

UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER

École Doctorale :

Électronique, Électrotechnique, Automatique & Traitement du Signal

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER

Discipline : Micro et Nano Électronique

Élaboration et caractérisation de matériaux à très faible constante diélectrique de type a-SiOCH élaborés par PECVD : application aux interconnexions des circuits intégrés

Thèse présentée et soutenue publiquement le 10 décembre 2008

par

Olivier GOURHANT

JURY

Rapporteur :	Bernard AGIUS (<i>Professeur</i>)	CNRS - LPGP
Rapporteur :	Jean-Luc AUTRAN (<i>Professeur</i>)	CNRS - L2MP
Président :	André AYRAL (<i>Professeur</i>)	CNRS - IEM
Examineur:	Laurent FAVENNEC (<i>PhD</i>)	STMicroelectronics
Examineur :	Patrice GONON (<i>HDR</i>)	CNRS - LTM
Examineur :	Vincent JOUSSEAUME (<i>HDR</i>)	CEA - Leti
Examineur :	Youssef TRAVALY (<i>PhD</i>)	IMEC
Directeur de thèse :	Gilbert VINCENT (<i>Professeur</i>)	CNRS - LTM

Remerciements

Cette thèse s'est déroulée dans le cadre d'un contrat CIFRE entre STMicroelectronics, le CEA - Leti et le CNRS - LTM. Je remercie donc Joël Hartmann pour STMicroelectronics, Olivier Demolliens pour le Leti et Olivier Joubert pour le LTM de m'avoir fait confiance et de m'avoir accepté parmi leurs équipes. Je remercie tout particulièrement Gérard Passemard de m'avoir confié ce travail et de m'avoir accueilli au sein du *Laboratoire Back-End* du Leti. Je remercie aussi Gilbert Vincent d'avoir accepté de diriger cette thèse.

Je remercie André Ayrat, professeur à l'Université de Montpellier 2, d'avoir présidé mon jury de thèse. Merci à Bernard Agius, professeur à l'Université Paris-Sud, et Jean-Luc Auran, professeur à l'Université de Provence, d'avoir été les rapporteurs de ce mémoire. Enfin, merci à Youssef Travaly pour avoir participé à ce jury.

Je tiens maintenant à remercier ceux qui m'ont encadré et qui ont guidé mes pas pendant ces trois années.

En premier lieu, je remercie infiniment Vincent Jousseau de m'avoir pris sous son aile (de pigeon) lors de ces trois années de thèse. Son encadrement a été énormément enrichissant grâce à un judicieux mélange entre liberté et soutien. Par ailleurs, je lui suis très reconnaissant pour sa grande disponibilité à discuter de mes derniers résultats ou des prochaines manip. Certes, je n'ai pu acquérir sa grande capacité de vulgarisation basée sur des grands gestes avec les mains qui, parfois, ne sont pas « déconnants », mais je pense avoir beaucoup appris à ses côtés, que ce soit sur le plan scientifique ou même sur les rapports humains.

Ensuite, un grand merci à Laurent Favennec, dont le travail fut le point de départ de ma thèse. Le pionnier des ULK poreux par PECVD en France m'a accompagné dans la conquête des plus basses constantes diélectriques. Son questionnement incessant a permis de pousser à son maximum les réflexions de groupe, même s'il n'oublie jamais de placer quelques calembours ici ou là afin de garantir une atmosphère détendue et propice à l'échange. Certains disent d'ailleurs que ce virtuose de la « blagounette » a déteint sur moi, je dirais plutôt que mon humour s'est épanoui à ses côtés.

Je me dois de remercier Aziz Zenasni, qui fut le troisième pilier de mon encadrement. « Le tacleur », « Jambe De Mousse », *El Padre* ou « La Brute » sont autant de surnoms qui révèlent bien l'ambivalence de ce personnage : une main de fer et un cœur de velour. Si Londres avait son « Dr Jekil and Mr Hyde », le LBE avait son « Aziz et Nasni ». En tous cas, merci Aziz pour tes conseils, ton soutien et tes remarques pointilleuses ainsi que toutes

les discussions que nous avons eu.

Enfin, je remercie Patrice Gonon pour son expertise sur la caractérisation électrique des matériaux diélectriques. Les discussions que nous avons eu ont été très enrichissantes.

Cette thèse est aussi le résultat de nombreuses collaborations et participations diverses.

Je tiens à remercier tous les membres de feu le LBE car ils ont participé à la réussite de ce travail, que ce soit pour l'intégration des ULK poreux et la réalisation des démonstrateurs comme pour la bonne ambiance qui régnait dans le laboratoire (certains pots resteront dans les annales...).

Un grand merci à celles et ceux qui ont permis de réaliser des analyses très poussées des ULK poreux : Guillaume Gerbaud pour les analyses RMN, dont la préparation a nécessité quelques séances de « grattage » de plaques, Névine Rochat pour son expertise en caractérisation infra-rouge, Christophe Licitra pour l'ellipsométrie-porosimétrie, François Pierre pour les analyses RBS, NRA et ERDA et Jean-Paul Simon pour le GISAXS.

Merci à tous ceux que je croisais en salle blanche, surtout dans la zone « 300mm » (Patrick Maury) et la zone CER (Claire, Jean-Hervé...). Je remercie l'équipe « maintenance » (Benjamin Assie, Philippe Roche) qui avait pour challenge de faire fonctionner ce capricieux *Producer*.

Merci à l'équipe d'Isabelle Thomas de STMicroelectronics à Crolles et plus particulièrement à Grégory Imbert et Yannick Le Fricc pour les manips à Crolles 2.

Je remercie aussi tous les thésards, post-docs et stagiaires que j'ai croisé dans le fameux bâtiment 41-23, en particulier ceux avec qui j'ai rigolé, réfléchi, déconné, craqué, débattu, dessiné, chanté, fait la fête et travaillé : Vincent (tes entrées fracassantes dans le bureau me manqueront), Jean-Christophe (l'homme qui breveta ses parents), Fanny, Maxime (je suis fier d'être plus baraque que toi), Cédric (qui est vraiment plus « Barack » que moi), Tifenn (Miss « météo des plages »), Julien, Stéphane « Le post-doc » et Vincent dit « Fox » (un gros merci pour la hotline L^AT_EX), Alex, Caroline, Yoann, Julien...

