'excitation par des ondes acoustiques du matériau provoque la vibration des atomes et modifie la propagation des ondes ([P.Hess]). La réponse des atomes à cette sollicitation renseigne sur leurs environnements proches et sur leurs modes de vibration. On peut ainsi remonter aux propriétés élastiques du matériau.

M.Szabadi a évalué le module d'Young, le module de Poisson et la densité du silicium implanté.

Il résulte de ces mesures que seul le module d'Young semble impacté par l'implantation de manière significative (fig. 13), dans le sens d'une diminution de 10% à 15% pour le plus fort écart de dose. Les conditions ne sont pas tout à fait celles rencontrées dans le procédé SMART CUT<sup>TM</sup>. Les doses sont en fait relativement faibles, même si l'argon relativement gros crée potentiellement de nombreux défauts. De plus l'énergie d'implantation est élevée par rapport à l'énergie que l'on veut apporter dans le procédé SMART CUT<sup>TM</sup> afin d'élaborer des couches sur isolant de quelques centaines de nanomètres. Comme nous l'avons vu (fig. 3), à cette profondeur, les défauts ont tendances à être dispersés.

5% de variation sur le module d'Young ont été mesurés dans le cas d'une implantation de 1.10<sup>16</sup>at.cm-2 de Si dans du Si, par la même méthode de mesure ([S.I.Tan]). L'ordre de grandeur de la dizaine de pourcents de diminution sur le module d'Young semble ressortir de tous ces résultats.

	RBS	TRIM			SAWS	
Dose (ions /cm <sup>2</sup> )	Thickness of amorphous layer (µm)	Thickness of amorphous layer (µm)	Thickness of amorphous layer (µm)	Young's modulus (GPa)	Poisson's ratio	Density (kg/m³)
5 <i>E</i> 13			(0.51±0.06)	(151±5)	$(0.27 \pm 0.03)$	(2350±60)
1 <i>E</i> 14			$(0.92 \pm 0.04)$	$(142\pm3)$	$(0.27 \pm 0.02)$	(2330±50)
5 <i>E</i> 14	$1.41 \pm 0.02$	1.41	1.44±0.04	127± 2	0.27±0.01	2310± 30
1 <i>E</i> 15	1.46±0.02	1.44	1.45±0.05	126± 3	0.25±0.02	2290± 40
5 <i>E</i> 15	1.49±0.02	1.52	1.48±0.03	126± 3	0.26±0.02	2310± 30
1 <i>E</i> 16	$1.52 \pm 0.02$	1.53	1.52±0.04	123± 4	0.26±0.02	2290± 40
5 <i>E</i> 16		1.58	1.55±0.05	129± 3	0.27±0.02	2320± 40

fig. 13 : Evolution du module d'Young et de Poisson pour une implantation d'Argon à forte énergie ([M.Szabadi]).

Toutes ces données caractérisent l'état mécanique du silicium après l'étape d'implantation. Nous allons voir maintenant si l'étape de recuit modifie cet état.

#### I.1.2. Etape de recuit.

#### I.1.2.1. Effet du recuit sur le module d'Young du silicium implanté.

Un suivi des propriétés en microscopie acoustique a été réalisé (fig. 14, [M.Szabadi]).

Implant energy (MeV)	Dose (ions/cm <sup>2</sup> )	Procedure	Thickness of amorphous layer (µm)	Young's modulus (GPa)	Poisson's ratio	Density (kg/m <sup>3</sup> )
1.20	1 <i>E</i> 16	as implanted	1.60±0.15	122±6	0.23±0.04	2260±70
		180 and 330 °C	$1.65 \pm 0.12$	131±4	$0.22 \pm 0.03$	$2270 \pm 50$
		530 °C	$1.65 \pm 0.15$	$140 \pm 7$	$0.21 \pm 0.03$	$2300 \pm 50$
0.25	1 <i>E</i> 16	as implanted	0.50±0.03	121±5	$0.24 \pm 0.04$	2280±50
		180 and 330 °C	$0.50 \pm 0.04$	135±7	0.25±0.03	2330±70
		530 °C	$0.48 \pm 0.05$	$142 \pm 7$	$0.23 \pm 0.03$	$2350 \pm 70$
0.25, 0.5,	4 <i>E</i> 16	as implanted	$1.40 \pm 0.10$	121±6	$0.24 \pm 0.03$	$2260 \pm 50$
0.8, 1.2		180 and 330 °C	$1.42 \pm 0.08$	130±5	$0.22 \pm 0.04$	$2290 \pm 40$
		530 °C	$1.47 \pm 0.10$	132±6	$0.22 \pm 0.03$	$2290 \pm 40$

fig. 14 : Effet du recuit sur les modules d'Young et de Poisson, sur la densité après une implantation d'Argon. ([M.Szabadi])

Une tendance à la recouvrance des paramètres du silicium monocristallin non implanté est observée. L'incertitude de la méthode ou la faible variation des paramètres ne permet pas de distinguer chaque valeur. Mais la tendance est intéressante.

L'impact mesuré de l'implantation sur les propriétés du silicium monocristallin, le module d'Young notamment, est donc relativement faible. Pour autant, le silicium implanté est beaucoup plus fragile.

#### I.1.2.2. Formation de H<sub>2</sub> lors du recuit.

Des études par spectrométrie RAMAN ([B.Terrault], [C.Villeneuve], [B.Aspar], [N.Daix]) ont été menées. La technique permet d'exciter de manière spécifique la liaison de la molécule  $H_2$ . La présence de  $H_2$  a été détectée à l'intérieur des cloques (fig. 15). Déjà par SIMS, des quantités d'hydrogène n'étaient plus détectées lors du recuit ([S.Personnic]) et la formation de  $H_2$  était fortement suspectée.

Ces données identifient la nature du gaz (ou des espèces) à l'intérieur des défauts d'implantation et ont permis une estimation de la pression interne en faisant l'hypothèse des gaz parfaits ou de Van der Waals ([S.Personnic], [A.Beaumont], [C.Lagahe], [N.Sousbie]).



fig. 15 : Détection du H<sub>2</sub> par RAMAN dans une cloque à gauche et dans des complexes de multi-lacunes à droite ([B.Terrault]).

Des mesures de formation de  $H_2$  par spectrométrie de masse ont également été faites par J.D.Penot, elles ne sont pas encore publiées. Ses résultats seront présentés au chapitre II.

#### I.1.2.3. Cinétiques de rupture.

Les cinétiques de rupture établissent la correspondance entre le temps mis par le silicium pour rompre et la température de recuit isotherme qui a donné naissance à la fissuration. Les cinétiques sont expérimentalement rangées dans le même ordre que l'intensité de la contrainte : elles sont plus rapides sur le silicium (100) que sur le silicium (111), elles-mêmes plus rapides que sur le silicium (110) (cf fig. 9).

Le temps de procédé et la température de procédé étant importants, des courbes de cinétique de rupture sont établies systématiquement, pour chaque configuration d'implantation : substrat, dose, énergie, espèce (fig. 16).

#### **CONFIDENTIEL**



fig. 16 : Courbes de cinétique de rupture pour une implantation d'Hydrogène sur des substrats d'orientations différentes ([N.Sousbie])

Une température de transition est clairement marquée quelle que soit l'orientation du substrat. L'existence de cette température de transition a été observée pour des différentes doses et différentes énergies d'implantation.

Le domaine des hautes températures caractérisé par une énergie d'activation plus faible serait associé au phénomène de diffusion de l'hydrogène dans le silicium ([S.Personnic], [C.Lagahe]). Le domaine des basses températures serait dirigé par des phénomènes de piégeage-dépiégeage de l'hydrogène.

Nous verrons dans le prochain chapitre que d'autres phénomènes sont possibles.

L'étude des objets de très faibles dimensions est délicate. L'observation par microscopie électronique à transmission révèle les défauts d'implantation pour les premiers temps de recuit. Des équipes du CEMES essayent de faire un comptage statistique des populations de défauts de manière à tester des modèles de croissance tel le mûrissement d'Oswald. C'est aujourd'hui le mécanisme explicatif le plus répandu. Le modèle décrit l'existence d'un rayon critique de défauts évoluant dans le temps ; par diffusion, les défauts de rayons supérieurs au rayon critique captent les espèces retenues par de plus petits défauts et grossissent. Pourtant T.Höchbauer en examinant la zone après rupture en TEM retrouvait des défauts semblables à ceux observés après implantation ([T.Höchbauer]). Les études de comptage sont longues et fastidieuses.

A l'instar de la science nucléaire, des études de cloquage ont été entreprises. La formation de cloques apparait sur ces matériaux exposés aux radiations. L'étude des cloques permet de travailler sur des défauts de plus grandes dimensions, plus accessibles. L'observation est possible par microscopie optique directe ou par interférométrie sur des substrats non collés ([C.Lagahe], [N.Sousbie], [A.Beaumont], [S.Personnic], [N.Daix], fig. 17).

Il a été démontré ([C.Lagahe], [Q-Y.Tong], [B.Terrault]) que les énergies d'activation des cinétiques de rupture dans le cadre du procédé SMART  $CUT^{TM}$  et les énergies d'activation du cloquage étaient les mêmes. Un décalage temporel est observé, les cloques apparaissent plus tard, le temps que leur diamètre soit suffisant pour être discernable optiquement (>500µm). Le cloquage est un phénomène qui demande dans le même temps moins d'énergie, compte tenu de la plus faible rigidité du système.

(fig. 18).



fig. 17 : Observation par interférométrie (à gauche, [S.Personnic]) et au microscope optique de cloques à travers 10µm d'oxyde de silicium (à droite, [N.Daix]).



fig. 18 : Energies d'activation pour du cloquage en fonction de la dose d'hydrogène implanté ([B.Terrault])

Une technique d'observation a été finalement développée pour se rapprocher des conditions du procédé. Des oxydes épais de silicium de plusieurs microns sont déposés sur le substrat implanté de manière à raidir le système, au lieu de coller un second substrat (fig. 17, à droite). Le cloquage est empêché, on se retrouve alors dans des conditions proches de celles connues par le matériau dans le procédé. Ces expériences seront reprises au chapitre III.

Il est intéressant de noter que la fissuration peut avoir lieu à basse température, à 200-250°C environ. A ces températures, la diffusion est lente mais possible et permet un réarrangement de la matrice implantée. La pression dans les cloques y est aussi plus faible. Les phénomènes de diffusion et de mises sous pression coexistent complètement, la pression seule ne suffirait peut-être pas à expliquer la totalité du mécanisme.

#### I.1.2.4. Localisation de la rupture

La fissuration qui conduit à la séparation d'un substrat de silicium naît et se développe au cœur de la zone implantée, à partir de défauts issus de la recombinaison d'autres défauts (fig. 2).

Le type de défauts formés est différent selon la profondeur. Dans le silicium (100), des défauts (111) sont observés dans les flans du profil d'implantation, là où la concentration d'atomes implantés est plus faible mais suffisante pour que des défauts se forment (mesures XRD (« X Radiation Diffraction») et GISAXS (« Grazing Incidence Small Angle Scattering of X rays»), [L.Capello], fig. 19). Au niveau du pic de concentration, la majorité des défauts est de type (100).

Quand la dose implantée est faible, ie insuffisante pour aboutir à une rupture de la plaquette de silicium, la majorité des défauts est de type (111). Ces défauts ne grossissent pas au cours du recuit dans le Si(100) ([B.Terrault], [B.Aspar]).

La ligne de rupture est quasiment toujours observée en fin de profil de concentration de l'espèce implantée (fig. 19, [R.E.Hurley], [S.Personnic], [T.Höchbauer]). Des variations sont observées dans le cas de doubles implantions (ou coimplantation) où les localisations des maxima de concentrations d'espèces sont distinctes. Une compétition s'installe alors entre deux zones fortement fragilisées.

# fig. 19 : Localisation de la fissure par rapport au profil d'implantation et types de défauts rencontrés.

Le chemin de fissuration se situe soit au niveau du maximum de concentration d'hydrogène, soit entre les maxima de concentration d'hélium et d'hydrogène où l'effet combiné des deux espèces seraient très importants. La rupture ne semble pas intervenir au niveau du maximum de profil de lacunes d'après les caractérisations connues. Nous savons que l'hydrogène affaiblit la matrice de silicium. Des ruptures sont également obtenues avec de l'hélium seul, à forte dose  $(1.10^{17} \text{ at.cm}^{-2}, [\text{C.Lagahe}])$  et à température élevée (>700°C).

#### I.1.2.5. Présence de boucles de dislocations dans le silicium implanté.

Des équipes ont observées la présence de boucles de dislocations dans le silicium implanté. La formation de ces boucles a été mise en relation avec les défauts {311} ou {113}. Les travaux de P.Castrillo ([P.Castrillo]), S.Boninelli ([S.Boninelli]), I.Avci ([I.Avci]) et N.Zoghraphos ([N.Zoghraphos]) en témoignent. Le projet européen FRENTECH a également validé cette hypothèse ([FRENTECH]). Plus précisément, l'implantation d'ions provoquerait la formation de défauts interstitiels qui se dissolveraient et formeraient des boucles de dislocations.

I.Avci propose un modèle de croissance des boucles de dislocations sur cette base. En fait les courbes sont faiblement corrélées. Et compte tenu des erreurs de mesures, les courbes de disparitions des interstitiels semblent pouvoir être décrites par plusieurs courbes.

En fait, la caractérisation de la population des défauts par TEM est très compliquée. Les participants au projet FRENTECH, dont l'équipe du CEMES a fait partie (cf. S.Boninelli et

A.Claverie), ont toutefois observé des tendances et dégagé des paramètres importants. Ainsi, d'après eux, la formation des boucles doit être plus favorable thermodynamiquement que la dissolution des interstitiels, au moment du recuit. La vitesse de transformation des défauts dépend de la température du recuit. La transformation a lieu dans le cas d'une forte saturation en lacunes et en ions de la matrice de silicium, ce qui réduirait la barrière énergétique. La dose est bien sûr importante, elle commande la densité de défauts interstitiels.



fig. 20: Cliché TEM de boucles de dislocation dans le silicium ([A.Claverie]).

D'autres équipes expliquent l'apparente facilité de formation des boucles de dislocation par la présence d'une sursaturation en lacunes dans les matériaux implantés. L'hypothèse a été retenue par Z.Yao pour le nickel ([Z.Yao]), par L.Boulanger pour les aciers ferritiques ([L.Boulanger]), par K.S.Jones et X.P.Ning pour le silicium ([K.S.Jones], [X.P.Ning]).

J.A. Van der Vechten a proposé un mécanisme de formation des boucles de dislocations à partir de la précipitation des lacunes en sursaturation dans les semi-conducteurs ([J.A.Van der Vechten]).

Certains avancent l'idée que la boucle se forme facilement du fait de la faible déformation totale qu'elle engendre dans le volume qu'elle occupe. Les deux dislocations vis et les deux dislocations coin qui la composent ont des vecteurs de Bürgers de signes opposés. Donc chacune est complémentaire de l'autre. Pour les dislocations coin par exemple, chacune apporte un demi-plan. Un plan est ainsi reconstitué. Ainsi, à l'échelle de la boucle la déformation serait nulle.

Plusieurs propriétés mécaniques du silicium implanté ou implanté et recuit ont été caractérisées par diverses techniques. Le silicium implanté a été considéré comme un matériau à part entière. La plasticité a très peu été évoquée alors que la structure du silicium semble atteinte. Nous allons donc rappeler les propriétés du silicium monocristallin.

#### I.2. Propriétés mécaniques du silicium monocristallin.

Le comportement mécanique des matériaux est accessible par des tests de sollicitation dédiés aux propriétés que l'on recherche. La connaissance des conditions des essais est primordiale. La valeur d'un paramètre mécanique donné sans conditions n'a aucune signification. Les tests doivent être réalisés en grand nombre de manière à obtenir des valeurs statistiques. Il est difficile de trouver les valeurs des paramètres qui sont utiles et utilisables dans nos conditions pour le silicium. Peu de tests dans la littérature apportent des réponses précises. Le silicium monocristallin de qualité microélectronique n'est pas un substrat très bon marché, ce qui limite les études universitaires. On trouve toutefois quelques références sur le sujet, elles sont présentées dans les paragraphes suivants.

#### I.2.1. Anisotropie du silicium.

Le silicium possède des directions cristallographiques non équivalentes, il est anisotrope. Le silicium cristallise dans une structure de type diamant représentée sur la fig. 21.



fig. 21: Structure diamant du silicium.

Dans la maille élémentaire on peut distinguer trois directions ayant des propriétés différentes. Le nombre d'atomes et leur éloignement y sont différents. On distingue la direction (100), la direction (110) et la direction (111). Les directions (010) et (001) ont les mêmes propriétés que la direction (100). Les propriétés mécaniques du silicium monocristallin varient donc selon la direction sollicitée (fig. 22).

Orientation	Module	Module	énergie de surface	énergie de surface
	d'Young	de Poisson	de clivage	'de propagation'
(100)	130 GPa	0.28	$2.5 \text{ J.m}^{-2}$	$2.5 \text{ J.m}^{-2}$
(110)	165 GPa	0.23	$1.7 \text{ J.m}^{-2}$	$3.3 \text{ J.m}^{-2}$
(111)	190 GPa	0.18	$1.4 \text{ J.m}^{-2}$	$3.8 \text{ J.m}^{-2}$

fig. 22: Valeurs du module d'Young et d'énergie de surface selon l'orientation du silicium ([M.Nastasi], [N.Sousbie]).

L'énergie de surface de propagation a été déterminée à partir d'expériences d'exfoliation ([N.Sousbie]). L'énergie de surface varie dans le même sens que le module d'Young. Elle correspondrait a priori à une énergie d'ouverture en traction. Une énergie de surface dîte de clivage évolue dans le sens inverse ([J.G.Swadener], [M.Nastasi], [N.Sousbie]). Elle correspondrait a priori à une énergie d'ouverture en cisaillement. J.J.Gilman a mesuré 1.24J.m<sup>-2</sup> pour les plans (111), R.J.Jacodine 1.23J.m<sup>-2</sup>, 1.51J.m<sup>-2</sup> pour les (110), 2.13J.m<sup>-2</sup> pour les (100) ([J.G.Swadener, 2005]).

#### I.2.2. Transition élasto-plastique du silicium.

Le domaine élastique est le domaine où la réponse du matériau est linéaire et où la déformation est réversible : si la sollicitation est arrêtée, le matériau revient dans sa position

initiale, sans garder de déformation permanente. Le domaine qui lui succède est le domaine plastique. Il varie considérablement d'un matériau à l'autre et se caractérise par une irréversibilité : le matériau gardera une déformation permanente. Le matériau met en place des mécanismes de dissipations d'énergie modifiant sa structure.

Même si de grandes différences entre les valeurs des paramètres pour une même donnée sont observées, plusieurs études convergent vers une limite élastique du silicium monocristallin ( $\sigma_e$  sur la fig. 23) de l'ordre de 1-2GPa à 400°C ([H.S.Moon]), [S.G.Roberts-P.B.Hirsch]). On peut estimer que cette valeur est supérieure à température ambiante :  $\sigma_e \sim 2-3$  GPa.



fig. 23: Limite élastique du silicium monocristallin en fonction de la température. ([H.S.Moon]



fig. 24 : Limites élastiques pour du silicium monocristallin et polycristallin en fonction de la taille d'échantillon. ([T.Tsuchiya]).

La structure du silicium implanté est modifiée par la formation de défauts. Ces propriétés mécaniques tendent peut-être à devenir celles du silicium polycristallin. Il est donc intéressant de connaitre les propriétés de ce dernier. Le silicium polycristallin possède un domaine élastique plus étendu et une grande capacité de déformation plastique (fig. 24). La présence des joints de grains octroie apparemment un degré supplémentaire de déformation.

Des essais mécaniques complets font apparaitre la transition entre les domaines élastique et plastique sur du silicium monocristallin. Des courbes contrainte-déformation très précises ont ainsi été obtenues par des essais de flexion quatre points ([S.G.Roberts-P.B.Hirsch], fig. 25), de la même qualité que celle utilisée dans le procédé SMART CUT<sup>TM</sup>.



fig. 25: Courbes  $\sigma(\varepsilon)$  pour un monocristal de silicium FZ obtenues par essai de flexion quatre points ([S.G.Roberts-P.B.Hirsch]).

Nous voyons ici différentes courbes contrainte-déformation obtenues à différentes températures sur des monocristaux élaborés par fusion de zone (FZ), de qualité microélectronique. Le nombre de défauts dans le monocristal est extrêmement réduit (densité de dislocations de  $10^4$  cm<sup>-2</sup>). Les changements sont spectaculaires.

Si la température de sollicitation est inférieure à 730°C environ (l'essai est fait à 454°C), le comportement du silicium est exclusivement élastique : le matériau s'adapte à la contrainte en se déformant linéairement jusqu'à une contrainte limite, la contrainte à rupture. Elle est ici plus élevée que celle indiquée sur la fig. 23, elle atteint 3GPa.

A 730°C, le même chargement révèle une diminution de la limite élastique  $\sigma_e$  à 1GPa, et un court domaine plastique avant rupture. A 733°C, la limite élastique toujours de 1GPa mais le domaine plastique s'est considérablement allongé. Plusieurs pourcents de déformation sont atteints et le matériau se déforme à contrainte quasiment constante. Il est passé d'un stade complètement fragile (type I) à un stade ductile (type III). La température de transition est ici 730°C. Elle est appelée naturellement température de transition fragile-ductile.

Nous voyons donc que la contrainte maximum que supporte le matériau est obtenue à T  $\leq$  730°C. Le silicium implanté est affaiblit et devrait donc avoir une contrainte à rupture inférieure.

Le mécanisme de type I caractérise la rupture purement fragile, il a lieu en dessous de la température de transition. La rupture du matériau intervient par clivage. Dans les conditions du type II, l'équipe de M.Michot ([C.Scandian]) a montré que lors d'une rupture par clivage, c'est à dire normalement par rupture brutale des plans atomiques, on observait des sources de dislocation espacées le long du chemin de fissure (fig. 26). On a un glissement rapide des dislocations.



fig. 26: Cliché MEB d'un chemin de fissure dans du silicium dans des conditions type II données en fig. 25 ([C.Scandian])

Sur le cliché, on voit également que des dislocations ne sont pas dans le plan de fissure. En effet sur le chemin de fissure, plusieurs systèmes de glissement sont activés. L'équipe de P.B.Hirsch et S.G.Roberts ([S.G.Roberts]) ont confirmé après une modélisation que des sources espacées de dislocations pouvaient être à l'origine du régime fragile. On ne sait pas encore a priori quand intervient la génération des dislocations. Pour le moment elle interviendrait pour des contraintes proches de la contrainte à rupture. Ces mécanismes de fissuration fragile sont toujours à l'étude actuellement. Leur compréhension permettrait bien sûr d'infléchir ce comportement fragile, elle permettrait d'améliorer la tenue des matériaux.

Il est probable que malgré l'apparence de linéarité, d'élasticité, tout au long de la déformation dans le cas du type I, on ait en réalité un peu de plasticité du fait de la présence des lacunes en très grand nombre, ou parce que la notion d'élasticité est macroscopique et elle n'est pas complètement sensible aux faibles densités de dislocations. On le découvrira peut-être plus tard. Dans un cristal très peu déformé, la vitesse des dislocations est très rapide. Elles sont donc difficilement observables.

Pour le type III, la température et la contrainte sont suffisantes pour qu'une importante quantité de sources soit produite. Les très nombreuses dislocations finissent par interagir, se bloquent à travers la « forêt » de dislocations, et la contrainte augmente. Mais la montée des dislocations est possible, ce qui permet aux dislocations de franchir les obstacles de leurs parcours. La contrainte interne chute alors, le matériau continue à se déformer : c'est le stade ductile.

Nous disposons également de valeur du facteur d'intensité de contrainte pour le silicium monocristallin. Il a été mesuré en fonction de la température et de la nature du dopage, positive ou négative (fig. 27).



fig. 27: Dépendance de la ténacité en fonction de la température pour plusieurs matériaux fragiles. Les ténacités de pSi et nSi sont mesurées sur éprouvettes DCB, les autres par flexion ([J.Castaing]).

Nous retrouvons l'existence de la température de transition dans l'étude de ce nouveau paramètre macroscopique (fig. 27). Dans le domaine fragile, la ténacité vaut approximativement 1 MPa.m<sup>1/2</sup> ce qui est très faible comparé à d'autres matériaux courants (>100 MPa.m<sup>1/2</sup> pour certains aciers). Le silicium est donc très fragile à basse température. En revanche, dès la température de transition est dépassée, la ténacité augmente très brutalement. Les matériaux présentant une transition si raide sont très rares. Nous voyons aussi sur la fig. 27, l'influence de plusieurs facteurs sur la valeur de la ténacité comme le mode de sollicitation (flexion simple, flexion 4points), la géométrie des échantillons (éprouvettes classiques et DCB), et le dopage.

Une température de transition à 500°C, est ainsi mesurée en flexion simple (fig. 27), alors qu'avec des éprouvettes normalisée DCB (Double Cantilever Beam), elle est de 700°C. L'usinage peut en fait constituer une préfragilisation pour le matériau, des dislocations peuvent être émises. Mais la valeur de 700°C est très correcte. Avec la flexion simple, les contacts entre le support et l'éprouvette peuvent également être une source d'incertitude. Maintenant, on utilise plutôt la flexion trois points et quatre points.

La ténacité du silicium monocristallin a été mesurée par nanoindentation entre 0.7 et 1.3 MPa.m<sup>1/2</sup> à température ambiante ([C.L.Mulhstein]). Ces valeurs sont proches de celles indiquées par J.Castaing (fig. 27). La nanoindentation est d'abord une technique d'essai de compression mais une technique capable de caractériser les films minces simplement. On peut trouver dans la littérature des essais plus exotiques réalisés sur des échantillons de très faibles dimensions, comme des essais de flexion sous AFM ou de traction sous TEM.

L'influence du dopage a également été observée ([A.George], [B.V.Petukhov]). Il modifie le mouvement des dislocations dans le matériau et tend à abaisser la température de transition. Les cas d'un dopage à l'arsenic ([J.R.Patel]) et à l'azote ([V.Orlov]) ont été reproduits ici (fig. 28, fig. 29).



(b) ARSENIC DOPED 10<sup>19</sup>/cm<sup>3</sup>

fig. 28 : Modification de la vitesse des dislocations à charge constante dans le silicium avec le dopage d'arsenic vue par RX. ([J.R.Patel]).

V.Orlov a étudié les propriétés du silicium monocristallin dopé avec de l'azote (fig. 29, [V.Orlov]).



fig. 29 : Courbes contrainte déformation du silicium CZ dopée avec du bore, à 3.10<sup>13</sup> cm<sup>-3</sup>, 3.10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup>, 3.10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>. Le silicium est sollicité dans la direction (110) à 850°C, à une vitesse de cisaillement de 7.10<sup>-6</sup> s<sup>-1</sup>. ([V.Orlov])

Les courbes sont corrélées avec des mesures de vitesses de dislocations faites par M.V.Mezhennyi ([M.V.Mezhennyi]). L'azote tend en fait à ancrer les dislocations, provoquant une augmentation de la tenue mécanique. Un des mécanismes proposés serait la formation de relativement gros précipités de N-O dans la matrice de silicium. Le

comportement plastique est très différent de celui du silicium non dopé : aucun plateau ductile n'est observé (fig. 25).

Les mécanismes de déformation mis en jeu sont peut-être différents de ceux observés dans le silicium implanté où les concentrations en lacunes et en interstitiels sont différentes. Mais il est probable qu'après un court de temps de recuit laissant le temps en lacunes de se regrouper, le silicium implanté ait des propriétés mécaniques similaires.

La transition fragile-ductile est dépendante de plusieurs autres conditions. La température de transition est valable pour une vitesse de déformation donnée, une contrainte donnée, pour un type d'échantillon donné. En effet, pour des vitesses déformations très rapides, le matériau sera toujours fragile ([S.G.Roberts-P.B.Hirsch]). Il n'a pas le temps de développer ses accommodations à la contrainte. Si un échantillon a été usiné, des sources de dislocations ont probablement été générées. Et l'on se retrouve plus rapidement dans le stade ductile, avec une limite élastique plus faible. Mais une déformabilité plus grande.

Si on réduit la vitesse de déformation du matériau, on lui fournit de l'énergie tout en lui laissant le temps de mettre en place ces parades d'accommodation de la contrainte. La température de transition fragile-ductile diminue alors.

Un mécanisme de dissipation est l'émission et la propagation de dislocations. Les dislocations sont de très faibles déplacements collectifs d'atomes qui participent de l'écoulement ou de la déformation du matériau. Une fois que les décalages atomiques sont faits, ces dislocations deviennent des entités à part entière, susceptibles de se mouvoir, d'interagir, de disparaître ([P.B.Hirsch]).

M.Khantha a montré que la transition était abaissée lorsque la densité initiale de dislocation augmentait ([M.Khantha]).

L'observation de cette transition fournit donc des informations sur la qualité du matériau.

M.Ashby et Frost ont compilé des caractérisations en traction et en compression concernant principalement du silicium polycristallin de taille de grain  $100\mu m$  (*fig. 30*). Ils ont associés chaque fois les mécanismes de déformation du silicium, en fonction de la température et de la contrainte en cisaillement appliquée. Des références sur le silicium monocristallin sont également insérées. Les domaines trouvés peuvent évoluer sensiblement. La qualité des cristaux a considérablement évolué. Actuellement, les plaquettes de silicium ne contiennent plus par exemple que  $10^4 \text{ cm}^{-2}$  dislocations.



fig. 30 : Mécanismes de déformation du silicium en fonction de la température et de la contrainte de cisaillement ([D.S.Walters]).

Les défauts d'implantation que l'on observe en TEM ne sont peut-être pas étrangers au concept de plasticité et de dislocations. Nous allons donc nous attarder sur la notion de dislocation dans le silicium.

#### I.2.3 Génération et propagation de dislocations dans le silicium.

Le cristal de silicium présente plusieurs plans différents, mais les plans denses sont plus favorables à l'apparition de défauts, de fautes d'empilement. En effet un atome qui changerait de position parcourt une distance beaucoup plus faible si le plan est dense, son changement demande moins d'énergie, il est donc favorisé par rapport aux autres déplacements possibles. Les plans (111) sont donc les plans de glissement les plus facilement activables. S'il y a une nucléation de dislocations, elle se fera dans ses plans denses. Le matériau commencera à activer les mécanismes de plus faible énergie.

Une déformation macroscopique demande beaucoup d'énergie. Mais déplacer de proche en proche sur de très courtes distances des atomes demande très peu d'énergie. Il n'est pas nécessaire d'avoir des contraintes de plusieurs centaines de MPa pour générer des dislocations.

Pour des systèmes cubiques face centrée très proches de la structure du silicium, les contraintes seuil de nucléation sont de l'ordre de 1MPa (fig. 31).

Matériau	G (GPa)	τ théo (MPa)	τ exp (MPa)
Al	24.4	3700	0.79
Ag	25	3900	0.37
Cu	40.7	6400	0.49

fig. 31: Cisaillement pour former une dislocation dans des structures cubiques face centrée ([A.Deschamp]).

Pour le silicium polycristallin (*fig. 30*), la contrainte en cisaillement critique est d'environ 10MPa à basse température.

Ces valeurs sont effectivement très faibles.

G.Schoeck s'est lui intéressé aux contraintes seuil de nucléation et/ou de propagation des boucles de dislocations issues des sources de Frank&Read ([G.Schoeck]). Le segment de dislocation qui se trouve entre les deux défauts d'ancrage peut être soit en configuration vis, soit en configuration coin. Le seuil sera différent et la forme de la boucle pourra être modifiée. Pour la configuration vis, la contrainte seuil est de 23MPa. Pour la configuration coin, la contrainte seuil est de 11MPa. La forme évolue vers un allongement selon une direction de l'hexagone, suivant le vecteur de Bürgers.

De même, A.Giannattasio détermine une contrainte critique de 26MPa pour former une boucle prismatique, à partir d'un segment de dislocation compris entre deux précipités d'oxygène (dans du silicium CZ) distants de 50nm ([A.Giannattasio]). Le segment s'est courbé pour une contrainte de 13MPa. Au delà de cette valeur, la boucle est mobile. Toutes ces valeurs de contraintes sont cohérentes.

La vitesse de déplacement des dislocations a été déterminée expérimentalement, soit en déformant sous une forte contrainte lors d'expérience de nanoindentation par exemple, soit en déformant faiblement mais à température élevée. En effet la génération des dislocations est thermiquement activée. Il faut une certaine quantité d'énergie pour les former. La contrainte fournit une partie de l'énergie, la température peut fournir l'autre partie.

Une formule empirique donnant la vitesse est communément admise ([S.G.Roberts-P.B.Hirsch]) :

$$v = v_0 \cdot \left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^m \cdot \exp\left(-\frac{U}{kT}\right)$$

avec U énergie d'activation,  $\tau$  contrainte de cisaillement,  $\tau_0$  contrainte seuil de cisaillement de 19MPa

U est égale à 2.2eV. Cette énergie est exactement égale à l'énergie d'une liaison Si-Si. L'acte élémentaire de la formation ou de la propagation d'une dislocation est justement la rupture d'une liaison Si-Si. Les énergies concordent.

L'influence de la présence de l'hydrogène sur la propagation des dislocations dans le silicium a été évaluée par Y.Yamashita ([Y.Yamashita]). Il observe une accélération de la propagation et une transition surprenante. Son étude sera reprise en détail dans le chapitre suivant.

Lors des déplacements, des crans peuvent se former sur la ligne de dislocation. On distingue les crans à  $60^{\circ}$  et  $90^{\circ}$  dans le silicium (fig. 32).



fig. 32: Crans à 60° et 90° sur une ligne de dislocation ([W.Cai]).

La propagation et la formation de ces crans consomment plus d'énergie qu'une simple propagation. Ils ralentissent la propagation : le volume d'activation concerné est plus important que celui d'une simple ligne de dislocation. Les crans ont souvent été observés dans le silicium. P.B.Hirsch et H.Lothe (1982) ont déterminé une énergie totale associée au cran :

$$E_{tot}^{cran} = 2E_f - \frac{\mu b^4}{8\pi x} - \tau b^2 x$$

avec  $\mu$  module de cisaillement, x largeur du cran,  $\tau$  valeur de la contrainte, b vecteur de Bürgers et Ef énergie de formation

Ces crans ont donc été étudiés avec beaucoup de soin, ils n'ont pas un effet secondaire dans la déformation du silicium. Ces crans, en plus d'avoir une existence probable dans le silicium implanté, montrent la forme que peut prendre une ligne de dislocation dans le cristal. On retrouve ainsi l'explication de l'existence des boucles prismatiques (à 90°) et hexagonales (à  $60^{\circ}$ ) dans le silicium.

Après avoir vu l'impact que le procédé avait sur le silicium monocristallin au §I.1 et après avoir rappelé les propriétés mécaniques de ce matériau, il est intéressant de connaitre les phénomènes qui ont été observés dans d'autres matériau implantés ou irradiés.

#### I.3. Plasticité dans les matériaux irradiés.

D.Rodney a étudié la plasticité dans les matériaux irradiés par des neutrons en caractérisant trois niveaux d'échelles, macroscopique, micrométrique et nanométrique ([D.Rodney]). L'étude porte plus sur le cuivre qui cristallise dans uns structure cubique face centrée. D.Rodney a fait le lien entre des défauts nanométriques comme les fautes d'empilement tétraédriques et les boucles de Frank. Ces défauts s'organisent en bandes de manière à relaxer un maximum d'énergie dans le cristal. Ces bandes ont directement une influence sur le comportement macroscopique du matériau.

Macroscopiquement, il obtient les courbes cisaillement-déformation portées sur la fig. 33.



fig. 33: Courbe contrainte de cisaillement déformation en fonction de doses d'implantation dans un monocristal cuivre ([D.Rodney]).

L'adoucissement que nous suspectons dans le cas du silicium implanté n'est pas observé dans le cas du cuivre. Au contraire, un durcissement est très marqué. La limite élastique est multipliée par 10 avec la dose d'implantation (fig. 33, fig. 34).

Nous savons maintenant que l'implantation peut avoir les deux effets. Nous essaierons de voir si des structures proches, CFC pour le cuivre et diamant pour le silicium, provoquent les mêmes comportements sous implantation, à partir de nouveaux résultats expérimentaux présentés au chapitre II.

Le comportement observé pour le cuivre (fig. 33) est commun à de nombreux matériaux (fig. 34).



fig. 34: Augmentation de la limite élastique pour des métaux purs polycristallins en fonction de la dose d'implantation de H ([T.Leguey]).

Les matériaux implantés sont bien sûr très étudiés dans le domaine du nucléaire et des comportements généraux ont été dégagés dans de nombreux cas : durcissement, fluage, adoucissement, fragilisation. La figure suivante synthétise les résultats de ces études dans le cas de l'implantation d'hydrogène et d'hélium, qui nous concerne de près. ([H.Ullmaier]).



fig. 35 : Evolution mécanique des matériaux implantés fortement en fonction de la température. ([H.Ullmaier])

Nous venons de voir les propriétés du silicium monocristallin dont les grandes tendances de comportement ne devraient pas complètement être effacées par 1% d'atomes supplémentaires au niveau de la zone implantée. L'implantation devrait modifier à la hausse ou à la baisse les propriétés mécaniques du silicium monocristallin. Dans différents matériaux, les deux effets sont en effet observés. Le chapitre II apportera des informations sur le sujet, afin de choisir des propriétés mécaniques adaptées en simulation.

La simulation de la rupture du silicium implanté est en effet l'objectif central de la thèse. Plusieurs outils numériques sont utilisables et ont donné des résultats intéressants sur le cas qui nous intéresse.

#### I.4. Moyens de traitement numérique de la fissuration.

Le domaine de la simulation a développé des techniques dédiées à chaque échelle, macroscopique, micrométrique et atomistique. Afin de répondre à des problématiques plus complètes comme peut l'exiger le procédé SMART CUT<sup>TM</sup>, des techniques multi-échelles se sont développées.

Le principe des approches multi-échelles est rappelé ci dessous (fig. 36). Les caractérisations expérimentales associées à chaque échelle sont également représentées sur le graphe.



fig. 36 : Domaine d'utilisation des techniques de simulation et de caractérisation en fonction du volume de matière et du temps considéré. ([B.D.Wirth])

Ces techniques sont complexes et couteuses en moyens de calculs. Des simulations spécifiques ont déjà donnés des résultats intéressants, de manière isolée. Ils sont présentés dans les paragraphes ci-dessous.

#### I.4.1. Simulations ab-initio de dynamiques moléculaires.

La dynamique moléculaire est la résolution d'un problème mécanique newtonienne à N corps. Chaque atome représente un corps, possède une énergie potentielle, une énergie cinétique et un temps de vibration spécifique. Les sollicitations externes appliquées au volume défini initialement participent à l'évolution du système. Les modifications du système sont cadrées par un ensemble thermodynamique choisi. Des travaux intéressants ont été présentés dans la littérature mais cette technique n'est pas globale. De nombreux modèles existent pour décrire chaque fois l'énergie potentielle du phénomène que l'on veut représenter.