J'ai aussi une immense reconnaissance à celle qui m'a accompagné lors la fin de la thèse. Elle m'a non seulement supporté (et ça n'a pas dû être facile tous les jours) mais elle a aussi su me soutenir lors de mes périodes de doute et de fatigue. Pour cela, merci Manu.

Enfin, alors que cette thèse parachève ma formation scolaire, je voudrais terminer en remerciant infiniment ceux qui sont là depuis le début et qui ont posé les bases de ce que je suis aujourd'hui : mes parents et mon frère. Merci à vous trois.

Table des matières

Introduction générale	6
1 État de l'art	11
1.1 Contexte et problématique	11
1.1.1 Évolution de la microélectronique	11
1.1.2 Problématique des interconnexions	13
1.2 Phénomènes électriques dans les matériaux	15
1.2.1 Du microscopique au macroscopique : de la polarisabilité à la permittivité	16
1.2.2 La polarisabilité des espèces	18
1.2.3 La densité des espèces	22
1.3 Passé, présent et futur des diélectriques inter-lignes	23
1.3.1 Des exigences dues aux procédés d'intégration	23
1.3.2 Historique des diélectriques inter-lignes	24
1.4 Méthode de dépôt des ULK poreux	27
1.4.1 Auto-génération de porosité	27
1.4.2 Génération de porosité par approche porogène (ou sacrificielle)	28
1.5 État de l'art des ULK poreux élaborés suivant l'approche porogène par PECVD	29
1.5.1 A propos du choix des précurseurs	29
1.5.2 A propos de l'approche porogène par PECVD	31
1.5.3 De la structure du squelette aux propriétés mécaniques	31
1.5.4 A propos des différentes contributions à la constante diélectrique . . .	33
2 Extension de l'approche porogène	37
2.1 Dispositif expérimental pour la réalisation des ULK poreux	37
2.2 Influence des flux de précurseurs	41
2.2.1 Diminution du flux de précurseur de matrice	41
2.2.2 Augmentation du flux de précurseur de porogène	54
2.3 Influence du flux d'oxygène	56
2.4 Influence de la température de dépôt	59
2.5 Influence de la nature du porogène	64
2.6 Influence du post-traitement	69
2.7 Optimisation du procédé et intégration	74
2.7.1 Optimisation des paramètres de dépôt	74

2.7.2	Intégration des matériaux présentant les plus faibles permittivités . . .	75
3	A propos des propriétés mécaniques des a-SiOCH poreux	81
3.1	Influence de la porosité	82
3.2	Influence du post-traitement	84
3.2.1	Modifications structurales induites par le post-traitement	85
3.2.2	Influence du post-traitement sur les propriétés mécaniques	92
3.3	Conclusion	95
4	Évaluation quantitative de la permittivité des ULK	101
4.1	Analyse fréquentielle	101
4.2	Méthode d'extrapolation des différentes composantes de la permittivité . . .	104
4.3	Évolution des différentes composantes de la permittivité en fonction des condi- tions d'élaboration	105
4.3.1	Influence du retrait de la phase porogène	105
4.3.2	Influence de la porosité	106
4.3.3	Influence du post-traitement	109
	Conclusion générale	110
	Bibliographie	112
A	La spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR)	121
B	GISAXS	123
C	Ellipsométrie-Porosimétrie	125
D	Mesure de la constante diélectrique par la sonde de mercure	129
E	La résonance magnétique nucléaire (RMN) des solides	131
F	Analyse de composition par RBS, NRA et ERDA	135
G	Nanoindentation	137
	Liste des publications	137

Introduction générale

L'émergence de nouveaux matériaux a permis de nombreux progrès technologiques dans des domaines très variés. Beaucoup de ces innovations investissent notre vie courante. Les objets électroniques des technologies de l'information en sont de bons exemples. La micro-électronique en tant que technologie de pointe, a en effet été le berceau de nombreuses découvertes de nouveaux matériaux.

En 1947, Shockley, Bardeen et Brattain ont découvert l'effet transistor grâce aux propriétés des semiconducteurs. Cela a permis le développement des circuits intégrés qui ont ouvert la voie à l'informatique moderne grâce au calcul binaire. Un circuit intégré est constitué d'une assemblée de transistors reliés entre eux par des interconnexions. Ces dernières consistent en des lignes de métal qui permettent le passage de l'information électrique entre les transistors. Elles sont isolées les unes des autres par un matériau diélectrique qui était, historiquement, le dioxyde de silicium.

L'augmentation de la puissance de calcul des circuits intégrés a été possible grâce à une augmentation incessante de la densité des transistors. Celle-ci s'est opérée grâce à la miniaturisation de tous les constituants des circuits intégrés, qui a concerné les transistors mais aussi les interconnexions. Dans ce domaine, le défi est de minimiser le temps de transport de l'information électrique dans ces interconnexions. Pour cela, le développement de nouveaux matériaux, mais aussi des nouveaux procédés, a été très important. Le remplacement de l'aluminium dans les lignes de métal par le cuivre, moins résistif, ainsi que la mise en place du procédé de polissage mécano-chimique (CMP), ont été les premières avancées technologiques. Le remplacement du dioxyde de silicium comme diélectrique d'isolation a ensuite été nécessaire car celui-ci présente une constante diélectrique trop élevée (4,2). Il a donc été nécessaire de développer de nouveaux diélectriques ayant des permittivités plus faibles, appelés matériaux à très faible permittivité (ULK pour *Ultra-Low K*).

La création de porosité dans une matrice dérivée de la silice (de type a-SiOCH) permet d'atteindre des permittivités bien inférieures à 3,0. Un moyen de créer de la porosité est d'utiliser une approche dite « porogène ». Cela consiste en l'incorporation d'une phase sacrificielle dans une matrice a-SiOCH, puis de la retirer au moyen d'un post-traitement afin de générer la porosité. L'approche porogène appliquée à la PECVD a été montrée pour la première fois en 2001 [1]. Des constantes diélectriques inférieures à 2,5 sont alors accessibles par cette méthode pour des matériaux de type a-SiOCH poreux [2].

Toutefois, la constante diélectrique n'est pas le seul paramètre clé des ULK. Leurs propriétés élastiques sont aussi décisives afin qu'ils puissent supporter toutes les étapes d'intégration

(gravure, CMP, *packaging*) qui peuvent générer des contraintes mécaniques importantes.

La présente étude s'intéresse donc aux ULK élaborés suivant l'approche porogène par PECVD en se focalisant sur les deux aspects que sont la recherche de plus faibles constantes diélectriques et l'amélioration des propriétés mécaniques.

Dans le premier chapitre, la problématique des ULK sera présentée. Les phénomènes électriques de ces matériaux seront introduits ainsi que leur méthode d'élaboration. Enfin, nous terminerons ce chapitre en rappelant l'état de l'art dans ce domaine et les questions qui auront retenu notre intérêt.

Le chapitre 2 présentera l'extension de l'approche porogène vers les plus faibles constantes diélectriques possibles. Nous étudierons l'influence des différents paramètres d'élaboration sur la création de porosité.

Puis, le chapitre 3 se focalisera sur la structure chimique des a-SiOCH poreux car c'est elle qui définit leurs propriétés mécaniques. L'évolution du module réduit en fonction des paramètres d'élaboration, en particulier la nature du post-traitement, sera analysée. Nous nous attacherons alors à déterminer l'influence de ces modifications sur les propriétés élastiques des a-SiOCH poreux.

Enfin, dans le chapitre 4, nous nous intéresserons à la mesure « quantitative » de la permittivité. En effet, celle-ci comporte trois contributions : électronique, ionique et dipolaire [3]. Une technique de mesure sera mise en place afin d'évaluer ces différentes composantes de la permittivité. L'influence des paramètres d'élaboration sur ces contributions sera étudiée et l'impact des modifications structurales du matériaux sur les propriétés électriques sera précisé. Ceci permettra de proposer des pistes pour optimiser la structure du squelette afin d'améliorer à la fois les caractéristiques électriques et mécaniques des a-SiOCH poreux.

«Cela semble toujours impossible jusqu'à ce que ce soit fait.»

Nelson Mandela

Chapitre 1

État de l'art

Ce chapitre présente le contexte ainsi que la problématique des ULK. Quelques notions importantes pour cette étude sur les diélectriques sont développées, comme les mécanismes de polarisation et les facteurs influençant la permittivité. Puis, un historique des ULK est présenté, ainsi que les principales méthodes d'élaborations de ces matériaux. Enfin, un état de l'art est dressé concernant ceux qui nous intéressent dans cette étude, les ULK élaborés suivant l'approche porogène par PECVD.

1.1 Contexte et problématique

1.1.1 Évolution de la microélectronique

Le germe de la microélectronique apparaît un jour de 1947, lorsque Shockley, Bardeen et Brattain découvrent l'effet transistor au Bell Labs [4]. Assemblé avec d'autres composants au sein de circuits intégrés, le transistor devient rapidement la brique de base des circuits logiques. Une coupe schématique d'un circuit intégré est représentée en figure 1.1. On distingue la zone appelée *front-end of line*, qui est la partie active constituée principalement des transistors, de celle nommée *back-end of line*, qui est constituée de lignes métalliques, appelées interconnexions, reliant les composants entre eux afin d'assurer le passage de l'information.

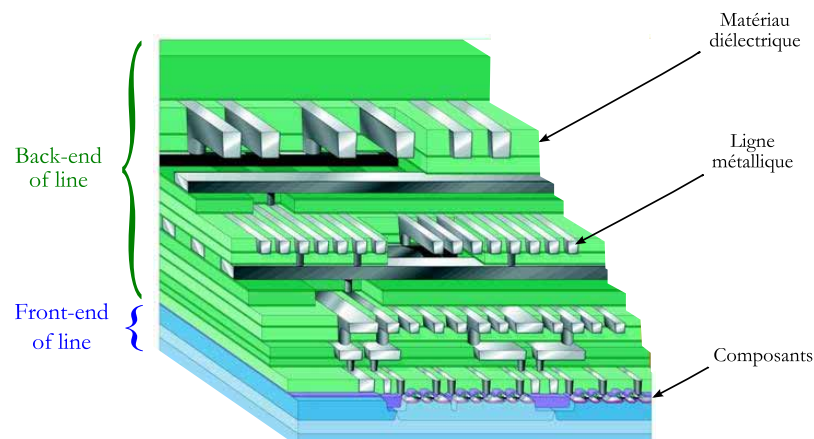


Figure 1.1 – Schéma représentatif d'un circuit intégré

Cette invention est déterminante dans l'évolution de l'électronique et de l'informatique, en permettant entre autre le développement de microprocesseurs d'une puissance toujours croissante, principalement grâce à une hausse constante de la densité des composants intégrés sur un même circuit. En effet, dès 1965, Gordon E. Moore observe que sur la période 1960-1965, le nombre de composants par circuit intégré double tous les ans et que la diminution du coût de production par composant devrait assurer un taux de croissance similaire au moins pour les dix années suivantes [5]. En 1975, Moore revoit néanmoins son estimation à la baisse en prédisant le doublement du nombre de transistors par microprocesseur tous les deux ans [6] (et non pas tous les 18 mois comme il est souvent admis [7]). L'industrie naissante de l'électronique intégrée tente alors de calquer son mode de croissance sur cette constatation qui, dès lors, s'auto-vérifie encore aujourd'hui et devient la célèbre « loi de Moore » (cf. figure 1.2).

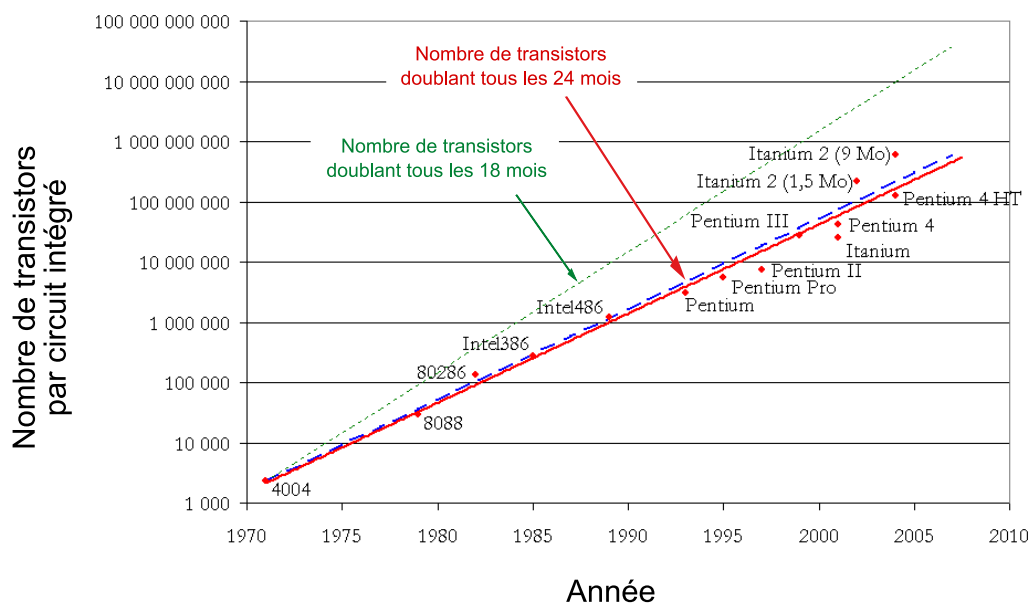


Figure 1.2 – Évolution du nombre de transistors par circuit intégré [8].