N.P.Bailey a réalisé des simulations atomistiques pour étudier la fissuration du silicium utilisant trois potentiels atomiques d'interaction, un potentiel modifié de Stillinger-Weber, un potentiel dépendant de l'environnement des atomes EDIP développé par N.Bernstein et un potentiel MEAM développé par M.I.Baskes qui étend les interactions au delà des premiers voisins ([N.P.Bailey]). Il trouve avec le dernier potentiel, a priori le plus adapté à la simulation d'une rupture fragile un facteur d'intensité de contrainte variant de 0.3 à 6MPa.m<sup>1/2</sup> selon le type de géométries qu'il a testé. Ces valeurs sont en accords avec les expériences de J.Castaing (fig. 27).

Les états d'équilibre de l'hydrogène dans la matrice de silicium ont été calculés par mécanique quantique par la théorie de la densité fonctionnelle (DFT, [C.G.Van der Walle]). Ces calculs quoique théoriques fournissent des indications sur la position des états les uns par rapport aux autres (fig. 37). Ils sont faits à une température de 0°K.



fig. 37 : Etats d'équilibre de l'hydrogène dans le silicium calculés par DFT ([C.G.Van der Walle]).

Le niveau le plus stable est la formation de liaison Si-H sur les plans (111). Ce résultat est cohérent avec la formation de défauts sur les plans (111) observées dans le silicium implanté par microscopie électronique à transmission ([J.Grisolia], [S.Boninelli]) dans le cas de faibles doses.

N.Martsinovitch est allé plus loin et a étudié la formation compétitive des défauts (100) et (111), en application directe au procédé SMART  $\text{CUT}^{\text{TM}}$  (fig. 38). Il semblerait que la formation de H<sub>2</sub> soit favorisée dans tous les cas envisagés et qu'elle permette une diminution de l'énergie de formation des défauts. D'après ses calculs, des amas de lacunes sont plus stables dans les plans (100) et plus la dilatation du réseau augmente, plus les défauts hydrogénés (111) deviennent prépondérants.



fig. 38 : Energies de formation des défauts dans les plans (100) et (111) ([N.Martsinovitch]).

#### **CONFIDENTIEL**
G.Moras a simulé le comportement d'un défaut hydrogéné dans un volume de silicium en couplant deux méthodes : une méthode LOFT pour gérer la diffusion des espèces et une méthode de mécanique quantique pour gérer l'environnement lointain autour du défaut ([G.Moras]). Le but est ici d'étudier l'évolution d'un défaut dans le cadre du procédé SMART CUT<sup>TM</sup>.

Ses résultats indiquent que lors du recuit à 800K, les surfaces hydrogénées initialement se modifient, des dimères d'hydrogène se forment avant que du  $H_2$  se forme dans le défaut, dont l'épaisseur est de deux plans atomiques. Il retrouve donc par simulation la passivation des surfaces des défauts formés dans le silicium. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), qui permet après excitation des liaisons présentes au sein d'un matériau, a déterminé la nature et la quantité de ces liaisons (fig. 6).

D'un point de vue plus global, C.L.Allred a calculé l'impact d'une irradiation sur les constantes élastiques du silicium (fig. 39, fig. 40). Plusieurs états du silicium sont calculés : silicium amorphe et silicium comportant une fraction variable de cavités. Dans le cas du silicium implanté, ces différents états sont observés. A forte dose, des caractérisations TEM et mécaniques ont montré que le silicium s'était amorphisé. A plus faible dose, la recombinaison du cristal et la mobilité des atomes implantés et les lacunes aboutissent à la formation de cavités.

Les caractérisations expérimentales n'étant pas aisées, ces calculs de dynamiques moléculaires indiquent l'ordre de grandeur des constantes élastiques du silicium. Les valeurs pour le silicium amorphe fournissent des valeurs minimum a priori : il est l'état le moins organisé présentant la plus faible tenue mécanique. Nous obtenons ainsi un encadrement des propriétés du silicium monocristallin implanté.



fig. 39 : Evolution des constantes élastiques avec la fraction de défauts ponctuels. Les diamants se rapportent aux interstitiels, les triangles aux lacunes et les carrés aux paires de Frenkel calculée par dynamique moléculaire ([C.L.Allred]).

Une variation de 5% avec l'implantation est ainsi calculée. Sur la fig. 40, les propriétés des différents états possibles du silicium ont été évaluées.

	C <sub>11</sub> (GPa)	C <sub>12</sub> (GPa)	C <sub>44</sub> (GPa)	E (GPa)
Cristal	172	64.7	72.8	159
Amorphe	131	81.4	24.8	68.6

fig. 40 : Elasticité comparative des différentes phases du silicium ([C.L.Allred]).

C.R.Miranda a fait des calculs similaires dans le cas du silicium et du silicium implanté par l'hydrogène (fig. 41, fig. 42). Les tendances sont les mêmes que celles de C.L.Allred, les valeurs sont sensiblement différentes. Les constantes élastiques diminuent avec l'implantation, le domaine élastique du silicium est réduit. Aucune information n'est fournie sur le comportement plastique du silicium.

T_200V	Silicium cristallin			Silicium amorphe			
1=300K	Exp.	EDIP	Tersoff	Exp.	EDIP	Tersoff	TB
C <sub>11</sub>	165	166.7	139.5	156.0	134.3	149.6	149.0
C <sub>12</sub>	64	70.8	73.8	57.8	87.9	66.8	46.9
C <sub>44</sub>	79.2	67.9	67.1	49.2	23.5	39.0	55.4

fig. 41 : Elasticité comparative des différentes phases du silicium ([C.R.Miranda])



fig. 42: Evolution du module biaxial avec la concentration en hydrogène à gauche et du module d'Young avec la densité ([C.R.Miranda]).

## I.4.2. Cinétiques de Monte Carlo (kMC).

Dans le cadre d'une collaboration avec SOITEC, T.Zabel et G.Hobler ont simulé par cinétique Monte-Carlo l'effet de l'implantation et du recuit suivant dans le silicium ([T.Zabel]). Un calcul de contrainte accompagne l'évolution du silicium implanté à partir de la modification du paramètre de maille et de l'écartement des plans atomiques sous l'effet de la formation des défauts. Il manque cependant la prise en compte de l'anisotropie du silicium. Un volume de silicium contenant des défauts préexistants, ceux que l'on observe en TEM juste après implantation et les espèces susceptibles de réagir. Des évènements sont choisis et affectés d'une probabilité et d'un temps moyen de survenue. L'évolution du volume de silicium est donnée par le calcul de toutes les probabilités de ces évènements à chaque pas de temps, et la réalisation des évènements les plus probables pour l'intervalle de temps donné. La structure se trouve modifiée, provoquant de nouveaux évènements et ainsi de suite.

T.Zabel a ainsi reconstruit le profil d'implantation de l'hydrogène (fig. 43). En même temps que la structure du silicium implanté a été calculée, les distorsions de réseau sont apparues et un état de contrainte a été estimé.



fig. 43 : Résultats de cinétique Monte-Carlo d'une implantation d'hydrogène seul à 5.75.1016cm-2, à 37keV ([T.Zabel]).

Les résultats de simulation ont été corrélés avec des spectres FTIR, des spectres SIMS afin de comparer la nature et la quantité de liaisons formées, et avec des mesures RAMAN afin de comparer les niveaux de déformation calculés.

Les niveaux de contraintes sont plus élevés que ceux obtenus par mesures de la flèche du substrat. L'estimation de la contrainte à partir de la déformation est difficile à obtenir, d'autant plus que la plasticité intervient probablement.

#### I.4.3. Méthodes de calcul par éléments finis (FEM).

Les méthodes numériques présentées jusque là sont relativement coûteuses en ressources informatiques. Les boites de calculs ne peuvent contenir qu'un nombre réduit d'atomes, parfois quelques millions mais avec une parallélisation très poussée des codes de calculs. Au contraire, la simulation par éléments finis permet de travailler sur des volumes contenant plusieurs atomes, chaque élément contenant ces amas d'atomes à travers leurs propriétés, ce qui allège considérablement les temps de calcul. Elles appliquent la mécanique des milieux continus.

L'étude du silicium implanté peut-être abordée sous différents angles. Sous l'effet du recuit, des défauts nanométriques se développent et deviennent des cavités de plusieurs microns de diamètres. Le silicium implanté pourrait alors être traité comme un matériau poreux.

La formation des défauts et la plus grande capacité du silicium à fissurer peuvent nous conduire à traiter la décohésion du cristal. Des modèles de zones cohésives pourraient être alors utilisés.

Une technique récente de simulation de la fissuration s'adresse uniquement à la fissuration : la XFEM.

Chacune de ces trois approches est maintenant présentée rapidement.

#### I.4.3.1. Modèles pour matériaux poreux.

Une des pistes suivies dans la suite du manuscrit est l'étude des interactions entre cavités. Ce sont ces interactions qui amèneront la rupture de la plaquette de silicium implanté. Les interactions sont difficilement calculables analytiquement. I.Tsukrov a étudié ces interactions en recourant à une méthode de simulation par éléments finis ([I.Tsukrov]).

Zimmerman avait dégagé une expression numérique simple de la contrainte d'interaction d'après des résultats de simulations par éléments finis, pour deux cavités circulaires de rayon R dans une plaque infinie et éloignées de  $d\rightarrow 0$  ([I.Tsukrov]), soumises à une contrainte de traction:

$$\frac{\sigma_{hoop}}{\sigma_{\infty}} = 1.94 \sqrt{\frac{2R}{d}}$$
, (Zimmerman, 1988)

I.Tsukrov et M.Katchanov ont rassemblé plusieurs travaux qui convergent sensiblement vers les mêmes valeurs de contraintes d'interactions (fig. 44). Chaque fois, le champ de contrainte total est plus important au fur et à mesure que les cavités sont plus proches les unes des autres.

d/R	$\sigma_{ncor}$	$\sigma_{far}$	Ling, 1947	Haddon, 1967	Horii, Nemat- Nasser, 1985	Duan <i>et al.</i> , 1986	Zimmerman, 1988
0.01	28.87	3.734					27.4
0.02	20.32	3.684				20.35	19.4
0.1	8.688	3.511		8.689		8.69	8.68
0.2	6.106	3.407		6.106		6.11	
0.4	4.422	3.295		4.423	4.423	4.42	
1.0	3.264	3.150	3.264	3.264	3.264	3.281	
2.0	3.020	3.066	3.066	3.066		3.079	

fig. 44 : Niveaux de contrainte pour des cavités circulaires en interactions ([I.Tsukrov]).

Ils ont étendu cette étude avec des cavités de formes variables. Même si leurs travaux ne sont pas corrélés avec des mesures expérimentales, ils obtiennent un résultat surprenant (fig. 45) qui pourra peut-être servir dans la suite.



fig. 45 : Contraintes d'interaction entre cavités elliptiques soumises à une traction. ([I.Tsukrov])

Pour deux ellipses en interaction, la contrainte maximum d'interaction n'est semble-t-il pas obtenue pour deux ellipses alignées mais légèrement décalées. Ce qui peut être très intéressant dans notre cas compte tenu de la répartition des défauts qui est majoritairement horizontale mais en partie oblique, suivant les plans (111) pour du silicium (100).

Ces études permettent de calculer des conditions critiques pour le matériau mais ne prévoient pas la fissuration entre les défauts.

Une étude similaire a été réalisée par T.Pardoen ([T.Pardoen]). Une géométrie très simple et très efficace a été retenue (fig. 46). Elle permet de calculer l'influence de très nombreux paramètres à partir d'une seule géométrie (densité, forme de pore).

L'étude mécanique de croissance se réduit à l'étude d'une boite élémentaire ne contenant qu'un pore, et même qu'un quart de pore en raison des symétries. La variation des paramètres géométrie affectent directement les propriétés du matériau et le volume qu'englobe le pore qui supporte la (les) contrainte(s).



fig. 46 : Schéma de simulation d'un pore sous contrainte dans l'étude de T.Pardoen. ([T.Pardoen])

En sollicitant sa boite, il simule la croissance du pore et il parvient à obtenir des courbes virtuelles de contrainte-déformation (fig. 47). Ces courbes s'apparentent aux courbes expérimentales obtenues sur des matériaux implantés (fig. 33).



fig. 47 : Contrainte axiale en fonction de la déformation axiale Ez à gauche et porosité f en fonction d'Ez.

Dans la fig. 47, T est la triaxialité. Elle est définie comme le rapport de la contrainte hydrostatique (contrainte de réseau) sur la contrainte effective qui peut être estimée par exemple en utilisant le critère de Von Mises. Une faible triaxialité, correspondant à une traction uniaxiale, est la sollicitation la plus critique pour le matériau. W est le rapport de forme du pore  $R_z/R_r$ . Plus W est grand plus le pore est allongé.

Il apparaît clairement que plus le pore est allongé, plus la tenue mécanique du matériau est réduite mais sa déformabilité augmente. La croissance du pore est favorisée.

Le traitement du silicium implanté en tant que matériau poreux pourrait être performant, mais le modèle ne prend pas en compte les interactions entre défauts, ni la percolation entre défauts. D'autres voies d'études ont donc été choisies. Ces voies sont l'utilisation couplées de la FEM et de la XFEM, présentées au paragraphe suivant.

#### I.4.3.2. Modèle des zones cohésives (CZM).

A.Needleman a eu l'idée d'intégrer la notion de potentiel atomique d'interaction à la mécanique de la rupture, dans une méthode de simulation par éléments finis. Il a implémenté le modèle des zones cohésives imaginé par Barenblatt. Le modèle permet de calculer l'ouverture d'une fissure au sein d'un matériau, en supposant une loi d'interaction entre les surfaces de la fissure.

La première loi cohésive s'inspirait directement de la forme du potentiel atomique (fig. 48).



fig. 48 : Loi cohésive exponentielle proposée par A.Needleman.  $T_n$  est la contrainte normale à la surface,  $u_n$  est le déplacement normal. ([N.Chandra])

La loi existe en traction comme en cisaillement. L'aire sous la courbe est l'énergie totale dissipée par la déformation. Pour  $T_n < T_n^{max}$  lors dans la première phase du chargement, l'énergie consommée correspond à l'énergie de déformation élastique. Dans la seconde phase, l'énergie consommée est plastique.

En statique, cette énergie est aussi appelée le taux de restitution d'énergie Gc, soit  $2\gamma$  où  $\gamma$  est l'énergie de surface.

A.Needleman a lui-même signalé les inconvénients de sa méthode ([X.P.Xu]), notamment une forte dépendance au maillage. De plus, si les zones cohésives sont implémentées dans toute une zone du domaine, le chemin est prédéfini.

Donnant tout de même des résultats intéressants dans bien des cas, la méthode a été testée pendant la thèse. Les apports de cette méthode seront présentés au chapitre III.

Cette méthode s'adresse usuellement à des géométries relativement macroscopiques. Une des directions prises pendant la thèse a été justement de tester leur capacité à donner des résultats corrects sur des objets de faibles dimensions ( $<1\mu$ m).

#### I.4.3.3. Méthode des éléments finis étendus (XFEM).

La méthode par éléments finis étendus (eXtended FEM) est venue après l'invention de la technique de partition de l'unité ([I.Babuska]). Elle a été initiée par T.Belytschko et Black, il y a une dizaine d'année. L'idée sous-jacente de la méthode est de supprimer un compliqué et lourd remaillage à chaque itération et de soumettre à l'algorithme des fonctions proches des solutions attendues sur des domaines spécifiques. La vitesse de convergence s'en trouve fortement augmentée.

Pour une fissure, le champ de déplacement en pointe de fissure s'écrit :

$$\begin{cases} u_1(x) = \frac{1}{2\mu} \sqrt{\frac{r}{2\pi}} \left[ K_I \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) (k - \cos(\theta)) + K_{II} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) (k + 2 + \cos(\theta)) \right] \\ u_2(x) = \frac{1}{2\mu} \sqrt{\frac{r}{2\pi}} \left[ K_I \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) (k - \cos(\theta)) + K_{II} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) (k - 2 + \cos(\theta)) \right] \\ u_3(x) = \frac{2}{\mu} \sqrt{\frac{r}{2\pi}} K_{III} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{cases}$$

avec 
$$k = \begin{cases} 3-4\upsilon & en \quad déformation \quad plane \\ \frac{3-\upsilon}{1+\upsilon} & en \quad contraint e \quad plane \end{cases}$$

Le champ de déplacement peut être récrit dans la base F comme :

$$u_{i}(x) = \sum_{j} F_{j}(x)u_{ij} \quad o\dot{u} \quad F_{j}(x) = \sqrt{r} \begin{cases} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \\ \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)\sin\theta \\ \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \\ \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)\sin\theta \end{cases}$$

Afin de découper le maillage progressivement sans remailler, une fonction saut H(x) est introduite. Elle définit les surfaces de la fissure, avant la pointe de la fissure. Cette fonction est valable dans le repère local ( $\psi, \phi$ ) de la fissure, où  $\phi$  décrit le niveau du plan de fissure. Si  $\phi < 0$ , on est dans le domaine en dessous, et au dessus dans le cas contraire.  $\psi$  décrit la position par rapport au front de fissure, avant ou après.

$$H(x) = \begin{cases} 1 & si \quad \phi > 0\\ -1 & si \quad \phi < 0 \end{cases}$$

Le champ de déplacement peut s'écrire comme la somme de trois champs : un premier champ qui correspond au champ classique en FEM, un second champ qui introduit la coupure de la géométrie ce qui définit la position de la fissure, et un troisième champ transcrit la singularité de contrainte en tête de fissure.

Le champ de déplacement s'écrit finalement :

$$u(x) = \sum_{i} N_{i}(x)u_{i} + \sum_{i} N_{i}(x)H(x)a_{i} + \sum_{i} N_{i}(x)\left(\sum_{k=1,\dots,4} F_{k}(x)b_{j,k}\right)$$

1

Les  $a_i$  et  $b_{j,k}$  sont les fonctions participant à la description du champ de déplacement dans les deux sous-domaines, avancée de fissure et pointe de fissure.

La méthode XFEM a déjà connue de très bon succès en termes de corrélation expérimentale sur la propagation dynamique de fissure dans un polymère PMMA qui est un matériau fragile ([D.Grégoire]).

Les résultats obtenus par cette méthode seront présentés au chapitre III.

#### **CONFIDENTIEL**

#### Conclusion de l'étude bibliographique.

L'implantation apporte peu d'atomes supplémentaires mais modifie profondément les propriétés de fissuration du silicium, sur une très fine épaisseur. La limite élastique et la ténacité sont probablement abaissées par rapport au silicium monocristallin. D'après des simulations numériques, les constantes élastiques seraient relativement peu modifiées par l'implantation.

Des défauts assimilables par bien des aspects à des boucles de dislocations sont formés en dessous de la température de transition fragile-ductile, probablement par précipitation de lacunes. La structure et la densité de ces défauts varient avec l'énergie d'implantation et la dose de manière non linéaire, renforçant la complexité du phénomène de rupture qui est difficilement caractérisable.

Des simulations proposent une solution alternative et complémentaire aux tests expérimentaux. Certaines commencent à donner des résultats intéressants au niveau de la formation des défauts et des états des espèces implantées.

La thèse a pour objet de compléter les études actuelles et de traiter le développement des défauts déjà formés, en assimilant leur croissance à une fissuration. Les outils numériques par éléments finis qui s'adressent habituellement à des objets plus macroscopiques semblent très prometteurs pour avancer dans cette tâche, ils seront donc utilisés dans plusieurs cas de figure.

# Tables des figures.

fig.	1 : Schéma du procédé SMART CUT <sup>TM</sup> ([S.Personnic])9
fig.	2 : Visualisation de la zone implantée partiellement recuite par microscopie électronique à
	transmission : quelques centaines de nanomètres d'épaisseur ([S.Personnic])9
fig.	3 : Evolution du profil de défauts avec l'énergie d'implantation ([W.K.Chu])10
fig.	4 : Profil simulé d'une implantation d'hydrogène seul. Concentrations de lacunes et
•	d'interstitiels dans le silicium. ([S.Personnic])
fig.	5 : Variation du déplacement atomique avec la température d'implantation ([W.K.Chu]).
fig.	6 : Spectre FTIR du silicium implanté à 5,75.10 <sup>16</sup> cm <sup>-2</sup> à 76keV. ([S.Personnic])12
fig.	7 : Evolution de la contrainte de compression après implantation avec la dose
	d'hydrogène implantée. ([T.Höchbauer])13
fig.	8 : Evolution de la contrainte compressive S, de la densité $\rho$ et de la viscosité $\eta$ avec la
	dose implantée de Xe dans le silicium à haute énergie. ([C.A.Volkert])13
fig.	9 : Evolution de la contrainte après implantation avec la dose d'hydrogène implantée pour
Ũ	différents orientation cristallines et différentes températures d'implantation.
	([B.Terrault])
fig.	10 : Mesures des déformations extraites de mesures RX ([B.Terrault])
fig.	11: Mesures de contraintes extraites de mesures RX ([B.Terrault])
fig.	12 : Evolution de la ténacité avec l'implantation pour une dose croissante de néon par
U	rapport au silicium non implanté. [J.G.Swadener]
fig.	13 : Evolution du module d'Young et de Poisson pour une implantation d'Argon à forte
U	énergie ([M.Szabadi])
fig.	14 : Effet du recuit sur les modules d'Young et de Poisson, sur la densité après une
υ	implantation d'Argon. ([M.Szabadi])
fig.	15 : Détection du H <sub>2</sub> par RAMAN dans une cloque à gauche et dans des complexes de
0	multi-lacunes à droite ([B.Terrault])
fig.	16 : Courbes de cinétique de rupture pour une implantation d'Hydrogène sur des substrats
8.	d'orientations différentes ([N.Sousbie])
fig.	17 : Observation par interférométrie (à gauche, [S.Personnic]) et au microscope optique
8.	de cloques à travers 10µm d'oxyde de silicium (à droite. [N.Daix])
fig.	18 : Energies d'activation pour du cloquage en fonction de la dose d'hydrogène implanté
8.	([B Terrault]) 20
fig	19 : Localisation de la fissure par rapport au profil d'implantation et types de défauts
8.	rencontrés 21
fio	20: Cliché TEM de boucles de dislocation dans le silicium ([A Claverie]) 22
fig.	21: Structure diamant du silicium
fig	22: Valeurs du module d'Young et d'énergie de surface selon l'orientation du silicium
115.	([M Nastasi] [N Soushie]) 23
fio	23: Limite élastique du silicium monocristallin en fonction de la température
115.	([H S Moon] 24
fig	24 : L'imites élastiques pour du silicium monocristallin et polycristallin en fonction de la
115.	taille d'échantillon ([T Tsuchiva])
fig	25: Courbes $\sigma(s)$ pour un monocristal de silicium FZ obtenues par essai de flevion quatre
11g.	points ([S G Roberts-P B Hirsch]) 25
fio	26: Cliché MFB d'un chemin de fissure dans du silicium dans des conditions type II
11g.	données en fig. 25 ([C Scandian])
	uomioos on 115. 25 ([0.50anulun])

fig.	27: Dépendance de la ténacité en fonction de la température pour plusieurs matériaux fragiles. Les ténacités de pSi et nSi sont mesurées sur éprouvettes DCB, les autres par
C'	flexion ([J.Castaing])
fig.	28 : Modification de la vitesse des dislocations à charge constante dans le silicium avec le
C.	dopage d'arsenic vue par KX. ([J.R.Patel])
пg.	29 : Courbes contrainte deformation du silicium CZ dopee avec du bore, a 3.10 °cm °, 3.10 <sup>14</sup> cm <sup>-3</sup> , 3.10 <sup>15</sup> cm <sup>-3</sup> . Le silicium est sollicité dans la direction (110) à 850°C, à une vitesse de cisaillement de 7 10 <sup>-6</sup> s <sup>-1</sup> ([V Orlov]) 28
fio	30 · Mécanismes de déformation du silicium en fonction de la température et de la
<i>J</i> *8•	contrainte de cisaillement (ID S Walters1) 30
fio	31: Cisaillement pour former une dislocation dans des structures cubiques face centrée
115.	([A Deschamp]) 31
fio	32: Crans à 60° et 90° sur une ligne de dislocation ([W Cai])
fig.	32: Courbe contrainte de cisaillement déformation en fonction de doses d'implantation
115.	dans un monocristal cuivre (ID Rodney])
fig	34: Augmentation de la limite élastique pour des métaux purs polycristallins en fonction
ng.	de la dose d'implantation de H ([T L equev])
fig	35 : Evolution mécanique des matériaux implantés fortement en fonction de la
ng.	température ([H IIIImaier]) 34
fig	36 : Domaine d'utilisation des techniques de simulation et de caractérisation en fonction
ng.	du volume de matière et du temps considéré ([B D Wirth])
fig	37 : Etats d'équilibre de l'hydrogène dans le silicium calculés par DET ([C G Van der
ng.	Wallel)
fio	38 · Energies de formation des défauts dans les plans (100) et (111) ([N Martsinovitch])
115	36 · Energies de formation des defauts dans les plans (100) et (111) ([13.11arismoviten]).
fio	39 · Evolution des constantes élastiques avec la fraction de défauts ponctuels. Les
115	diamants se rannortent aux interstitiels les triangles aux lacunes et les carrés aux naires
	de Frenkel calculée par dynamique moléculaire ([C I Allred])
fio	40 · Elasticité comparative des différentes phases du silicium ([C L Allred]) 39
fig.	41 : Elasticité comparative des différentes phases du silicium ([C R Miranda]) 39
fig.	42. Evolution du module biaxial avec la concentration en hydrogène à gauche et du
115.	module d'Young avec la densité ([C R Miranda])
fio	43 · Résultats de cinétique Monte-Carlo d'une implantation d'hydrogène seul à
115.	5 75 1016cm-2 à 37keV ([T Zabel]) 40
fio	44 · Niveaux de contrainte pour des cavités circulaires en interactions ([I Tsukrov]) 41
fig.	45 : Contraintes d'interaction entre cavités elliptiques soumises à une traction
115.	([I Tsukrov]) 42
fio	46 · Schéma de simulation d'un pore sous contrainte dans l'étude de T Pardoen
	([T.Pardoen])
fiø	47 : Contrainte axiale en fonction de la déformation axiale Ez à gauche et porosité f en
	fonction d'Ez
fig	48 : Loi cohésive exponentielle proposée par A Needleman. T <sub>n</sub> est la contrainte normale à
0	la surface, u <sub>n</sub> est le déplacement normal. ([N.Chandra])

#### Réferences.

C.L.Allred, Effect of radiation on silicon and borosilicate glass, PhD in MIT, 2003.

B. Aspar, M. Bruel, H. Moriceau, C. Maleville, T. Poumeyrol, A.M. Papon, A. Claverie, G. Benassayag, A.J. Auberton-Hervé, T. Barge, Basic mechanisms involved in the Smart-Cut\* process, Microelectronic Engineering 36, p233-240, 1997.

Avci I., Law M.E., Jasper C., Rueda H.A., Thoma R., Modelling threading dislocation loop nucleation and evolution in Mev boron implanted silicon, MRS proceeding, vol.669, 2001.

I.Babuska, J.M. Melenk, The partition of the unity method, Int. J. of Numerical methods in Engineering, vol.40, 1997.

A.Beaumont, Adaptation du procédé de fragilisation par faisceau d'ions pour la réalisation de couches minces de silicium monocristallin. Application au photovoltaïque, thèse INSA-Lyon, 2003.

Boninelli S., Cherkashin N., Claverie A., Evidence of an intermediate rodlike defect during the transformation of {113} defects into dislocation loop, Applied Physic letter 89, 2006.

M.J.Buehler, H.Tang, A.C.T.van Duin, W.A.GoddartIII, Threshold crack speed controls dynamical fracture of silicon single crystals, Physical review letters, PRL99-165502, oct 2007.

Cai W., Bulatov V.V., Chang J., Li J., Yip S., Dislocation core effects on mobility, chapter 64 in dislocation in solids, F.R.N. Nabarro and J.P.Hirth, ed., vol.12, 2004.

Castrillo P., Martin-Bragado I., Pinacho R., Jaraiz M., Rubio J.E., Mok K.R.C., Miguel-Herrero F.J., Barbolla J., Dislocation engineered silicon light emitting devices, Materials Science and Engineering B 124-125, 404-408, 2005.

G.F.Cerofolini, G.Calzolari, F.Corni, S.Frabboni, C.Nobili, G.Ottaviani, and R.Tonini, Thermal desorption spectra from cavities in helium-implanted silicon, Phys. Rev. B 61, 10183 - 10193 (2000).

N.Chandra, H. Li, C. Shet, H. Ghonem, Some issues in the application of cohesive zone models for metal–ceramic interfaces, Int. J. of Solids and Structures, vol.39, p2827–2855, 2002.

Cherkashin N., Claverie A., Report on the TEM characterization of He+ or/and H+ implanted samples, mars 2006.

W.K.Chu, R.H.Kastl, R.F.Lever, S.Mader, Radiation damage of 50-250keV hydrogen ions in silicon, proceeding, 1977.

N.Daix, Mécanismes de base dans la coimplantation hélium-hydrogène, thèse U. Toulouse III/SOITEC, 2009.

Frendtech report, front-end models for silicon future technology, oct. 2004.

Giannattasio A., Senkader S., Falster R.J., Wilshaw P.R., the role of prismatic dislocations loops in the generation of glide dislocations in CZ-silicon, Computational materials Science 30, 131-136, 2004.

D. Grégoire, H. Maigre, J. Réthoré , A. Combescure, Dynamic crack propagation under mixed loading - Comparison between experiments and X-FEM simulations, Int. J. of Solids and Structures N°20-1, Vol.44, p6517 - 6534, 2007.

J.A.Hauch, D.Holland, M.P.Marder, H.L.Swinney, Dynamic fracture in single crystal silicon, Physical review letters, vol.82, n°19, mai 1999.

P. Hess, Laser diagnostics of mechanical and elastic properties of silicon and carbon films, Applied Surface Science 106, p429-437, 1996.

Hirsch P.B., Theory of dislocations, 1982.

R.E.Hurley, H.Wadsworth, H.S.Gamble, Surface blistering of low-temperature annealed hydrogen and helium co-implanted silicon and its application to splitting of bonded wafer substrates, Vaccum, n°81, p1207-1212, 2007.

R.E.Hurley, S.Suder, H.S.Gamble, Ion implantation of hydrogen and helium into silicon wafers for layer transfer in devices, Vaccum, n°78, p167-175, 2005.

Jones K.S., Structure of ion implantation induced defects in c-Si, Properties of crystalline silicon, ed. Robert Hull, emis datareviews series n°20, 1999.

Khanta M., Vitek V., Pope D.P., Strain-rate dependance of the brittle ductile transition temperature in TiAl, MRS proceeding vol.646, 2001.

C.Lagahe, Etude de la fracture impliquée dans le procédé SMART CUT<sup>TM</sup>. Application au matériau SOI, thèse INPG, 2000.

Leguey T., Bailat C., Baluc N., Victoria M., High energy proton irradiation of pure titanium, MRS proceeding vol 650, 2001.

N.Martsinovich, I.S.Martinez et M.I.Heggie, First principles modelling of (100) H-induced platelets in silicon, Phys. Stat. Sol. 2, n°6, 1771-1780, 2005.

Mezehnnyi M.V., Mil'vidskii M.G., Reznik V.Y., Falster R.j., Generation and motion of dislocations in silicon wafers subjected to multistep annealing, Journal of Physics: condensed water, vol.14, p.12909-12915, 2002.

Mezehnnyi M.V., Mil'vidskii M.G., Reznik V.Y., Falster R.j., Generation and motion of dislocations in nitrogen-doped silicon single crystals, vol.14, p.12903-12908, 2002

C.R.Miranda, K.V.Tretiakov, S.Scandolo, A computational study of elastic properties of disordered systems with voids, J. of Non-Crystalline Solids, vol.352, p4283–4286, 20 Sept 2006.

B.Monasse, Dynamique Moléculaire en sciences des matériaux, cours de l'Ecole des Mines de Paris, CEMEF.

Moon H-S., Anand L. Spearing S.M., A constitutive model for the mechanical behavior of single crystal silicon at elevated temperature,?,2001.

G. Moras, L. Colombi Ciacchi, G. Csanyi, A. De Vita, Physica B 401–402, Modelling (100) hydrogen-induced platelets in silicon with a multi-scale molecular dynamics approach, p16-20, 2007.

C.L.Mulhstein, Stuart B. Brown, and Robert O. Ritchie, High-Cycle Fatigue of Single-Crystal Silicon Thin Films, J. of Microelectromechanical Systems, vol. 10, n°. 4, p593, Dec 2001.

Ning X.J., Pirouz P., Formation of misfits dislocations with in-plane burgers vectors in boron diffused (111) silicon, Acta materiala 44, n°5, p2127-2143, 1996.

V. Orlov, H. Richter, A. Fischer, J. Reif, T. Müller, R. Wahlich, Mechanical properties of nitrogen-doped CZsilicon crystals, Materials Science in Semiconductor Processing 5, p403–407, 2003.

T.Pardoen, J.W.Hutchinson, An extended model for void growth an coalescence, J. of the Mechanics an Physics of Solids n°48, p2467-2512, 2000.

J.R.Patel, P.E.Freeland, Change of dislocation velocity with Fermi level in silicon, Phys. Rev. Letters, vol.18, n°20, p833-836, 1967.

S.Personnic, Etude des mécanismes de ruptures du silicium induits par l'implantation ionique d'hydrogène dans le cadre de la technologie SMART CUT<sup>®</sup>, thèse EMSE, avril 2007.

B. V. Petukhov . A Theory of the Effect of Impurities on the Yield Stress of Silicon Crystals, Semiconductors, vol. 38,  $n^{\circ}$  4, p369–375, 2004.

Roberts S.G., Modelling the brittle to ductile transition in single crystals, Computer Simulation in materials science nano/meso/macroscopic space and time scales, 1996.

Roberts S.G. and Hirth P.B., Modelling the upper yield point and the brittle-ductile transition of silicon wafers in three-point bend tests, Philosophical Magazine, vol.86, n°25-26, p4099-4116, septembre 2006.

Roberts S.G., Modelling brittle-ductile transitions, Multiscale phenomena in plasticity: from experiment to phenomenology, modelling&material engineering, Ouranopolis (Greece), septembre 1999.

Scandian C., Azzouzi H., Maloufi N., Michot G., George A., Dislocation nucleation and multiplication at crack tips in silicon, Phys.Stat Sol., vol.171, p.67-82, 1999.

Schoeck G., Frank Read sources in semiconductors, Acta Materiala 55, p2043-2047, 2007.

E.Sharon et J.Fineberg, The dynamics of fast fracture, Advanced engineering materials, vol.1, n°2, 1999.

#### CONFIDENTIEL

N.Sousbie, Contribution à l'étude de fragilisation et de rupture de matériaux impliqués dans le cadre de la technologie SMART CUT<sup>®</sup>, thèse INPG, janvier 2004.

J.G.Swadener, M.Nastasi, Effect of dopants on the fracture toughness of silicon, J. of Materials Science Letters, n°21, p1363-1365, 2002.

J.G.Swadener, M.Nastasi, Increasing the fracture toughness of silicon by ion implantation, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 206, p937–940, 2003.

M. Szabadi and P. Hess, A. J. Kellock, H. Coufal, and J. E. E. Baglin, Elastic and mechanical properties of ion-implanted silicon determined by surface-acoustic-wave spectrometry, Phys. L Review B 1–II, vol. 58, n° 14 oct. 1998.

S.I.Tan, B.S.Berry, B.L.Crowder, Elastic and anelastic behaviour of ion-implanted silicon, App.Phys.Letters, vol.20, n°2, jan 1972.

B.Terreault , Hydrogen blistering of silicon: Progress in fundamental understanding, Review Article, Phys. Stat. Sol. (a) 204, n°7, p2129–2184, 2007.

Q.-Y. Tong, K. Gutjahr, S. Höpfe, U. Gösele, and T.-H. Lee, Appl. Phys. Lett. 70, 1390 (1997).

T.Tsuchiya, M.Hirata, N.Chiba, R.Udo, Y.Yoshitomi, T.Ando, K.Sato, K.Takashima, Y.Higo, Y.Saotome, H.Ogawa, K.Ozaki, Cross Comparison of Thin-Film Tensile-Testing Methods Examined Using Single-Crystal Silicon, Polysilicon, Nickel, and Titanium Films, 1178 J. of Microelectromechanical Systems, vol. 14, n°5, octobre 2005.

I.Tsukrov, M.Kachanov, Stress concentration and microfracturing patterns in a brittle-elastic solid with interacting pores of diverse shapes, Int. J. Solids Structures, vol.34, n°22, p2887-2904, 1997.

H.Ullmaier, F.Carsughi, Radiation damage problems in high power spallation neutrons sources, Nuclear Instruments and methods in Physic research B 101, p406-421, 1995.

C.G. Van de Walle, Hydrogen states in silicon, J. of Non-Crystalline Solids, p227–230, 1998.

J.A. van der Vechten, Formation of interstitial-type dislocation loops in tetrahedral semiconductors by precipitation of vacancies, Phys. Rev. B, vol. 17, n°8, avril 1978.

C.Ventosa, Etudes des mécanismes mis en jeu lors du collage par adhésion moléculaire de surfaces hydrophiles, thèse /CEA-LETI, oct. 2009.

S.Vincent, Etude du collage par adhésion moléculaire entrant dans le cadre de la réalisation de substrats composites par la technologie SMART CUTTM, thèse INPG/SOITEC, sept. 2009.

Vodenitcharova T., Zhang L.C., A mechanics prediction of the behaviour of mono-crystalline silicon under nano-indentation, International journal of solids and structures, vol.40, p2989-2998, 2003.

C.A.Volkert, A.Polman, Radiation-Enhancement plastic flow of covalent materials during ion irradiation, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol.235, p3-14, 1992.

D.S.Walters, Creep characterization of single crystal silicon in support of the MIT microengine project, MIT, 1999.

X.P. Xu, A.Needleman, Numerical simulations of fast crack growth in brittle solids, J. of the Mechanics and Physics of Solids, vol.42, p1397-1407, 1994.

Yamashita Y., Jyobe F., Kamiura Y., Maeda K., *Hydrogen enhanced dislocation glides in silicon*, Phys. Stat. Sol., vol.171, p.27, 1999.

Yao, Z., The relationship between the irradiation induced damage and the mechanical properties of single crystal Ni, thèse EPFL, 2005.

T.Zabel, G.Hobler, Kinetic Monte Carlo Studies of Smart Cut Technology in Si, Report 12-2008.

Zographos N., Zechner C., Avci I., Efficient TCAD model for the evolution of interstitial clusters, {311} defects, and dislocation loops in silicon, MRS proceeding, vol.994, 2007.