L'industrie américaine est évidemment moteur dans ce domaine : la Semiconductor Industry Association (SIA) des États-Unis édite, entre 1977 et la fin des années 1990, une feuille de route (National Technology Roadmap for Semiconductors) afin d'anticiper l'évolution du marché et de planifier les besoins technologiques pour la production de circuits intégrés. A la fin des années 1990, le regroupement des principales associations industrielles du monde entier se crée et édite depuis une feuille de route internationale : l'International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS).

Comme le montre le tableau 1.1, cette croissance exponentielle de la densité des composants est rendue possible principalement par la diminution de leur taille : la largeur de grille d'un transistor, qui sert de référence pour une technologie donnée (aussi appelée « règle de dessin »), passe de 10 μm en 1970 à 45 nm en 2008. Parallèlement à cette diminution crois-

sante de la taille des transistors, la longueur totale des interconnexions ne cesse d'augmenter pour atteindre quelques kilomètres déployés sur 10 niveaux.

Année	1970	1980	1990	1995	1999	2001	2003	2005	2008
Longueur de grille (nm)	10000	3000	600	350	180	120	90	65	45
Largeur de ligne (nm)	10000	3000	700	500	320	180	140	75	50
Écart entre ligne (nm)	10000	3000	600	450	280	210	140	75	50
Niveaux d'interconnexions	1	2	3	6	7	8	9	9	10

Table 1.1 – Évolution des grandeurs caractéristiques d'une puce de l'origine de la microélectronique jusqu'à aujourd'hui.

1.1.2 Problématique des interconnexions

En 1982, une équipe du Bell Labs s'intéresse aux temps de propagation de l'information dans un circuit intégré et montre que les interconnexions vont devenir, pour les technologies suivantes, un facteur limitant pour la vitesse de calcul [9]. La figure 1.3 représente l'évolution du délai dû à la propagation de l'information dans un circuit intégré dont les interconnexions, en aluminium, sont isolées par du dioxyde de silicium. On remarque que, si le délai lié aux transistors décroît à mesure que la règle de dessin diminue, celui lié aux interconnexions augmente de manière drastique et devient même largement prédominant pour les technologies inférieures au micron. La minimisation de ce délai devient donc primordiale.

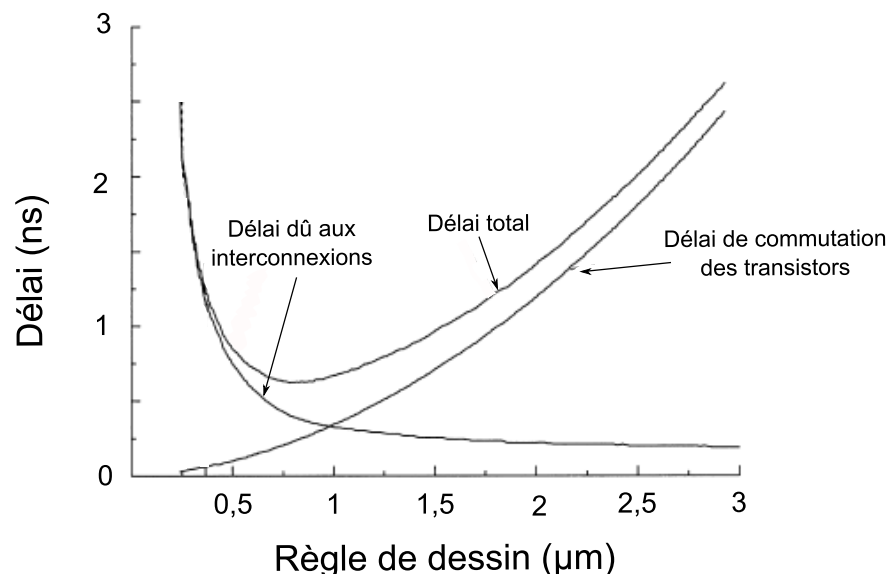


Figure 1.3 – Évolution du temps de propagation d'un signal dans un circuit intégré en fonction des règles de dessin utilisées [10].

On peut approximer le délai de propagation dans une ligne métallique d'interconnexion par l'expression suivante :

$$\tau = R \times C \quad (1.1)$$

R : résistance des lignes considérées
C : capacité inter-lignes

Il faut donc essayer de minimiser ces deux composantes : la résistance de ligne ainsi que la capacité inter-lignes.

1.1.2.1 Minimisation de la résistance de ligne : l'introduction du cuivre

En ce qui concerne la résistance de ligne, la réduction de sa valeur s'effectue par la diminution de la résistivité du métal en remplaçant l'aluminium ($\rho = 2,65 \mu\Omega.cm$), utilisé jusqu'alors, par le cuivre ($\rho = 1,67 \mu\Omega.cm$). Contrairement à l'aluminium, le cuivre ne peut être gravé simplement. Son utilisation entraîne donc le passage à l'architecture damascène (cf. figure 1.4). De manière simplifiée, le matériau diélectrique déposé en pleine plaque est gravé afin de créer l'espace des futures lignes métalliques. Puis un dépôt de cuivre vient remplir ces cavités. Enfin, par polissage mécano-chimique, le surplus de cuivre en surface est enlevé afin d'éliminer tout contact entre les lignes et d'aplanir proprement la structure pour pouvoir ajouter les niveaux d'interconnexions supérieurs.

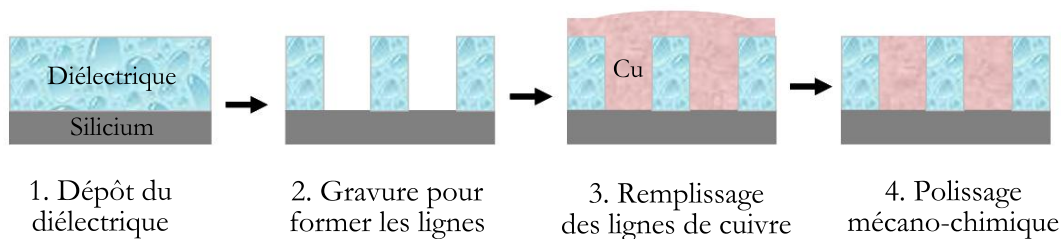


Figure 1.4 – Schéma simplifié des différentes étapes aboutissant à l'architecture damascène.

1.1.2.2 Minimisation de la capacité inter-lignes : l'introduction des matériaux à faible constante diélectrique

L'autre moyen de diminuer ce délai est de minimiser la capacité entre les lignes métalliques. De plus, cela permet la réduction de deux phénomènes pernicious :

- le couplage parasite entre les lignes, appelé diaphonie. Une tension variant sur une ligne génère, par effet capacitif, un faible courant dans les lignes voisines. Ce bruit doit rester négligeable pour ne pas altérer la qualité du signal pouvant circuler dans ces lignes voisines. Plus la capacité inter-ligne est petite, plus le couplage est faible et plus le bruit parasite est réduit.

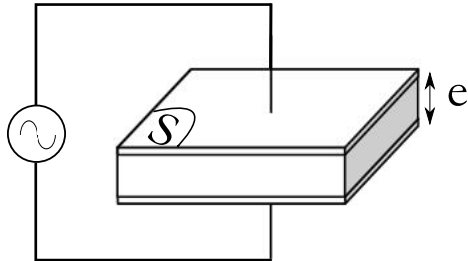
- la puissance consommée par les interconnexions qui est directement proportionnelle à la capacité inter-ligne (cf. équation 1.2).

$$P = \frac{1}{2} C f V^2 \quad (1.2)$$

f : fréquence du signal électrique
V : amplitude du signal électrique
C : capacité inter-lignes

Il s'avère donc d'un grand intérêt de réduire au maximum la capacité entre les lignes de métal.

Dans le cas d'une géométrie planaire, la capacité est donnée par l'équation 1.3.



$$C = \frac{\epsilon S}{e} \quad (1.3)$$

Figure 1.5 – Schéma d'un condensateur plan et équation de la capacité correspondante.

La capacité dépend de la géométrie de la structure et d'une propriété du matériau diélectrique : la permittivité ϵ . Il s'agit d'une grandeur physique, exprimée en Farad par mètre (F/m). On caractérise plus couramment ces matériaux diélectriques par une grandeur adimensionnelle : la permittivité relative, appelée aussi constante diélectrique (cf. équation 1.4). Il est à noter que si on utilise la notation ϵ_r dans le domaine de la physique, on parle plutôt de K dans le milieu de la microélectronique. Les deux notations pourront être utilisées tout au long de ce mémoire.

$$K = \epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad \text{avec } \epsilon_0 = 8,854187 \times 10^{-12} \text{ F/m} \quad (1.4)$$

L'aspect géométrique étant défini par les règles de dessin du circuit intégré, il devient nécessaire d'introduire de nouveaux matériaux présentant une plus faible permittivité que celle du dioxyde de silicium utilisé jusqu'alors, à savoir $K = 4,2$. C'est ainsi qu'apparaît la demande de matériaux isolants à faible constante diélectrique, appelés matériaux *Low-K*.

Afin de mieux cerner ces matériaux, nous allons, dans le paragraphe suivant, définir la permittivité d'un matériau et mettre en lumière les mécanismes physiques mis en jeu.

1.2 Phénomènes électriques dans les matériaux

Un matériau diélectrique est caractérisé, au niveau macroscopique, par sa permittivité relative ou constante diélectrique. Il s'agit d'une grandeur physique qui décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique extérieur. Nous allons détailler les mécanismes mis en jeu dans ces matériaux et nous étudierons l'influence des deux principaux paramètres de la permittivité : la polarisabilité et la densité du matériau.

1.2.1 Du microscopique au macroscopique : de la polarisabilité à la permittivité

Au niveau microscopique, un milieu diélectrique ne possède pas ou peu de charges *libres* (par opposition aux conducteurs) et n'a que des charges dites *liées*. Il s'agit d'espèces qui ne participent pas à la conduction car peu mobiles, mais qui peuvent néanmoins se déplacer sur de courtes distances sous l'effet du champ électrique : il s'agit du phénomène de *polarisation*, qui est à l'origine de la permittivité des diélectriques.

Considérons le cas d'un diélectrique ne comportant pas de dipôles permanents. Sous l'action d'un champ électrique, on peut observer une dissociation locale du barycentre des charges positives avec celui des charges négatives créant ainsi des dipôles de moment \vec{p} . Ce mécanisme fait intervenir la notion de polarisabilité α (exprimée en m^3) qui traduit l'aptitude d'une structure à être déformée sous l'influence d'un champ et à créer un dipôle. Le moment dipolaire de la structure j sous l'effet d'un champ \vec{E}_{local} s'exprime de la manière suivante :

$$\vec{p}_j = \alpha_j \vec{E}_{local} \quad (1.5)$$

Au niveau macroscopique, on parle de polarisation \vec{P} du diélectrique qui est un moment dipolaire par unité de volume [11]. Pour un volume V , on a :

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_j \vec{p}_j \quad (1.6)$$

Avec l'équation 1.5, si N et α sont respectivement la densité et la polarisabilité des espèces polarisables du diélectrique, on obtient :

$$\vec{P} = N \alpha \vec{E}_{local} \quad (1.7)$$

La plupart des diélectriques utilisés en microélectronique ont des propriétés linéaires et homogènes. Dans ce cas, il existe une relation simple entre \vec{P} et le champ électrique extérieur \vec{E}_0 via la permittivité relative ϵ_r définie précédemment (équation 1.4) :

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) \vec{E}_0 \quad (1.8)$$

Il est à noter que, dans le cas général, la polarisabilité ainsi que la permittivité sont des grandeurs tensorielles qui peuvent retranscrire une anisotropie du matériau. Dans cette étude, les matériaux sont considérés comme isotropes et ces grandeurs se réduisent donc à un scalaire.

Les expressions 1.7 et 1.8 de la polarisation, bien que symétriques, font intervenir des grandeurs qui sont soit à l'échelle microscopique (polarisabilité et champ local pour l'équation 1.7), soit à l'échelle macroscopique (permittivité et champ extérieur pour l'équation 1.8). Le lien entre ces deux mondes reste donc à établir afin de pouvoir exprimer la permittivité d'un diélectrique (grandeur macroscopique mesurable) en fonction de la polarisabilité des différentes espèces qui le constituent (grandeur microscopique non-mesurable).