Chapitre II : Nouvelles données expérimentales et modélisations

II. Nouvelles données expérimentales et modélisations	56
II.1. Etat implanté.	56
II.1.1. Mesures des déplacements atomiques occasionnés par l'implantation	56
II.1.2. Mesures de la raideur entre atomes par spectroscopie acoustique	58
II.2. Etat implanté et recuit	60
II.2.1. Production de H <sub>2</sub> produite au cours du recuit	60
II.2.2. Suivis des déplacements atomiques initiaux pendant le recuit	60
II.2.3. Mesures du module d'Young par nanoindentation	61
II.2.4. Mesures des vitesses de dislocations et des cinétiques de rupture	65
II.2.5. Mesures de la ténacité à partir du faciès de rupture	69
II.3. Modélisation de l'évolution de grandeurs mécaniques avec le recuit	75
II.3.1. Explication mécanique des résultats de comptages de défauts par TEM	75
II.3.2. Lien entre la capacité à fissurer et la densité initiale de défauts	78
II.4. Proposition d'un mécanisme de fissuration du silicium implanté	86
II.4.1. Présence de défauts nanométriques après l'étape d'implantation	87
II.4.2. Croissance des défauts nanométriques avec le recuit	89
II.4.2.1. Moteurs de la croissance	89
II.4.2.2. Direction de la croissance des défauts.	91
II.4.3. Fissuration à partir des défauts formés.	92
II.4.4. Localisation de la fissuration dans la zone implantée.	92
II.4.5. Application au procédé SMART CUT <sup>TM</sup> .	93
Conclusion	96
Tables des figures	
Références.	100

#### II. Nouvelles données expérimentales et modélisations.

De nombreuses données expérimentales fournies au chapitre I permettent de cadrer l'étude de la fissuration du silicium implanté. Les propriétés mécaniques du silicium monocristallin varient de façon significative selon qu'il est fragile ou ductile, ie élastique ou plastique.

Le but de ce chapitre est de reprendre des résultats expérimentaux publiés ou non, de les réinterpréter, d'en déduire les propriétés mécaniques du silicium implanté tout au long du recuit, et de proposer un mécanisme de fissuration en fin de chapitre. Ce chapitre doit affiner le choix des paramètres mécaniques avant d'entamer le chapitre III sur les simulations numériques par éléments finis et doit permettre d'avancer dans la compréhension du mécanisme de la rupture.

Les expériences caractériseront le silicium implanté à un stade arrêté de procédé (temps initial, intermédiaire et final) ou bien des évolutions complètes. Le graphe ci-dessous guidera l'avancée de l'étude.



Je remercie infiniment F.Rieutord, L.Capello et J.D.Penot qui m'ont permis d'utiliser leurs résultats d'expériences dans ce chapitre.

# II.1. Etat implanté.

Les modifications du réseau du silicium, notamment la formation des défauts d'implantation, répondent à des impératifs locaux tout en respectant une cohérence à l'échelle macroscopique que nous expliciterons progressivement. Nous allons d'abord nous attarder sur des résultats de mesures locales afin d'étudier les effets de l'implantation, sur des échantillons non recuits.

#### II.1.1. Mesures des déplacements atomiques occasionnés par l'implantation.

L'effet d'une implantation d'hydrogène a été observé sur des échantillons par diffraction X sous un rayonnement synchrotron par L.Capello et F.Rieutord. La technique permet de visualiser les positions atomiques dans le cristal. Sachant que des défauts se forment, des atomes de la matrice vont être déplacés. L'objectif de l'expérience est de quantifier les déplacements atomiques. La zone examinée s'étend de la surface de silicium à une profondeur Les résultats n'ont pas encore été publiés. Dans ces expériences, le déplacement des atomes de silicium hors des positions d'équilibre du cristal da/a a été mesuré en fonction de la dose d'implantation (fig. 49).



fig. 49: Evolutions des déplacements atomiques dans le silicium avec la dose d'hydrogène implanté à 76keV ([L.Capello]) et à 60keV ([F.Rieutord]), mesurée par diffraction X.

Pour l'énergie de 76keV, le déplacement atomique (écart au paramètre de maille) varie de manière linéaire avec la dose jusqu'à saturer au-delà d'une dose de  $6.10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>. Un ralentissement de l'augmentation du déplacement atomique est ensuite constaté pour une dose comprise entre  $6.10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup> et  $10.10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>. Une saturation de l'effet de l'implantation apparaît au delà. La courbe de droite montre l'évolution plus complète de da/a en fonction de la dose. a été mesurée et trois domaines se dessinent.

La modification de comportement s'explique peut-être par la plastification progressive du silicium, puis une amorphisation comme observé par C.A.Volkert (chapitre I, [C.A.Volkert]).

Nous savons que l'implantation provoque une compression de la zone endommagée (chapitre I). L'augmentation progressive de la dose peut être apparentée à un test mécanique. La mesure des déplacements atomiques doit refléter une courbe contrainte-déformation. Compte tenu de la saturation observée, le comportement de type III est privilégié. Il est marqué par un plateau où la contrainte augmente faiblement avec la déformation. De plus, des boucles de dislocations sont observées dans le silicium implanté (chapitre I).

L'allure des courbes contraintes-déformation obtenues par flexion 4 points sur du silicium non implanté par S.G.Roberts et P.B.Hirsch à une température supérieure, à la température de transition ductile-fragile, est reproduite sur la fig. 50. Le plateau ductile est précédé d'un premier domaine plastique où la contrainte est relâchée. La contrainte est divisée par 2.



fig. 50: Courbe contrainte-déformation du silicium dans des conditions où il plastifie ([S.G.Roberts-P.B.Hirsch]).

Le domaine des fortes doses entre  $6.10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup> et  $10.10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup> pour 76keV pourrait être assimilé au plateau ductile, là où l'écoulement du matériau est rendu possible par l'émission massive de dislocations. Le déplacement atomique serait moins sensible à l'augmentation de dose, les mêmes phénomènes étant pendant la déformation. L'évolution des déplacements atomiques pour des doses de  $3.10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup> et  $6.10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup> à 76keV correspondrait donc à la première pente de relaxation obtenue pour une déformation d'environ 0.5% sur l'essai de flexion (fig. 50). La forte augmentation de da/a montrerait la forte modification de structure du réseau, expliquant la relaxation de la contrainte. La comparaison est plus évidente avec la courbe complète à 60keV, trois domaines linéaires apparaissent comme sur la fig. 50. Les très faibles doses (<1.10<sup>16</sup> at.cm<sup>-2</sup>) généreraient des déformations élastiques.

Les transitions de pente ne sont pas observées pour les mêmes doses. L'énergie d'implantation influe sur la concentration des espèces implantées et donc sur le niveau de contrainte. La population de défauts formés est différente, en termes de densité et de taille. La diffraction RX y est sensible, elle peut donc être un moyen de caractériser mécaniquement le silicium implanté.

Un corollaire à la présence de plasticité est la diminution de la limite élastique de 3GPa à 1GPa (chapitre I, [S.G.Roberts]). La simulation des états mécaniques pour les faibles temps de recuit devra tenir compte de ces variations.

En résumé :



Nous allons maintenant regarder l'évolution de la raideur entre atomes avec l'implantation. Elle sera d'abord mesurée par microscopie acoustique.

#### II.1.2. Mesures de la raideur entre atomes par spectroscopie acoustique.

La technique consiste à éclairer le substrat avec une source laser, à mesurer l'énergie des photons diffusés dans des directions cristallographiques choisies et à la comparer à l'énergie des photons incidents. La différence de signal s'explique par l'absorption de lumière sous la forme d'une émission de phonons acoustiques. La modification de l'énergie des phonons renseigne sur la modification des liens entre les atomes ([C.Villeneuve]).

C.Villeneuve a mené pendant sa thèse ces études de diffusion Brillouin dans le silicium en sollicitant plusieurs directions du cristal implanté ou non. Les vitesses ont été mesurées sur des substrats non implanté et implanté.

Expérimentalement, les vitesses moyennes des phonons longitudinaux acoustiques (LA) obtenues dans le silicium monocristallin sont en accord avec les résultats lisibles dans la

$$v_{001}^{LA} = 8433m.s^{-1}$$
$$v_{111}^{LA} = 9400m.s^{-1}$$
$$v_{110}^{LA} = 9133m.s^{-1}$$

La méthode est donc prometteuse pour traiter le cas du silicium implanté.

#### **CONFIDENTIEL**

Théoriquement, la vitesse des phonons est liée aux constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  qui décrivent la rigidité du cristal. Nous pouvons donc en extraire les constantes élastiques dont nous nous serviront dans la modélisation et la simulation de la fissuration dans le silicium implanté.

$$\begin{split} v_{001}^{LA[100]} &= \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} & C_{11} = 165GPa \\ v_{111}^{LA[111]} &= \sqrt{\frac{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}}{3\rho}} & et \quad C_{12} = 60GPa \\ v_{110}^{LA[110]} &= \sqrt{\frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}}{2\rho}} \end{split}$$

Une mesure systématique de la vitesse des phonons d'échantillons implantés et traités différemment peut nous fournir l'impact de l'implantation. La vitesse des phonons longitudinaux acoustiques a été mesurée dans du silicium implanté à une dose d'hydrogène de  $6.10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup> à 45keV, après des gravures successives de la zone implantée. Une diminution de la vitesse des phonons de 8433m.s<sup>-1</sup> à 7000m.s<sup>-1</sup> a été observée. Elle se traduit par une diminution de la rigidité C<sub>11</sub> de 165GPa à 115GPa, soit 30%. L'étude n'a pas été finie dans le cadre de sa thèse, manquent les caractérisations de C<sub>12</sub> et C<sub>44</sub>. Ils sont mesurables sur des substrats orientés (111) et (110).

C'est un résultat fort qui tend à confirmer que l'implantation d'hydrogène diminue la rigidité du silicium, en plus de la limite élastique (étude DRX après implantation). Il n'y a donc pas de durcissement du matériau avec l'implantation. L'échantillon est ici non recuit. L'effet sur le module d'Young correspond uniquement à l'implantation. A ce stade, le silicium est dans l'état le plus désorganisé, ses propriétés mécaniques sont a priori minima. Pour cette dose, la raideur est supérieure à celle du silicium amorphe (chapitre I). L'amorphisation, si elle est présente, est donc réduite.

Ces résultats montrent une diminution plus forte de la raideur que lors des évolutions simulées par dynamiques moléculaires présentées au chapitre I (diminution de 5 à 10%), probablement à cause de la porosité. La porosité sera intégrée en simulation par la présence de cavités.

En résumé :



Des mesures de propagations de phonons devraient être entreprises pour déterminer l'impact de l'implantation sur les raideurs  $C_{12}$  et  $C_{44}$  et pour suivre l'évolution des vitesses avec le recuit.

L'étape de recuit modifie comme l'étape d'implantation les propriétés mécaniques du silicium monocristallin. De nouvelles expériences nous éclairent sur ce point.

# II.2. Etat implanté et recuit.

#### **II.2.1.** Production de H<sub>2</sub> produite au cours du recuit.

Une autre transformation est observée : l'hydrogène atomique réagit au sein de la matrice de silicium et des molécules  $H_2$  sont formées. La quantité de  $H_2$  est fortement suspectée dans la littérature de pressuriser les cavités. J.D.Penot a cherché à estimer la formation de cette espèce au cours d'un recuit ([J.D.Penot], non publié). Plusieurs échantillons d'une même implantation ont été recuits pendant des temps différents et la zone implantée fragilisée a été ouverte à l'aide d'une lame, libérant la quantité de  $H_2$  présente dans les cavités situées sur le chemin ouvert. Le dégagement a été mesuré par spectrométrie de masse. L'évolution a été reportée sur la fig. 51.



fig. 51 : Evolution de la quantité de H<sub>2</sub> produite sous l'effet du recuit mesurée par spectrométrie de masse. ([J.D.Penot])

Cette quantité confirme la production de  $H_2$  dans les cavités au cours du recuit, mais pour la première fois elle quantifie l'évolution de cette quantité dans les cavités. La formation de  $H_2$  apparait progressivement au cours du recuit. La réaction chimique est donc favorisée. La courbe est très semblable à l'évolution de la taille des défauts en fonction du temps mesurée par S.Personnic ([S.Personnic]). Ce résultat tendrait à montrer que la formation du  $H_2$  suit l'augmentation du volume des cavités plutôt que l'inverse.

Les cavités ouvertes lors de la rupture étant de plus en plus larges, l'augmentation est logique. Il est difficile de mesurer l'absence de contribution de toutes les autres cavités. De plus, le chemin est probablement chaotique au début du recuit en raison de la petite taille des défauts, auquel cas de très nombreux défauts seraient ouverts. Beaucoup plus que vers la fin du recuit où la direction de fragilisation est de plus en plus orientée. L'expérience est toutefois très intéressante.

L'évolution des déplacements atomiques, non plus avec la dose mais avec le recuit, a été mesurée par diffraction aux rayons X (DRX).

## II.2.2. Suivis des déplacements atomiques initiaux pendant le recuit.

Des études en DRX ont été menées sur des échantillons de silicium implanté en hydrogène et recuits de manière à avoir des évolutions lentes et discernables (fig. 52).



fig. 52: Spectres DRX du silicium implanté à 3.10<sup>16</sup>at.cm<sup>-2</sup> à 76keV en fonction du recuit. Diminution de l'endommagement ([L.Capello]).

Dans ces mesures, le pic est celui du silicium cristallin. Les franges qui apparaissent à gauche du pic sont les signatures de la destructuration du cristal avec l'implantation. Le recuit fournit l'énergie nécessaire la reconstruction du cristal, les franges s'évanouissent progressivement au cours du recuit. Le cristal se restaure donc avec le recuit. Cette évolution est corroborée par des analyses de spectres de rétrodiffusion de Rutherford ([S.Personnic], thèse).

D'une situation où une contrainte de compression déstabilise le matériau sur toute la hauteur de la zone implantée, le matériau se relaxe donc en formant des boucles de dislocations. La contrainte est alors localisée au niveau des boucles qui se réarrangent. Le volume environnant est stabilisé. Le silicium retrouve sa cristallinité. La contrainte moyenne diminue.

En résumé :



Comme une restauration de la structure cristalline a lieu, le silicium implanté retrouve ses propriétés mécaniques originelles. Les simulations sur des défauts dans un stade avancé seront donc faites avec des paramètres mécaniques égaux à ceux du silicium monocristallin.

De nouvelles mesures de module d'Young ont été faites sur un échantillon recuit par nanoindentation.

#### **II.2.3.** Mesures du module d'Young par nanoindentation.

L'objectif des tests de nanoindentation est de caractériser mécaniquement des objets de faibles dimensions, typiquement la dizaine de nanomètres. Ce test destructif est assez

largement utilisé, sa mise en place étant relativement peu coûteuse. Plusieurs paramètres peuvent être extraits des tests : la dureté du matériau, le module d'Young traduisant la raideur moyenne entre atomes, la ténacité indiquant la capacité de fissuration du matériau. J'ai donc voulu tester la capacité de cette technique pour avancer dans la compréhension des effets de l'implantation sur la silicium.

Dans le principe (fig. 53), une charge est appliquée très localement sur un substrat à l'aide d'une pointe mue par un courant électrique. Des enfoncements de 30 à 40nm sont nécessaires pour obtenir des résultats dans les couches visées. Les pointes les plus fines ont une base d'environ 600-700nm lorsqu'elles sont enfoncées de 40nm. Un capteur de force mesure la résistance opposée par le matériau et la géométrie de l'empreinte est mesurée a posteriori et comparée à la géométrie de la pointe.

La localité du test impose inévitablement qu'il faille faire plusieurs tests sur les substrats (c'est de toute façon une règle en soi), afin d'obtenir des résultats moyennés, caractéristiques du matériau étudié. Dans notre cas par exemple, si l'on vient perforer le silicium implanté et que l'indenteur rencontre une cloque ou un défaut, il est clair que l'indenteur s'enfoncera plus facilement et plus loin. A cet endroit, la valeur de la mesure des propriétés mécaniques sera plus faible. D'un autre côté, la zone impactée sous la pointe étant relativement faible, il est possible de faire plusieurs tests sur un échantillon, même de faibles dimensions.



fig. 53 : Schéma de montage d'un test de nanoindentation

L'allure d'une courbe de chargement du substrat est indiquée sur la fig. 54.



fig. 54: Extraction des paramètres sur la courbe charge/déplacement. S est la pente de la courbe de déchargement,  $h_{max}$  et hj les profondeurs maximum et finale de l'empreinte,  $P_{max}$  la charge maximum.

L'extraction des paramètres se fait lors du déchargement, pour éviter tout problème de réponse plastique du matériau (fig. 54). En effet lors du chargement, on impose une contrainte potentiellement supérieure à la limite élastique du matériau. Lors du déchargement, le matériau se relâche élastiquement. L'extraction est relativement empirique mais elle a été validée dans plusieurs cas.

Analytiquement, en notant  $\gamma$  le facteur géométrique dû à la forme de la pointe, A la surface de l'empreinte, E le module d'Young, C<sub>f</sub> la compliance constante du système, et H la dureté, nous avons la relation suivante :

$$H = \frac{P_{\max}}{A_{empreinte}}$$

La compliance du système entier est écrite comme la somme des compliances du montage et de l'échantillon.

$$\frac{1}{S} = Cf + \frac{\sqrt{\pi}}{2\gamma E\sqrt{A}}$$

La compliance du montage est une constante qui se détermine sur plusieurs essais. Nous voyons apparaître le module réduit de l'ensemble matériau-indenteur :

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}}$$
$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - v^2}{E} + \frac{1 - v_i^2}{E_i}$$

L'échantillon envoyé au Laboratoire de Tribologie et de Dynamiques des Systèmes est un échantillon de silicium coimplanté avec des doses en hélium de  $1.5.10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup> à 52keV et en hydrogène de  $1.10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup> à 32keV. Il a été recuit à 400°C pendant 1 heure, soit 50% de son temps de rupture. L'échantillon contenait donc des défauts bien développés. Pour faire affleurer le silicium, l'oxyde de 150nm a été gravé dans l'acide fluorhydrique. La dureté et le module d'Young mesurés sont donnés sur la fig. 56.

Courbes d'indentation force / enfoncement

fig. 55 : Courbes de chargement-déchargement lors des mesures de nanoindentation.





fig. 56 : Dureté mesurée et module d'Young mesuré sur un échantillon implanté et recuit 1h à 400°C. L'échantillon rompt après 2h de recuit.

Nous constatons que les mesures donnent sensiblement les mêmes résultats sur les 5 tests réalisés. Sur une zone proche de la surface, de 0 à 250nm environ, le module d'Young est constant et prend une valeur de 150GPa. Il diminue à 130GPa, et reprend une valeur quasiment constante, proche de sa valeur initiale. La dureté est un paramètre plus indicatif mais de grandes variations apparaissent en fonction de la profondeur traversée. Une couche ayant des propriétés plus faibles que le silicium monocristallin a été rencontrée. D'après les paramètres d'implantation, le pic de concentration des espèces implantées est attendu vers 300nm sous la surface.

S.Bec précise que la colle qui tenait l'échantillon s'est très légèrement déformée. Les valeurs de module trouvées sont plus faibles que les valeurs réelles du silicium implanté. Des essais sur du silicium non implanté et fixé avec une colle plus résistante ont donné un module d'Young autour de 170GPa, plus proche du module moyen du silicium égal à 165GPa. Les valeurs de modules mesurées sur la fig. 56 doivent être relevées de 20GPa d'après S.Bec.

La diminution du module d'Young avec l'implantation est donc de 13%, pour un échantillon réorganisé qui est recuit pendant la moitié de son temps de rupture.

Sur le silicium non implanté qui servait de référence, des fissures sont apparues au niveau des arêtes de l'indenteur. Elles n'ont pas été observées sur le silicium implanté. La couche implantée est donc moins fragile que le silicium monocristallin. La plasticité est une nouvelle fois avérée. La couche implantée est donc capable d'absorber de plus grande déformation.

La spectroscopie acoustique et la nanoindentation convergent vers une diminution sensible du module d'Young, comprise entre 30% pour du silicium implanté non recuit et 13% pour du silicium recuit à la moitié de son temps de rupture, pour des doses d'implantation sensiblement équivalentes.

La raideur du silicium est donc impactée par l'implantation, de même que la limite élastique du fait du passage en domaine plastique.

En résumé :

Nous disposons également d'expériences sur la vitesse de fissuration du silicium implanté.

#### II.2.4. Mesures des vitesses de dislocations et des cinétiques de rupture.

Nous avons vu au §II.1.1 l'analogie entre les déplacements atomiques et la courbe contraintedéformation de type III, supposant la présence de plasticité. Nous allons prolonger l'analogie entre les propagations de dislocations et la croissance des défauts, en comparant l'étude cinétique de dislocations d'Y.Yamashita et les études cinétiques de rupture sur le silicium implanté ([Y.Yamashita], chapitre I).

Sans directement avoir implanté du silicium avec de l'hydrogène seul, Y.Yamashita a étudié l'influence d'un plasma d'hydrogène sur la mobilité des dislocations dans du silicium (111) produit par fusion de zone et dopé au phosphore ([P]=6.10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup>). La qualité initiale du substrat est identique à celle utilisée dans le procédé SMART CUT<sup>TM</sup>. Le dopage du silicium est susceptible d'influencer le mouvement des dislocations, mais la concentration en dopant est relativement faible et égale dans les tests avec et sans plasma (fig. 57). Le silicium est sollicité en flexion 4 points, comme dans le cas de l'étude de S.G.Roberts et P.B.Hirsch (fig. 57, [S.G.Roberts-P.B.Hirsch], chapitre I).



fig. 57: Vitesses de dislocations dans le silicium monocristallin en fonction de la température avec et sans plasma d'hydrogène.

Nous constatons tout d'abord que le plasma d'hydrogène abaisse l'énergie d'activation du mouvement des dislocations de 2.2eV à 1.2eV, dans le domaine des basses températures, en dessous de 500°C. La transition fragile-ductile du silicium monocristallin vue dans les essais de S.G.Roberts apparaît et est abaissée de 200°C sous l'action de l'hydrogène. La transition

du silicium monocristallin sans plasma située à environ 700°C sort de l'intervalle de température de l'expérience.

Par ailleurs, le temps de rupture du silicium implanté est un des paramètres du procédé SMART CUT<sup>TM</sup>. Il est très accessible expérimentalement. Les mesures de vitesses de rupture en fonction de l'orientation du substrat et de la dose d'hydrogène ont été réalisées systématiquement (fig. 59, fig. 58).



fig. 58 : Vitesses de rupture dans des substrats de silicium collés (100), implanté en hydrogène à 76keV, ([C.Lagahe]). k est la constante de Boltzman.



fig. 59:Cinétiques de rupture dans des substrats de silicium collé, implanté par l'hydrogène à 8.10<sup>16</sup> at.cm<sup>-2</sup> à 76keV, d'orientation différente ([N.Sousbie]).

Une diminution de l'énergie d'activation et une rupture de pente dans les courbes cinétiques autour de 500°C ont été mesurées par C.Lagahe (fig. 58, [C.Lagahe]), dans le cas d'une

implantation d'hydrogène seul dans du silicium (100) et pour des doses croissantes d'implantation. N.Sousbie a observé cet effet en étudiant l'influence de l'orientation des substrats sur les cinétiques de rupture (fig. 59, [N.Sousbie]). Nous verrons plus tard que les chemins de fissuration sont différents selon l'orientation des substrats, l'énergie pour rompre est elle aussi différente.

Il existe donc pour des échantillons implantés en hydrogène ou en hélium/hydrogène le même comportement que pour le silicium dopé, à savoir une température de transition inférieure à celle du silicium monocristallin.

En considérant que l'acte élémentaire pour la propagation ou la génération d'une dislocation est la rupture d'une liaison Si-Si soit 2.2eV, nous pouvons assimiler l'énergie d'activation de la propagation des dislocations à l'énergie de certaines liaisons Si-Si fragilisées par l'hydrogène. Cette valeur décrirait de manière simple l'affaiblissement du silicium sous plasma.

Le changement de comportement en fonction de la température dans les vitesses de rupture fait penser à une transition fragile-ductile. Il y aurait donc une grande similitude entre les dislocations et les défauts observés après implantation. La température de transition est plus faible de 200°C, comme dans les cinétiques de dislocations. Le mode de sollicitation étant le même dans les deux expériences de Y.Yamashita et S.G.Roberts (flexion 4 points chaque fois), la diminution pourrait être due au dopage, au chargement qui est différent. Elle est plus probablement causée par la présence de l'hydrogène et des lacunes.

L'hydrogène présente une forte réactivité avec le silicium (chapitre I). L'implantation génère également de nombreuses lacunes dans la zone où s'arrêtent les espèces implantées. De nombreux atomes sont déplacés et des lacunes sont créées pour compenser le gonflement du réseau dû à l'arrivée des ions d'implantation. Les amas de lacunes sont autant de sites de nucléation de dislocations.

Le silicium implanté est donc affaibli par l'hydrogène, ses propriétés mécaniques sont dégradées, son domaine plastique est plus étendu et descendu en température. Sa limite élastique a diminué (types II et III, [S.G.Roberts]).

Nous pouvons étayer notre hypothèse. Dans le domaine des hautes températures, au-dessus de 500°C, l'énergie est bien plus faible, autour de 0.4eV. Si nous supposons que nous sommes au-delà de la transition fragile-ductile, la température à elle seule fournit l'énergie manquante pour abaisser les seuils de nucléation et de propagation des dislocations. La contrainte imposée (de compression dans l'implantation et de flexion pour Y.Yamashita) contribue pour l'autre part. Les cinétiques devraient être insensibles au dopage et aux implantations, quelques soient leurs doses. Expérimentalement, nous n'observons qu'un seul régime cinétique pour les hautes températures. Ce qui prouve que nous sommes effectivement dans le domaine ductile.

Le relevé des températures de transition pour les implantations d'hydrogène seul révèle l'impact de l'hydrogène sur la matrice de silicium (fig. 60). Cet impact est linéaire avec la dose. Les régressions linaires des courbes données sur la fig. 60 ont une ordonnée à l'origine de 723°C et 772°C, soit la température de transition du silicium non implanté. Ce qui montre à nouveau que la température de transition est la température fragile-ductile.



fig. 60 : Evolution de la température de transition avec la dose d'implantation d'hydrogène dans du silicium (100).

Nous pouvons également regarder les températures de transition obtenues par N.Sousbie en coimplantation hélium-hydrogène (fig. 61). Nous observons un comportement semblable. La température de transition est très inférieure à celle du silicium monocristallin. Elle descend à 450°C pour la plus forte dose présentée.



fig. 61: Evolution de la température de transition pour différentes doses de coimplantation He/H ([N.Sousbie]). Pour He variable : H/He={1/3, 1/2.5, 1/2, 1/1.5,1/1.25}. Pour H variable : H/He={1/1.5, 1.5/1.5, 3/1,5, 4/1.5}. Le silicium a une orientation (100).

Comme en implantation d'hydrogène seul, plus l'hydrogène de la coimplantation est en quantité importante, plus la température de transition diminue. Nous pouvons noter que l'influence de l'hydrogène est plus importante que celle de l'hélium, car les diminutions de températures avec l'augmentation de la dose d'hydrogène sont plus marquées. Nous observons la non-linéarité du phénomène de fissuration dans le cas de la coimplantation.

L'hélium semble même atténuer les effets de l'hydrogène sur la température de transition (fig. 61), car la diminution de température est relativement limitée alors que la dose d'hydrogène augmente.

F.Cayrel a mesuré dans sa thèse des vitesses de croissance de cavités formées suite à une implantation d'hélium à 40keV et à  $5.10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>, entre  $650^{\circ}$ C et  $1000^{\circ}$ C ([F.Cayrel]). La croissance est logarithmique avec la température et caractérisée par une énergie d'activation de 1,2eV sur l'intervalle de température considéré. Aucune transition n'est observée. Il est donc très probable que l'hélium remonte la température de transition du silicium à plus de 1000°C dans cette expérience.

Du fait de sa non réactivité avec la matrice de silicium, l'hélium aurait un effet durcisseur sur la matrice de silicium, il augmenterait les propriétés mécaniques du silicium pour les faibles doses. En termes cinétiques, l'hélium est un ralentisseur des cinétiques de rupture. Des ruptures de silicium implantés avec de l'hélium ont été obtenues à plus de 700°C, pour des doses de 1.2 .10<sup>17</sup>at.cm<sup>-2</sup>.

Au contraire, l'hydrogène est un adoucisseur en provoquant la plastification du silicium et un accélérateur de la rupture.

Les conclusions sur les vitesses de rupture étaient jusqu'à maintenant fondées sur des discussions sur le dépiégeage de l'hydrogène, son passage sous forme gazeuse H<sub>2</sub> ([C.Lagahe], [A.Beaumont], [N.Sousbie], [S.Personnic]). L'approche était purement physico-chimique et extrapolée des études de cloquage.

Les cinétiques de rupture prouvent aussi qu'un phénomène mettant en jeu les liaisons a lieu dans le silicium lorsque sa température varie. Une très grande similitude de comportement apparaît entre la formation des défauts d'implantation et les dislocations. Nous considérons dans la suite que ce sont des dislocations.

L'étape d'implantation plastifie (ie génération de dislocations) le matériau de manière souscritique, à plus basse température que dans le cas du silicium monocristallin, pour des températures de recuit inférieures à la température de transition fragile-ductile. La limite élastique est donc abaissée.

En résumé :



La ténacité est un paramètre très important décrivant la mécanique de la fissuration. Nous allons essayer de dégager une valeur de ténacité à partir des faciès de rupture.

## II.2.5. Mesures de la ténacité à partir du faciès de rupture.

La capacité du matériau à fissurer peut être estimée par une autre méthode que la nanoindentation, notamment par une méthode fractale. Elle se focalise sur le faciès de rupture, témoin de l'histoire de la fissuration.

J.J.Mecholsky relie les propriétés des faciès de rupture avec les paramètres mécaniques, facteur d'intensité de contrainte  $K_c$  et énergie de surface  $\gamma$ . Ainsi, pour une rupture purement fragile, on aurait :

$$\begin{cases} K_c = K_0 + E\sqrt{a_0 D^*} \\ \gamma_c = \gamma_0 + \frac{Ea_0 D^*}{2} \end{cases}$$

Les paramètres sont définis sur la fig. 62 et sur la fig. 63. 'a' est le diamètre d'un anneau constitutif du silicium, 'a<sub>0</sub>' le diamètre près de la pointe de fissure, 'c' la déformation de cet anneau. 'E' est le module d'Young. 'D\*' est un paramètre fractal défini fig. 63. K<sub>0</sub> et  $\gamma_0$  sont nuls dans notre cas ([J.J.Mecholsky]).



fig. 62 : Représentation du silicium comme un ensemble d'anneaux. a est le diamètre de l'anneau, c la distance entre atomes avant extension, c'après extension ([J.J.Mecholsky])



fig. 63 : Définition des paramètres dans la rupture fractale ([J.J.Mecholsky])

La technique numérique utilisée (le choix du potentiel atomique notamment) par J.J.Mecholsky est comparable au faciès de rupture observée expérimentalement. Elle semble donc prédictive.

Les tables 1 et 2 fournissent les valeurs de l'énergie de surface et du facteur d'intensité de contraintes du silicium (fig. 64, fig. 65) déterminées par cette méthode, pour le silicium et d'autres matériaux fragiles.

#### CONFIDENTIEL

Material	$\gamma_e (J/m^2)$	E (GPa)	$D^*$	(exp) $a_0$ (Å)	(MO) a <sub>0</sub> (Å)
SiO <sub>2</sub> glass [7,31]	4	70.0	0.11	10	11.4
Si (110) {100} [16,31]	4	130.0	0.10	6	7.2
Si (100) {110} [31]	6	169.0	0.16	4	7.2
Si (111) {110} [31]	3	169.0	0.06	6	7.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [18]	19	406.0	0.31	3	2.8
ZnS [43]	5	74.5	0.15	9	5.5

fig. 64 : Energies de surface théoriques ([J.K.West])

Materia	$\frac{K_{\rm KC}}{(MPa} m^{1/2})$	γ (Pa m)	E (GPa)	a <sub>0</sub> (nm)	D*	σt (GPa)
Silica glass [10] *	0.73	4	70	1	0.11	9
3BaO-5SiO2	0.72	4	64	1.3	0.1	8
glass [10]						
Borosilicate	0.71	4	64	1.4	0.09	8
glass [10]	1.0	-	70		0.1	
class [12]	1.0	7	70	2	0.1	9
3BaO-SSiO.	1.8	18	90	2	0.22	17
G. C. [10]				-		
Lithia disilicate	3.0	33	137	2	0.24	26
G. C. [10]						
Pyroceram glass cer. [10]	2.5	26	120	3	0.13	17
Lithia borosilicate	2.7	41	90	5	0.18	15
G. C. [10]						
Zinc silicate G. C.	1.6	14	90	6	0.05	8
(#400) [16]						
MgF <sub>2</sub> [16]	1.1	4	138	0.2	0.23	26
Alumina (AD 000 1100	2.9	11	390	0.3	0.21	70
(AD 99) [10]	3.0	10	406	0.3	0.31	80
(A D000) [10]	3.9	19	40.03	0.5	0.51	0,7
Alumina	2.5	8	303	0.3	0.15	60
(UCC) [10]		4	2,22	0.0	0.15	00
Alumina	4.0	20	393	0.3	0.33	89
(Lucalox) [12]						
CdTe [12]	0.3	1	40	0.3	0.2	7
Zinc selenide [10]	0.9	6	69	0.4	0.3	15
Alumina	3.9	27	283	0.8	0.23	53
(GEND/ND94) [10]		~ ~	2.20		0.20	70
Silicon nuride [12]	03	20	320	0.1	0.32	12
[12]	0.5	0.4	1 14	0.1	0.07	12
S. C. spinel [10]	1.2	3	240	0.3	0.09	28
S. C. silicon	1.2	6	130	0.9	0.1	16
(100) {110} [26]						
S. C. silicon (110) {110} [26]	1.05	3	169	1	0.04	13

fig. 65 : Facteurs d'intensité de contrainte théoriques pour différents matériaux ([J.J.Mecholsky]).

Nous allons donc estimer la ténacité pour plusieurs conditions d'implantation. Nous avons besoin de la valeur des ténacités pour construire des modèles mécaniques et lancer des simulations.

Dans le silicium (100), nous verrons plus tard que la grande majorité des plans qui s'ouvrent lors de la formation des défauts sont les plans (100).

L'énergie d'activation des vitesses de rupture montrées sur la fig. 58 et la fig. 59 pour cette orientation de substrat est l'énergie nécessaire à la rupture des liaisons permettant la croissance des défauts dans les plans (100). Connaissant la densité de liaisons entre les plans (100), nous en déduisons l'énergie de surface  $\gamma_c$  pour chaque implantation, en J.m<sup>-2</sup>.

En choisissant le module d'Young à 130GPa propre aux plans (100) ([S.P.Nikanorov]), la valeur de  $\gamma_c$  nous fournit la valeur du produit  $a_0D^*$ . Grâce à la première égalité et la valeur de  $a_0D^*$ , nous extrayons KIc pour chaque condition d'implantation, noté Kc\_Mecholsky dans la fig. 66.

énergie He (keV)	énergie H (keV)	dose He (10^16 at.cm-2)	dose H (10^16 at.cm-2)	Ea (eV)	KI_Hutchinson (Mpa.m^1/2)	Kc_Mecholsky (Mpa.m^1/2)
30	32	2	1	1,8	0,80	0,63
30	32	3	1	1,7	0,77	0,62
30	32	1	2	1,6	0,75	0,60
30	32	2	2	1,8	0,80	0,63
30	32	3	2	1,7	0,77	0,62
40	32	1	1	1,7	0,77	0,62
40	32	2	1	1,6	0,75	0,60
40	32	3	1	2	0,84	0,67
40	32	2	2	1,6	0,75	0,60
40	32	3	2	1,6	0,75	0,60
50	32	1		2	0,84	0,67
50	32	2		1,3	0,68	0,54
50	32	2	2	1,6	0,75	0,60
50	32	3	2	1,6	0,75	0,60
60	32	1,25	1	2,45	0,93	0,74
60	32	1,5	1	2,21	0,88	0,70
60	32	2	1	1,92	0,82	0,66
60	32	2,5	1	1,77	0,79	0,63
60	32	3	1	1,78	0,79	0,63
60	32	1,5	1,5	1,87	0,81	0,65
60	32	1,5	3	1,91	0,82	0,65
60	32	1,5	4	1,91	0,82	0,65
80	32	1		1,9	0,82	0,65
80	32	2	1	1,4	0,70	0,56
80	32	3	1	1,6	0,75	0,60
80	32	1	2	1,5	0,73	0,58
80	32	2	2	1,3	0,68	0,54
80	32	3	2	1,7	0,77	0,62
-	76	-	5	4	1,19	0,95
-	76	-	5,75	2,2	0,88	0,70
-	76	-	6	2,01	0,84	0,67
-	76	-	7	1,67	0,77	0,61
-	76	_	8	1,46	0,72	0,57
-	76	-	10	1,2	0,65	0,52
-	76	-	12	1,19	0,65	0,52

fig. 66 : Estimation du facteur d'intensité de contrainte dans le cas d'implantation He/H et H pour plusieurs énergies (en keV) et doses d'implantation (en at.cm<sup>-2</sup>).

Dans la fig. 66, le KI\_Hutchinson est évalué à partir de la formule mécanique classique ([J.W. Hutchinson]):

$$K_I = 2\sqrt{\frac{\mu\gamma}{1-\upsilon}}$$

où  $\mu$  est le module de cisaillement, v le module de Poisson,  $\gamma$  l'énergie de surface.
Nous retrouvons des valeurs plausibles de ténacités pour toutes les conditions d'implantation, inférieures à la valeur de 0.90-0.95 MPa.m<sup>1/2</sup> du silicium monocristallin (fig. 66, [M.Nastasi]).

L'évolution de la ténacité dans le cas de l'implantation d'hydrogène est plus claire que dans le cas de la coimplantation. En implantation d'hydrogène seul, nous observons une diminution progressive de la ténacité, à partir d'une ténacité de 0.95 MPa.m<sup>1/2</sup> calculée pour une dose de 5.10<sup>16</sup> at.cm<sup>-2</sup> à 76keV (fig. 66 et fig. 67). En dessous de cette dose, la rupture n'est pas obtenue expérimentalement. Le silicium n'est donc pas assez fragilisé dans cette gamme de dose et pour la gamme de température de recuit utilisée pour obtenir les vitesses de rupture.



fig. 67 : Diminution de la ténacité avec l'augmentation de dose d'hydrogène à 76keV et comparaison avec les ténacités obtenues en coimplantation.

Nous voyons l'intérêt de la coimplantation pour le procédé au niveau de l'étape d'implantation sur la fig. 67. La dose cumulée à implanter est plus faible en coimplantation. Dans certaines conditions, l'augmentation de la dose d'hélium est sans effet sur la ténacité. Elle augmente parfois la ténacité. Nous retrouvons donc les conclusions que nous avons eues sur les températures de transition : la rupture en coimplantation est complexe.



fig. 68 : Ténacité théorique en fonction des vitesses de rupture pour l'implantation He/H et H seul et tendances linéaires.

L'implantation augmente donc la fragilité moyenne du matériau. Nous constatons également que la ténacité la plus faible en coimplantation ne donne pas la vitesse de rupture la plus rapide (fig. 68). Le phénomène est plus complexe qu'un simple affaiblissement mécanique de la matrice de silicium. La rupture est non-linéaire dans le cas de la coimplantation, comme nous l'avons déjà vu sur l'évolution de la température de transition.