Le champ électrique \vec{E}_0 est le champ « macroscopique » qui est appliqué au matériau et qui peut, bien entendu, être différent du champ localement ressenti par les diverses espèces présentes au sein du matériau. En effet, si le champ macroscopique \vec{E}_0 initie l'excitation, la création d'un dipôle engendre un champ électrique qui va s'ajouter à \vec{E}_0 pour affecter les dipôles voisins et réciproquement. Si le champ appliqué \vec{E}_0 est aisément mesurable, le champ local ne peut être sondé. C'est là que réside la difficulté de relier les grandeurs macroscopiques aux grandeurs microscopiques. On peut néanmoins évaluer le champ local dans certains cas particuliers.

1.2.1.1 Cas d'un milieu dilué

Dans le cas d'un milieu dilué, tel un gaz diatomique comme O_2 ou N_2 , l'interaction entre les diverses espèces polarisables peut être négligée et le champ localement ressenti est alors égal au champ \vec{E}_0 . Ainsi, à partir des équations 1.7 et 1.8, on exprime aisément la permittivité relative comme étant :

$$\epsilon_r = 1 + \frac{N \alpha}{\epsilon_0} \quad (1.9)$$

1.2.1.2 Cas d'un milieu dense

Dans le cas d'un milieu dense, l'interaction entre les diverses espèces polarisables n'est plus négligeable. Il faut donc tenir compte du champ ressenti par une espèce donnée, mais généré par la polarisation des autres espèces environnantes. L'approximation de Lorentz en donne une assez bonne évaluation dans le cas d'un cristal ionique [12]. Si l'on « creuse » (fictivement) dans le matériau une cavité de rayon bien supérieur à la taille des unités qui la compose mais bien plus petite que la taille du matériau, le champ local qui y règne vaut alors :

$$\vec{E}_{local} = \vec{E}_0 + \frac{\vec{P}}{3 \epsilon_0} \quad (1.10)$$

Il peut être assimilé au champ ressenti par la molécule située à cet endroit à cause des espèces environnantes. Ainsi, des équations 1.7 et 1.8, on obtient alors la relation de Clausius-Mossoti :

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N \alpha}{3 \epsilon_0} \quad (1.11)$$

La question du champ local reste un problème qui n'a pas été totalement résolu. Onsager puis Fröhlich et Kirkwood ont aussi élaboré leurs modèles afin de mieux retranscrire les effets de solvatation par exemple [12]. Ces modèles sont plus complexes mais restent néanmoins des approximations.

Pour conclure, on constate que, dans les équations 1.9 et 1.11, la permittivité dépend essentiellement de deux paramètres : la polarisabilité et la densité des espèces polarisables. Dans les paragraphes suivants, nous allons préciser l'influence de chacun de ces deux paramètres sur la constante diélectrique.

1.2.2 La polarisabilité des espèces

La polarisabilité est donc un paramètre important de la permittivité. Or il existe plusieurs types d'espèces polarisables et donc plusieurs types de polarisation. En effet, sous l'action d'un champ électrique, les espèces ne vont pas se comporter de la même façon. On peut distinguer :

- les espèces comme les ions et les électrons, qui vont se polariser sous l'action d'un champ électrique
- les espèces polaires qui présentent déjà un moment dipolaire permanent et qui vont simplement s'aligner suivant le champ exciteur.

Commençons donc par définir le mode d'excitation de ces différentes espèces et leur contribution à la permittivité.

1.2.2.1 Polarisation électronique et ionique - Phénomène de résonance

L'application d'un champ externe va entraîner une déformation du nuage électronique des atomes. Le déplacement des électrons par rapport au noyau d'un atome fait apparaître une polarisation dite *électronique* (P_e), dont le temps d'établissement est extrêmement court, de l'ordre de 10^{-15} s ($f_c=10^{15}$ Hz se situe dans l'UV proche) :

$$\vec{P}_e = N_e \alpha_e \vec{E}_{local} \quad (1.12)$$

Dans un matériau ionique soumis à un champ externe, le déplacement relatif des charges positives et négatives génère une polarisation dite *ionique* (P_i), qui s'établit en un temps de l'ordre de 10^{-13} s à 10^{-12} s ($f_c=10^{12} - 10^{13}$ Hz se situe dans l'infra-rouge) :

$$\vec{P}_i = N_i \alpha_i \vec{E}_{local} \quad (1.13)$$

Ces deux types de polarisation résultent d'un déplacement de charges contrariées par une force de rappel proportionnelle à l'amplitude du mouvement. Cela leur confère donc un comportement de type *résonateur* décrit par l'équation 1.14 :

$$\underline{\alpha}(\omega) = \frac{\alpha_0}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} + j \frac{\omega}{\omega_0^2} \tau} E_0 = \alpha' - j \alpha'' \quad (1.14)$$

τ : constante de temps du mécanisme de rappel
 ω_0 : pulsation propre du système

La polarisabilité ionique ou électronique est donc une grandeur complexe dont la partie réelle α' présente une résonance et une anti-résonance autour de la pulsation ω_0 . On observe aussi un pic de la partie imaginaire α'' qui retranscrit une absorption du champ extérieur à cette pulsation (cf. figure 1.6). Les milieux diélectriques présentent en effet des absorptions dans le domaine UV-visible, qui sont dues au mouvement des électrons, ainsi que dans le domaine infra-rouge, dues au déplacement des atomes les uns par rapport aux autres, c'est à dire à la vibration des liaisons du matériau. C'est d'ailleurs grâce à ce phénomène que l'on

peut caractériser les liaisons présentes dans le matériau en regardant son spectre d'absorption dans l'IR.

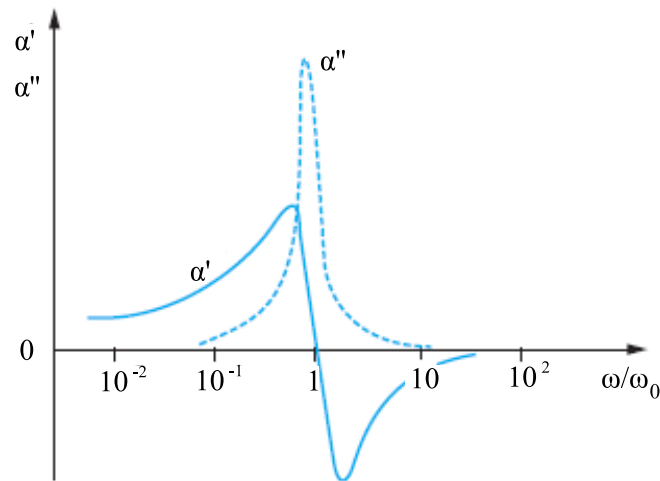


Figure 1.6 – Évolution de la partie réelle et imaginaire de la polarisabilité ionique ou électronique.

1.2.2.2 Polarisation dipolaire ou d'orientation - Phénomène de relaxation

Certaines structures n'ont pas besoin de champ extérieur pour présenter des dipôles. Il existe en effet des dipôles permanents. En champ nul, ils sont aléatoirement orientés et ne confèrent donc pas de polarisation globale au matériau. Sous l'effet d'un champ, ils vont tenter de s'aligner pour générer une polarisation dite *d'orientation*.

Le modèle de Debye retranscrit bien ce phénomène dans le cas idéal d'une assemblée de dipôles identiques \vec{p}_0 sans interactions entre eux [13]. La polarisation d'orientation est alors la résultante d'une moyenne des dipôles alignés sur le champ et qui sont seulement perturbés par l'agitation thermique. La polarisation d'orientation peut alors s'exprimer de la manière suivante :

$$\vec{P}_{dip} = N_{dip} \alpha_{dip} \vec{E}_{local} \quad \text{avec} \quad \alpha_{dip} = \frac{p_0^2}{3 k_B T} \quad (1.15)$$

p_0 : moment des dipôles
 N_{dip} : densité de dipôles
 T : température (K)
 k_B : constante de Boltzmann
 $(1,3806 \times 10^{-23} \text{J/K})$

Lors de l'orientation des dipôles suivant le champ extérieur, on peut considérer le système comme étant « visqueux » et le mouvement des dipôles n'est alors gêné que par l'encombrement des autres molécules environnantes. Cela leur confère donc un comportement de type *relaxeur* :

$$\underline{\alpha}(\omega) = \frac{\alpha_0}{1 + j \omega \tau} = \alpha' - j \alpha'' \quad (1.16) \quad \tau : \text{constante de temps du mécanisme d'alignement}$$

La polarisabilité dipolaire est alors une grandeur complexe dont la partie réelle α' diminue à partir de la fréquence de relaxation $\omega = \frac{1}{\tau}$ et on observe alors une absorption par un pic de la partie imaginaire α'' (cf. figure 1.7). Ces mécanismes de relaxation sont observés à des

fréquences plus faibles que les résonances ioniques et électroniques (de quelques Hz à quelques GHz). En effet, on peut comprendre que la fréquence de coupure d'un dipôle (molécules ou partie de molécule) soit plus faible que celle d'un atome ou d'un électron à cause de la masse plus élevée des dipôles.

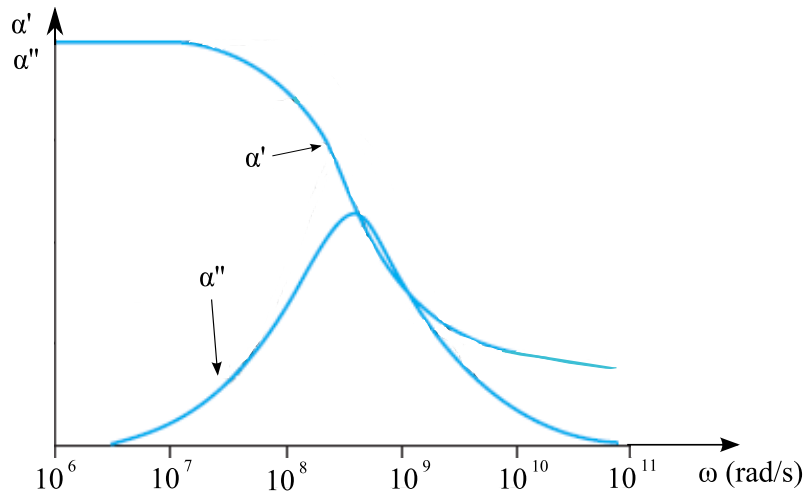


Figure 1.7 – Évolution de la partie réelle et imaginaire de la polarisabilité dipolaire.

Si l'on s'intéresse à d'autres milieux tels que des polymères ou des solides, l'équation d'Havriliak-Negami [13] est souvent utilisée :

$$\underline{\alpha}(\omega) = \frac{\alpha_0}{(1 + (j \omega \tau)^\gamma)^\beta} \quad (1.17)$$

où γ et β sont des paramètres empiriques (compris entre 0 et 1) pour chaque matériau étudié.

L'étude du comportement des relaxations en fonction de la fréquence n'étant pas l'objet principal de ce travail, nous ne nous attarderons pas sur ce sujet. Nous retiendrons simplement que les dipôles ont un comportement de type relaxeur et que leur polarisabilité est influencée par l'agitation thermique (modèle de Debye), contrairement aux polarisabilités ionique et électronique qui dépendent très peu de la température [14].

1.2.2.3 La permittivité : une somme de trois contributions

Dans le cas général, un matériau peut donc présenter les trois types de polarisation : électronique (équation 1.12), ionique (1.13) et dipolaire (1.15). Celles-ci s'ajoutent pour contribuer chacune à la polarisation globale du matériau. Ainsi, à partir des équations 1.9 et 1.11, et en considérant le modèle de Debye, la permittivité relative s'exprime de la manière suivante :

- cas d'un milieu dilué :

$$\epsilon_r = 1 + \epsilon_e + \epsilon_i + \epsilon_{dip} \quad (1.18)$$

- cas d'un milieu dense :

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{1}{3} (\epsilon_e + \epsilon_i + \epsilon_{dip}) \quad (1.19)$$

$$\text{avec } \epsilon_e = \frac{N_e \alpha_e}{\epsilon_0}, \quad \epsilon_i = \frac{N_i \alpha_i}{\epsilon_0}, \quad \epsilon_{dip} = N_{dip} \frac{p_0^2}{3 \epsilon_0 k_B T}$$

Comme nous l'avons vu précédemment, chaque type d'espèce contribue à la permittivité dans un domaine fréquentiel bien défini. La permittivité relative d'un diélectrique présente alors un spectre qui peut être représenté schématiquement par la figure 1.8.