En implantation d'hydrogène seul, la diminution de ténacité va de paire avec l'augmentation de la vitesse de rupture et l'augmentation de la dose.

Les valeurs de ténacité doivent être corrélées avec des mesures sur un banc de flexion 4 points par exemple. La comparaison entre une méthode classique macroscopique comme un test de flexion et une méthode fractale à l'échelle atomique peut être très intéressante.

L'examen des structures à l'échelle nanométrique a mis en évidence des non-linéarités de comportement face à l'implantation suggérant la présence de plasticité, a permis d'évaluer théoriquement la diminution de la ténacité avec l'implantation et le recuit. Les valeurs de ténacités seront reprises et converties en énergie de surface dans les simulations (chapitre III).

En résumé :



Des aspects sur la fragilisation du silicium avec les étapes d'implantation et de recuit sont plus clairs. Plusieurs modélisations sont proposées dans la suite pour avancer encore dans la compréhension du mécanisme de fissuration.

#### **CONFIDENTIEL**

# II.3. Modélisation de l'évolution de grandeurs mécaniques avec le recuit.

#### II.3.1. Explication mécanique des résultats de comptages de défauts par TEM.

Le premier modèle est un modèle analytique de compétition de croissance entre les plans (100) et (111). Vue la relative préservation du réseau cristallin sur les clichés TEM montrés au chapitre I, le modèle sera élastique.

La formation d'un défaut au sein du cristal permet certes de concentrer des lacunes et des espèces implantées mais elle doit s'opposer aux forces de réseau, s'accompagne également de l'ouverture de surfaces et entraîne le stockage d'une énergie élastique supplémentaire autour du défaut.

En considérant que le volume de stockage de l'énergie élastique autour du défaut est une

sphère dont le rayon est le rayon du défaut, on a :  $G_{\nu} = \frac{1}{2} E \left( \frac{(R + \varepsilon)^3 - R^3}{R^3} \right)^2 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3$  où  $\varepsilon$  est

l'épaisseur du défaut, E le module d'Young des plans qui s'écartent, R le rayon du défaut.

L'énergie de surface s'écrit :  $G_s = 2\gamma_s .\pi R^2$  où  $\gamma_s$  est l'énergie de surface.

Nous avons vu que l'implantation provoque une contrainte de compression dans la zone endommagée, se signalant par une flèche du substrat implanté.

Dans le cas du silicium orienté (001), les plans horizontaux (001) sont libres. La formation d'un défaut (001) n'entraîne donc pas d'excès de contrainte de compression (fig. 69). En revanche, le défaut (111) provoque une augmentation de la contrainte de compression et doit s'opposer à la contrainte de compression qui existe.



fig. 69 : Comparaison des orientations (001) à gauche, (010) au milieu et (111) à droite.

La flèche peut être réduite lors du collage, car le second substrat de silicium raidit le système. Le collage fait que la flèche du système à l'équilibre est la somme des flèches des deux substrats séparés. La contrainte de compression peut donc être supérieure. La formation de défauts (111) est encore plus défavorisée dans ce cas là.

Avec  $\sigma$  la contrainte de compression existante lors de la formation et s'appliquant sur les deux grandes surfaces du défaut,  $\varepsilon$  l'épaisseur du défaut, l'énergie qu'il faut fournir pour aller contre la compression peut s'écrire :

$$G_{SC} = \sigma.2\pi R^2.\varepsilon,$$

#### CONFIDENTIEL

En approximant l'angle entre la surface libre et les plans (111) à  $45^{\circ}$ , l'énergie élastique occasionnée par l'augmentation de la compression suite à la formation d'un défaut (111) peut s'écrire :

$$G_{VC} = \frac{1}{2} E_{100} \left( \frac{\left(2R\frac{\sqrt{2}}{2} + \varepsilon\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^3 - \left(2R\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^3}{\left(2R\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^3} - \left(2R\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^3} \right) \cdot \frac{4}{3}\pi (R + \varepsilon)^3,$$

L'énergie totale pour chacun des défauts (001) et (111) s'écrit donc :

$$G_{tot,001} = G_S + G_V$$
 et  $G_{tot,111} = G_S + G_V + G_{SC} + G_{VC}$ .

Avec  $\gamma_{S,100}=2.4$  J.m<sup>-2</sup> et  $\gamma_{S,111}=3.8$  J.m<sup>-2</sup> ([N.Sousbie]), E<sub>100</sub>=130GPa et E<sub>111</sub>=190GPa,  $\epsilon_{100}=0.54$  nm et  $\epsilon_{111}=0.37$  nm (distances entre deux plans),  $\sigma=300$  MPa ([T.Höchbauer], [C.Villeneuve]), nous obtenons le graphe présenté sur la fig. 70.



fig. 70 : Compétition lors de la formation des défauts (100) et (111).

Nous retrouvons ainsi le fait qu'il serait plus facile de générer un défaut entre les plans (111) mais, à partir d'une certaine taille (dans le modèle le rayon critique vaut 10nm), la position (001) est moins coûteuse en énergie. L'évolution de la dominance des défauts les uns par rapport aux autres est en accord avec celle observée en TEM où un rayon critique de 8nm est trouvé (fig. 71).



fig. 71 : Evolution des diamètres de défauts au cours du recuit mesurée sur clichés TEM.

Les essais de comptages statistiques réalisés au CEMES toujours (fig. 71, [S.Boninelli], [N.Cherkachin]) semblent indiquer que la population des défauts (111) se stabilise. Certains défauts subsistent dans les flans du profil de déformation. T.Höchbauer en observe toujours après rupture de la plaquette de silicium. A priori, tant qu'une contrainte est suffisante, des défauts (111) sont générés.

Une simulation sera dédiée afin d'étayer l'influence de l'orientation des défauts en fonction du profil d'implantation.

L'effet de la compression sur la formation des défauts a été testé par dynamiques moléculaires et des résultats comparables au modèle analytique ont été obtenus (fig. 72).



fig. 72 : Influence de la contrainte sur l'énergie de formation des défauts ([J.G.Swadener]).

Ici, plus que l'énergie de surface ou le module d'Young, l'effet de l'épaisseur du défaut est prédominant. Il semblait plus judicieux de considérer la distance entre les plans comme une distance de déformation, plutôt que de considérer une épaisseur de défaut constante. Les plans (001) et (111) n'ont pas les mêmes propriétés mécaniques ni les mêmes distances entre plans. Que le défaut se forme entre deux plans (défaut interstitiel) ou à l'intérieur d'un plan (fig. 85), son épaisseur sera de l'ordre de grandeur de la distance entre plans. L'épaisseur d'un défaut interstitiel (111) ne sera pas plus grande que celle d'un défaut interstitiel (001), pour qui l'écartement des plans sera plus aisé.

Dans le silicium (111), les défauts tendent toujours à être parallèles à la surface. Ce sont donc des défauts (111) qui se forment. La formation de ces défauts coute plus d'énergie que les (100). Les cinétiques de rupture sont donc plus lentes (fig. 59).

Le seuil où le silicium décide de ne plus agrandir ces défauts afin de s'adapter au niveau de contrainte mais d'en faire plus de petits n'est pas connu. Le modèle analytique ne répond que partiellement à la question. Il prouve déjà l'existence d'une taille critique de défaut.

La proportion des défauts (100) et (111) a été expliquée. Nous allons maintenant étudier le lien entre la densité initiale de ces défauts nanométriques et la capacité du matériau à fissurer.

# II.3.2. Lien entre la capacité à fissurer et la densité initiale de défauts.

Au cours du procédé SMART CUT<sup>TM</sup>, le recuit thermique autorise une recombinaison des défauts formés après l'implantation (fig. 52), jusqu'à l'obtention d'une rupture complète de la plaquette de silicium avec la création de deux surfaces de très faibles rugosités. Nous allons essayer dans ce paragraphe de lier la ténacité et la densité initiale de défauts. Dans ce but, un modèle d'évolution des défauts est proposé.

Au début du recuit, l'énergie thermique apportée est faible mais suffisante pour permettre la diffusion des espèces comme les lacunes, les atomes implantés, les interstitiels ou encore les molécules formées ([W.K.Chu]). La diffusion intervient ici dans la nucléation et la croissance des défauts. Un condensat de lacunes est plus stable qu'une concentration répartie de lacunes ([S.Boninelli], [N.Bisero], [B.Sopori], [G.F.Cerofolini]). Ce sont a priori ces amas que l'on observe par TEM et dont on peut estimer la taille. Expérimentalement, la croissance d'un défaut isolé est majoritairement observée dans un plan parallèle à la surface ([M.Nastasi], [N.Cherkashin], [S.Personnic], fig. 73).



fig. 73 : Observation de défauts (100) par TEM au début du recuit dans du Si (100). ([S.Personnic])

La nucléation n'est pas traitée ici mais nous avons vu la similitude entre la formation des défauts et la nucléation/propagation des boucles de dislocations. Une autre étude le suppose également ([S.Scarle]).

Deux chemins sont proposés pour la modélisation. Le premier serait gouverné par la diffusion-précipitation des espèces. Les défauts grossiraient progressivement jusqu'à percoler tout au long du recuit. La diffusion des espèces implantées et des lacunes demande peu d'énergie et est active dès les basses températures ([W.K.Chu], [R.E.Hurley]). Le second chemin serait dû au chargement en pression des défauts formés après implantation. Le recuit permet une recristallisation partielle du silicium et la formation de défauts qui localisent la

contrainte et les espèces. Des hauts niveaux de contrainte en bord de défauts peuvent être atteints et provoquer le clivage. Les deux approches sont schématisées sur la fig. 74.



fig. 74 : Présentation des deux chemins possibles étudiés.

Nous considérerons une population réduite de N défauts en 1D (N  $\geq$  2). Pour illustrer le modèle, la population contiendra 5 défauts dans une boîte élémentaire (fig. 75). Les défauts sont régulièrement espacés latéralement, selon la densité de défauts choisie. Soit  $\Delta x_0$  la distance entre les centres de deux défauts consécutifs. Leurs ordonnées varient aléatoirement autour d'une position y<sub>0</sub>, leur altitude est y<sub>0</sub>+ $\delta$ y<sub>0</sub>. Leurs tailles varient entre a<sub>0</sub> et a<sub>0</sub>+ $\delta$ a<sub>0</sub>, où  $\delta$ a<sub>0</sub> est une valeur aléatoire. Il n'est pas utile de considérer des défauts superposés:  $\Delta x_0 > a_0$ . Nous voulons représenter uniquement les défauts critiques d'une zone considérée, ceux qui formeront la ligne de rupture. Cinq défauts sont parallèles à la surface (fig. 75).



fig. 75 : Position initiale des défauts. Les unités des longueurs sont arbitraires.

Avec ce modèle, les coordonnées des centres de défauts peuvent s'écrire:

$$\begin{pmatrix} x & y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n_i \frac{L}{N+1} & y_0 + \delta y_0 \end{pmatrix},$$

où L est la longueur de la boîte,  $n_i = \{1,.., N\}$ .  $\Delta x_0$  est constant entre deux défauts, pour une configuration d'implantation donnée.

Nous choisissons une évolution linéaire de la vitesse de croissance. Chaque extrémité de défauts croît de  $\frac{da}{dt}$  t.

Pendant le recuit, un défaut est donc décrit par ses deux extrémités:

#### **CONFIDENTIEL**

$$\begin{cases} (x_{\min} \quad y) = \left( n_i \frac{L}{N+1} - \frac{a_0 + \delta a_0}{2} - \frac{da}{dt}_{LIN} t \quad y_0 + \delta y_0 \right) \\ (x_{\max} \quad y) = \left( n_i \frac{L}{N+1} + \frac{a_0 + \delta a_0}{2} + \frac{da}{dt}_{LIN} t \quad y_0 + \delta y_0 \right) \end{cases} (eq. 1)$$

 $n_i = \{1, ..., N\}$ , L est la longueur de boîte.

Les deux critères choisis seront testés pour recréer la propagation. Le premier critère sera appelé critère de distance, il s'applique à l'évolution diffusive des défauts: si la distance entre les deux défauts est plus faibles qu'une certaine valeur  $d_c$ , les défauts interagissent. Avec ce critère, l'énergie stockée dans le volume est convertie en énergie de surface. La coalescence est la solution ultime pour relaxer un maximum d'énergie.

#### Critère de distance: d<d<sub>c</sub>

Le second critère sera appelé critère de contrainte. Les défauts grossissent par effet de pression à une certaine vitesse et un plan de clivage finit par joindre les extrémités de deux défauts. Plusieurs effets sont combinés et peuvent aboutir à une amplification de la contrainte. En même temps que le volume du défaut grandit, le nombre de molécules qu'il peut contenir augmente, plus la contrainte dans et autour du défaut s'accroit.

L'effet de concentration de contrainte en bord de défauts pourrait être estimé en assimilant le défaut à un ellipsoïde isolé dans un milieu infini soumis à une pression P ([C.E.Inglis]):

$$\sigma \propto P\left(1+2\frac{a}{b}\right)$$

a est la longueur du grand axe, b du petit axe

Le clivage dans le silicium intervient principalement dans les plans denses (111). Pour ce critère, le clivage est caractérisé par un angle  $\theta$  par rapport au plan du substrat.

#### critère de contrainte: $\sigma > \sigma_c$

Finalement nous avons:

*dis* tan *ce*  
*d<sub>c</sub>*<sup>2</sup> = 
$$(x_{\min,i+1} - x_{\max,i})^2 + (y_{i+1} - y_i)^2$$
  
*(eq. 2)*  
*contra* int *e*  
 $(x_{\min,i+1} - x_{\max,i}) \tan(\theta) = (y_i - y_{i+1})$ 

Avec la prise en considération des deux critères, la propagation est maintenant possible. Les coordonnées des défauts et les positions géométriques critiques définies par les critères sont connues (eq.1 et eq.2). La combinaison des deux équations permet de calculer un temps critique d'interaction pour lequel nous observons la rupture.

Avec le critère de distance:

$$t_{c} = \frac{\Delta x_{0} - a_{0} - \frac{\delta a_{j0} + \delta a_{i0}}{2} - \sqrt{d_{c}^{2} - \Delta y_{0}^{2}}}{2\frac{da}{dt}} \implies \begin{cases} t_{c}^{\max} = \frac{\Delta x_{0} - a_{0} - \sqrt{d_{c}^{2} - \Delta y_{0}^{\max} 2}}{2\frac{da}{dt}} \\ t_{c}^{\min} = \frac{\Delta x_{0} - a_{0} - \delta a_{0} - d_{c}}{2\frac{da}{dt}} \end{cases} (eq. 3)$$

Avec le critère de contrainte:

$$t_{c} = \frac{x_{j0} - x_{i0} - a_{0} - \frac{\delta a_{j0} + \delta a_{i0}}{2} - \frac{|y_{j0} - y_{i0}|}{\tan \theta}}{2\frac{da}{dt}} \implies \begin{cases} t_{c}^{\max} = \frac{x_{j0} - x_{i0} - a_{0}}{2\frac{da}{dt}} \\ t_{c}^{\min} = \frac{x_{j0} - x_{i0} - a_{0} - \delta a_{0} - \frac{2dy_{0}}{\tan \theta}}{2\frac{da}{dt}} \end{cases} (eq. 4)$$

Après minimisation et maximisation, le plus petit temps (première percolation) et le plus grand temps d'interaction (percolation complète) sont obtenus (eq.3, eq.4).

Les plus grands temps sont indépendants de  $\delta a_0$ . Les expressions des temps critiques obtenus dans chaque cas sont similaires: la seule différence est un décalage dû au terme en racine carrée. Les temps critiques ne dépendent que des positions initiales entre les défauts.

En réécrivant les temps de rupture, nous avons :

$$\begin{cases} dis \tan ce \qquad \ln\left(\frac{1}{t_c^{\max}}\right) = \ln\left(\frac{2}{\Delta x_0 - a_0 - \sqrt{d_c^2 - \Delta y_0^{\max 2}}}\right) + \ln\left(\frac{da}{dt}\right) \\ contra \operatorname{int} e \qquad \ln\left(\frac{1}{t_c^{\max}}\right) = \ln\left(\frac{2}{\Delta x_0 - a_0}\right) + \ln\left(\frac{da}{dt}\right) \end{cases}$$

Nous avons vu que les vitesses de rupture étaient thermiquement activées. Cette dépendance est modélisée par des régressions d'Arrhenius (eq.3, fig. 59).

$$\ln\left(\frac{1}{t_{splitting}}\right) = B_{apparent} - \frac{Ea_{apparent}}{kT} \qquad eq. 5$$

B<sub>apparent</sub> est le facteur préexponentiel et Ea<sub>apparent</sub> est l'activation d'énergie apparente, k la constante de Boltzman, et T la température.

L'énergie d'activation est la somme de l'énergie de formation et de l'énergie de propagation.

$$Ea_{apparent} = Ea_{formation} + Ea_{propagation} eq. 6$$

Nous assimilons les défauts d'implantation aux dislocations et nous supposons l'énergie de propagation constante avec la dose d'implantation et égale à celle trouvée par Y.Yamashita:

$$Ea_{propagation} = 1.2eV$$

**CONFIDENTIEL** 

Avec cette hypothèse, la vitesse de propagation n'est pas sensible à la dose. Si la dose augmente, les défauts seront plus rapprochés, les cinétiques seront plus rapides.

La régression des vitesses de fissuration se réécrit :

$$\ln\left(\frac{1}{t_{splitting}}\right) = \left(B_{apparent} - \frac{Ea_{formation}}{kT}\right) - \frac{Ea_{propagation}}{kT} \quad eq. 7$$

Par identification avec les résultats expérimentaux, il apparaît que  $B_{apparent}$  est un facteur géométrique qui contient l'information sur la position initiale des défauts et l'énergie de nucléation. Le second terme est le terme de propagation, d'où:

$$B_{apparent} = \begin{cases} (dis \tan ce) & \ln\left(\frac{2}{\Delta x_0 - a_0 - \sqrt{d_c^2 - \Delta y_0^{\max 2}}}\right) - \frac{Ea_{formation}}{kT} & eq. 8\\ (contra \operatorname{int} e) & \ln\left(\frac{2}{\Delta x_0 - a_0}\right) - \frac{Ea_{formation}}{kT} & eq. 8\\ \operatorname{avec} & \frac{da}{dt} = \exp\left(-\frac{Ea_{propagation}}{kT}\right) & eq. 9 \end{cases}$$

L'expression de la vitesse moyenne de croissance da/dt dépend de l'énergie d'activation qui décrit tout le phénomène de rupture, entre la position initiale et la position finale. C'est une valeur moyenne. L'évolution précise de la vitesse n'est donc pas nécessaire.

Nous allons maintenant observer les espacements critiques de défauts prédits par le modèle. Seul le critère en contrainte est conservé dans la suite, car les critères sont similaires et le critère de distance impose de fixer une distance critique. La validité du modèle est testée sur une implantation d'hydrogène seule de dose variable, à une énergie d'implantation fixée à 76keV (fig. 76).

Après implantation, la taille typique des défauts mesurée par TEM est d'environ 2nm.  $a_0$  est donc pris égal à 2nm. De l'expression de B (eq.8) et de la valeur de B<sub>apparent</sub>,  $\Delta x_0$  est extrait (fig. 76).

Dose $(at.cm^{-2})$	Ea <sub>apparent</sub> (eV)	<b>B</b> <sub>apparent</sub>	$\Delta x_0 (\mu m)$	$da/dt (\mu m.s^{-1})$
$5.10^{16}$	4	54,5	3812,6	$1,12.10^{-15}$
5,75.10 <sup>16</sup>	2,2	30,0	5,7	$3,30.10^{-2}$
$6.10^{16}$	2,1	28,2	6,1	1,85.10 <sup>-1</sup>
$7.10^{16}$	1,7	22,0	3,1	$1,82.10^2$
$8.10^{16}$	1,46	18,7	1,3	1,13.10 <sup>4</sup>
$10.10^{16}$	1,2	15,6	0,3	$1,00.10^{6}$
$12.10^{16}$	1,19	16,6	0,1	$1,19.10^{6}$

*fig.* 76 : Variation de  $\Delta x_0$  avec la dose d'hydrogène.

Pour la dose de  $5.10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>, la valeur des paramètres cinétiques est très surprenante. B<sub>apparent</sub> et Ea<sub>apparent</sub> sont vraiment très différents des autres valeurs. L'énergie d'activation est très élevée. Une valeur de 2.2eV aurait été attendue, proche de la valeur du silicium non implanté.

Ce résultat est tout de même indiqué, il a été obtenu expérimentalement. Il est de plus cohérent avec les autres résultats d'après la fig. 81.

Les données extraites ( $\Delta x_0$ , densité et énergie de formation) sont tracées sur les graphes suivants (fig. 77, fig. 78).



fig. 77 : Variation de l'espacement critique deltax0 et de la densité de défauts avec la dose d'hydrogène.



fig. 78: Energie de formation avec la dose d'hydrogène H dose. Energie de formation des amas de lacunes en fonction de leur taille (à droite, [J.G.Swadener]).

L'espacement critique entre défauts  $\Delta x_0$  diminue avec la dose, ce qui est attendu. L'évolution de la densité est très semblable à l'évolution des déplacements atomiques obtenue par L.Capello en DRX (fig. 49). Un changement de comportement était observé pour les doses supérieures à  $6.10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>, toujours à 76keV. L'augmentation du déplacement atomique est cohérente avec l'augmentation de la densité des défauts qui constitue un écartement de plans atomiques.

Comme  $\Delta x_0 >> a_0$ , la loi cinétique peut être simplifiée :

$$\frac{1}{t_f} = \frac{2e^{-\frac{Ea_{formation}}{kT}}}{\Delta x_0} e^{-\frac{Ea_{propagation}}{kT}} eq. 10$$

**CONFIDENTIEL** 

 $\Delta x_0$  est par définition l'espacement entre deux défauts critiques (fig. 79). Les défauts croissent et comblent la distance qui les sépare.



*fig.* 79: *Définition of*  $\Delta x_0$ .

référence	dose (at.cm <sup>-2</sup> )	Rayon moyen (µm)
S.Personnic	$5.75.10^{16}$	5.5
C.Lagahe	$6.10^{16}$	6
N.Sousbie	8.10 <sup>16</sup>	5

fig. 80: Taille moyenne de cloques en fin de recuit mesurée par interférométrie.

Cet espacement doit donc être comparable à la taille des cloques que nous pouvons observer par interférométrie (fig. 80) en fin de recuit, soit ~1-10 $\mu$ m. Les points de comparaison sont peu nombreux et le modèle simple mais les prédictions semblent cohérentes.

Un corollaire est que l'assimilation du comportement des défauts à celui des boucles de dislocations fonctionne, car le choix de l'énergie de propagation de 1.2eV s'avère être correct.

Le modèle fournit aussi une estimation de l'énergie de formation des boucles de dislocations en fonction de la dose (fig. 78). Cette énergie décroît quasi-exponentiellement avec la dose. Il n'existe pas à ma connaissance de travaux expérimentaux d'où sont extraites les énergies de formation. Une comparaison est possible avec les travaux de S.Scarle en simulation par kMC ([S.Scarle]) et ceux de J.G.Swadener en dynamiques moléculaires ([J.G.Swadener]). Ils obtiennent des valeurs entre 0.18eV et 1.16eV proches de celles obtenues par le modèle. Pour compléter la corrélation, une expérience comprenant des caractérisations TEM et des mesures de flèches en fonction du recuit par exemple devrait être montée, pour lier la densité de défauts, les contraintes et l'énergie d'activation.

Un autre résultat apparait. Dans l'implantation d'hydrogène seul (comme en coimplantation), B<sub>apparent</sub> et Ea<sub>apparent</sub> sont proportionnels (fig. 81). B dépendant de la densité initiale de défauts, l'énergie d'activation dépend également de la densité initiale de défaut.



fig. 81 : Evolution  $B_{apparent}$  avec  $Ea_{apparent}$  dans une implantation d'hydrogène seule. Les valeurs sont celles de la fig. 76.

L'énergie d'activation diminuant avec l'augmentation de la dose d'implantation, elle décrit l'état de fragilisation du matériau, la capacité du matériau à fissurer. Nous avons finalement la relation cherchée entre la densité initiale de défauts et la ténacité.

La densité de défauts implique une certaine position des défauts les uns par rapport aux autres. Nous avons donc comme en rupture fractale un lien entre la topologie de la future surface de rupture et la ténacité.

De plus, d'après le modèle (fig. 82), la densité de défauts est plus faible en coimplantation qu'en implantation d'hydrogène seul. Ce que l'on perd en fragilisation du fait d'une dose en hydrogène plus faible, on le gagne en faisant des défauts plus étendus qui sont plus critiques.



fig. 82 : Espacement estimé entre défauts pour une implantation d'hydrogène seul correspondant à la fig. 76 et des conditions de coimplantation présentée sur la fig. 66.

Nous pouvons chercher à évaluer l'effet de la profondeur ou de l'énergie d'implantation sur la formation des défauts. L'énergie d'implantation permet de localiser le profil d'atomes implantés plus ou moins profondément sous la surface de silicium et d'obtenir finalement des couches de silicium sur isolant d'épaisseur variable. Nous disposons de résultats de vitesses de rupture pour une implantation d'hydrogène seul à 7.10<sup>16</sup> at.cm<sup>-2</sup> pour trois énergies d'implantation, 36keV, 76keV et 210keV (fig. 83, [C.Lagahe]).

Dose $(at.cm^{-2})$	Pic de concentration	Ea <sub>apparent</sub> (eV)	<b>B</b> <sub>apparent</sub>	$\Delta x_0 (\mu m)$	$da/dt (\mu m.s^{-1})$
	300nm	1,6	20,6	2,2	$1,02.10^3$
$7.10^{16}$	600nm	1,7	20,9	9,2	$1,82.10^2$
	1,8µm	2,14	25,0	299,7	9,27.10 <sup>-2</sup>

Le modèle prédit une augmentation de la taille de défauts avec la profondeur d'implantation. Cette évolution n'a pas été mesurée a priori dans le silicium. Nous trouvons dans la littérature cette même évolution observée sur des monocristaux de CuBe ([D.Moreno]).

La densité de défauts diminue avec la profondeur ([W.K.Chu]) en raison de l'étalement du profil d'implantation et de la réduction simultanée du maximum de concentration. L'évolution prédite est cohérente (fig. 83).

Avec ce modèle cinétique élémentaire, un lien est fait entre la ténacité et la densité de défauts. La modélisation est validée par une prédiction de la taille de défauts avant rupture. Une densité critique de défauts et une énergie de formation ont été estimées à partir des paramètres cinétiques. L'assimilation de la croissance des défauts comme propagation de boucles de dislocations fonctionne.

Pour compléter le modèle, un suivi de la contrainte pourrait être ajouté grâce à des expressions analytiques du type de celle de C.E.Inglis (chapitre I).

Avec les éléments fournis au chapitre I et ceux indiqués du §II.1 au §II.3, un mécanisme de fissuration reprend tous les éléments de compréhension discutés.

# II.4. Proposition d'un mécanisme de fissuration du silicium implanté.

D'après l'état de l'art, les défauts d'implantation seraient issus d'un réarrangement des lacunes présentes dans le matériau (amas de lacunes, [G.F.Cerofolini]). Les défauts s'allongeraient ensuite sous l'effet de la pression de l' $H_2$  qui s'y formerait et/ou par mûrissement d'Oswald.

Le dernier mécanisme de fissuration proposé est celui de S.Personnic ([S.Personnic]). Le mûrissement d'Oswald assurerait le développement de la population de défauts dans la zone implantée et le chargement en pression de ces derniers sur la fin du recuit (fig. 84). Suivrait une fissuration catastrophique sous l'effet de la pression dans les défauts.



fig. 84 : Mécanisme de croissance de défauts proposé par S.Personnic.

Si un défaut a crû par diffusion, il a appauvri son environnement proche, il devrait être relativement isolé d'autres défauts. Dans les clichés TEM après implantation ou après des temps courts de recuit, nous observons une grande densité de défauts autour du pic de concentration d'espèces implantées. Aucun grand défaut n'a consommé l'excès de matière implantée à l'endroit du maximum de concentration d'espèces implantées. Un mécanisme de type mûrissement Oswald parait donc peu probable.

L'exploitation nouvelle des résultats expérimentaux de ce chapitre oriente le mécanisme de fissuration vers d'autres pistes.

#### II.4.1. Présence de défauts nanométriques après l'étape d'implantation.

L'implantation induit dans le silicium une contrainte de compression en même temps qu'un affaiblissement mécanique de la zone implantée, sous l'effet spécifique de l'hydrogène. L'affaiblissement est principalement marqué par un abaissement de la limite élastique, une diminution de la ténacité et par une plastification. La contrainte de compression commence à être relâchée avant le recuit dans le matériau de manière plus ou moins diffuse, en fonction de la nature et de l'énergie des atomes implantés et sous la forme de défauts nanométriques assimilés à des boucles de dislocations.

La nucléation supposée des défauts est la précipitation de lacunes en sursaturation. La contrainte compressive environnante diminue leur énergie de formation, les génère et les stabilise. Ces dislocations naissent sur les plans denses (111), présentant une plus faible énergie de nucléation. Une faible énergie est requise pour qu'un atome passe d'une position cristalline à une autre, du fait de leur proximité.

Si nous regardons la topologie d'une boucle de dislocation ou d'un défaut, elle présente des énergies de fautes d'empilement et des singularités de contraintes (fig. 85). Le réseau cristallin est distordu.



fig. 85: Attrait énergétique à former  $H_2$  au centre des boucles de dislocations.

La formation de molécule de  $H_2$  permet non seulement de consommer de l'énergie, l'énergie de formation d'une liaison H-H, mais elle permet également de diminuer l'énergie du défaut en rétablissant une partie de l'ordre du réseau cristallin par redressement des plans (fig. 85).

D'après les résultats de TEM statistiques ([N.Cherkashin]), les défauts (111) sont plus nombreux dans les cas d'implantations de faible dose et de forte dose. Ils sont observés dans les flans des profils d'implantation, quelle que soit la dose.

Dans le cas des faibles doses, ces observations sont cohérentes avec le fait que ces défauts se forment plus facilement. La matrice est faiblement contrainte, des défauts (111) sont émis en quantité limitée. Pour les fortes doses, la contrainte de compression est tellement importante, que de très nombreux défauts sont formés simultanément. Aucun ne peut grossir faute de contrainte supplémentaire et faute d'atomes implantés ou de lacunes. Une population de défauts (111) est donc observée.

Un glissement de la boucle passivée dans un plan (111) vers les plans (100) et ses équivalents peut être supposé. Une des simulations complémentaires, où les surfaces d'un défaut oblique sont écartées, conclut que la croissance change de plan (chapitre III). Le modèle de compétition de défauts détermine une taille critique pour les défauts (111).

Certaines images TEM laissent penser que ce glissement est possible (fig. 86), même s'il est possible aussi qu'il s'agisse d'un simple recouvrement de défauts sur ce cliché.



fig. 86: Cliché TEM de défauts dit mixtes dans la littérature ([S.Personnic]).

En sous dose on n'observe que des (111), en dose moyenne une majorité de (100). Est-ce une évolution statique due uniquement à la compression supplémentaire qui interdit la formation des (111) ou une évolution dynamique où l'on passe des (111) à des (100) ? Le comptage des défauts qui semble révéler une différence dans l'évolution des deux populations de défauts et la simulation semble aller dans le sens d'une évolution dynamique. A ma connaissance des grands diamètres de défauts sur les plans (111) ne sont pas observés. De plus, dans le cas de

dose qui amène la rupture, on observe les deux types de défauts simultanément, alors que la contrainte est sensiblement la même. Seule la localisation des défauts varie dans la profondeur. Le changement de plan est donc possible.

La constitution de défauts nanométriques conditionne l'évolution future du procédé. Seule une diffusion lente est susceptible de modifier la localisation des défauts. Elle est suivie naturellement d'une étape de propagation car la formation de cette première population est insuffisante seule pour réduire l'énergie interne du silicium.

## II.4.2. Croissance des défauts nanométriques avec le recuit.

#### II.4.2.1. Moteurs de la croissance.

# II.4.2.1.1. Restauration du cristal.

Nous pouvons imaginer un mécanisme à faible énergie où les boucles de dislocations vont de nouveau être nucléées et croître tant que la contrainte de compression sera suffisante. La contrainte de compression finit par baisser suffisament pour que le mécanisme s'arrête. Sous l'effet de la température, le matériau n'a pas atteint un état de relaxation suffisant. Les boucles interagissent, s'additionnent entre elles car elles constituent toutes des surfaces libres les uns pour les autres. Leur taille moyenne augmente, leur densité diminue. Comme observé en TEM. Les mesures de diffraction RX (fig. 52) vont dans ce sens. La cristallinité augmente, l'endommagement se concentre.

La formation de grands défauts pourrait être inhibée par la force du réseau cristallin, même si l'entropie du système diminue. Mais l'accroissement des défauts est progressif et l'adsorption d'espèces supplémentaires dans les défauts modifie peu l'état de contrainte de ces derniers.

Le matériau est un monocristal très stable soumis avec l'implantation à une déstabilisation. La zone implantée étant une zone de désordre au sens entropique, nous supposons qu'au niveau des interfaces zone implantée/zone cristallisée le matériau cherche à faire progresser son ordre interne. Il tendrait à réduire l'épaisseur de la zone implantée. La réduction d'épaisseur est effectivement observée en TEM.

Une autre expérience montre la force de la stabilité du cristal. Une plaquette de silicium recuite jusqu'à rupture et maintenue à haute température, environ 700°C, se resoude progressivement. La propension à la reconstruction du cristal est très élévée.

#### II.4.2.1.2. Pressions dans les défauts.

Nous venons de voir que le moteur du premier temps de la fragilisation était la diffusion ou la précipitation de lacunes et la génération de boucles de dislocations. L'avantage de ce mécanisme est qu'il est actif à basse température car on est en présence d'une sursaturation. Mais il est relativement lent et peu efficace en terme de relaxation de la contrainte de compression. La flèche des plaquettes de silicium subsiste.

Le cloquage a rapidement orienté les études vers un mécanisme de pressurisation des défauts par des espèces gazeuses. Des études par RAMAN et SIMS et les expériences de J.D.Penot ont mis en évidence la formation de  $H_2$  dès les premiers temps du recuit, corroborant la thèse de l'effet de pression d'un gaz. Cependant, l'application de la pression d'un gaz comme moteur de fissuration a été rapide.

En effet, si les défauts se chargent fortement en pression, nous pouvons nous attendre à des concentrations de contraintes aux extrémités des défauts, quelle que soit leur taille. Elles sont observées et quantifiées à l'état macroscopique en mécanique de la rupture « classique ». Elles proviennent directement de la courbure de l'interface en tête de fissure. Plus la courbure est marquée, plus la contrainte de traction en tête de fissure est importante.

Les effets de courbures ont été montrés et quantifiés à l'échelle macroscopique (C.E.Inglis). Il est difficile de mesurer l'état de contrainte en tête des défauts d'implantation, et donc de les vérifier à l'échelle nanométrique. La spectrométrie RAMAN ou la diffraction RX moyenne les contraintes car les sources ne sont pas assez « ponctuelles ». A priori, ils existent toujours.

Les singularités de contraintes sont d'autant plus fortes que la taille des défauts est importante. La contrainte en tête de défaut est au moins supérieure à 3 fois la pression qui règne dans la cavité à l'échelle macroscopique ([C.E.Inglis]). La littérature fournit des ordres de grandeurs de pression de gaz beaucoup trop élevés, de l'ordre du GPa ([L.J.Huang]), que le silicium ne peut pas tenir.

Un autre argument s'oppose à la présence d'un gaz. Les espèces sont réparties dans de nombreux défauts de petites tailles, ne laissant pas de place au mouvement des molécules ou des atomes au centre des cavités. Une pression due à un gaz ne peut s'entendre que dans un volume au minimum micrométrique, comme les cloques par exemple.

Le cloquage où un degré de liberté est gagné pourrait être dû à un relâchement de la membrane qui se déformerait de manière irréversible, laissant un espace suffisant pour qu'un gaz se forme.

Une forte pression provoquerait une rupture rapide par clivage avant même que les défauts aient atteint une taille relativement grande. Le clivage n'est pas observé. Le clivage n'est observé que dans le cas d'exfoliation, c'est-à-dire pour des défauts de plusieurs microns, en fin de recuit quand les espèces implantées se sont localisées et le silicium a retrouvé ses propriétés élastique/fragile. Ces observations induisent que la contrainte autour des défauts reste limitée. La rupture complète du matériau reste le seul moment où le clivage pourrait avoir lieu. Une analyse des faciès de rupture (non montrée) n'a pas permis d'identifier des plans de clivage.

L'apparition du clivage pourrait être naturellement réduite par le passage supposé dans le domaine plastique dans les premiers temps du recuit. Mais si une pression s'appliquait très rapidement sur les surfaces des défauts, le clivage aurait lieu, même en milieu plastique. Le matériau n'aurait pas le temps de mettre en place les mécanismes de plasticité. Encore une fois, il n'est pas observé.

L'existence de plasticité limite de fait le niveau de contrainte dans le matériau. La pression est donc, avec les arguments évoqués plus haut, réduite. Les études avec variations de dose montrent que la densité des défauts augmente avec l'augmentation de dose, et non la taille. La relaxation de la contrainte est donc assurée par la formation et la croissance des défauts.

Nous avons vu que le  $H_2$  se forme progressivement, en suivant le volume des défauts. Si une mise en pression des défauts existe, elle est modérée et lente. Et la pression n'est pas le fait d'un gaz. La pression est exercée par le regroupement et le stockage progressif des espèces

implantées dans des cavités formées par précipitation de lacunes. Les niveaux de pression seront évalués dans les simulations au chapitre III.

Une pression sur les surfaces des défauts est exercée progressivement par le regroupement et le stockage des espèces implantées. Elle est le moteur de la seconde phase de la fragilisation du matériau. Son intensité dépend du nombre d'espèces implantées, du nombre d'emplacements de stockage et de la température.

#### II.4.2.2. Direction de la croissance des défauts.

Les comptages TEM expliqués par le modèle de compétition ont montré que la direction favorable pour la croissance d'un défaut dans le silicium (100) était la direction [100], parallèle à la surface. Nous allons voir ce qu'il en est de la croissance de plusieurs défauts simultanément.



fig. 87: Comparaison de la position (001) (en bas) ou (100) (en haut) pour les défauts.

Compte tenu de la localisation de l'implantation, plusieurs défauts (100) alignés (cas extrêmement favorable du point de vue de la déformation du réseau) vont croître pour réduire la contrainte qu'ils génèrent chacun à leurs extrémités. La contrainte se trouve concentrée et repoussée à l'extrémité du défaut. De proche en proche, tout un plan atomique va monter, la contrainte de compression due à l'écartement des plans cristallins sera réduite (fig. 87). Elle sera même nulle si les défauts sont nombreux et répartis de manière très homogène. C'est très probablement ce qui permet d'expliquer le chemin de rupture du silicium.

La formation des défauts verticaux augmente la contrainte de compression. Leur formation est inhibée. Les défauts (001) sont très minoritaires d'après les comptages TEM. Nous pouvons tout de même imaginer un alignement de plusieurs défauts (fig. 87). Ils pourront se rejoindre eux aussi, mais ils finiront par se heurter à la barrière opposée par la zone cristalline, et leur propagation s'arrêtera. Le matériau sera toujours sous contrainte, aucune adaptation ne sera plus possible. Ce n'est pas une voie de minimisation efficace de l'énergie. Le fait que les défauts soient désalignés expérimentalement ne modifie pas le raisonnement. La formation de tous les défauts sur la plaquette va faire monter un volume de matière plus grand.

Plus le profil d'implantation des atomes sera resserré, plus les plans portant les défauts seront rapprochés, plus les directions de propagation seront concentrées. Certains ont imaginé incorporer dans le silicium des barrières, composées d'éléments plus lourds (Bore notamment, [E.Bruno]) ou de défauts issus d'une première implantation, pour augmenter le pouvoir d'arrêt de la matrice face aux espèces implantées et les confiner davantage.

Le mécanisme de propagation latérale proposé est valable quel que soit le type du substrat ((100), (110) ou (111)). Seul le chemin de fissuration est susceptible d'évoluer : chemin horizontal dans le Si (111) ([N.Sousbie]), en dents de scie dans le Si (110) ([N.Sousbie]). Ces chemins sont énergétiquement différents, comme nous l'avons vu sur les cinétiques de rupture. Mais la direction parallèle à la surface de la plaquette de silicium est toujours favorisée.

Des expériences de traction sous TEM in-situ où le substrat est chauffé ont été proposées et seront peut-être tentées à Toulouse. Elles répondront probablement à ces questions.

De la même manière que la génération des dislocations ne demande pas des contraintes de cisaillement de l'ordre du GPa, comme peut l'indiquer le module macroscopique de cisaillement (chapitre I), la relaxation des contraintes par déplacement des défauts ou par localisation préférentielle est très efficace dans le matériau.

Dans le silicium anisotrope comprimé dans le plan x-y (z étant porté par l'épaisseur de la plaquette), l'orientation des défauts est donc cruciale. Les défauts se forment en fonction de leur environnement proche, par rapport aux énergies de surface des plans. mais également en fonction de l'énergie que cela coûterait au niveau macroscopique. Ainsi, à l'intérieur de la zone implantée, à propriétés mécaniques égales, les orientations ne sont pas équivalentes.

#### II.4.3. Fissuration à partir des défauts formés.

Une fois que les défauts ont acquis une taille suffisante, peut-être d'une centaine ou de quelques centaines de nanomètres, la pression des espèces implantées s'intensifie sur la surface des défauts et devient suffisante pour fissurer les défauts.

Le phénomène de fissuration à partir des défauts sera traité en détail par simulation au chapitre III.

#### II.4.4. Localisation de la fissuration dans la zone implantée.

Expérimentalement, la fissuration se développe préférentiellement dans la zone la plus profonde du profil d'implantation ([T.Höchbauer]).

Le passage des espèces implantées à travers la matrice de silicium génère une grande quantité de lacunes au pied du profil d'implantation (fig. 88). Cette propriété est utilisée afin de faire diffuser plus aisément une seconde espèce dans le matériau et/ou piéger cette espèce après la formation des amas des lacunes suite à un léger recuit.

La présence des lacunes facilite la diffusion et rend le matériau plus déformable. Les contraintes sont de ce fait peut-être plus réduites dans le pied du profil d'implantation. A

cause de l'écartement des atomes du réseau à une profondeur plus importante, le pied du profil est en traction, facilitant le logement des lacunes. Au contraire, beaucoup d'espèces implantées se sont accumulées en fin de profil, augmentant la contrainte de compression.



fig. 88 : Localisation des espèces et localisation de la rupture.

Nous savons d'après les profils d'atomes implantés que la concentration est maximum au 2/3 de la zone implantée et des gradients progressifs jusqu'au bord. Des images issues de mesures interférométriques montrent également la disparité de tailles de la population ([S.Personnic]).

Il est donc très probable que les défauts se développant dans la partie riche en atomes soient plus gros que les autres et plus nombreux. D'une part parce que la compression y est plus forte, d'autre part parce que les atomes susceptibles de provoquer une pression y sont plus nombreux. Le premier effet augmentera la germination de défauts, le second influencera la croissance. Les plus grands défauts sont les plus critiques : ce sont eux qui vont déclencher la phase de fissuration.

La forte concentration de défauts au niveau du pic de concentration d'espèces implantés constitue un grand réservoir de surfaces libres où peuvent venir s'annihiler d'autres défauts ou des dislocations.

# II.4.5. Application au procédé SMART CUT<sup>TM</sup>.

Le comportement du matériau varie en fonction des paramètres de l'implantation, notamment de la dose. En dessous d'une certaine dose (d'hélium, d'hydrogène ou d'hélium-hydrogène), le matériau ne formera que quelques défauts, difficilement observables car de très petites tailles et très peu nombreux. Puis quand la dose augmentera, le nombre et la taille des défauts vont augmenter, chacun des deux en fonction de l'espèce implantée. L'hélium provoque la formation de peu de défauts mais de gros défauts placés aléatoirement. L'hydrogène provoque au contraire la formation diffuse de défauts de petites tailles.

La nucléation et la propagation des dislocations sont favorisées par l'implantation: le réseau est contraint, partiellement rompu très localement (présences d'hydrogène et de lacunes). Au delà d'une certaine dose, le réseau endommagé contient de nombreux défauts (cf. étude cinétique). On entre alors dans un stade ductile. Le stade de fragilisation est avancé et la rupture intervient rapidement, pour des niveaux de contraintes plus faibles. Les défauts sont également plus proches.

Les espèces implantées peuvent avoir un rôle de ralentisseur-durcisseur (He, B, F, N) ou accélérateur-adoucisseur (H, As). Nous avons vu qu'un dopage positif fragilise davantage qu'un dopage négatif ([J.Castaing]). L'effet sur un substrat implanté est similaire.

La meilleure configuration en termes de temps de procédé serait sûrement d'atteindre le stade II. Des dislocations sont émises en nombre réduit mais suffisant pour déclencher une rupture relativement rapidement par recuit. Malgré une relative faible densité de défaut, le réseau est encore bien constitué et la croissance rapide.

Les fortes doses d'implantation provoquent des fortes densités de défauts et des ruptures rapides, mais allongent le temps d'implantation. Nous avons vu qu'en coimplantation, les fortes doses ne conféraient pas systématiquement un gain cinétique, une plus faible ténacité.

Idéalement, peut-être faudrait-il se placer à la température critique préalablement obtenue par cinétique de rupture. Le recuit fournit facilement l'énergie nécessaire à la réorganisation du cristal et à la fragilisation. Davantage de défauts seraient nucléés, et la contrainte de compression qui fournit habituellement le complément énergétique n'aurait pas besoin d'être élevée. La dose pourrait être réduite.

A plus basse température de recuit que la température de transition élasto-plastique, la contrainte de compression et la dynamique induite par les recuits en rampe comblent le déficit énergétique et permet le passage en type II, accélérant la fragilisation.

Comme nous le voyons sur les plaquettes de silicium après rupture, le mécanisme de ruine n'est pas parvenu au même stade sur toute la plaquette, du fait de la légère non uniformité de dose, de température, de profondeur d'implantation.

Dans ce silicium multifissuré, des défauts croîtront plus vite à la profondeur du pic de concentration des espèces que d'autres, et deviendront les défauts les plus critiques pour la tenue mécanique du matériau. Le silicium étant fragilisé sur toute la surface de la plaquette, la propagation de la fissuration se poursuivra relativement aisément dans des zones où les défauts sont restés plus petits. Les tailles étant différentes, la distance entre défaut le sera également. Des différences de rugosité devraient apparaître.

La rugosité n'est pas un phénomène trivial. De plus grands défauts, forcément plus proches, ne donneront pas obligatoirement des rugosités plus faibles. La simulation du chapitre III montrera les impacts des distances entre défauts.

Le passage en domaine plastique apparaît dans plusieurs expériences. Les cinétiques de rupture sont modifiées, le déplacement atomique du silicium n'est pas linéaire avec la dose, le module d'Young est diminué dans la zone implantée, le silicium implanté se fissure beaucoup moins sous indentation, les plans de clivage ne sont pas observés dans le cas d'une rupture dans un substrat collé, un maclage est observé ([S.Reboh]).

Il existe un phénomène dont nous n'avons pas parlé encore, autres témoin de la plasticité. Des 'marbrures' peuvent marquer le faciès de rupture (fig. 89).



fig. 89 : Observation de marbrures en microscopie optique ([S.Personnic]).

Les marbrures ne couvrent pas la totalité de la plaquette de silicium. J.D.Penot semble observer qu'elles se formeraient en fin de recuit. Des analyses de profil de température interne à SOITEC semblent montrer qu'elles apparaissent dans les points chauds et qu'elles sont les vestiges de grands défauts (>>  $10\mu$ m sur la fig. 88).

Une cause des marbrures pourrait être un excès de pression dans les défauts, au niveau des zones les plus chaudes. Nous nous retrouverions dans le cas de grands défauts isolés fissurant et les fissures se rejoindraient. Une autre explication serait le nouveau passage à un comportement élasto-plastique de type II à cause de la température plus élevée, après un retour au type I en fin de recuit. Le comportement de type II n'autorise que de très faibles déformations. Le type II est cohérent avec la hauteur réduite des marches générées par les marbrures. La rupture s'amorcerait alors après un développement légèrement supérieur des défauts dans la zone chaude dans un environnement plus faible mécaniquement suite au passage en domaine plastique. La rupture se poursuivrait par une propagation dans le reste du substrat dont les propriétés ont été restaurées par le recuit jusqu'à l'état fragile.

Nous avons donc une partie de la réponse sur la rugosité creusée par de grands défauts. Elle a tendance à être plus élevée. Encore une fois la simulation consolidera les relations entre densité de défauts et rugosité. Il est peut-être envisageable à ce sujet de provoquer la formation d'un point chaud avec un laser sur un substrat comportant des défauts bien développés pour limiter l'extension des marbrures.

#### En résumé :

Formation de boucles en nombre fonction de la dose et de l'énergie. Augmentation de la densité de dislocations avec le recuit	Passage en type II ou III selon les conditions Relaxation de la contrainte et recristallisation	
Interaction des boucles et grossissement des défauts (partage du stock d'atomes)		
Augmentation de la pression dans les défauts	Retour vers le type I	
Fissuration en bord de défauts	Début de la fin	
Percolation des défauts	Bientôt la fin	
Ruine du matériau à partir des défauts les plus	Passage en type II dans les points	
développés dans les points chauds	chauds, type I ailleurs	
Propagation au silicium restauré fragile.	C'est la fin	

#### En schéma :

Nucléation sur les plans (111)

Croissance par assimilation d'espèces implantées et changement de plan

Agglomération pour suppression des singularités

Mise sous pression par les espèces implantées convergentes



Fissuration

#### **Conclusion.**

Les nouveaux résultats expérimentaux (microscopie acoustique et nanoindentation) semblent montrer une diminution du module d'Young juste après implantation au cœur de la zone implantée. La diminution est plus significative que celle prédite par les simulations de dynamiques moléculaires, probablement à cause de la porosité.

La température de transition élasto-plastique est apparue au cœur des courbes de cinétiques de rupture, prouvant presque à elle seule la participation des dislocations à la ruine du matériau. Elle varie avec le dopage, la nature des espèces, le couplage des espèces, la densité des défauts et des contraintes résiduelles, qui dépendent aussi de la nature des atomes implantés et de leurs actions sur le réseau cristallin. Par chance, les études cinétiques de rupture sont facilement réalisables.

Le suivi de la température de transition est donc un précieux indicateur de la qualité cristalline du silicium

La ténacité du silicium implanté estimée à partir de la méthode fractale varie avec les conditions d'implantation, comme la température de transition : profondeur d'implantation, densité de défauts, nature des espèces implantées, ...etc. Les ténacités sont sensiblement inférieures à celle du silicium monocristallin non implanté, pour les implantations d'hydrogène seul comme pour des coimplantations hélium-hydrogène. Le silicium est donc globalement fragilisé par l'implantation.

La rupture du silicium est obtenue, il est fragilisé. La conclusion est logique. En fait, nous avons développé un mécanisme de fissuration à partir de génération et de propagation de dislocations car plusieurs indices prouvent le passage en domaine plastique. Or dans ce cas, la ténacité devrait être supérieure à 1MPa.m<sup>1/2</sup> (chapitre I). Les ténacités que nous extrayons sont inférieures. C'est un premier paradoxe.

L'évolution de la ténacité est monotone avec la dose d'hydrogène, elle ne l'est pas avec la coimplantation. Le phénomène de rupture y est plus complexe. L'augmentation de dose provoque une plus grande densité de défauts et une plus faible ténacité. Les deux effets ont été réunis dans un même modèle analytique, basé sur des hypothèses simples.

La problématique de la fissuration du silicium implantée nous ramène à la frontière du domaine plastique et du domaine élastique. Certes le silicium est endommagé, plastifié, par l'implantation mais la cristallinité environnante est un tel gage de stabilité au sens thermodynamique, que des réactions de reconstruction du réseau se mettent en place et s'intensifie grâce à l'apport de l'énergie thermique lors du recuit. C'est peut-être une explication du premier paradoxe. Les défauts sont des poches plastiques nanométriques dans une immensité élastique. La température de transition est sensible à l'échelle atomique, la ténacité à l'immensité.

Le silicium implanté est plastifié dès les faibles doses, se restaure, puis se plastifie à nouveau localement au niveau des maxima de pressions (aux points chauds de la plaquette de silicium), avant de rompre totalement.

Il y a eu un premier paradoxe, il y a donc un second paradoxe. Les marbrures apparues en fin de chapitre ont montré que les fortes densités de grands défauts induisant des défauts proches n'impliquaient pas une faible rugosité. C'est le second paradoxe.

La rugosité est un des thèmes abordés dans le chapitre III, sur la simulation de la fissuration des défauts. La réponse s'y trouve peut-être...

Perspectives expérimentales :

-Nouvelles cinétiques de rupture sur coimplantation à haute température (>Tc)

-Nanoindentation sur des doses progressives d'hydrogène, pour des temps de recuits distincts.

-Analyse d'images des faciès de rupture (formes hexagonales à faire apparaître)

-Flexions 4-points pour les mesures classiques de ténacité.

-Traction chauffée sous TEM pour les déplacements de matière et les développements de fissures.

-Mesures de flèches en fonction du recuit et comparaison avec les densités de défauts.

-Mesures de profils de surfaces AFM

#### Perspectives théoriques :

-préciser le lien entre ténacité, densité de défauts et température de transition pour avancer sur la frontière entre les deux domaines

# Tables des figures.

fig.	49: Evolutions des déplacements atomiques dans le silicium avec la dose d'hydrogène	
C'	implanté à 76keV ([L.Capello]) et à 60keV ([F.Rieutord]), mesurée par diffraction X.	. 57
fig.	50: Courbe contrainte-déformation du silicium dans des conditions où il plastifie	57
fig	([5.C.RODELIS-F.D.HIISCH]).	. 57
ng.	spectrométrie de masse (II D Penot])	60
fig	52: Spectres DRX du silicium implanté à 3 $10^{16}$ at cm <sup>-2</sup> à 76keV en fonction du recuit	. 00
ng.	Diminution de l'endommagement (IL Capellol)	61
fio	53 · Schéma de montage d'un test de nanoindentation	62
fig.	54. Extraction des paramètres sur la courbe charge/déplacement. S est la pente de la	. 02
115	courbe de déchargement, h <sub>max</sub> et hi les profondeurs maximum et finale de l'empreinte.	
	P <sub>max</sub> la charge maximum.	. 62
fig.	55 : Courbes de chargement-déchargement lors des mesures de nanoindentation	. 63
fig.	56 : Dureté mesurée et module d'Young mesuré sur un échantillon implanté et recuit 11	1 à
U	400°C. L'échantillon rompt après 2h de recuit.	. 64
fig.	57: Vitesses de dislocations dans le silicium monocristallin en fonction de la températu	re
-	avec et sans plasma d'hydrogène.	. 65
fig.	58 : Vitesses de rupture dans des substrats de silicium collés (100), implanté en hydrog	ène
	à 76keV, ([C.Lagahe]). k est la constante de Boltzman	. 66
fig.	59: Cinétiques de rupture dans des substrats de silicium collé, implanté par l'hydrogène	à
	8.10 <sup>16</sup> at.cm <sup>-2</sup> à 76keV, d'orientation différente ([N.Sousbie])	. 66
fig.	60 : Evolution de la température de transition avec la dose d'implantation d'hydrogène	
	dans du silicium (100).	. 68
fig.	61: Evolution de la température de transition pour différentes doses de coimplantation	
	He/H ([N.Sousbie]). Pour He variable : H/He= $\{1/3, 1/2.5, 1/2, 1/1.5, 1/1.25\}$ . Pour H	
C'	variable : $H/He = \{1/1.5, 1.5/1.5, 3/1, 5, 4/1.5\}$ . Le silicium a une orientation (100)	. 68
fig.	62 : Representation du silicium comme un ensemble d'anneaux. a est le diametre de	1)
	I anneau, c la distance entre atomes avant extension, c' après extension ([J.J.Mecholsk	[y])
fig	62 : Définition des paramètres dans la menture fractale ([I I Machaleku])	. 70
fig.	64 : Epergies de surface théoriques ([LK West])	. 70
fig.	65 : Facteurs d'intensité de contrainte théoriques pour différents matériaux	. / 1
ng.	([I I Mecholsky])	71
fig	66 : Estimation du facteur d'intensité de contrainte dans le cas d'implantation He/H et l	H
115	pour plusieurs énergies (en keV) et doses d'implantation (en at $cm^{-2}$ ).	.72
fig.	67 : Diminution de la ténacité avec l'augmentation de dose d'hydrogène à 76keV et	
0	comparaison avec les ténacités obtenues en coimplantation	.73
fig.	68 : Ténacité théorique en fonction des vitesses de rupture pour l'implantation He/H et	Н
U	seul et tendances linéaires.	. 74
fig.	69 : Comparaison des orientations (001) à gauche, (010) au milieu et (111) à droite	.75
fig.	70 : Compétition lors de la formation des défauts (100) et (111)	.76
fig.	71 : Evolution des diamètres de défauts au cours du recuit mesurée sur clichés TEM	. 77
fig.	72 : Influence de la contrainte sur l'énergie de formation des défauts ([J.G.Swadener]).	. 77
fig.	73 : Observation de défauts (100) par TEM au début du recuit dans du Si (100).	_
<i>a</i> .	([S.Personnic])	. 78
fig.	74 : Présentation des deux chemins possibles étudiés.	. 79
fig.	75 : Position initiale des défauts. Les unités des longueurs sont arbitraires	. 79
tıg.	/6 : Variation de $\Delta x_0$ avec la dose d'hydrogène	. 82

fig.	77 : Variation de l'espacement critique deltax0 et de la densité de défauts avec la dose	
	d'hydrogène	. 83
fig.	78: Energie de formation avec la dose d'hydrogène H dose. Energie de formation des	
	amas de lacunes en fonction de leur taille (à droite, [J.G.Swadener]).	. 83
fig.	79: Définition of $\Delta x_0$	. 84
fig.	80: Taille moyenne de cloques en fin de recuit mesurée par interférométrie	. 84
fig.	81 : Evolution B <sub>apparent</sub> avec Ea <sub>apparent</sub> dans une implantation d'hydrogène seule. Les	
	valeurs sont celles de la fig. 76	. 85
fig.	82 : Espacement estimé entre défauts pour une implantation d'hydrogène seul	
	correspondant à la fig. 76 et des conditions de coimplantation présentée sur la fig. 66.	. 85
fig.	83: Vitesses de rupture et énergie d'implantation.	. 86
fig.	84 : Mécanisme de croissance de défauts proposé par S.Personnic.	. 87
fig.	85: Attrait énergétique à former H <sub>2</sub> au centre des boucles de dislocations	. 88
fig.	86: Cliché TEM de défauts dit mixtes dans la littérature ([S.Personnic]).	. 88
fig.	87: Comparaison de la position (001) (en bas) ou (100) (en haut) pour les défauts	. 91
fig.	88 : Localisation des espèces et localisation de la rupture.	. 93
fig.	89 : Observation de marbrures en microscopie optique ([S.Personnic]).	. 94

#### Références.

D. Bisero, F. Corni, S. Frabboni, R. Tonini, G. Ottaviani, and R. Balboni, Growth Kinetics of a Displacement Field in Hydrogen Implanted Single Crystalline Silicon, J. Appl. Phys. 83, 4106, 1998.

D. Bonamy, F. Célarié, C. Guerra-Amaro, L. Ponson, C.L. Rountree, E. Bouchaud, Fracture mechanism & scaling properties of fracture surfaces, MatGenIV, Cargèse, September 2007.

S.Boninelli, N.Cherkashin, and A.Claverie, F.Cristiano, Evidences of an intermediate rodlike defect during the transformation of (113) defects into dislocation loops, APL 89, 161904, 2006.

E.Bruno, S.Mirabella, E.napolitani, F.Giannazzo, V.Raineri, F.Priolo, *He implantation in Si for B diffusion control*, Nucl. Ins. Methods in Phys. Research B257, p181-185, 2007.

L.Capello, présentation interne à SOITEC, 2006.

W.K.Chu, R.H. Kastl, R.F. Lever, S.Mader, B.J.Masters, Radiation damage of 50-250keV hydrogen ions in silicon, proceedings of the fifth international conference on ion implantation in semiconductors and others materials, Boulder, Colorado, 1976.

A.George, Dislocation dynamics, yield stresses and fracture : from elemental semiconductors to some structural ceramics, J. Phys. III1, p.909, 1991.

C.Lagahe, Etude de la fracture impliquée dans le procédé SMART CUT<sup>TM</sup>-application au matériau SOI, thèse INPG, Grenoble, 2000.

E.Ducourthial, E.Bouchaud, J-L Chaboche, Influence of microcracks on a propagation of macrocracks, Computational Materials Science, n°19, p229-234, 2000.

Frendtech report, IST Project 2000-30129 Front-End Models for Silicon Future Technology FRENDTECH, Public Final Report, The FRENDTECH Consortium, October 13, 2004

T. Höchbauer, On the Mechanisms of Hydrogen Implantation Induced Silicon Surface Layer Cleavage, thèse U. de Marburg, Marburg, 2001.

L.-J.Huang, Q.-Y.Tong, Y.-L.Chao, T.-H.Lee, T.Martini and U.Gösele, Onset of blistering in hydrogen-implanted silicon, Appl. Phys. Lett., vol.74, n°7, p982, (1999). F.Cayrel, Piégeage par implantation d'hélium : interactions dopants/défauts, thèse Univ. de Tours, 2003.

R.E. Hurley, H. Wadsworth, H.S. Gamble, *Surface blistering of low-temperature annealed hydrogen and helium co-implanted silicon and its application to splitting of bonded wafer substrates*, Vacuum 81, p1207–1212, 2007.

J.W. Hutchinson and Z. Suo, Advances in applied mechanics, Vol. 29, Mixed Mode Cracking in Layered Materials (1992).

D.Rodney, Apports des simulations à la Physique de la déformation : Plasticité à l'échelle atomique et Milieux enchevêtrés, Habilitation `a Diriger des Recherches, dec. 2006.

J.J.Mecholsky, Estimating theoritical strength of brittle materials using fractal geometry, Materials Letters, n°60, p2485-2488, 2006.

D.Moreno, D.Eliezer, On the Blister Formation in Copper Alloys Due to the Helium Ion Implantation, Metallurgical and materials transactions A 756, vol.28A, march 1997.

S.P.Nikanorov, A.Yu, A.V.Stepanov, Sov. Phys. Stat., vol.13, n°10, p2516-2519, 1971.

S.V.Ovsyannikov, V.V.Shchennikov Jrc, V.V.Shchennikov, Y.S.Ponosov, I.V.Antonova, S.V.Smirnov, Raman characterization of hydrogen ion implanted silicon: "High-dose effect"?, Physica B, 2008.

J.D.Penot, présentation dans le cadre de la collaboration LETI/SOITEC, 2009.

S.Personnic, , K. K. Bourdelle, and F. Letertre, A. Tauzin and F. Laugier, R. Fortunier and H. Klocker, Low temperature diffusion of impurities in hydrogen implanted silicon, S. Personnic, J. Appl. Phys. 101, 083529, April 2007.

S. Personnic, K. K. Bourdelle, F. Letertre, A. Tauzin, N. Cherkashin, A. Claverie, R. Fortunier and H. Klocker, Impact of the transient formation of molecular hydrogen on the microcrack nucleation and evolution in H-implanted Si (001), J. Appl. Phys. 103, 023508 Jan.2008.

L.Ponson, D.Bonamy, H.Auradou, G.Mourot, S.Morel, E.Bouchaud, C.Guillot, J.P.Hulin, Anisotropic self-affine properties of experimental fracture surfaces, Int. J. of Fracture, 2006.

S.Prades, Mécanisme de rupture du verre à l'échelle nanométrique, thèse paris VI, 2004.

S.Reboh, M. F.Beaufort, J. F.Barbot, J.Grilhé, and P.F.P.Fichtner, Orientation of H platelets under local stress in Si Applied Physics Letters n°93, 2008.

S.G.Roberts, P.B.Hirsch, Modelling the upper yield point and the brittle–ductile transition of silicon wafers in three-point bend tests, Philosophical Magazine, Vol. 86, Nos. 25–26, p4099–4116, Sept 2006.

S.Scarle, C.P.Ewels, Kinetic Monte Carlo and density functional study oh hydrogen enhanced dislocation glide in silicon, Eur.Phys. J. B51, p195-208, 2006.

B.Sopori, Y.Zhang and N.M.Ravindra, Silicon Device Processing in H-Ambients: H-Diffusion Mechanisms and Influence on Electronic Properties, Journal of Electronic Materials, Vol. 30, No. 12, 2001.

N.Sousbie, Contribution à l'étude des mécanismes de fragilisation et de rupture des matériaux impliqués dans le cadre de la technologie SMART CUT<sup>TM</sup>, INPG PhD, 2004

J. G. Swadener, M. I. Baskes, and M. Nastasi, Stress-induced platelet formation in silicon: A molecular dynamics study, Physical Review, B **72**, 2005.

M. Victoria, N. Baluc, C. Bailat, Y. Dai, M. I. Luppo, R. Schäublin, et B. N. Singh. The microstructure and associated tensile properties of irradiated fcc and bcc metals. J. Nucl. Mater., 276 :114, 2000

C.Villeneuve, K. K. Bourdelle, V. Paillard, X. Hebras, and M. Kennard, Raman spectroscopy study of damage and strain in (001) and (011) Si induced by hydrogen or helium implantation, J Appl.Phys. 102, 094905 (2007).

J.K.West, J.J. Mecholsky Jr, L.L.Hench, The application of fractal and quantum geometry to brittle fracture, J.of Non-Crystalline Solids, n°260, p99-108, 2006.

# **Chapitre III : Simulations et expérimentations numériques.**

III Simulations et expérimentations numériques	105
III.1. Modélisation du procédé	105
III.2. Construction des modèles de calculs	109
III.2.1. Choix des propriétés des matériaux.	. 109
III.2.1.1. Propriétés du silicium et de l'oxyde de silicium.	109
III.2.1.2. Positions des défauts.	. 110
III.2.1.2. Dimensions et formes des défauts	. 111
III.2.1.3. Environnement des défauts et milieu de propagation.	. 111
III.2.2. Chargements des défauts en simulation.	. 113
III.2.3. Détermination des conditions de fissurations	. 113
III.2.4. Qualité de la détermination des conditions de fissuration	. 114
III.2.4.1. Influence du maillage sur la FEM-CZM et la XFEM.	. 114
III.2.4.2. Influence des paramètres de la loi cohésive.	. 120
III.2.4.3. Validation du choix du système en FEM-CZM.	. 123
III.3. Détermination des paramètres de fissuration grâce à une étude du cloquage	.125
III.3.1. Calcul avec la FEM-CZM.	126
III.3.1.1. Niveaux de pression sans raidisseur, à froid.	126
III.3.1.2. Détermination de la contrainte à rupture, de l'énergie de surface	. 128
III.3.1.3. Croissance de cavité, distance d'interaction en fonction de 'p', 'dl', 'dh'.	129
III.3.2. Calcul avec la XFEM.	. 132
III.3.2.1. Détermination de l'énergie d'ouverture de surface	. 132
III.3.2.2. Etude d'une fissuration entre défauts distants	. 133
III.3.2.3. Croissance de cavité, distance d'interaction en fonction de 'p', 'dl', 'dh'.	134
III.4. Etude de la fissuration confinée, source du procédé SMART CUT <sup>TM</sup>	. 138
III.4.1. Calcul avec la FEM-CZM.	. 138
III.4.1.1. Niveaux de fragilisation en fonction de 'p', 'dl' et 'dh'	. 138
III.4.1.2. Rugosité en fonction de 'p', 'dl' et 'dh'	. 140
III.4.2. Calcul avec la XFEM.	. 142
III.4.2.1. Niveaux de fragilisation en fonction de 'p', 'dl' et 'dh'.	. 142
III.4.2.2. Rugosité en fonction de 'p', 'dl' et 'dh'	. 145
III.4.3. Calculs combinés de la FEM-CZM et de la XFEM.	. 146
III.5. Simulations complémentaires : premiers temps du recuit	. 147
III.5.1. Champs de déformation autour d'un défaut nanométrique	. 147
III.5.2. Zoom sur la fissuration à partir d'un défaut nanométrique	. 151
III.5.3. Croissance des défauts nanométriques.	. 152
III.6. Conclusion.	155
Références	. 158
Tables des figures	. 159
Conclusion générale	. 162

#### III Simulations et expérimentations numériques.

L'utilisation de la simulation dans l'étude de la fissuration du silicium implanté s'est imposé rapidement, devant la complexité du problème (fig. 90). Dans le cadre d'une thèse industrielle, les méthodes de dynamiques moléculaires couteuses en calculs et en temps n'ont pas été retenues. Elles étaient développées par ailleurs à Wien sous l'impulsion de G.Hobler et T.Zabel (chapitre I). Le choix s'est donc porté sur les méthodes par éléments finis. La première implémentée dans le logiciel commercial ANSYS<sup>TM</sup> (notée FEM) utilisera le modèle numérique des zones cohésives inventé dans les années 1990 par A.Needleman (noté FEM-CZM), reprenant le modèle physique de Barenblatt. La seconde méthode utilise une des techniques les plus évoluées pour la simulation de la fissuration, baptisée méthode des éléments finis étendus (XFEM) et développée au LAboratoire de Mécanique des Contacts et des Solides (LAMCOS) rattaché au CNRS et à l'INSA-Lyon depuis 1999.



fig. 90 : Dimensions du problème et problème des dimensions.

L'étude se concentrera sur l'évolution des défauts pressurisés, de taille de la dizaine de nanomètres à la dizaine de microns, pour des substrats de silicium collés ou non, ainsi que les interactions potentielles entre défauts.

# III.1. Modélisation du procédé.

Les résultats expérimentaux présentés au chapitre II nous ont permis de dégager le comportement du silicium implanté, en fonction de la dose, de l'énergie et du recuit. Nous disposons également de repères expérimentaux 'visuels' sur l'évolution de la population de défauts.

S.Reboh a réalisé un important travail expérimental sur le silicium implanté, au cours de sa thèse ([S.Reboh]). Nous voyons sur la fig. 91 que des défauts de tailles conséquentes de l'ordre de la centaine de nanomètres apparaissent après la recombinaison de plus petits défauts. Ces défauts sont ensuite le siège de fissures et ils percolent (fig. 92). Les défauts atteignent progressivement une taille micrométrique avec l'énergie thermique fournit par le recuit (fig. 93). Si le silicium implanté n'est pas collé, des cloques affleurent en surface (fig. 93, à gauche). Ces repères vont permettre de construire des géométries d'étude de la fissuration.

Le travail se focalisera sur la fissuration des défauts et sur la constitution de la ligne de rupture qui donnera lieu en fin de procédé à une rugosité de surface à minimiser.



fig. 91: Formation des défauts avec le recuit dans le Si (100) après implantation en hydrogène à 77K, à 40keV. A gauche:  $1 \cdot 10^{17} at.cm^{-2}$ . A droite:  $7 \cdot 10^{16} at.cm^{-2}$  et recuit 30min à 600°C ([T.Höchbauer]).



fig. 92 : Images TEM de connexions entre défauts ([S.Reboh]).



fig. 93 : Cloquage et exfoliation en surface d'un échantillon implanté, non collé et recuit (à gauche ([S.Reboh]) et observation du développement de défauts sous 10µm d'oxyde ([N.Daix]).

Nous choisissons tout d'abord de décrire le procédé et le comportement général du silicium implanté par la mécanique des milieux continus malgré la très petite taille des objets. L'hypothèse est un peu risquée mais elle mérite d'être tentée, pour les avantages qu'elle pourrait apporter. Elle nous permet d'utiliser les méthodes de simulation par éléments finis.

Le comportement en fissuration de la zone implantée peut être étudié à travers deux systèmes (fig. 94). Le collage du second substrat qui constitue une des étapes du procédé nous rend un peu plus aveugle sur l'évolution des défauts déjà difficiles à caractériser. Les résultats expérimentaux de cloquage nous donnent accès en revanche à des diamètres et hauteurs de défauts que nous pouvons relier à des pressions (fig. 93). Nous pouvons en extraire des informations sur le comportement du silicium implanté recuit (les défauts doivent pouvoir être observables optiquement). Nous verrons également que l'ajout d'une épaisseur d'oxyde de silicium transparente en lieu et place du second substrat de silicium nous permet d'étudier le développement des fissures dans des conditions proches de celles rencontrées pendant le procédé (fig. 93, à droite).

Les systèmes seront étudiés dans des géométries 2D ou 2D axisymétriques, notés 2D et 2Daxi. Les géométries 3D ont rapidement été écartées compte tenu d'un temps de calcul important.

Quatre paramètres géométriques seront étudiés : la distance 'p' entre la cavité et l'interface silicium/oxyde, le décalage en hauteur 'dh' de la deuxième cavité par rapport à la première, la distance latérale 'dl' séparant les deux cavités et le diamètre des cavités.

'p' est lié physiquement à l'énergie d'implantation utilisée. 'dh' est liée à la fois à l'énergie d'implantation et à la dose. Plus l'implantation est profonde, plus les défauts sont dispersés, et plus la dose augmente, plus les défauts se forment à proximité les uns des autres. Le diamètre augmente lui avec la profondeur. Sa variation avec la dose n'est pas monotone.



fig. 94 : Géométries d'étude 2D (en haut) à deux cavités et 2Daxi (en bas) à une cavité pour le cloquage (à gauche) et la percolation (à droite). Définition des paramètres dh, dl et p.

Nous avons vu que les défauts de diamètres supérieurs à 100nm étaient issus de la percolation de plusieurs petits défauts. Les grands défauts ne sont plus portés par un plan cristallographique. Dans la suite pourtant, les cavités seront rectangulaires. Nous pouvons vérifier sur la fig. 95 que seules les extrémités du défaut pressurisé sont soumises à une forte contrainte. Les accidents de surface à l'intérieur de la cavité sont transparents à la contrainte.



fig. 95 : Champs de contrainte  $\sigma_{yy}$ ,  $\sigma_{zy}$ ,  $\sigma_{eq}$  pour une cavité « tordue » chargée sous pression.

Le moteur de la fissuration est la pression qui s'applique sur les surfaces des défauts (chapitre II). En XFEM, la fissure se développera se propagera dans un matériau isotrope. Il n'existe pas à l'heure actuelle d'outil XFEM orthotrope.

En FEM, le matériau est anisotrope. Les plans cristallographiques sont modélisés avec des éléments cohésifs à  $0^{\circ}$ ,  $45^{\circ}$  et  $90^{\circ}$ , pour autoriser une séparation progressive des éléments de la géométrie.

L'étape d'implantation du procédé modifie très localement les propriétés du silicium (fig. 90, fig. 91) et introduit de nombreuses contraintes résiduelles, dans la zone implantée et hors de la zone implantée. La contrainte de compression qui s'exerce dans la zone implantée génère par exemple une contrainte de traction dans les zones environnantes. Les défauts au cœur de la zone implantée génèrent des contraintes.

Chacune de ces contraintes résiduelles prédominent pendant un temps du recuit. La contrainte de compression joue un rôle déterminant dans la formation des défauts et dans leur développement. Elle se relâche progressivement. L'effet de pression sur les faces des défauts augmente progressivement en même temps que le diamètre des défauts.



fig. 96 : Représentation schématique de la contrainte  $\sigma_{xx}$  dans l'état après implantation et collage. Réduction des contraintes à l'effet seul de pression pour l'étude de la fissuration.

L'étape du recuit autorise la recombinaison des défauts et ajoute une contrainte de dilatation au niveau de l'interface silicium/oxyde de silicium. L'influence de cette contrainte de dilatation sera d'autant plus grande que la zone implantée sera proche.

La contrainte maximum associée aux différences de coefficients de dilatation sera :
$$\Delta \boldsymbol{\sigma} = (T - T_0) \frac{E_{Si} \boldsymbol{\alpha}_{Si}(T) - E_{Si02} \boldsymbol{\alpha}_{SiO2}(T)}{2(1 - \upsilon)}$$

E est le module d'Young,  $\alpha$  est le coefficient de dilatation,  $\upsilon$  le coefficient de Poisson.

L'intensité maximum de ce champ de l'ordre de 150MPa à 400°C, en prenant  $E_{Si}=130$ GPa,  $E_{SiO2}=70$ GPa,  $\alpha_{Si}(400^{\circ}C)=3$ ppm,  $\alpha_{SiO2}(400^{\circ}C)=0.5$ ppm,  $\upsilon_{Si100}=0.26$ ,  $\upsilon_{SiO2}=0.2$ . L'intensité reste modérée, elle est supposée négligeable devant les autres champs de contrainte qui se développent dans la zone implantée.

Le silicium choisi présentera une orientation (100) selon y (défini sur la fig. 94 ou sur la fig. 96).

Nous avons vu au chapitre II qu'une fois le premier stade de formation des défauts passé, les défauts se chargeaient en pression et des fissures partaient de ces défauts. Les défauts plus gros sont donc des fissures remplies par les espèces implantées. Et ces cavités se fissurent à nouveau, jusqu'à fragiliser complètement le silicium.

Les évolutions des fissures étant relativement lentes (l'ordre de grandeur de la durée d'un recuit est l'heure), le chargement sera statique.

# III.2. Construction des modèles de calculs.

# III.2.1. Choix des propriétés des matériaux.

## III.2.1.1. Propriétés du silicium et de l'oxyde de silicium.

Dans le code FEM-CZM, l'anisotropie du silicium est intégrée par le tenseur de rigidité C (3 coefficients sont nécessaires :  $C_{11}$ =165GPa,  $C_{12}$ =60GPa,  $C_{44}$ =82GPa) et alignée sur les axes x et y. Le comportement mécanique sera purement élastique (fig. 97, en bleu).



fig. 97 : Schéma partiel du système. En bleu, silicium considéré comme indemne, en vert silicium réduit aux propriétés mécaniques des zones cohésives, en jaune oxyde de silicium.

Les valeurs des constantes élastiques du tenseur ont été mesurées expérimentalement. Des simulations atomistiques ont convergé vers ces mêmes valeurs (chapitre I).

Nous avons vu que les rigidités du silicium étaient peu affectés par les espèces implantées en début et en fin de recuit (chapitre I et chapitre II). Expérimentalement, après implantation la diminution maximum est estimée à 30%, elle inclut très probablement la porosité.

En fin de recuit, la formation des cavités s'est accompagnée d'une recristallisation du silicium et de nombreuses espèces implantées se localisent maintenant dans les cloques. Nous supposerons qu'autour des défauts, le silicium a les propriétés du silicium non implanté.

La zone entre la profondeur des cavités et l'interface d'oxyde est donc considérée comme indemne, même si elle a vu passer les espèces implantées.

L'impact potentiel de l'implantation sera supposé plus important sur la limite élastique et sur l'énergie de surface. Le levier sera le choix des paramètres de la loi cohésive qui régit le comportement du matériau entre les cavités pour la FEM-CZM (fig. 97, en vert), l'énergie de cohésion uniquement pour la XFEM.

Nous avons estimé des facteurs d'intensité de contrainte du silicium implanté au chapitre II à partir de l'analyse des faciès de rupture ([J.J.Mecholsky]).

L'énergie de cohésion G<sub>c</sub> est liée à la ténacité K<sub>c</sub>. En déformation plane, nous avons :

$$K_C^2 = G_C \cdot \frac{E}{1 - v^2}$$

 $G_c$  varie approximativement entre  $0.8J.m^{-2}$  à  $2.4J.m^{-2}$ , en prenant E=165GPa (module moyen) et v=0.26.

L'énergie de cohésion des plans de type (100) est expérimentalement de 2.4J.m<sup>-2</sup>.

L'intervalle sera étendu entre 0.5J.m<sup>-2</sup> et 5J.m<sup>-2</sup>, afin d'étudier une fragilisation du cristal avec une faible énergie de surface, et un renforcement avec une forte énergie de surface. Ainsi, quelle que soit la nature et la dose des éléments implantés, le comportement du silicium implanté sera capté par la simulation.

La contrainte à rupture du silicium des plans (100) sera régulièrement prise à 1GPa, afin de tenir compte de l'affaiblissement du silicium et son passage en type II ou III. Comme la forme de la pointe des défauts, la valeur des paramètres de la loi a une influence relative sur la valeur des pressions critiques. La contrainte à rupture variera jusqu'à 12GPa pour des tests purement numériques.

Dans les simulations intégrant deux familles de plans, les plans de clivage seront affectés d'une contrainte à rupture plus élevée, 1.5GPa quand celle des plans (100) vaudra 1GPa. Leur énergie de cohésion sera également plus grande. Nous supposons que l'implantation ne modifie pas l'ordre de fragilité des plans par rapport à l'état non implanté.

L'oxyde de silicium qui affleure est supposé isotrope, de module d'Young 70GPa et de module de poisson 0.2. L'interface de collage est supposée parfaite, sans défaut.

Nous nous plaçons également dans l'hypothèse de grande déformation. L'application de la pression sur les faces des défauts est donc maintenue perpendiculaire à la surface tout au long de la déformation.

En 2D-XFEM, le module d'Young du silicium sera de 130GPa et le module de Poisson sera 0.26. Le silicium aura dans ces simulations le comportement des plans (100), les plus actifs. L'énergie de fissuration du silicium variera également de  $1J.m^{-2}$  à  $5J.m^{-2}$ , à la fois pour étudier les différents états mécaniques du silicium, et pour les comparer à ceux calculés en FEM-CZM.

#### III.2.1.2. Positions des défauts.

Les défauts se sont développés à une profondeur 'p' et jusqu'à être distants les uns des autres de 'dh' en hauteur et 'dl' latéralement.

Les faciès de rupture peuvent présenter une rugosité de 50 à 100nm selon les conditions d'implantation pour des énergies d'implantation relativement faibles (<100keV). La distance en hauteur 'dh' entre les défauts examinés n'excèdera pas cet intervalle.

'dl' variera de 10nm à  $5\mu$ m afin d'étudier les fortes densités de défauts et d'essayer de retrouver le comportement en fissuration observé dans des expériences de cloquage et présentées plus tard.

La profondeur 'p' variera de 100nm à 1,8µm. Nous verrons ainsi l'impact de la rigidité du système sur le comportement en fissuration.

# III.2.1.2. Dimensions et formes des défauts.

S.Personnic a estimé l'épaisseur des défauts à 6-7nm pour des défauts de 5µm de diamètre en fin du procédé ([S.Personnic]). L'estimation est cohérente avec des observations par microscopies électroniques à transmission et à balayage ([T.Höchbauer]). Nous disposons donc d'un encadrement de la taille des défauts, en diamètre et en épaisseur.

En FEM, l'épaisseur initiale d'une cavité de  $5\mu$ m de diamètre est choisie à 4nm, afin qu'avec le chargement en pression l'épaisseur atteigne quelques nanomètres supplémentaires. En XFEM, l'implémentation du code a été faite sur des fissures aplaties.

La courbure de l'extrémité des défauts pourrait être très importante, car c'est d'elle que va dépendre l'intensité de la concentration de contrainte. Une pointe arrondie générera la contrainte la plus faible. Une pointe triangulaire provoquera une contrainte un peu plus élevée. La forme la plus sévère est la forme rectangulaire. Elle sera choisie dans l'étude pour plusieurs raisons.

Tout d'abord, la forme réelle des défauts n'est pas connue, aucune observation microscopique n'oriente vers une forme plutôt qu'une autre. Ensuite, la structure du silicium est monocristalline, la fissuration a lieu par séparation de deux plans. La forme intuitive serait donc un triangle. Mais sauf à réaliser une fissure plate qui prive la géométrie d'une certaine souplesse, l'implémentation dans la géométrie contenant la grille d'éléments cohésifs présentée fig. 98 est plus complexe. De plus, l'étude étant plus qualitative que quantitative, différentes configurations de défauts seront comparées de manière relative.

# **III.2.1.3.** Environnement des défauts et milieu de propagation.

Le volume de silicium de 750 $\mu$ m d'épaisseur contenant les cavités est remplacé par un volume de silicium de 2 $\mu$ m de haut dont les nœuds bas sont bloqués en y (fig. 94). L'épaisseur de l'oxyde a été fixée à 145nm sauf mention contraire. Le volume de matière au dessus de l'oxyde a une épaisseur variable, précisée dans chaque cas et est comprise entre 0 $\mu$ m et 10 $\mu$ m.

L'étude de la propagation des fissures entre cavités en FEM est obtenue en implémentant une grille de zones cohésives entre les extrémités de deux cavités (fig. 98). Les éléments de la grille sont liés par la loi cohésive et les éléments eux-mêmes ont les propriétés du silicium non implanté. Pour des doses conduisant à la rupture après un recuit, la majorité des défauts est positionnée selon les plans (100) dans le silicium (100) car ce sont les plans les plus facilement ouvrables (chapitre II). Un premier choix de géométrie consiste à ne représenter que ce type de plan, sous la forme de plans verticaux et horizontaux (fig. 98). Ils sont équivalents d'un point de vue cristallographique et sont orientés ainsi dans le silicium (100).



fig. 98 : Insertion de zones cohésives au sein d'un volume de silicium.

L'étude des interactions entre cavités a été perfectionnée en implémentant deux familles de plans (fig. 99). Les plans verticaux et horizontaux symbolisent les plans cristallographiques (001) et (100) comme précédemment. Les plans diagonaux représentent quant à eux l'ensemble des plans de clivage, à savoir les plans (111) et (110). Ces derniers ont des énergies cohésives plus importantes ([N.Sousbie]). L'important est que leur énergie soit plus importante que celle des plans de type (100). Nous pouvons noter que la géométrie 2D axisymétrie correspond moins à la réalité de la maille cristalline.



fig. 99 : Coexistence de deux familles de plans cohésifs d'énergie de surface Gc1 et Gc2.

La géométrie propose ainsi une multitude de possibilités de propagation, en direction et en énergie.

L'approche avec multiples plans cohésifs est plus fine, elle traduit plus exactement la structure du cristal de silicium. Elle est cependant plus lourde pour mener une étude paramétrique, à cause d'une densité de nœuds très importante induisant un long temps de calcul (fig. 100).



fig. 100 : Maillages de la zone d'interaction pour une ou deux familles de plans ouvrables. En vert sont représentés les éléments d'interface régis par les lois cohésives.

Pour un élément « carré » non situé au bord de la grille (fig. 100, à gauche), tous les nœuds représentés sont doubles : des nœuds appartiennent aux éléments rectangulaires quadratiques de silicium (PLANE183 dans la terminologie ANSYS<sup>TM</sup>, en noir sur la fig. 100) et des nœuds

appartiennent aux éléments plans quadratiques d'interface (CONTACT172 et TARGET169 en 2D, en vert sur la fig. 100).

D'un point de la mise en donnée, il est relativement facile d'introduire des plans d'énergies de surface différentes et d'étudier des phénomènes plus complexes. C'est un avantage important de la méthode utilisant les zones cohésives (notée FEM-CZM).

Les résultats des simulations seront obtenus avec l'une ou l'autre des approches, en s'appuyant sur une ou deux énergies de surface de rupture.

Une simulation en 3D aurait été idéale car elle pourrait être comparée directement à un faciès de rupture. Le temps de calcul serait colossal. Des simulations dans des configurations simples de défauts alignés avec des optimisations poussées de maillage, avec simplement un plan cohésif reliant les cavités, ont duré plusieurs semaines. Il est impossible donc de simuler un cas plus complexe en 3D avec ANSYS<sup>TM</sup> en l'état actuel du logiciel.

# III.2.2. Chargements des défauts en simulation.

Le moteur de la fissuration est l'effet de stockage des espèces implantées pour la taille de défauts que nous examinons. Cet effet peut être reproduit par des chargements en pression ou en déplacement. Le chargement en déplacement présente cependant des inconvénients. Il faudrait imposer un gradient de déplacement entre bord et centre de cavité. Ce gradient n'est pas connu. Pour l'utilisation des zones cohésives, le fonctionnement est différent d'un chargement en pression. Si l'on impose un déplacement en bord d'un large défaut, celui-ci va se répartir sur l'ensemble des éléments cohésifs dans l'épaisseur du défaut (fig. 101, à gauche). A moins d'imposer un déplacement très grand devant la somme des déplacements critiques des zones cohésives et donc non physique, ces dernières ne s'ouvriront pas. Le matériau se déformera en absorbant l'énergie comme dans un cas de « blunting » (fig. 101, à gauche). Il faudrait alors que les cavités soient plates, pour réduire leur capacité d'étirement dans l'épaisseur. Le chargement en déplacement sera testé dans l'étude des défauts nanométriques qui présentent une épaisseur réduite à zéro. De plus, le chargement en déplacement n'améliore pas la convergence des calculs lorsque les fissures progressent dans le cœur de la grille cohésive (fig. 101, à droite).



fig. 101 : Résultats de simulation avec un chargement en déplacement pour des cavités rectangulaires et plates.  $G_{c1}=0.5J.m-2$  et  $\sigma_{c1}=1GPa$ ,  $G_{c2}=0.5J.m-2$  et  $\sigma_{c2}=1.5GPa$ .

Dans la suite, le chargement sera très majoritairement en pression.

# III.2.3. Détermination des conditions de fissurations.

Le chargement en pression étant rampé, c'est au moment de l'arrêt de l'algorithme que l'on détermine les paramètres critiques (pression, hauteur de cloques...) décrivant la fissuration.

#### CONFIDENTIEL

Nous considérons que la non convergence du calcul équivaut à la fissuration complète du phénomène. L'estimation est pessimiste.

Comme nous l'avons vu plus haut pour un chargement en déplacement, la convergence n'est pas obtenue au cœur de la grille cohésive (fig. 101). Sur un trajet de fissuration simple entre deux cavités alignées comme présenté sur la fig. 102, la divergence est arrivée avant que le déplacement total imposé soit atteint.

L'état de propagation des fissures est très instable, le calcul le traduit par une divergence. Plusieurs algorithmes ont été essayés, mais aucun n'est parvenu à améliorer le calcul de la fissuration.



fig. 102 : Cavités alignées chargées en déplacement imposé  $\pm 1$ nm sur les faces avec  $G_{c1}=2.4J.m-2$  et  $\sigma_{c1}=3GPa$ ,  $G_{c2}=1.44J.m-2$  et  $\sigma_{c2}=4.5GPa$ . Dernier état convergé (à gauche), état divergé (à droite)

Nous verrons également dans la suite dans l'étude du cloquage que les fissures chargées en pression peuvent partir vers la surface libre sans découper la totalité de la géométrie puisque l'extension de la grille de zones cohésives ne va pas jusqu'à la surface libre. L'algorithme trouve comme en déplacement imposé une instabilité qui induit une divergence, lorsque les fissures sont au cœur de la grille d'éléments cohésifs. Dans ce cas, nous pouvons imaginer que la fissure se propage vers la surface car aucune force ne la contraint à suivre un autre chemin.

Cette divergence ne rend pas très confortable l'étude des chemins de fissuration par FEM-CZM.

La XFEM nous aidera à obtenir de plus grands chemins de fissuration. L'arrêt de l'algorithme est causé par la reconstruction en tête de fissure par des éléments triangulaires, à chaque avancée de la fissure. Il se peut que cette étape ne se fasse pas correctement, soit parce que la fissure passe par un nœud du maillage support (problème de segmentation), soit parce que la densité de nœuds ainsi créée perturbe la recherche de la direction de propagation. Sur des longs chemins, la probabilité de rencontrer un nœud augmente fortement. Le maillage a donc son importance pour cette méthode.

# III.2.4. Qualité de la détermination des conditions de fissuration.

# III.2.4.1. Influence du maillage sur la FEM-CZM et la XFEM.

Plusieurs tailles de maillage ont donc été testées, pour évaluer la marge d'incertitude des techniques numériques FEM et XFEM sur les chemins et les pressions critiques.

La taille du maillage  $\Delta$  en FEM-CZM correspond à la longueur du carré élémentaire composant la grille de zones cohésives (fig. 98, fig. 99). L'épaisseur des cavités de 4nm pour un diamètre de 5µm impose comme limite haute  $\Delta$ =4nm. L'idée sous-jacente est de proposer un maximum de possibilités de propagation à la fissure.  $\Delta$  variera donc dans les tests de maillage de 0.25nm à 2nm.

Dans ce paragraphe,  $G_c=5J.m-2$  et  $\sigma_c=1$ GPa. L'ouverture maximum  $\delta_c$  est fixée par la donnée de ces deux premiers paramètres. Un seul type de plan est pris en compte.

Une première série de simulations a été réalisée avec une taille de maillage  $\Delta$  de 0.5nm, 1nm et 2nm, pour deux espacement latéraux différents et un même espacement vertical, (dh=26nm, dl=30nm) et (dh=26nm, dl=50nm). Les chemins au moment de la divergence du calcul sont présentés fig. 103.



fig. 103 : Chemins de fissuration pour  $\Delta = \{2, 1, 0.5\}$  nm, dh=26nm et dl=30nm (colonne gauche) et dl=50nm (colonne droite).

Les chemins sont qualitativement similaires dans les calculs.

Une seconde série avec une taille de maillage de 0.25nm, 0.5nm et 1nm pour (dl=20nm, dh=26nm) est représentée fig. 104. La fig. 104 présente en parallèle les chemins suivis par la fissuration et les pressions critiques associées, pour le dernier état convergé et pour l'état divergé. Pour la seconde série, le pas de chargement a également été diminué d'un facteur 10, pour retarder la survenue de la divergence de l'algorithme.



fig. 104 : Clichés de simulation pour  $\Delta = \{0.25, 0.5, 1\}$  nm et P = 10MPa, dh=26nm et dl=20nm,  $G_c=5J.m^{-2}$  et  $\sigma_c=1GPa$ , pour une profondeur de 300nm.

$\Delta$ (nm)	P=10MPa	P=100MPa
	Pc (MPa)	Pc (MPa)
1	5.13	5.10
0.5	4.64	4.70
0.25	3.42	3.40

fig. 105 : Influence combinée du maillage et de la pression de chargement P sur la pression critique pour dh=26nm et dl=20nm.

L'influence de la taille de maille  $\Delta$  sur le trajet de propagation est faible (fig. 103). Il ressort également que l'influence du mode de mise en pression est minime (fig. 105). La diminution de  $\Delta$  ne permet pas d'améliorer significativement la convergence des calculs (fig. 104).

Même avec le maillage le plus fin, aucun chemin en escalier qui aurait permis de parcourir la plus courte distance entre les cavités n'a été observé. Les faciès de rupture seraient donc formés de grandes marches.

Nous constatons que les pressions critiques de fissuration tendent à diminuer avec le raffinement du maillage (fig. 104).

Sur la fig. 104 les cavités sont proches. Une simulation a été lancée avec dl=70nm, dh=26nm,  $\Delta$ =0.5nm, pour observer une éventuelle modification à grande distance du chemin dans un maillage très fin (fig. 106).



fig. 106: Clichés  $\sigma_{yy}$  du cas dh=26nm et dl=70nm, avant divergence (haut gauche), au moment de la divergence (haut droit), zoom sur la pointe de fissures (bas).

Le chemin de fissuration n'est pas modifié. Nous voyons sur la fig. 106 que les singularités se sont correctement avancées avec l'avancée des fissures. Ces singularités n'étant pas ponctuelles, des éléments cohésifs entourant la fissure se sont ouverts, consommant à leur tour de l'énergie. L'algorithme a probablement eu des difficultés à calculer toutes ces ouvertures multiples correspondant à un phénomène physique. En effet, la traction s'exerce en pointe de fissure sur une zone étendue, plusieurs plans cristallographiques peuvent s'écarter. L'arrêt de l'algorithme est peut-être dû à la dissipation d'énergie autour de la zone de fissure et non à la seule fissuration.

Le chemin n'est en tout cas pas différent de celui observé avec un maillage plus grossier.

D'après ces premiers essais, une première phase de la fissuration peut être considérée comme stable, elle est captée par les calculs et se traduit par une convergence raisonnable de l'algorithme (fig. 107). La pression dans ce cas est très voisine de la pression critique. La première phase correspond à l'ouverture des plans selon y, imposée par la forme allongée des cavités.

Une seconde phase est beaucoup plus brutale, elle n'apparaît que rarement sur les clichés. Elle est déclenchée à P=Pc. Elle correspond physiquement à l'instabilité de la fissure. La vitesse de propagation de la fissure atteint la vitesse des ondes élastiques de Rayleigh dans le matériau, soit :

$$v \approx \frac{1}{3} \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

où E est le module d'Young et  $\rho$  la densité. En prenant une valeur moyenne de E de 165GPa et une densité  $\rho$  de 2330kg.m<sup>-3</sup>, v=2800m.s<sup>-1</sup>.



fig. 107: Instabilité et stabilité de la fissuration.

Il est donc difficile de déterminer précisément le chemin total de fissuration. C'est pourtant lui qui décide de la rugosité après rupture, dans le procédé SMART CUT<sup>TM</sup>. Plusieurs algorithmes ont été essayés, mais ils ont donné le même résultat ([ANSYS<sup>TM</sup> guide]).

La diminution automatique du pas de temps semblerait la meilleure solution pour ralentir l'arrivée de la divergence. Des essais ont été menés en augmentant le nombre d'itérations à temps d'application des contraintes constant, sans succès. La pression de chargement a été divisée par 10. Là encore, le ralentissement n'a pas modifié de manière significative le résultat. De plus, la diminution du pas de temps ne garantit pas une meilleure simulation du chemin de fissuration (fig. 104).

Nous pouvons travailler sur des diamètres plus petits de manière à augmenter les pressions critiques et à diminuer 'mécaniquement' le pas de chargement. Mais les résultats d'expériences imposent parfois de travailler sur de grands objets.

L'obtention des chemins de fissuration n'est donc pas le point fort de la FEM-CZM. Des chemins sont toutefois observés dans bien des cas. Ce sont des premières indications très importantes sur le phénomène de fissuration dans le silicium.

Nous allons donc nous concentrer sur le calcul de la pression critique de fissuration et son évolution avec la taille de maillage. La divergence du calcul arrive pour  $P=P_c$ . Donc même si le chemin n'est pas connu, la pression l'est.



fig. 108 : Evolution de la pression critique avec la taille de maillage.  $G_c=5J.m-2$  et  $\sigma_c=1GPa$ , pour deux manières d'imposer le chargement, P=10MPa et 100MPa.

La pression critique varie beaucoup avec le maillage, dans la configuration où les cavités sont proches (dl=20nm et dh=30nm). Une diminution de 33% est calculée quand  $\Delta$  passe de 1nm à 0.25nm (fig. 108). Autrement dit, la divergence du calcul arrive beaucoup plus tôt dans le chargement lorsque la taille de maillage diminue. L'effet a été testé et observé jusqu'à dl=50nm.

Physiquement, le matériau apparait artificiellement fragilisé par la diminution du maillage (fig. 108). Il résiste plus faiblement à la sollicitation mécanique, sans bien sûr que son énergie de surface et sa contrainte à rupture n'aient été changées. Ce phénomène numérique est en fait logique. Le principe même du modèle des zones cohésives est ici, à cause du chargement en pression, de s'ouvrir sur un critère de contrainte. Si la contrainte à rupture est atteinte, l'élément cohésif s'ouvre. Et de proche en proche, nous obtenons un chemin de propagation. Or en FEM, plus le maillage est fin autour d'une singularité, ici la pointe des deux défauts, plus la contrainte augmente. L'ouverture des zones est donc tout « naturellement » déclenchée plus tôt lorsque le maillage est plus fin. Cela pose la question fondamentale de la convergence des calculs numériques. Il semble donc que  $\Delta=1$ nm soit un bon compromis entre un maillage fin qui propose de nombreuses possibilités de propagation et une dégradation numérique limitée sur la valeur de la pression critique trouvée. Tous les résultats de début de chapitre ont été donnés avec  $\Delta=1$ nm (sauf mention contraire), les suivants le seront également.

En FEM-CZM, la taille de maillage a plus d'influence sur le niveau de pression de rupture que sur le chemin de fissuration.

Nous avons commencé à discuter des problématiques de maillage en XFEM. Le maillage triangulaire permet de descendre à des tailles de maille relativement faible, 8nm de côté. En deçà, le calcul ne s'initialise pas. Le maillage quadratique a été testé, c'est en principe le maillage le plus précis. La taille pour l'étude a été 15nm de côté, soit 15 fois la taille de maillage couramment utilisé dans le manuscrit en FEM. Pour une taille plus faible, la densité de nœud est trop importante, l'algorithme ne calcule pas (pour l'avancée de fissure rentrée et une taille de boite mobile donnée). Pour une taille plus grande, également. Les champs sont probablement calculés de manière trop imprécise pour trouver la direction de propagation et l'algorithme finit littéralement par « tourner en rond ». Les limitations sont dues à la programmation du code actuel. La technique semble cependant très performante pour calculer la fissuration (fig. 109). Ils sont identiques à ceux calculés en maillage triangulaire (fig. 150).



fig. 109 : Exemple de chemin de propagation en XFEM en maillage quadrangulaire. dh=30nm, dl=200nm.

Les chemins sont comme en FEM-CZM peu affectés par le maillage. La prédiction des chemins est donc correcte. Au contraire des pressions critiques (fig. 110) qui sont sensibles à l'avancée de fissure et à la taille du maillage. L'avancée de la fissure est un paramètre d'entrée qui définit la longueur supplémentaire de la fissure à chaque étape de calcul, dès que la pression critique de fissuration est atteinte.

En XFEM, la fissure ne peut pas avancer de plus d'un élément. La taille de maillage doit donc être approximativement égale.



fig. 110 : Evolutions de la pression critique avec la taille de maillage h pour une avancée de fissure da de 30nm (à gauche), et avec da pour h à 11nm (à droite).

#### III.2.4.2. Influence des paramètres de la loi cohésive.

Deux paramètres de la loi cohésive conditionnent la rupture :  $G_c$  et  $\sigma_c$ . Ils ne sont pas connus précisément (chapitres I et II). Ces paramètres ne sont pas constants au cours du recuit de fragilisation. Chaque stade du recuit doit être étudié séparément. Mais nous pouvons deviner que les chemins de fissuration ne semblent pas modifiés par la valeur des paramètres de la loi cohésive. Seule l'avancée calculée du chemin varie avec  $\sigma_c$ , à énergie  $G_c$  fixée (fig. 111).



fig. 111 : Chemins de fissuration calculés pour différentes contraintes à rupture (0.5, 1, 3, 5, 7 et 12GPa) pour une énergie de surface unique de 1J.m<sup>-2</sup>.

Nous retrouvons par le calcul que plus le matériau est fragile, plus les maxima de contrainte sont confinés autour de l'extrémité des défauts.

Plus la contrainte à rupture du silicium sera élevée, plus le matériau aura un comportement fragile, à énergie de surface fixée et d'après le résultat des simulations (fig. 111). La phase de fissuration sera extrêmement rapide.

L'algorithme captera d'autant plus mal cette phase de fissuration, la divergence interviendra très rapidement après que la pression critique soit atteinte. La fig. 111 illustre ce phénomène et les chemins de fissuration sont obtenus avec les pressions critiques qui figurent sur la fig. 115.

La simulation avec des éléments cohésifs ne permet pas de visualiser tout le chemin de propagation mais elle retranscrit donc relativement fidèlement la physique du matériau.

Dans la configuration où deux ouvertures de plans sont en compétition, l'influence des paramètres de loi cohésive est plus complexe. Elle nous amène à savoir quel est le critère de propagation en FEM-CZM.

A déplacement critique  $\delta_c$  égal, la fissure suit les plans de plus faible contrainte à rupture  $\sigma_c$  et de plus faible énergie de cohésion G<sub>c</sub> (fig. 112). Les critères 'contrainte' et 'énergie' sont équivalents car contrainte et énergie sont proportionnelles dans ce cas.



fig. 112 : Simulation d'un écartement de plan avec  $\delta_{c1} = \delta_{c2} = 1$ nm.  $G_{c1} < G_{c2}$  (à gauche),  $G_{c1} = G_{c2}$  (au centre),  $G_{c1} > G_{c2}$  (à droite). Contrainte de Von Mises.

A contrainte à rupture  $\sigma_c$  égale, les plans de plus faibles énergie s'ouvrent (fig. 113). L'énergie est donc prise en compte dans le calcul du chemin de propagation.



*fig. 113 : Simulation d'un écartement de plan avec*  $\sigma_{c1} = \sigma_{c2} = 1$ *GPa et G*<sub>c1</sub> $< G_{c2}$ .

Le critère de propagation de la fissure semble malgré tout être plus un critère de contrainte qu'un critère énergétique en FEM-CZM. L'augmentation de pression génère des contraintes de plus en plus importantes et la contrainte à rupture est atteinte. Il est clair que l'élément de contrainte à rupture la plus faible sera le premier à s'ouvrir. Nous le vérifions sur un dernier test (fig. 114) avec deux jeux de données où  $\sigma_{c1} < \sigma_{c2}$  et  $G_{c1} > G_{c2}$ .



fig. 114 : Simulation d'un écartement de plan avec  $\sigma_{c1} > \sigma_{c2}$  et  $G_{c1} < G_{c2}$ .

Le premier critère de propagation en FEM-CZM est donc le critère de contrainte, le critère d'énergie n'arrive que dans un second temps. Quand nous imposons un déplacement sur les surfaces de la fissure, le critère de propagation devient un critère en déplacement.

La conséquence de ce critère est la dépendance de la pression critique avec la valeur de la contrainte à rupture. Cette dépendance est tracée sur la fig. 115 dans une géométrie réduite où seuls les plans horizontaux et verticaux sont représentés.



fig. 115 : Evolution de la pression critique avec la contrainte à rupture pour une énergie de surface de  $1J.m^{-2}$  et  $5J.m^{-2}$ , pour un seul type de plan. dh=30nm et dl=40nm, profondeur à 300nm.4µm est l'épaisseur de raidisseur en silicium. Le système simulé est le système collé.

La pression critique peut ainsi varier quasiment d'un facteur 10 selon la valeur de  $\sigma_c$  pour une énergie de surface de 5J.m<sup>-2</sup>, d'un facteur 4 pour une énergie de 1J.m<sup>-2</sup>. A priori, avec l'intervalle d'énergie de surface choisi, les pressions réelles sont comprises entre les deux courbes.

Il apparait que l'impact de l'énergie de cohésion ou de surface  $G_c$  grandit avec la valeur de  $\sigma_c$ . Pour des valeurs de contrainte à rupture inférieures à 3GPa (valeur maximum de limite élastique dans les essais de S.G.Roberts dans du silicium non affaiblit), l'écart est inférieur à 14%. L'ordre de grandeur des pressions fournit par le FEM-CZM sera donc correct et voisin des pressions réelles du procédé.

Trois simulations ont également été faites avec une grille d'éléments cohésifs contenant les deux types de plans (fig. 116). La conclusion est identique.

G <sub>c1</sub>	$\sigma_{c1}$	$\sigma_{c2}$	P <sub>c</sub>
5J.m-2	1GPa	1.5GPa	3.95MPa
	3GPa	4.5GPa	11.25MPa
	6GPa	9GPa	18.35MPa

fig. 116 : Evolution de la pression critique avec  $\sigma_c$  dans une approche à deux types de plans.

#### III.2.4.3. Validation du choix du système en FEM-CZM.

Nous avons réduit le comportement de l'ensemble de la zone implantée à l'interaction de deux cavités très étendues et parallèles aux interfaces. Des défauts obliques de petite taille (défauts (111) pour le Si(100)) ne sont pas considérés, ils sont apparemment minoritaires mais pourraient avoir un rôle, en facilitant ou orientant le passage de la fissure. Sur la fig. 117, le défaut oblique supplémentaire ne semble pas participer à la fissuration, même s'il est le siège de contraintes plus élevées qu'en dehors du champ d'interaction.



fig. 117 : Défaut oblique au cœur de la grille cohésive, entre deux cavités aplaties chargées en déplacement avec  $G_{c1}=2.4J.m-2$  et  $\sigma_{c1}=3GPa$ ,  $G_{c2}=3.8J.m-2$  et  $\sigma_{c2}=4.5GPa$ . dh =20nm.

Nous pouvons chercher à simuler la perturbation du système choisi avec non pas un petit défaut mais la présence d'une troisième cavité.

Les diamètres seront plus réduits pour des arguments physiques, car on trouve un « grand » nombre de défauts en début de recuit, quand de nombreux défauts ont chacun capté une quantité d'atomes. Il est moins probable de trouver trois grands défauts dans une même zone. La taille du diamètre des défauts modifie le niveau de contrainte dans la zone d'interaction mais le chemin le plus favorable à la fissuration sera inchangé en mode statique. Un exemple de chemin de fissuration est donné ci-dessous (fig. 118).



fig. 118: Chemin de fissuration entre 3 cavités de 250nm de diamètre.

Pour cet exemple, la pression critique calculée est de 85MPa. Seules deux cavités ont percolé d'après la simulation. On observe qu'une cavité interagit plus vite si (dl faible et dh élevé) que si (dl élevé et dh faible), quand dl>0. Si dl<0, c'est l'inverse. En parallèle, deux simulations des interactions entre la cavité de gauche et l'une ou l'autre des cavités de droite ont montré que le cas qui a fissuré sur la fig. 118 demande une pression de fissuration plus faible. Nous retrouverons cet effet plus tard sur l'évolution de la pression critique en fonction de dl et de dh (cartes de pression, fig. 137). La représentation d'une troisième cavité n'est donc a priori pas nécessaire pour l'étude la fissuration.

Nous pouvons donc ramener l'étude de la fissuration de la zone implantée aux interactions potentielles entre deux cavités.

Si nous ne chargeons que l'une des deux cavités dans un système à deux défauts, le champ de contrainte de la cavité chargée va provoquer une concentration de contrainte à l'extrémité de la fissure non chargée (fig. 119). Sur la fig. 119, la cavité de gauche est chargée. La pression

critique sera plus élevée. Par exemple, pour dl=40nm et dh=30nm,  $\sigma_c$ =5GPa et G<sub>c</sub>=5J.m<sup>-2</sup>, la pression critique passe de 30MPa pour deux cavités chargées à 66MPa pour une seule (le travail fourni par la pression est deux fois plus faible). Pour ce même exemple, la pression pour une cavité isolée est de plus de 300MPa.

La longueur de fissuration partant de la cavité chargée est plus importante que celle de la cavité non chargée.

Les trous de larges diamètres qui peuvent subsister dans la matrice participent donc à la fissuration, au contraire des petits défauts. Nous avons vu sur la fig. 117 qu'une petite absence de cohésion ne participait pas à la fissuration. Si le trou non chargé n'était pas présent (ie la cavité est isolée), la pression de fissuration serait de quelques centaines de MPa. Nous pouvons penser à ne chauffer qu'une partie de la plaquette de silicium pour déclencher la rupture ou implanter un matériau contenant des cavités. C'est en partie ce qui doit se passer en pratique puisque des zones plus ou moins chaudes existent dans les fours et que tous les défauts ne se développent pas de la même façon simultanément.



fig. 119 : Communication du champ de contrainte d'une cavité chargée en pression à une cavité non chargée avec  $G_{c1}=5J.m-2$  et  $\sigma_{c1}=5GPa$ , dl=40nm et dh=30nm.

La réduction du comportement de la zone implantée aux interactions potentielles entre deux défauts de larges diamètres est donc adaptée pour la détermination des conditions critiques de fissuration.

Les outils de calculs ont été présentés et discutés. L'étude sur l'influence du maillage a permis de monter que les chemins de fissuration obtenus par les deux techniques numériques sont relativement stables, donc fiables. Les chemins sont de plus similaires. Il ressort également que la XFEM pourrait pâtir de l'obligation d'avoir une taille maillage plus grosse au niveau de la précision du calcul de pression par rapport à la FEM. Nous nous concentrerons sur les chemins calculés pour cette méthode. En FEM, les pressions critiques obtenues sont relativement stables avec le maillage ( $\Delta > 0.5$ nm) et l'intervalle de contrainte à rupture choisi.

Les premiers résultats semblent prometteurs quant à leur capacité de traiter la fissuration dans le silicium monocristallin implanté. Des états mécaniques vont maintenant être calculés, d'abord sur les grands diamètres de défauts correspondant aux derniers temps des recuits, puis sur des diamètres plus petits.

# III.3. Détermination des paramètres de fissuration grâce à une étude du cloquage.

La similitude entre cloquage et fissuration a été démontrée expérimentalement d'un point de vue cinétique et d'un point de vue de taille de défauts, simplifiant considérablement les

expérimentations et les observations qui doivent être nombreuses pour optimiser le procédé. En effet, la rupture (temps, rugosité...) varie de manière non linéaire avec la dose, l'énergie d'implantation, la température de recuit, etc.

L'absence de raidisseur permet une relaxation de la contrainte selon z.

Le domaine d'existence du cloquage a été identifié expérimentalement en fonction de l'énergie et de la dose d'implantation (fig. 120). La rigidité du système influe sur la dispersion des défauts initiaux, elle même influe sur la taille des défauts. La simulation du cloquage doit donc permettre de déterminer l'état mécanique et les propriétés du silicium implanté et de confronter les résultats numériques avec des expériences, relativement simplement.



fig. 120 : Domaine d'existence expérimentale du cloquage en fonction de l'énergie et de la dose d'implantation ([B.Terrault]). Compromis entre densité, taille de défaut et rigidité du système.

Les cloques sont des objets issus de la fissuration dont nous pouvons estimer la pression par simulation. Les deux techniques numériques sont convoquées pour traiter les résultats expérimentaux.

# III.3.1. Calcul avec la FEM-CZM.

#### III.3.1.1. Niveaux de pression sans raidisseur, à froid.

Dans une première expérience, plusieurs niveaux de fragilisation ont été réalisés, en jouant sur l'énergie d'implantation ([A.Tauzin]). Des défauts se sont formés à  $1.8\mu m$  de profondeur, après une implantation d'hydrogène à  $8.10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup> à 210keV, et après un recuit. D'autres se sont formés à  $0.52\mu m$  et  $1.03\mu m$  de profondeur, après une implantation d'hydrogène à  $6.10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup> à respectivement 45keV et 110keV, et après recuit.

Les dimensions des cloques mesurées sur la fig. 121 pour chaque niveau d'implantation à température ambiante sont des moyennes calculées sur plusieurs centaines de cloques à partir de mesures interférométriques à balayage. Les calculs sont faits sans zones cohésives car aucune exfoliation n'est observée.

Le chargement progressif en pression dans nos simulations permet de faire varier la hauteur des cloques. Connaissant la hauteur expérimentale des cloques, la pression devient connue. Les pressions calculées par une géométrie 2D axisymétrique sont indiquées en face de chaque configuration (fig. 121).

Profondeur (µm)	Diamètre (µm)	Hauteur (nm)	P <sup>FEM_2Daxi</sup> (MPa)
	5.6	6	80
1.8	8	18	95
	9.5	23	75
0.52	3.3	11	70
1.3	7.4	30	70

fig. 121 : Pressions de cloquage obtenues en 2D axisymétrie correspondant aux expériences d'A.Tauzin. Les hauteurs de cloques ont été mesurées par interférométrie.

Dans une seconde expériences, les mesures de profil de déformation par AFM (fig. 122) ont été faites sur des cloques isolées prises au hasard sur un substrat de silicium non collé ([N.Daix]). Les défauts se sont formés à  $0.3\mu$ m de profondeur après une coimplantation hélium-hydrogène, l'hélium par une dose de  $1.5.10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup> à 52keV et l'hydrogène par une dose de 1.1016 at.cm<sup>-2</sup> à 32keV. Nous en tirons également des pressions de cloquage, à profondeur plus réduite.

Profondeur (µm)	Diamètre (µm)	Hauteur (nm)	P <sup>FEM_2Daxi</sup> (MPa)
	3	11	30
0.3	5	16	6.5
	6	24	5

fig. 122 : Pressions de cloquage obtenues en 2D axisymétrie correspondant aux expériences de N.Daix. Les hauteurs de cloques ont été mesurées par AFM.

Une troisième série d'expériences reprise ici a été menée par A.Beaumont lors de sa thèse (fig. 123). Une même condition d'implantation d'hydrogène à  $6.10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup> à 76keV a été recuite à deux températures et nous disposons des mesures de hauteurs tout au long du recuit (fig. 123).

Les mesures interférométriques présentent quelques incertitudes au niveau de l'évaluation de la hauteur des cavités ([S.Personnic]) mais ces derniers résultats donnent des indications intéressantes sur le mécanisme de fissuration.

T <sub>recuit</sub>	T <sub>recuit</sub>	R. moy.	R. max.	h moy.	h max.	h moy.	h max.	
	(min)	(µm)	(µm)	(nm)	(nm)	P (MPa)	P (MPa)	
	5	1.6	4.9	1.5	7	5	30	
	10	1.9	5.8	7	36.5	18	105	
450 (°C)	15	2.1	5.7	17.5	145.5	75	210	
	18	2.3	6.5	21.5	142.5	45	200	
	20	2.5	6.2	23	153	60	160	
	30	1.9	5.7	3.5	18	12	60	
420 (°C)	50	1.9	5.7	7.5	44	22	100	
	60	1.9	6	10.5	67	27	150	
	90	2	5.2	14	97	67	190	
	120	2.1	5.6	17	132	72	195	

fig. 123 : Evolution de la hauteur des cloques avec la température de recuit et le temps, pour une dose d'hydrogène à 6.10<sup>16</sup> at.cm<sup>-2</sup> à 76keV, à travers 400nm d'oxyde ([A.Beaumont]).

Les deux séries de hauteurs montrent d'abord la non homogénéité de la formation des défauts. D'après l'évolution de la hauteur maximum mesurée, il semblerait que nous ayons une augmentation progressive de la pression au cours du temps en même temps qu'une augmentation du volume des cloques. Il y a donc une arrivée progressive d'espèces à l'intérieur des cavités pendant le recuit. Et plus les cavités sont grandes, plus leurs capacités de stockage augmentent. Cette hypothèse a déjà été émise au chapitre II après les résultats de dégazage de  $H_2$  de J.D.Penot.

Les extractions de pressions à partir des hauteurs maximum sont a priori plus sûres : l'incertitude de mesure y est plus faible comparativement. La série de pressions obtenue à partir des hauteurs moyennes tend à confirmer la première tendance observée, avec toutefois une différence d'ordre de grandeur.

Un mécanisme de fissuration à pression constante est ainsi éliminé. Un mécanisme où une forte pression initiale entraînerait, même après diminution suite à l'agrandissement des cavités, une fissuration progressive également. Nous avions exclu ces hypothèses au chapitre II.

Les pressions régnant dans les cloques à température ambiante (les mesures de hauteurs sont à température ambiante) et à différentes profondeurs ont donc été calculées dans différentes expériences. Nous savons désormais que la pression ne fait qu'augmenter au cours de la formation des défauts, et que la pression dans les cavités profondément enterrées (cas de plus en plus proche du procédé) est de l'ordre de 100MPa.

# III.3.1.2. Détermination de la contrainte à rupture, de l'énergie de surface.

Des zones cohésives sont maintenant ajoutées à l'extrémité du défaut dans la géométrie 2D axisymétrique. La cloque étant stable lors de l'observation, les zones cohésives ne doivent pas s'ouvrir. Nous supposons que nous sommes à la limite cloquage/fissuration afin de déterminer le couple ( $G_c$ ,  $\sigma_c$ ). Il fournit les propriétés à rupture du silicium implanté dont la mesure expérimentale est difficile et dont nous avons besoin pour l'étude de la fissuration lorsque les substrats de silicium sont collés.



fig. 124 : Champ de contrainte équivalent (Von Mises) juste avant l'exfoliation. La surface libre est en haut et la fissure à deux types de plans pour se propager.

La pression augmentant progressivement dans la cloque, la simulation aboutit à l'exfoliation dès que les contraintes critiques sont atteintes (fig. 124). Nous obtenons ainsi la pression d'exfoliation (fig. 125). La fig. 124 ne présente que le dernier état convergé. Le processus de fissuration a commencé aux angles du défaut là où la contrainte est maximum. Des éléments d'énergie  $G_{c1}$  ou plans (100) se sont ouverts. Compte tenu de la géométrie très aplatie de la

cavité (diamètre  $5\mu$ m et épaisseur de 4nm), le champ de contrainte en bord est dû à la pression appliquée sur les grandes surfaces. Il est maximum selon l'axe vertical y. La fissuration s'est donc poursuivie par une ouverture latérale allant dans le sens d'une augmentation du diamètre de la cavité. La contrainte de flexion se développant avec l'augmentation progressive de la pression, la fissure verticale s'est de nouveau propagée, provoquant l'exfoliation.

Les calculs sont faits sur l'expérience de N.Daix pour des cavités de  $5\mu m$  de diamètre à 300nm de profondeur. Les résultats sont présentés sur la fig. 125.

De	onnées d'entr	Données de sorties		
$\sigma_{c1}$ (GPa)	$G_{c1} (J.m^{-2})$	$\sigma_{c2}$ (GPa)	$h_{c}(nm)$	P <sub>c</sub> (MPa)
1	0.5	1.5	30	11.5
5	0.5	7.5	42	17
1	25	1.5	35	13.5
5	2.3	7.5	75	30

fig. 125 : Pressions et hauteurs d'exfoliation pour différents paramètres de loi cohésive.

Pour chaque jeu de paramètres cohésifs ( $G_c$ ,  $\sigma_c$ ), les pressions critiques obtenues sont supérieures à la pression de 6.5MPa qui correspond à une hauteur de 16nm.

Les essais sont faits à froid alors que lors du procédé la découpe se fait à plus haute température, à 400°C-500°C. Pour pouvoir déterminer ( $G_c$ ,  $\sigma_c$ ) utiles aux simulations, il faudrait disposer d'essais d'exfoliation mesurés à la bonne température.

Nous avons pu reproduire par simulation le phénomène d'exfoliation. La fissure partant d'une cloque isolée tend à partir vers la surface libre (fig. 124). Nous allons préciser qualitativement le comportement en fissuration à partir des chemins de fissuration.

# III.3.1.3. Croissance de cavité, distance d'interaction en fonction de 'p', 'dl', 'dh'.

Nous allons simuler les interactions potentielles entre deux cavités. Nous fixons les distances dl à 70nm et dh à 30nm.

Comme nous l'avons vu sur la fig. 93 et sur la fig. 123, la population présente expérimentalement une distribution relativement étendue en taille. Mais il n'est pas utile de travailler sur une distribution de taille. Nous gagnons du temps de calcul en utilisant de grands diamètres car la pression de fissuration et/ou de cloquage que nous obtiendrons sera minimum. De plus, un des deux défauts sera obligatoirement large car la fissuration ne se propagera qu'à partir des plus grands défauts. L'interaction entre un large défaut et un plus petit aura lieu sous une pression critique plus élevée, sans autre modification.

L'étude de l'influence du maillage a montré que le chemin n'était sensible qu'à la position des cavités et non au diamètre. Les cloques sont prises finalement identiques en taille et de grand diamètre par rapport aux tailles de défauts mesurées pendant un recuit.

Afin d'alléger les calculs, seuls les plans verticaux et horizontaux sont conservés, ce sont ceux qui s'ouvrent lors de l'exfoliation (fig. 124). Les résultats 2D FEM-CZM sont présentés sur la fig. 126.

Sur la fig. 126, la surface libre est en bas.



fig. 126 : Compétition entre exfoliation et percolation en 2D pour un espacement constant entre cavités A gauche, dernier état de convergence du calcul. A droite, état de divergence.

Nous observons sur les clichés qu'à basse profondeur les fissures qui s'initient aux extrémités de chaque défaut se propagent vers la surface libre. C'est la relaxation qui présente le gain maximum. La croissance des cavités s'arrête à ce stade. Nous retrouvons le comportement d'une cavité isolée (fig. 124)

L'augmentation de profondeur induit une augmentation de rigidité et modifie la nature des interactions. Progressivement, les cavités tendent à percoler. Le matériau supprime les maxima de contrainte au niveau des extrémités de défauts voisines et gagne en déformabilité car le nouveau défaut est plus grand, comme nous l'avons schématisé au chapitre II.

A forte profondeur, la fissuration se développe de manière confinée, comme lorsqu'un substrat de silicium est collé en surface. Les cavités résultantes sont de plus grands diamètres. Ici, elles doublent leur diamètre.

Si nous arrivions donc à appliquer ou enlever une rigidité par pression au cours d'un recuit, nous pourrions alors théoriquement faire monter la fissure ou la confiner à loisir. Des motifs pourraient alors apparaître. Ce serait une alternative à l'implantation à différentes profondeurs.

Si l'une des cavités avait un diamètre plus faible, la pression critique de fissuration pour cette cavité serait plus élevée. La pression critique de l'autre cavité serait également plus élevée en raison d'interactions plus faibles (même si en augmentant la pression, le champ s'étend davantage et son intensité augmente) et d'une rigidité du système plus importante (la quantité de 'vide' est plus faible avec un plus petit diamètre).

La frontière entre fissuration et cloquage serait décalée vers une profondeur plus importante. Autrement dit, le domaine d'existence du cloquage serait plus étalé, en profondeur et dans le temps. De même si l'espacement augmentait entre les deux cavités.

La transition entre cloquage et fissuration a été illustrée sur un exemple (fig. 126), elle est gouvernée par la taille des défauts, leur densité et la profondeur. Le comportement pour d'autres tailles et d'autres densités est identique et peut être extrapolé.

Des résultats très similaires aux résultats 2D ont été obtenus sur une géométrie 2Daxisymétrique, où une couronne composite contenant 6 cloques (propriétés mécaniques adaptées avec la fraction de vide des cloques) était à proximité d'une cloque centrale. Les résultats 2D FEM-CZM de la fig. 126 sont donc confirmés. Les chemins étant identiques, seules les pressions seront retranscrites ici (fig. 127).

Nous avons discuté de la relativité de la valeur des paramètres de la loi cohésive. L'évolution des pressions en fonction de la distance entre défauts et de la profondeur a été tracée avec une contrainte à rupture de 1GPa et une énergie d'ouverture de  $5J.m^{-2}$ . L'évolution est qualitative. Sont portés également les pressions critiques obtenues en collant une surépaisseur de silicium de 1µm, afin d'accentuer l'influence de la rigidité du système.



fig. 127 : Influence de la raideur du système sur la pression (2Daxi FEM-CZM). p est la profondeur définie sur la fig. 94. L'épaisseur d'oxyde est de 145nm.

L'effet de la raideur du système au dessus des cavités apparait clairement (fig. 127). Plus les cavités sont situées profondément, plus la pression critique de fissuration est élevée. L'ajout d'une surépaisseur de silicium de  $1\mu m$  multiplie la pression critique de fissuration par 3.

Nous voyons également la progression de la transition cloquage/percolation en fonction de la profondeur sur les courbes de pression (fig. 127).

La courbe de pression critique obtenue pour p=150nm est marquée par un large plateau sur l'intervalle de dl proposé et pour dl > 20nm. Ce plateau signifie que la pression critique n'est pas sensible à la distance entre cavités. La pression est donc uniquement sensible à l'épaisseur de la couche qu'il faut déformer au dessus d'elle, nous sommes donc dans le domaine de cloquage. Pour dl < 20nm, la pression diminue plus les cavités sont proches. Nous avons donc une percolation entre les cavités.

La taille du plateau diminue quand la profondeur augmente, ie, la transition cloquage/fissuration se décale vers les grands 'dl'. Quand  $1\mu m$  de silicium est collé, la transition disparait même pour l'intervalle de dl étudié. Elle avait déjà disparu dans le cas non collé dès que la profondeur excédait 300nm.

Plus que la valeur de la pression en elle-même, l'évolution de la pression nous informe sur le mécanisme de fissuration qui oscille entre exfoliation et percolation. Nous voyons également qu'une augmentation de dose à une profondeur donnée réduirait 'dl' mais resterait sans effet sur la percolation tant que la distance seuil d'interaction n'a pas été franchie. L'augmentation supplémentaire de dose permet de rapprocher les défauts, d'augmenter la fragilité du silicium, de réduire la pression, d'accélérer la cinétique de rupture.

Une cloque isolée (dl= $+\infty$ ) dans un matériau de même contrainte à rupture et de même énergie de surface fissure à 142MPa. Nous mesurons ainsi tout l'impact des interactions entre cavités qui permettent d'abaisser la pression de fissuration de 100MPa environ. Une pression minime exercée par les espèces stockées dans les défauts permet la fissuration.

Des tendances qualitatives ont été obtenues grâce à la FEM-CZM. Les mêmes configurations ont été testées avec la XFEM. Si des tendances identiques étaient conclues dans les deux cas, chacune des méthodes de simulation servirait de vérification à l'autre.

# III.3.2. Calcul avec la XFEM.

# III.3.2.1. Détermination de l'énergie d'ouverture de surface.

Les résultats expérimentaux qui alimentent les simulations sont toujours ceux N.Daix présentés plus haut pour la FEM-CZM.

Des pressions de cloquage ont préalablement été calculées en 2D-FEM et 2Daxi-FEM. Le rapport de pression est de 3. La profondeur infinie du 2D de la géométrie induit une rigidité plus faible comparée au 2Daxi. Les pressions calculées sont donc plus faibles. Les pressions qui seraient probablement obtenues en 2Daxi-XFEM peuvent être estimées en multipliant par 3 les pressions obtenues en 2D-XFEM (fig. 128).

Les pressions critiques en 2Daxi FEM-CZM sont obtenues avec une contrainte à rupture variant de 1GPa à 5GPa (fig. 128).

р	Diamètre	h (nm)	P <sub>c</sub> <sup>2Daxi-FEM</sup>	$G_{c}(J.m^{-2})$	P <sub>c</sub> <sup>2Daxi-FEM-CZM</sup>	P <sub>c</sub> <sup>2Daxi-XFEM</sup>
200mm		6.5MDa	2.5	13.5-30 MPa	39 MPa	
500mm	Sμm	10	6.5MPa	0.5	11.5-17 MPa	20 MPa

fig. 128 : Pressions critiques d'exfoliation obtenues d'après les expériences de N.Daix.

Les pressions 2Daxi-XFEM sont légèrement supérieures à celles calculées en 2Daxi-FEM-CZM car le processus de fissuration est plus complet.

Nous voyons que les pressions de fissuration obtenues en 2Daxi sont très largement supérieures aux valeurs de cloquage mesurées. Nous ne pouvons déterminer de limite basse à l'énergie de surface par simulation. Les autres résultats de cloquage amènent la même conclusion. Des tests en température doivent être faits impérativement pour déterminer les propriétés du silicium implanté dans le procédé.

Nous allons donc investiguer qualitativement le comportement de la XFEM sur le cloquage.

#### III.3.2.2. Etude d'une fissuration entre défauts distants.

En reprenant une des expériences de A.Tauzin où plusieurs niveaux d'implantation étaient réalisés (fig. 129), les pressions critiques ont été estimées (fig. 130), les chemins de propagation ont été calculés (fig. 131, fig. 132, fig. 133). L'énergie de surface de rupture retenue pour le travail est  $1J.m^{-2}$ , elle semble plus acceptable que  $5J.m^{-2}$ , lorsque nous comparons les ordres de grandeur de pression en 2D axisymétrie simple FEM-CZM et les pressions XFEM.



fig. 129 : A gauche : localisation de la fragilisation en vert réalisée avec des masques et directions de fissuration en rouge. A droite, observation de la jonction de deux niveaux d'implantation espacés de 400nm, le plus profond étant à 1.8µm sous la surface de silicium ([A.Tauzin]).



fig. 130: Pressions critiques obtenues en XFEM pour plusieurs décalages latéraux 'dl' et verticaux 'dh'.



fig. 131: Trajets de fissuration pour un substrat non collé. De gauche à droite, dl=500nm, dl=1000nm et dl=2000nm. dh=400nm, da=30nm, G=1J.m<sup>-2</sup>. Surface libre en bas.



fig. 132: Trajets de fissuration pour un substrat non collé. De gauche à droite, dl=500nm, dl=1000nm et dl=2000nm. dh=800nm. da=30nm et  $G=1J.m^{-2}$ . La surface libre en bas.



fig. 133: Trajets de fissuration pour un substrat non collé. De gauche à droite, dl=500nm, dl=1000nm et dl=2000nm. dh=1300nm. da=30nm, G=1J.m<sup>-2</sup>. Surface libre en bas.

Les pressions en XFEM calculées avec  $G_c=1J.m^{-2}$  sont des valeurs minima de pression critiques (fig. 130). Nous avons vu que la pression pour fissurer augmente avec la profondeur. La fissuration est donc obtenue en premier lieu dans les niveaux de fragilisation les moins profonds, le chargement en pression étant égal dans les deux cavités. Les pressions indiquées sur la fig. 130 correspondent à la propagation de la fissure dans la cavité la moins profonde située à 1.8µm-dh de la surface libre. La cavité plus profonde se fissure dans un second temps.

Regardons tout d'abord les résultats pour dh=1300nm (fig. 133). Ils correspondent à des fissures proches de la surface libre. Il y a toujours exfoliation, quelle que soit la distance entre fissures. Lorsque la fissure est plus profonde, pour dh=400nm et dh=800nm, il y a deux modes de rupture selon l'écartement des défauts (fig. 131, fig. 132). Si les fissures sont éloignées de plus de 500nm, nous avons exfoliation. En deçà, les fissures se rejoignent pour découper la plaque.

Nous avons retrouvé en XFEM la transition entre cloquage et percolation sur l'évolution des pressions critique et sur les chemins de fissuration (fig. 131, fig. 132). Le chemin de fissuration est semblable au chemin expérimental (fig. 129, à droite).

Nous allons préciser qualitativement le comportement en fissuration en fonction de la profondeur 'p', de l'espacement latéral 'dl' et de la différence de profondeur 'dh'.

### III.3.2.3. Croissance de cavité, distance d'interaction en fonction de 'p', 'dl', 'dh'.

Afin d'évacuer le problème de la différence de pression due à la différence de profondeur des cavités, des simulations XFEM ont été lancées sur une configuration de cavités alignées, pour

des espacements dl variables. Les calculs suivants doivent aider l'analyse d'expériences de cloquage, notamment pour l'estimation de la pression, et aider à la compréhension du phénomène de rupture.

Nous avons vu dans les paragraphes précédents l'influence de la profondeur 'p' sur les valeurs de pressions critiques et sur les modes de fissurations. Nous allons voir plus généralement l'apport de la XFEM dans l'estimation des interactions entre défauts.

L'influence de la profondeur a été étudiée sur des cavités isolées, pour deux tailles de défauts (fig. 134). Pour chaque diamètre, des calculs ont été fait avec dl=200nm.



fig. 134 : Evolution de la pression critique avec la profondeur calculée par XFEM,  $Gc=1J.m^{-2}$ , dh=0nm.

Pour une énergie de 1J.m<sup>-2</sup>, la pression augmente approximativement de 4MPa tous les 100nm. Pour une énergie de 5J.m<sup>-2</sup>, elle augmente de 9MPa. Le rapprochement des cavités induit une chute de la pression nécessaire à la fissuration, de 15% pour la plus basse énergie, de 30% pour la plus haute.

Il ressort de la fig. 134 que les défauts ne peuvent pas fissurer isolément a priori ou très difficilement, la pression réclamée pour la fissuration est très élevée. Les résultats sont similaires à ceux obtenus en FEM-CZM.

De plus, la fissuration à partir d'un défaut seul ne se développe pas dans le même plan (fig. 129). Il faut donc créer les conditions d'une formation minimum de défauts. L'existence de dose minimum pour chaque condition est observée expérimentalement. La rugosité ne peut donc pas être nulle avec ce procédé. Elle est de l'ordre de 50 à 100nm, ce qui est déjà remarquable.

Les augmentations de profondeur et d'énergie d'ouverture des surfaces accroissent les différences entre niveaux de pressions. A profondeur constante, l'influence de l'énergie en fonction du diamètre des défauts est remontrée sur la fig. 135.



fig. 135 : Evolution de la pression critique de fissuration en fonction du diamètre de défauts isolés pour p=450nm et dh=0nm.

Le doublement du diamètre de  $3.5\mu m$  à  $7\mu m$  entraine une diminution par 4 de la pression critique. Nous retrouvons le fait bien établi que les plus grands défauts sont les plus critiques.

Le caractère favorable pour la fissuration des interactions a été vu sur deux points de comparaisons (fig. 134). Une étude systématique de l'évolution de la pression avec l'espacement latéral 'dl' a été réalisée (fig. 136).



fig. 136 : A gauche, évolution de la pression critique dans un substrat non collé avec l'espacement dl calculée par XFEM, dh=0nm. A droite, évolution de la pression critique de fissuration dans un substrat non collé pour deux énergies de surface de 1J.m<sup>-2</sup> et 5J.m<sup>-2</sup>.

Les pressions à grand 'dl' sont constantes démontrant que les champs de contraintes siégeant en tête de fissure ne se voient pas. Nous observons ensuite une augmentation inattendue de la pression de fissuration, pour dl=1 $\mu$ m quand le diamètre est de 3 $\mu$ m, pour dl=500nm quand le diamètre est de 5 $\mu$ m, en prenant le cas d'une énergie de 5J.m<sup>-2</sup>. C'est un seuil d'interaction en distance latéral. Ainsi, quand les défauts se rapprochent, les interactions sont d'abord répulsives car la pression de fissuration augmente. Ensuite seulement, elles deviennent attractives.

Dans le procédé, la densité de défauts est relativement importante, les interactions sont présentes. Des cartes de pression d'interaction ont été donc tracées pour des cavités de  $5\mu m$  de diamètre, pour quantifier les effets de 'dl' et 'dh'. Si la taille des cavités évolue, les

niveaux de pression vont être modifiés mais les positions relatives des configurations sur les cartes seront conservées.



fig. 137 : Carte de pression critique Pc=Pc (dh, dl) 2D-XFEM obtenues par simulation de cloquage pour  $G_c=5J.m^{-2}$ .

En parallèle des cartes de pressions, les chemins de fissurations sont présentés pour différentes configurations (fig. 138).



fig. 138 : Chemins de fissuration obtenus entre cavités proches en cloquage. Les pressions correspondantes sont données sur la fig. 137.

Pour dl < 200nm (fig. 137), nous sommes dans le puits de pression vu précédemment sur la fig. 136. dh=0nm correspond au plan d'une cavité, -300nm < dh < 0nm est le domaine entre la cavité et l'interface silicium/oxyde de silicium.

Les cartes montrent que la configuration des cavités alignées présente des pressions supérieures dès les moyennes distances (dl>100nm), une résistance à la fissuration plus grande. Une seconde cavité plus profonde (dh>0) entraîne une pression de fissuration plus faible. Une cavité placée à dh<0 également, mais ce résultat était attendu car la rigidité diminue. Le chemin de fissuration est pourtant a priori déterminé.

#### CONFIDENTIEL

La pression à longue distance se stabilise. En effet, les cavités exfolient, la pression de fissuration est la pression nécessaire pour la propagation jusqu'à la surface libre, et comme cette distance à la surface libre est constante, la pression est constante.

Pour dl  $\leq$  0nm, les fissures plongent directement vers la surface libre de la cavité voisine. Pour  $0 < dl \leq 120$ nm, les fissures ne se voient pas ou se fuient dans un premier temps. La percolation n'intervient que dans un second temps. Pour dl > 120nm, les fissures se dirigent vers la surface, sans interagir. Les chemins ne sont pas assez développés pour en être sûr, mais cette tendance est marquée. Les pressions critiques sont de plus quasiment les mêmes pour ce domaine d'espacement.

L'existence d'une transition entre percolation et exfoliation est retrouvée, comme précédemment avec la FEM-CZM. Ces méthodes numériques parviennent donc à capter les phénomènes physiques observés, malgré la faiblesse de dimension des objets.

Nous trouvons l'explication à l'augmentation de pression : les fissures se repoussent dans un premier temps lorsqu'elles sont à proximité. L'énergie à apporter est donc plus importante.

Nous venons donc de voir que l'étude du cloquage apporte beaucoup à la compréhension du phénomène de rupture qui a lieu au cours du procédé SMART CUT<sup>TM</sup>. Nous pouvons évaluer à froid les propriétés du silicium implanté et notamment les minima de pression qu'il peut supporter. Nous mesurons également toute l'influence de la position des cavités les unes par rapport aux autres et l'influence cruciale de la rigidité du système.

Les résultats de simulations sont dors et déjà comparables avec les expériences de cloquage. Ils pourraient être précisés sur des échantillons chauds où l'on observe conjointement des exfoliations et des coalescences par percolation de cavités et où nous aurions la distance entre les cloques. Nous serions dans ce cas à la limite de l'exfoliation et de la fissuration.

Nous pourrions également jouer avec l'influence de la rigidité en mesurant une hauteur de cloque avec et sans oxyde. Nous nous assurerions ainsi de la valeur de la pression, nous pourrions même en extraire simplement la rigidité de l'oxyde de silicium qui n'est pour le moment mesurée que par nanoindentation.

Nous allons donc poursuivre l'étude en simulant le phénomène de pressurisation lorsque les substrats sont collés, comme dans le cas du procédé.

# III.4. Etude de la fissuration confinée, source du procédé SMART CUT<sup>TM</sup>.

Le collage d'un substrat sur le substrat implanté empêche tout phénomène de cloquage. La fissure est confinée pour des profondeurs faibles, de l'ordre de la centaine de nanomètres. Cela implique que l'interface de collage soit d'excellente qualité, sans quoi les défauts ou les fissures vont se propager vers la surface. Nous considérerons ici que l'interface est parfaite. L'oxyde offrant une rigidité plus faible, nous savons que la direction de propagation vers l'interface sera légèrement favorisée.

# III.4.1. Calcul avec la FEM-CZM.

# III.4.1.1. Niveaux de fragilisation en fonction de 'p', 'dl' et 'dh'.

De la même manière que pour le cloquage, des cartes de pressions ont été obtenues (fig. 139) pour des cavités de 5µm de diamètre. Pour dh=0nm, les défauts sont alignés et localisés à la profondeur de 300nm. Les cartes sont cette fois-ci quasiment symétriques,  $P_c$  (dh) =  $P_c$  (-dh). Nous retrouvons le puits de pression et le maximum de pression pour des cavités alignées et éloignées de 70nm.

Les cartes ont été construites avec une contrainte à rupture de 1GPa et une énergie de surface unique de 5J.m<sup>-2</sup>, les plans diagonaux n'ont pas été représentés dans les simulations.



fig. 139 : Carte 3D de pression critique  $P_c=P_c$  (dh, dl) calculées par 2D-FEM-CZM obtenues par simulation de fissuration dans un substrat collé (en MPa).

Comme indiqué plus haut, le choix de la géométrie s'est porté sur des cavités rectangulaires. Le diamètre des cavités est très important devant l'épaisseur, elles auraient pu être assimilées et simulées par des cavités plates.

Pour des cavités plates, il n'y a plus qu'une seule singularité par cavité, contre deux dans le cas des cavités rectangulaires ce qui pouvait introduire une indécision dans l'initiation de la fissure et une dissipation. Les angles sont en effet quasiment équivalents, ils sont soumis aux mêmes contraintes, nous pouvons avoir une fissuration dans les deux angles.

Nous pouvons remarquer que lorsque les cavités sont rectangulaires, les angles les plus éloignés se fissurent. Nous retrouvons donc le contournement des fissures observé en XFEM dans l'étude du cloquage. Les deux outils numériques révèlent le même phénomène.

Un rapide comparatif entre cavités plate et rectangulaire a été fait sur deux configurations. Les pressions de fissuration sont indiquées sur la fig. 140, les chemins sur la fig. 141.

Dh	Dl	Pc rectangulaire	Pc plate	Ecart
40nm	20nm	5.8MPa	6.5MPa	11%
0nm	20nm	4.1MPa	5MPa	18%

fig. 140 : Pressions comparatives entre cavité rectangulaire et cavité plate.



fig. 141 : Champs de contrainte  $\sigma_{yy}$  (à gauche) et  $\sigma_{eq}$  (à droite), obtenus sur des cavités plates, dl=20nm,  $G_c=5J.m-2$  et  $\sigma_c=1GPa$ , profondeur de 300nm.

Les clichés des champs de contrainte  $\sigma_{yy}$  et  $\sigma_{eq}$  (Von Mises) sur la fig. 141 sont très peu différents de ceux obtenus avec les cavités rectangulaires.

Comme en cloquage, l'idée pour poursuivre l'étude serait de postuler une population de défauts et de superposer autour de chaque défaut la carte de pression adaptée à chaque diamètre, afin d'obtenir les minima de pressions et en déduire ainsi le chemin de propagation de la fissure.

Nous allons voir maintenant l'autre pendant des simulations, les chemins de fissuration.

# III.4.1.2. Rugosité en fonction de 'p', 'dl' et 'dh'.

Trois grands types de comportement sont associés à ces cartes de pression (fig. 142).



fig. 142 : Chemins de fissuration et champ de contrainte  $\sigma_{yy}$  pour une simulation de fissuration à une seule énergie de surface 5J.m<sup>-2</sup>,  $\sigma c=1$ GPa, dh=26nm, profondeur 300nm.

Si dl < 0nm, la fissuration est d'abord horizontale puis sous l'effet de la flexion, le ligament central (zone de superposition des cavités) se fissure symétriquement.

Si dl = 0nm, le mécanisme est quasiment identique, le ligament central n'existant plus. Nous pouvons noter que même si les deux fissures verticales ne parcourent plus que dh/2, la pression critique est supérieure au cas précédent où chaque fissure doit parcourir dh.

Si dl > 0nm, la première phase de fissuration est toujours horizontale. Ensuite, l'algorithme capte mal la seconde phase où la propagation est instable. Mais comme nous pouvons l'apercevoir sur un cliché de l'état divergé (fig. 143), les fissures se rejoignent effectivement.

Les chemins de fissurations sont corrélables avec la rugosité que nous mesurons après rupture. Le cas dl < 0 correspond à une forte densité de défauts car les défauts sont superposés. Le cas dl > 0 correspond à une faible densité de défaut car les défauts sont éloignés les uns des autres.



fig. 143 : Chemin de fissuration obtenu lors de l'arrêt du calcul (état divergé).

Des chemins de propagation ont également été obtenus dans une zone d'interaction contenant les deux familles de plans. Les paramètres de la configuration sont rappelés sur la fig. 144.



fig. 144: Chemins de fissuration et champs de contrainte  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$  et  $\sigma_{eq}$  pour une simulation de fissuration à deux énergies de surface.

Rajouter des éléments quadratiques a une double conséquence : les possibilités d'avancée pour les fissures sont plus nombreuses et le maillage se trouve automatiquement affiné.

La première phase de fissuration apparaît relativement courte (clichés du haut, fig. 144). La seconde phase est composée d'une fissuration horizontale importante jusqu'à ce que la totalité

de la distance entre les cavités soit parcourue puis d'une arborescence d'éléments diagonaux ouverts, comme pour dissiper un maximum d'énergie dès que la fissure « accélère » (nous ne sommes qu'en statique). Il semblerait que la fissure tourne vers l'autre cavité, et non vers la tête de l'autre fissure, comme en simulation XFEM du cloquage.

Ces chemins sont très proches de ceux obtenus en XFEM dans l'étude du cloquage (fig. 138). Nous allons découvrir les résultats fournis par la XFEM.

# III.4.2. Calcul avec la XFEM.

## III.4.2.1. Niveaux de fragilisation en fonction de 'p', 'dl' et 'dh'.

Nous allons réutiliser la plus grande facilité de la XFEM à travailler sur des cavités éloignées et travailler autour d'une expérience dérivée du cloquage. Une technique inventée pour observer les défauts en profondeur consiste à déposer un oxyde de silicium épais ( $10\mu m$ ) sur un substrat implanté, et à le recuire. L'oxyde est transparent en microscopie optique et en interférométrie. L'évolution en taille des défauts est donc possible.

L'épaisseur a été jugée suffisante pour raidir le système de manière équivalente au collage d'un substrat supplémentaire de silicium ([C.Lagahe], [S.Personnic]). Une simulation de cloquage avec une épaisseur variable d'oxyde confirme cette hypothèse. Les clichés d'une même zone recuite progressivement (ie recuite, observée, recuite, observée, etc.) sont fournis sur la fig. 145. Les expériences ont été faites par N.Daix.



fig. 145 : Clichés successifs d'un même substrat recuit progressivement et pressions critiques obtenus en XFEM avec  $Gc=1J.m^{-2}$ . Les défauts se trouvent sous 300nm de silicium environ et  $10\mu m$  d'oxyde de silicium.

Deux choses sont observées : la première chose est la percolation de défauts de grandes dimensions, les petits défauts sont comme attendus spectateurs ; la seconde chose est la disparité de taille de populations.

Une analyse d'image a permis d'obtenir la taille des défauts qui percolaient et leur distance. Des calculs de pressions critiques ont donc été possibles. Les pressions critiques associées sont indiquées à droite de chaque cliché (fig. 145). Comme trouvé en fig. 123, nous calculons une augmentation de pression en parallèle d'une augmentation de volume. Il y aurait donc

encore une fois une arrivée progressive d'espèces à l'intérieur des cavités. Les calculs sont faits à énergie de surface constante.

Nous observons donc qu'avec le mûrissement progressif des défauts, le silicium supporte des pressions de plus en plus élevées. Sa tenue mécanique augmente logiquement avec le recuit, une partie de la zone implantée a recristallisé, le silicium a retrouvé ses propriétés originelles. Les calculs faits en prenant comme valeurs les valeurs du silicium monocristallin non implanté sont sensés.

Pour les cas quelconques, les valeurs de pression critiques issues de l'étude paramétrique en dh et dl en 2D-XFEM sont synthétisées sur les cartes de pressions (fig. 146). Nous retrouvons les mêmes observations que pour les simulations 2D-FEM-CZM : maximum de pression pour dh=0nm au delà d'une certaine distance, chute très importante de pression à très courte distance, symétrie  $P_c$  (dh)= $P_c$  (-dh) pour la profondeur testée.

Les niveaux de pression alors que l'énergie de surface est la même qu'en FEM-CZM sont très différents. Une adaptation de la valeur de la contrainte à rupture en FEM-CZM est nécessaire. La valeur choisie à 1GPa est trop faible (fig. 139).



fig. 146 : Carte 3D de pression critique de propagation-percolation 2D-XFEM.

Nous avons vu dans les paragraphes consacrés au cloquage, l'impact des interactions sur la courbe pression-distance et le confinement de la fissuration avec l'augmentation de la profondeur d'implantation. La même étude a été faite en parallèle sur le substrat implanté et collé, pour deux énergies de surfaces,  $1J.m^{-2}$  et  $5J.m^{-2}$  (fig. 147). La fissure sera donc confinée, ne pourra se développer qu'au milieu des autres défauts.



fig. 147 : Evolution de la pression critique 2D-XFEM avec la distance sur substrat collé pour des énergies de surface de 1J.m<sup>-2</sup> et 5J.m<sup>-2</sup>.

La courbe des interactions est différente de celle obtenue en cloquage. Il n'y a pas d'indécision, de compétition entre un mécanisme d'exfoliation et un mécanisme de percolation. La seule voie thermodynamique de relaxation est la percolation des défauts. Plus la distance entre cavités est courte, plus la pression critique diminue. Les interactions sont très favorables à la fissuration.

La fig. 148 permet d'avoir une relation numérique entre des mesures de pression faites en cloquage pour une condition d'implantation et la pression équivalente nécessaire à la fissuration pendant l'étape de recuit du procédé.



fig. 148 : Comparaison entre pressions critiques de fissuration pour un substrat collé ou non. p=300nm.

Expérimentalement, la distance d'interaction a été estimée à  $1\mu m$  ([N.Daix]). La pression pour fissurer dans le cas de substrats collés est de 75MPa, soit approximativement la pression obtenue en 2Daxi-FEM sur la fig. 121 pour des implantations profondes, qui correspondent approximativement au cas collé. Les résultats sont donc cohérents.

Les niveaux de fragilisation ont été déterminés, les chemins de fissurations vont maintenant être examinés en XFEM.
#### III.4.2.2. Rugosité en fonction de 'p', 'dl' et 'dh'.

Une première simulation de fissuration confinée a été effectuée en XFEM et est présentée comparativement sur la fig. 149. Les « chemins » expérimentaux ressemblent beaucoup à ceux trouvés en XFEM.



fig. 149 : Comparaison de clichés TEM ([S.Reboh]) et d'un cliché de XFEM.

Des corrélations plus précises étaient attendues à partir d'essai de traction sous TEM que j'avais proposé au CEMES. Mais l'étude n'a finalement pas pu être réalisée dans le cadre de la thèse. Des mesures de cinétique en vue plane sous TEM ont été commencées suite à cette idée et ont montré la faisabilité du projet. La zone implantée affleure grâce à une gravure au FIB (Focused Ion Beam) et le développement des défauts est observé ([N.Daix]). L'utilisation du FIB avait précédemment été envisagée pour décaper le silicium et réaliser des essais de nanoindentation au cœur de la zone implantée.

Pour les cas quelconques, les chemins critiques ont été obtenus (fig. 150). Deux régimes de fonctionnement apparaissent en fonction de dl.



fig. 150 : Chemins critiques de propagation-percolation en 2D-XFEM. Gc=5J.m-2, maillage triangulaire de 8nm.

Si dl  $\leq 0$ , les fissures se propagent dans un premier temps selon la direction de x sous  $\sigma_{yy}$ , puis plongent vers l'autre cavité qui constitue une surface libre.

Si dl  $\geq 0$ , les chemins trouvés sont sensiblement les mêmes que ceux calculés avec la FEM-CZM. Les fissures progressent horizontalement. Une fois qu'elles sont parvenues à proximité, les fissures se contournent. Sans occasionner de hausse de pression comme en cloquage.

#### III.4.3. Calculs combinés de la FEM-CZM et de la XFEM.

Les simulations FEM-CZM et XFEM nous fournissent principalement deux informations : le niveau de fragilisation du matériau estimé à travers la donnée d'une pression critique de fissuration et le chemin de propagation de la fissure pour ce niveau de fragilisation. Il n'a pas été besoin de supposer le phénomène qui cause la pression.

Les cavités en FEM-CZM sont des cavités avec une épaisseur « réelle », proposant 2 sites identiques de fissuration et autorisant une plus grande liberté de mouvement. Les cavités en XFEM ont une épaisseur nulle. Ces variations de géométrie ont été estimées et nous voyons que les algorithmes y sont sensibles via les niveaux de pression.

Les chemins de fissurations sont quant à eux semblables dans les deux méthodes numériques, alors que les géométries sont légèrement différentes, et que les propriétés du silicium sont différentes (anisotropie en FEM-CZM et isotropie en XFEM). Et pour chaque méthode le chemin évolue peu avec la taille de maillage.

En FEM-CZM, le chemin ne semble pas modifié par la valeur des paramètres  $G_c$  et  $\sigma_c$ , seule sa mise en évidence est affectée. Une fragilité plus grande (diminution de  $G_c$  et ou diminution de  $\delta_c$ ) se traduit par une première phase de fissuration plus courte.

Nous pourrions rassembler tous les cas de fissuration confinée sous les schémas de la fig. 151.



fig. 151 : Récapitulatif des chemins de fissurations possibles dans le procédé sur l'exemple de défauts de même diamètre. Les cas particuliers sont à étudier avec les cartes de pression.

La FEM-CZM exige deux paramètres d'entrée pour l'étude de la fissuration :  $G_c$  et  $\sigma_c$ . La XFEM ne calcule la fissuration qu'à partir de l'énergie de surface  $G_c$ . Il est donc intéressant de voir si  $\sigma_c$  ne peut pas être déterminé par croisement des techniques numériques, sans nouvelle expérience.

En choisissant la configuration suivante, dl=40nm et dh=30nm, sous 300nm de silicium,  $G_c=5J.m^{-2}$ , la XFEM estime une pression de fissuration à 28MPa pour un diamètre de défaut commun de 5µm. Pour une énergie de surface de  $1J.m^{-2}$ , la pression chute à 16MPa.

Si nous cherchons une équivalence entre les deux techniques numériques pour une énergie de surface approximative de 1J.m<sup>-2</sup>, la valeur de la contrainte critique lue sur la fig. 115 et correspondant à une pression critique de 16MPa est 2.8GPa, soit une bonne approximation la valeur de la contrainte à rupture du silicium non implanté. A la fin de recuit, le silicium aurait donc bien récupéré l'intégralité de sa tenue mécanique.

Nous avons obtenu que pour des cavités superposées, la rugosité valait la distance en hauteur entre les cavités. Pour des cavités éloignées, la rugosité pouvait être supérieure à cause du repoussement des pointes de fissures. Nous avons vu aussi que les défauts les plus proches n'interagissaient pas obligatoirement. Un faible 'dl' est favorisé. C'est une explication pour le second paradoxe évoqué à la conclusion du chapitre II.

Les méthodes numériques se montrent donc adaptées au traitement de la fissuration dans le silicium implanté. Nous allons voir si elles peuvent expliquer le comportement de défauts plus petits.

## III.5. Simulations complémentaires : premiers temps du recuit.

## III.5.1. Champs de déformation autour d'un défaut nanométrique.

Les champs de déformation autour des défauts sont accessibles expérimentalement à travers les clichés TEM. La TEM est sensible à la densité électronique, à la position des atomes les uns par rapport aux autres dans le cristal. Voici trois clichés TEM de défauts d'implantation (fig. 152).



Fig. 4. Cross-sectional tran surface is to the right in b

fig. 152: Clichés TEM de la zone implantée pour une implantation hélium et une implantation hydrogène ([N.Cherkashin] et [P.J.Simpson]).

Nous cherchons à reproduire ces champs de déformation par simulation, en travaillant sur une boîte élémentaire représentant un volume de silicium implanté. Les propriétés du silicium

implanté affaibli en début de recuit sont retranscrites par le choix des paramètres de loi cohésive propres à deux familles de plans. La boîte peut se situer à plusieurs endroits dans la zone implantée. Plusieurs conditions aux limites sont testées afin de voir si l'une d'elles est plus appropriée pour traiter le problème de la constitution de la population de défauts dans le silicium implanté. Le stockage des espèces dans les défauts applique une pression transcrite par un déplacement imposé.

Un défaut de 12nm de long est généré au milieu de la boite par suppression des zones cohésives et ses surfaces sont écartées d'une distance égale au paramètre de maille du silicium, soit 0.54nm pour les plans (100), et 0.37nm pour les plans (111). La boite mesure L=40nm selon x et h=44nm selon y, de manière à introduire une légère dissymétrie.

Les plans horizontaux ont une énergie de surface de 0.5J.m<sup>-2</sup> avec une contrainte à rupture de 1GPa, les plans obliques une énergie de surface de 0.75J.m<sup>-2</sup> avec une contrainte à rupture de 1.5GPa. Ces énergies sont arbitraires, les propriétés du silicium en début de recuit ne sont pas connues. Le rapport entre les énergies a été pris égal au rapport des modules d'Young de l'état non implanté du silicium, ce qui revient à supposer que l'implantation conserve le rapport des modules.

L'hydrogène affaiblissant le silicium, l'énergie de cohésion du cristal implanté et sa contrainte à rupture ont été choisies plus faibles que celles du silicium monocristallin qui valent respectivement entre 1.4J.m<sup>-2</sup> et 2.4J.m<sup>-2</sup> selon les plans cristallins et environ 3GPa.

Les clichés de la colonne de gauche sur les fig. 153 à fig. 157 fournissent les champs de contraintes équivalents (Von Mises), ceux de la colonne de droite, les déformations totales (somme). Eptt est la déformation maximum équivalente soit ici la somme des déformations élastiques des deux directions x et y.  $E_v$  est l'énergie de déformation élastique générée par la formation du défaut au milieu de la boite en Joule.



fig. 153 : Champs de déformation autour d'un défaut isolé pour une condition aux limites.



fig. 154 : Champs de déformation autour d'un défaut isolé pour une condition aux limites.



fig. 155 : Champs de déformation autour d'un défaut isolé pour une condition aux limites.



fig. 156 : Champs de déformation autour d'un défaut isolé pour une condition aux limites.



fig. 157 : Champs de déformation autour d'un défaut isolé pour une condition aux limites.

Le blocage d'un seul nœud de la boite équivaut à une grande liberté de déformation lors de la formation d'un défaut. Le blocage en x=0 et x=L traduit l'impossibilité pour un défaut de se développer parallèlement à x. La condition est encore plus stricte si l'on impose un déplacement suffisant afin d'appliquer une contrainte de compression selon x de -500MPa, afin de reproduire la contrainte hydrostatique induite par l'implantation.

Le bocage en y=0 et y=h n'est a priori pas physique dans le cadre du procédé, il permet de tester l'effet d'une contrainte de compression sur une plus grande largeur de boîte (h>L).

Le cas de figure le plus ressemblant aux clichés TEM (fig. 152) est celui d'un défaut bloqué dans toutes les directions. Nous constatons que l'énergie stockée suite à la formation du défaut est la plus faible pour le défaut oblique. Ce serait a priori le défaut le plus favorisé. Dans la direction à 45°, la quantité de matière déformable est plus importante, le résultat est donc cohérent.

La zone implantée étant comprimée, les conditions convenables sont a priori le blocage des nœuds en x=0 et x=L. Chaque fois le défaut oblique induit une déformation plus faible.

Expérimentalement, les défauts obliques (111) sont observés en fond de profil d'implantation. Au dessus, les défauts (001) prédominent.

Le fond du profil est en contact avec un cristal indemne qui limite la déformation. Nous nous retrouverions alors dans le cas de conditions limites de blocages en y=0 du fait de la présence du cristal et en x=0, x=L du fait de la compression. Les simulations montrent dans ce cas que le défaut oblique génère moins d'énergie de déformation que le défaut (001).

En remontant progressivement vers la surface, les degrés de liberté augmentent car de nombreux défauts et lacunes sont présents, nous perdons le blocage en y=0. Le défaut (001) induit une déformation plus faible. Sa formation serait privilégiée.

Dans la zone suivante, en continuant à remonter vers la surface, peu de défauts sont observés, peut-être en raison de la quantité importante de lacunes qui empêche toute mise sous contrainte importante. Les blocages seraient absents. Les défauts (100) semblent encore favorisés dans cette zone.

Nous avons vu que le champ des défauts isolés (fig. 152) semblaient correspondre au cas tenu complètement. Il n'est pas déraisonnable de penser que le cristal indemne impose à un défaut isolé une condition de blocage dans toutes les directions.

D'après les simulations, nous aurions donc une évolution avec la profondeur du type de défaut :



fig. 158 : Profil simulé de défauts avec la profondeur.

Le profil est en accord avec les observations TEM et les mesures de diffraction RX.

#### III.5.2. Zoom sur la fissuration à partir d'un défaut nanométrique.

L'idée de la boîte élémentaire est reprise, la sollicitation est identique. Les énergies de surface sont modifiées :  $G_{c1}$ =5J.m-2 et  $\sigma_{c1}$ =1GPa,  $G_{c2}$ =7.5J.m-2 et  $\sigma_{c2}$ =1.5GPa, mais comme discuté plus haut, seul l'ordre des contraintes à rupture et des énergies de surface comptent. Nous regardons plus précisément l'extension du défaut suite à la pression exercée sur ces faces par le déplacement imposé.

Le résultat est donné fig. 159.



fig. 159 : Croissance hors plan d'un défaut par insertion de matière. A gauche, cliché HRTEM d'une implantation d'hydrogène seul à 6.10<sup>16</sup>at.cm<sup>-2</sup> à 76keV, non recuite ([S.Personnic]).

Le défaut croit en changeant de plan immédiatement, passant d'un plan oblique de forte énergie à un plan horizontal de plus faible énergie, conformément au critère de contrainte établi dans la simulation. Les plans de plus faibles contraintes d'ouverture et de plus faible énergie se sont ouverts.

Il est difficile à ce stade de déterminer si les défauts obliques se forment progressivement au niveau du pic de concentration du profil d'atomes implantés (zone intermédiaire de la fig. 158), puis changent de plan comme pourrait le faire une dislocation et deviennent horizontaux, et ainsi de suite jusqu'aux plus fortes profondeurs, tant que la concentration d'espèces est importante. Ou s'ils se forment spontanément horizontalement, conditionnés par les contraintes.

#### III.5.3. Croissance des défauts nanométriques.

Des essais de traction ont été simulés sur une boîte élémentaire contenant deux types de plan et plusieurs défauts. La traction ne s'applique plus sur la surfaces des défauts mais sur les bords de la boîte et selon y. L'idée est de voir le comportement de la boite sous une contrainte d'origine macroscopique.

La contrainte de compression peut induire une traction perpendiculairement à ce plan. En effet, au niveau macro, la contrainte selon y est nulle suite à une relaxation (cf étude DRX au chapitre II). Cela n'implique pas qu'au niveau des défauts nanométriques la contrainte hydrostatique soit complètement relâchée.

La taille des défauts, leur densité, leurs positions peuvent être variables (fig. 160, fig. 161). Quand la densité de défauts est faible (fig. 160, clichés en haut), la fissure se propage à partir d'un défaut, latéralement uniquement. Les autres défauts ne sont pas vus. Quand la densité augmente, nous observons une déviation de la fissure qui passe par des défauts appartenant à des plans différents. Pour les fortes densités (fig. 160, clichés en bas), nous retrouvons un chemin de fissuration formé de marche, identique à celui observé entre deux cavités percolant sous l'effet de la pression.



fig. 160 : Chemins de fissuration pour différentes densités de défauts (en noir).

Les plans de plus fortes énergie de surface ne sont toujours pas sollicités dans la réponse du matériau à la traction.

Un lien serait possible avec les cinétiques de rupture, en faisant l'hypothèse que chaque défaut initial subsiste et évolue. Ce serait contraire au mécanisme couramment admis de mûrissement d'Oswald ([A.Claverie]). Mais comme nous l'avons déjà mentionné, aucune corrélation rigoureuse n'est encore venu étayée ce modèle, compte tenu des difficultés expérimentales. De plus des défauts sont observés après la rupture, de part et d'autre du plan de rupture, contredisant les hypothèses du modèle ([T.Höchbauer]).

En fait, le temps de rupture de la boîte augmente avec la densité de défauts pour une même taille de défaut, contrairement à ce que nous pouvons observer dans la cinétique expérimentale de rupture. Nous pouvons cependant étudier qualitativement l'influence de la densité de défauts en fonction de leur taille, notamment les distances pour lesquelles les défauts interagissent. Dans les cas présentés sur la fig. 160, une distance verticale de 8nm pour des défauts de 3nm ne permet pas aux défauts d'interagir. Une distance verticale de 5nm est suffisante pour que le chemin de fissuration change de plan.



fig. 161 : Exemple de propagation sous traction. A gauche, configuration de défauts supposée. A droite, chemin de propagation correspondant.

Expérimentalement, la fissure est observée après le pic du profil d'implantation quand on s'enfonce dans le matériau. Nous allons donc tester différentes positions de défauts, à l'intérieur de la zone implantée sous compression hydrostatique. A un niveau plus macroscopique, la relaxation de la compression hydrostatique a été simulée sur une géométrie axisymétrique représentant tout l'empilement que l'on retrouve dans le procédé (en haut à gauche, fig. 162).



fig. 162 : Relaxation de la contrainte de compression et présence simultanée de défauts. Géométrie (en haut à gauche), maillage (en haut à droite) et champ de contrainte  $\sigma_{yy}$  et contrainte de cisaillement  $\tau_{xy}$ .(en bas à droite)

La géométrie retenue est ici différente des précédentes simulations. Deux défauts centraux de 100nm de diamètre sont intégrés dans la zone implantée ; la taille des défauts évolue très rapidement en début de recuit. Une couronne à la même profondeur que le défaut le plus profond est insérée également. Compte tenu de la symétrie axiale, un défaut hors de l'axe ne peut être représenté par un trou. La couronne est un matériau composite contenant 6 défauts vides de même diamètre que la cavité centrale. Un rapport de volume permet d'ajuster les propriétés mécaniques de la couronne.

La présence de défauts en bord de plaquette a tendance à relâcher la contrainte de traction en offrant des surfaces libres. Les résultats ne seront pas montrés ici. L'étude se porte uniquement sur des défauts au centre.

Une contrainte initiale est imposée uniquement dans la zone implantée selon x, puis relâchée. Les états de contrainte sont figurés sur la fig. 162. Ils tendent à montrer qu'une forte contrainte de traction est générée en pointe de défauts par la relaxation de la contrainte de compression. Cette contrainte pourrait tendre à écarter les plans de silicium et à les ouvrir, d'autant plus que l'hydrogène diminue la tenue mécanique du silicium.

La contrainte en traction la plus importante est obtenue sur le défaut le plus profond. La croissance serait ainsi favorisée, ce qui expliquerait la position de la ligne de rupture. Le

cisaillement maximum est quant à lui observé sur le défaut de plus haut. La couronne sur cette simulation était trop éloignée pour interagir avec les autres défauts.

Plus la taille de défauts augmente, plus l'intensité de la contrainte en bord des défauts augmente.

Un défaut gonflé par des espèces implantées est soumis à une plus forte contrainte à une profondeur plus importante, car la courbure en point est plus marquée. Les résultats de simulation sont donc cohérents.

Les états mécaniques pour des défauts de tailles submicroniques ont été calculés, expliquant la composition de la population de défauts initiale. Une explication possible de la localisation de la fissure est la présence de forte contrainte de traction en fond de profil d'implantation.

Ces derniers résultats permettent de compléter le processus de fissuration du silicium implanté, en apportant des éclairages sur la formation des plus grands défauts dont la fissuration a été étudiée plus haut, en configuration de cloquage ou de substrat collé.

### **III.6.** Conclusion.

L'approche numérique croisée, FEM et XFEM a permis de classer différentes configurations de défauts à partir d'un critère simple : la pression critique de fissuration. Elle a également permis d'obtenir les chemins de fissuration dans chaque cas. Ces chemins, semblables dans les deux techniques, forment la rugosité de surface après rupture.

Lorsque la fissuration est confinée, le chemin dans le silicium (100) est marqué par des marches entre les défauts. La responsabilité incombe au paramètre 'dl'. Un faible espacement latéral est plus favorable à la rupture qu'une faible différence de profondeur. Les marches semblent donc inéluctables mais sont relativement réduites. Le procédé est déjà parvenu à descendre de manière remarquable la rugosité de surface des faciès de rupture. Les simulations en FEM et XFEM ont montrées que l'alignement parfait des défauts ne conduit pas à une découpe plus facile. Des pressions critiques supérieures ont été obtenues dans ces cas là. Seule une diffusion lente (ie un recuit à basse température, à 200-250°C) pourrait contribuer à l'alignement des défauts.

Les deux techniques numériques présentent des avantages différents. Les éléments cohésifs sont très adaptables à des structures complexes, en particulier à la structure cristalline anisotrope. Plusieurs énergies de surface peuvent être prises en compte. Ils requièrent cependant deux paramètres, la contrainte à rupture et l'énergie de surface pour fonctionner. Dans le cas où les expériences ne sont pas faciles à mettre en place, la donnée de deux paramètres peut poser une difficulté. La pression de fissuration est une donnée de sortie peu sensible au maillage et au chargement. Nous avons vu également que dans l'intervalle de propriétés mécaniques supposées, entre 1GPa et 3GPa de contrainte à rupture, les pressions critiques variaient peu. En FEM-CZM, l'étude du silicium (111) peut-être obtenue en inversant les énergies de surfaces choisis dans le chapitre : les plans (111) deviennent les plans horizontaux et verticaux, les plans de type (100) les plans obliques.

La XFEM avec des hypothèses de calcul simples (isotropie, élasticité pure, 2D) est venue conforter les résultats obtenus en FEM-CZM, sans imposer un maillage trop fin. Des interactions à plus longues distances ont pu être testées, complétant les cartes de pressions critiques. Des chemins de fissuration bien plus longs sont obtenus en XFEM.

Les méthodes numériques FEM-CZM et XFEM ont montré leur capacité à traiter un problème d'échelle submicronique, échelle habituellement réservée aux simulations par dynamiques moléculaires. Le gain en temps, en calculs et en simplicité est très élevé.

Les influences de plusieurs paramètres liés au procédé ont donc pu être évaluées. L'influence de la répartition des défauts décrite par l'espacement latéral et la différence de profondeur a été montrée. L'étude du cloquage a mis en évidence l'importance de la rigidité du système, à travers la variation de profondeur au cœur du silicium, à travers l'ajout d'une épaisseur supplémentaire de silicium. Les simulations par FEM et XFEM ont capté la transition entre exfoliation et percolation. L'interaction entre cavités à grande distance (dl > 1 $\mu$ m) a également été montrée et corrélée expérimentalement.

Toute diminution locale de rigidité modifiera le chemin de propagation de la fissure. La fissure ira vers les zones de plus faibles rigidités (fig. 163).



fig. 163 : Tendances de fissuration sur un schéma partiel du système.

Les mécanismes proposés jusqu'à maintenant ont été essentiellement fondés sur la diffusion des espèces. La thèse soutenue dans le manuscrit ne s'oppose pas à la diffusion. Les échelles d'études sont ici bien plus grandes et intègrent eu quelque sorte les échelles plus basses.

La mécanique présente toutefois l'avantage d'assimiler la matière à un ensemble d'amas d'atomes, plutôt qu'un ensemble d'atomes. Elle porte ainsi en elle une efficacité certaine. Sur un plan méthodologique, il est peut-être aussi plus simple d'utiliser la mécanique en incorporant de la chimie, que l'inverse. Des études portent par exemple sur la diffusion sous contrainte, mais les équations y sont beaucoup plus complexes.

La mécanique classique implémentée dans les FEM ayant montré sa robustesse dans le traitement de nano-objets, il serait dommage de s'en priver, surtout que dans le cas du procédé SMART CUT<sup>TM</sup>, la présence de multiples défauts rend les hypothèses de défauts isolés caduques.

Nous pouvons synthétiser les propriétés du silicium implanté ainsi:

			profondeur /	
	phénomène	Faible rigidité	Rigidité moyenne	Forte rigidité
DI,Dh	Densité faible	exfoliation (ZNT)	exfoliation / fissuration	rien (défauts espacés, Pc élevée)
	Densité moyenne	exfoliation / fissuration	fissuration forte rugosité	fissuration faible rugosité
	Forte densité	fissuration moyenne rugosité	fissuration moyenne rugosité	fissuration faible rugosité
<b>L</b>	Sur-densité	fissuration moyenne rugosité	fissuration faible rugosité (petits diamètres, Pc relativement élevée)	fissuration faible rugosité (petits diamètres, Pc élevée)

profondeur 🦯

fig. 164 : Synthèse des propriétés de fissuration avec 'p', 'dl' et 'dh'.

L'implantation utilisée pour la séparation nanométrique de deux blocs de silicium s'apparente en fait à un test mécanique, à une sollicitation interne du réseau de silicium. Après avoir été déstabilisé et s'être plastifié, le silicium recouvre progressivement ses propriétés mécaniques pendant le recuit.

Plus que par l'effet d'un gaz, la rupture est issue de la recristallisation du monocristal. Les atomes implantés s'agglomèrent dans plusieurs défauts dont la densité décroît et dont la taille augmente, libérant la matrice de silicium jusqu'à être expulsés lors de la rupture. Ces atomes génèrent un effet de pression sur les surfaces des défauts, la pression provoque la fissuration.

L'hypothèse de restauration du cristal a été émise au chapitre II. La corrélation entre les deux techniques numériques traitant de défauts de grands diamètres aboutit à un ajustement de la contrainte critique d'ouverture des zones cohésives à 3GPa. C'est la valeur de la contrainte à rupture du silicium monocristallin ([S.G.Roberts]). L'hypothèse de restauration du cristal est donc validée par les résultats de simulations (X)-FEM.

L'hypothèse supplémentaire que nous nous trouvons à la transition élasto-plastique, entre des comportements de type I et II reste très plausible : certaines zones de la plaquette de silicium plus chaudes passent légèrement en domaine ductile, après avoir retrouvé leur fragilité car la pression y est plus élevée. Certaines zones plus froides sont toujours fragiles et ne donnent pas de marbrures.

Les simulations de l'état de contrainte autour des défauts nanométriques corroborent les observations par TEM et la modélisation de l'évolution en taille des défauts présentée au chapitre II, où les défauts (100) et (111) sont en compétition.

La contrainte de compression hydrostatique initialement apportée par l'implantation semblerait provoquer des contraintes de traction sur les défauts (100) de quelques dizaines de nanomètres, induisant une fissuration plus importante à forte profondeur. Le stockage des espèces dans les défauts provoquent l'application d'une pression sur la surface des défauts et assurent la poursuite de la fissuration.

La percolation des défauts ne se fait pas suivant un chemin direct de plus courte distance. Les pointes de fissures parvenues à proximité l'une de l'autre se contournent d'abord et recherchent ensuite la surface libre la plus proche. Elles agissent comme des charges de même signe et se repoussent.

#### **Perspectives :**

-Simulations XFEM orthotropes et 3D.

-Etude possible de l'orientation (111) en inversant les énergies de surface  $G_{c1}$  et  $G_{c2}$ : les plans (111) deviennent les plans horizontaux et verticaux en FEM-CZM.

-Mesures de dimensions de cloques en température jusqu'à exfoliation pour la détermination des paramètres mécaniques du silicium.

-Mesures de la ténacité en température en flexion 4 points après propagation autour d'une encoche.

-Mesures de la ténacité en température par nanoindentation.

#### Références

W.K.Chu, R.H.Kastl, R.F.Lever, S.Mader, Radiation damage of 50-250keV hydrogen ions in silicon, proceeding, 1977.

A.Claverie, présentation interne.

N.Daix, Mécanismes de base dans la coimplantation hélium-hydrogène, thèse U. Toulouse III/SOITEC, 2009.

T. Höchbauer, On the Mechanisms of Hydrogen Implantation Induced Silicon Surface Layer Cleavage, thèse U. Philipps, Marburg, 2001.

S.Personnic, Etude des mécanismes de ruptures du silicium induits par l'implantation ionique d'hydrogène dans le cadre de la technologie SMART CUT<sup>®</sup>, thèse EMSE, avril 2007.

S.Reboh, *Defect* engineering in H and He implanted Si, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Brasil), Université de Poitiers (France), juillet 2008.

S.G.Roberts, P.B.Hirsch, Modelling the upper yield point and the brittle–ductile transition of silicon wafers in three-point bend tests, Philosophical Magazine, Vol. 86, Nos. 25–26, p4099–4116, Sept 2006.

B.Terreault , Hydrogen blistering of silicon: Progress in fundamental understanding, Review Article, Phys. Stat. Sol. (a) 204, n°7, p2129–2184, 2007.

C.Villeneuve, Etude par spectroscopie RAMAN des défauts crées par l'implantation d'hydrogène et d'hélium dans le silicium et le silicium-germanium, thèse U. Paul Sabatier/SOITEC, Toulouse, 2007.

# Tables des figures.

fig. 90 : Dimensions du problème et problème des dimensions 10.	5
fig. 91: Formation des défauts avec le recuit dans le Si (100) après implantation en hydrogène	;
à 77K, à 40keV. A gauche: $1 \cdot 10^{17}$ at.cm <sup>-2</sup> . A droite: $7 \cdot 10^{16}$ at.cm <sup>-2</sup> et recuit 30min à 600°C	1
([T.Höchbauer])10	б
fig. 92 : Images TEM de connexions entre défauts ([S.Reboh])10	б
fig. 93 : Cloquage et exfoliation en surface d'un échantillon implanté, non collé et recuit (à	
gauche ([S.Reboh]) et observation du développement de défauts sous 10µm d'oxyde	
([N.Daix])	б
fig. 94 : Géométries d'étude 2D (en haut) à deux cavités et 2Daxi (en bas) à une cavité pour le	e
cloquage (à gauche) et la percolation (à droite). Définition des paramètres dh. dl et p. 10	7
fig. 95 : Champs de contrainte $\sigma_{yy}$ , $\sigma_{zy}$ , $\sigma_{eq}$ pour une cavité « tordue » chargée sous pression.	
2 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	8
fig. 96 : Représentation schématique de la contrainte $\sigma_{vv}$ dans l'état après implantation et	0
collage. Réduction des contraintes à l'effet seul de pression pour l'étude de la fissuration	
10	8
fig. 97 : Schéma partiel du système. En bleu, silicium considéré comme indemne, en vert	5
silicium réduit aux propriétés mécaniques des zones cohésives, en jaune oxyde de	
silicium	n
fig. 08 : Insertion de zones cohésives ou soin d'un volume de silicium	ז ר
fig. 00 : Convigtance de deux femilles de plane echégife d'énergie de surface Col et Co2 11	2 2
fig. 100 · Meillages de la zone d'intersection nouveurs en deux familles de plans courselles. En	2
IIg. 100. Mainages de la zone d'interaction pour une ou deux fammes de plans ouvrables. En	1 <b>1</b>
vert sont representes les elements d'interface regis par les lois conesives	2
rig. 101 : Resultats de simulation avec un chargement en deplacement pour des cavites	2
rectangulaires et plates. $G_{c1}=0.5J.m-2$ et $\sigma_{c1}=1GPa$ , $G_{c2}=0.5J.m-2$ et $\sigma_{c2}=1.5GPa11$	3
fig. 102 : Cavités alignées chargées en déplacement imposé $\pm 1$ nm sur les faces avec	
$G_{c1}=2.4J.m-2$ et $\sigma_{c1}=3GPa$ , $G_{c2}=1.44J.m-2$ et $\sigma_{c2}=4.5GPa$ . Dernier état convergé (à	
gauche), état divergé (à droite)	4
fig. 103 : Chemins de fissuration pour $\Delta = \{2, 1, 0.5\}$ nm, dh=26nm et dl=30nm (colonne	
gauche) et dl=50nm (colonne droite)	5
fig. 104 : Clichés de simulation pour $\Delta = \{0.25, 0.5, 1\}$ nm et P= 10MPa, dh=26nm et	
dl=20nm, $G_c=5J.m^{-2}$ et $\sigma_c=1$ GPa, pour une profondeur de 300nm	б
fig. 105 : Influence combinée du maillage et de la pression de chargement P sur la pression	
critique pour dh=26nm et dl=20nm11	б
fig. 106: Clichés $\sigma_{yy}$ du cas dh=26nm et dl=70nm, avant divergence (haut gauche), au momen	ıt
de la divergence (haut droit), zoom sur la pointe de fissures (bas)	7
fig. 107: Instabilité et stabilité de la fissuration	8
fig. 108 : Evolution de la pression critique avec la taille de maillage. $G_c=5J.m-2$ et $\sigma_c=1$ GPa,	
pour deux manières d'imposer le chargement, P=10MPa et 100MPa	9
fig. 109 : Exemple de chemin de propagation en XFEM en maillage quadrangulaire.	
dh=30nm, dl=200nm	0
fig. 110 : Evolutions de la pression critique avec la taille de maillage h pour une avancée de	
fissure da de 30nm (à gauche), et avec da pour h à 11nm (à droite),	0
fig. 111 : Chemins de fissuration calculés pour différentes contraintes à rupture (0.5, 1, 3, 5, 7	1
et 12GPa) pour une énergie de surface unique de 11 m <sup>-2</sup> 12	1
fig 112 : Simulation d'un écartement de plan avec $\delta_{1,1} = \delta_{2,2} = 1$ nm $G_{1,1} < G_{2,2}$ (à gauche)	•
$G_{a1}=G_{a2}$ (au centre), $G_{a1}>G_{a2}$ (à droite). Contrainte de Von Mises 17	2
fig 113 · Simulation d'un écartement de plan avec $\sigma_{-1} = \sigma_{-2} = 1$ GPa et $G_{-1} < G_{-2}$ 12	2
fig. 114 : Simulation d'un écartement de plan avec $\sigma_{1} > \sigma_{2}$ et $G_{1} < G_{2}$ .	2
12.	-

fig.	115 : Evolution de la pression critique avec la contrainte à rupture pour une énergie de surface de $1J.m^{-2}$ et $5J.m^{-2}$ , pour un seul type de plan. dh=30nm et dl=40nm, profondeur à 300nm.4µm est l'épaisseur de raidisseur en silicium. Le système simulé est le système
fig	collé
ng.	110. Evolution de la pression critique avec o <sub>c</sub> dans une approche a deux types de plans.
fig.	117 : Défaut oblique au cœur de la grille cohésive, entre deux cavités aplaties chargées en déplacement avec $G_{c1}$ =2.4J.m-2 et $\sigma_{c1}$ =3GPa, $G_{c2}$ =3.8J.m-2 et $\sigma_{c2}$ =4.5GPa. dh =20nm. 124
fig.	118: Chemin de fissuration entre 3 cavités de 250nm de diamètre
fig.	119 : Communication du champ de contrainte d'une cavité chargée en pression à une
~	cavité non chargée avec $G_{c1}$ =5J.m-2 et $\sigma_{c1}$ =5GPa, dl=40nm et dh=30nm125
fig.	120 : Domaine d'existence expérimentale du cloquage en fonction de l'énergie et de la dose d'implantation ([B.Terrault]). Compromis entre densité, taille de défaut et rigidité du système
fig.	121 : Pressions de cloquage obtenues en 2D axisymétrie correspondant aux expériences
	d'A.Tauzin. Les hauteurs de cloques ont été mesurées par interférométrie
fig.	122 : Pressions de cloquage obtenues en 2D axisymétrie correspondant aux expériences
fig	de N.Daix. Les hauteurs de cloques ont été mésurées par AFM
ng.	une dose d'hydrogène à 6.10 <sup>16</sup> at.cm <sup>-2</sup> à 76keV, à travers 400nm d'oxyde
fig.	124 : Champ de contrainte équivalent (Von Mises) juste avant l'exfoliation. La surface
υ	libre est en haut et la fissure à deux types de plans pour se propager
fig.	125 : Pressions et hauteurs d'exfoliation pour différents paramètres de loi cohésive 129
fig.	126 : Compétition entre exfoliation et percolation en 2D pour un espacement constant
	entre cavités A gauche, dernier état de convergence du calcul. A droite, état de
fig	divergence
ng.	127. Influence de la faideur du systeme sur la pression (2Daxi FEM-CZM), p est la profondeur définie sur la fig. 94. L'épaisseur d'oxyde est de 145nm 131
fio	128 · Pressions critiques d'exfoliation obtenues d'après les expériences de N Daix 132
fig.	129 : A gauche : localisation de la fragilisation en vert réalisée avec des masques et
υ	directions de fissuration en rouge. A droite, observation de la jonction de deux niveaux
	d'implantation espacés de 400nm, le plus profond étant à 1.8µm sous la surface de
	silicium ([A.Tauzin])
fig.	130: Pressions critiques obtenues en XFEM pour plusieurs décalages latéraux 'dl' et
fio	131: Trajets de fissuration pour un substrat non collé. De gauche à droite, dl=500nm
115.	dl=1000nm et $dl=2000$ nm. $dh=400$ nm, $da=30$ nm, $G=1J$ .m <sup>-2</sup> . Surface libre en bas 133
fig.	132: Trajets de fissuration pour un substrat non collé. De gauche à droite, dl=500nm,
	dl=1000nm et dl=2000nm. dh=800nm. da=30nm et G=1J.m <sup>-2</sup> . La surface libre en bas.
fig.	133: Trajets de fissuration pour un substrat non collé. De gauche à droite, dl=500nm,
	dl=1000nm et dl=2000nm. dh=1300nm. da=30nm, $G=1J.m^{-2}$ . Surface libre en bas 134
fig.	134 : Evolution de la pression critique avec la profondeur calculée par XFEM,
fig.	135 : Evolution de la pression critique de fissuration en fonction du diamètre de défauts isolés pour p=450nm et dh=0nm
fig.	136 : A gauche, évolution de la pression critique dans un substrat non collé avec
	l'espacement dl calculée par XFEM, dh=0nm. A droite, évolution de la pression critique

	de fissuration dans un substrat non collé pour deux énergies de surface de $1J.m^{-2}$ et $5J.m^{-2}$
fig.	137 : Carte de pression critique Pc=Pc (dh, dl) 2D-XFEM obtenues par simulation de cloquage pour $G_c=5J.m^{-2}$
fig.	138 : Chemins de fissuration obtenus entre cavités proches en cloquage. Les pressions correspondantes sont données sur la fig. 137
fig.	139 : Carte 3D de pression critique $P_c=P_c$ (dh, dl) calculées par 2D-FEM-CZM obtenues par simulation de fissuration dans un substrat collé (en MPa)
fig.	140 : Pressions comparatives entre cavité rectangulaire et cavité plate
ng.	$dl=20$ nm, $G_c=5$ J.m-2 et $\sigma_c=1$ GPa, profondeur de 300nm
fig.	142 : Chemins de fissuration et champ de contrainte $\sigma_{yy}$ pour une simulation de fissuration à une seule énergie de surface 5J.m <sup>-2</sup> , $\sigma c=1$ GPa, dh=26nm, profondeur 300nm
fig.	143 : Chemin de fissuration obtenu lors de l'arrêt du calcul (état divergé)
fig.	144: Chemins de fissuration et champs de contrainte $\sigma_{xx}$ , $\sigma_{yy}$ et $\sigma_{eq}$ pour une simulation
U	de fissuration à deux énergies de surface
fig.	145 : Clichés successifs d'un même substrat recuit progressivement et pressions critiques
	obtenus en XFEM avec Gc=1J.m <sup>-2</sup> . Les défauts se trouvent sous 300nm de silicium
C.	environ et $10\mu m$ d'oxyde de silicium
fig.	146 : Carte 3D de pression critique de propagation-percolation 2D-XFEM
ng.	des énergies de surface de 1J.m <sup>-2</sup> et 5J.m <sup>-2</sup>
fig.	148 : Comparaison entre pressions critiques de fissuration pour un substrat collé ou non. p=300nm
fig.	149 : Comparaison de clichés TEM ([S.Reboh]) et d'un cliché de XFEM
fig.	150 : Chemins critiques de propagation-percolation en 2D-XFEM. Gc=5J.m-2, maillage triangulaire de 8nm
fig.	151 : Récapitulatif des chemins de fissurations possibles dans le procédé sur l'exemple de
-	défauts de même diamètre. Les cas particuliers sont à étudier avec les cartes de pression. 
fig.	152: Clichés TEM de la zone implantée pour une implantation hélium et une implantation
•	hydrogène ([N.Cherkashin] et [P.J.Simpson])
fig.	153 : Champs de déformation autour d'un défaut isolé pour une condition aux limites. 148
fig.	154 : Champs de déformation autour d'un défaut isolé pour une condition aux limites. 149
fig.	155 : Champs de déformation autour d'un défaut isolé pour une condition aux limites. 149
fig.	156 : Champs de déformation autour d'un défaut isolé pour une condition aux limites. 149
fig.	157 : Champs de déformation autour d'un défaut isolé pour une condition aux limites.150
fig.	158 : Profil simulé de défauts avec la profondeur
fig.	159 : Croissance hors plan d'un defaut par insertion de matiere. A gauche, cliche HRTEM
	d'une implantation d'hydrogene seul a 6.10° at.cm° a /6keV, non recuite
fig	([5.1 Cromme])
fig.	161 : Exemple de propagation sous traction. A gauche, configuration de défauts supposée.
-0.	A droite, chemin de propagation correspondant
fig.	162 : Relaxation de la contrainte de compression et présence simultanée de défauts.
U	Géométrie (en haut à gauche), maillage (en haut à droite) et champ de contrainte $\sigma_{vv}$ et
	contrainte de cisaillement $\tau_{xy}$ (en bas à droite)
fig.	163 : Tendances de fissuration sur un schéma partiel du système
fig.	164 : Synthèse des propriétés de fissuration avec 'p', 'dl' et 'dh'

#### **Conclusion générale**

La réinterprétation de données expérimentales a permis tout d'abord de préciser le comportement mécanique du silicium implanté, jusqu'alors très peu connu. Le silicium est en fait plastifié après l'étape d'implantation, dès les faibles doses. Au cours de l'étape de recuit, il se régénère mais le grossissement des défauts le fragilise. Les défauts de plus gros diamètres sont les plus critiques pour le matériau et vont gouverner le phénomène de rupture. Les plus petits défauts guident quant à eux la propagation de la fissure.

La présence de dislocations qui était complètement évacuée de tout mécanisme de dégradation a été prouvée sur plusieurs expériences. Un mécanisme les mettant en jeu semble plus prédictif que le mécanisme de fragilisation par mûrissement d'Oswald couramment admis et régi par la diffusion des espèces. Aucune expérience ne montre la limitation de la diffusion des espèces au sein du silicium. De plus, la percolation ou la coalescence des défauts observée expérimentalement par S.Personnic et N.Daix n'est pas décrite par le modèle de mûrissement d'Oswald. Elle semble pourtant essentielle.

Le mécanisme de fissuration proposé ici donne une cohérence à l'évolution des défauts, de la formation des défauts aux cavités micrométriques, en remettant au centre du mécanisme la structure du silicium et son anisotropie. Il est issu de la synthèse de plusieurs faits expérimentaux. Il faudrait bien sûr tenter de nouvelles expériences afin de vérifier la proposition. Le déplacement et le changement de plan des défauts sont des questions très intéressantes. Même s'il est surtout indicatif, le mécanisme proposé est plausible et donne un sens nouveau vers lequel s'orienter.

Des essais de flexion 4-points, de nanoindentation et de traction sous TEM en température devraient grandement participé à la compréhension du phénomène de rupture.

Le traitement du phénomène de fissuration dans le procédé SMART CUT<sup>TM</sup> par des méthodes de simulation par éléments finis était relativement risqué, compte tenu de la faiblesse des dimensions des objets. Il s'avère relativement robuste. Les niveaux de fragilisation initiaux en fonction de la densité et de la position des défauts sont bien différenciés, les chemins de fissuration qui amènent la rupture en fin de recuit sont semblables aux observations expérimentales. La sensibilité aux paramètres mécanique de la matrice de silicium implanté d'entrée est finalement réduite. La sensibilité est davantage dans le choix de la position des défauts. Les résultats expérimentaux proposés plus haut devraient pouvoir calibrer les simulations et apporter des résultats plus quantitatifs.

La simulation par éléments finis est déjà une expérience en soi. Elle aide la compréhension du phénomène de rupture. Elle permet d'étudier des effets séparément et relativement facilement. Les simulations doivent donc être poursuivies. Des simulations en XFEM orthotrope, en 3D et en dynamique seraient des simulations idéales !

L'étude a donc permis d'avancer dans la compréhension avec une vision totalement nouvelle de la fragilisation et de la rupture du silicium implanté, en prenant en compte la densité de défauts, leur localisation, la nature des espèces implantées, l'influence du système environnant la zone endommagée.