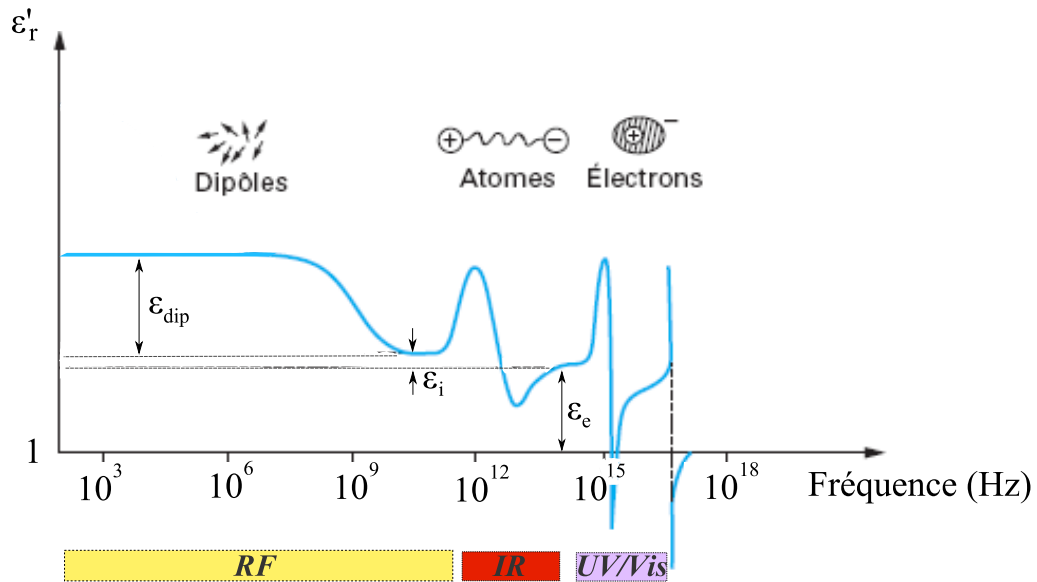


Figure 1.8 – Évolution de la permittivité relative d'un diélectrique (cas général) en fonction de la fréquence du champ appliqué.

Il est donc ambigu de parler de *la constante diélectrique* d'un matériau puisque celle-ci dépend de la fréquence à laquelle elle est mesurée. Dans le domaine de la microélectronique, on mesure la constante diélectrique à basse fréquence (en général 100 kHz ou 1 MHz) afin de prendre en compte toutes les composantes de la permittivité, ce qui permet de comparer les matériaux entre eux. Dans cette étude, lorsqu'on donnera la valeur de la constante diélectrique d'un matériau, il s'agira de celle mesurée à 100 kHz.

Par ailleurs, la polarisabilité, et donc la permittivité, peut être complexe. La caractérisation d'un matériau diélectrique passe donc par la connaissance de la partie réelle ϵ_r' , dont nous venons de présenter l'évolution en fonction de la fréquence, mais aussi de la partie imaginaire ϵ_r'' . Celle-ci est appelée *indice de pertes* et on définit l'angle de pertes δ par la relation suivante :

$$\tan \delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad (1.20)$$

Nous garderons surtout à l'esprit que la constante diélectrique présente trois composantes qu'il peut être intéressant de mesurer séparément afin de déterminer la contribution de chacune des espèces à la constante diélectrique. C'est ce que nous étudierons au chapitre 4.

1.2.3 La densité des espèces

Les équations 1.18 et 1.19 nous montrent que la permittivité dépend aussi de la densité des espèces polarisables, et donc de la densité globale du matériau. Dans l'intention de diminuer la constante diélectrique d'un matériau, il peut être intéressant de diminuer sa densité.

Un moyen d'y parvenir est de créer de la porosité dans le matériau, autrement dit d'incorporer du vide. On crée ainsi un milieu composé de deux phases : une phase constituée d'une matrice et l'autre de vide. La compréhension du comportement électrique de ces structures « composites » fait appel à des lois dites de *mélange*. On peut considérer le problème de deux façons [15] :

- soit on considère des inclusions isolées en interaction avec le milieu hôte par l'intermédiaire du champ moyen qu'il crée (approximation du champ moyen). Appliqué à des inclusions constituées d'air ($K=1$, porosité= p) dans un matériau hôte qui est la matrice ($K=K_m$, fraction volumique= $1-p$), on obtient le modèle de Lorentz-Lorentz :

$$(1 - p) \frac{K_m - 1}{K_m + 2} = \frac{K - 1}{K + 2} \quad (1.21)$$

- soit on considère le matériau comme étant la somme de deux types d'inclusions (sans milieu hôte). Celles-ci jouent alors des rôles équivalents et définissent leur propre milieu hôte qui correspond au milieu diélectrique modélisé (théorie du milieu effectif). Appliqué aux deux types d'espèces que sont les pores ($K=1$, fraction volumique= p) et la matrice ($K=K_m$, fraction volumique= $1-p$), on parle du modèle de Bruggeman :

$$(1 - p) \frac{K_m - K}{K_m + 2 K} + p \frac{1 - K}{1 + 2 K} = 0 \quad (1.22)$$

L'impact de la porosité dans un matériau peut être étudié par l'un ou l'autre de ces modèles.

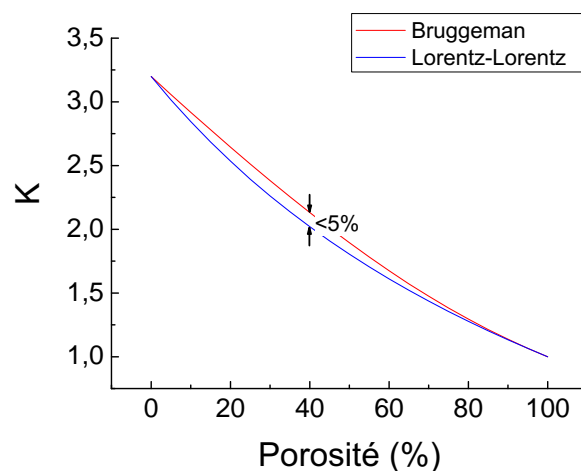


Figure 1.9 – Influence de la porosité sur la permittivité d'un diélectrique ($K_m = 3,2$) selon les modèles de Bruggeman et de Lorentz-Lorentz.

On observe sur la figure 1.9 qu'une hausse de porosité engendre effectivement une diminution de la constante diélectrique de la structure, tendant vers la constante diélectrique du vide, à savoir 1 (cf. équations 1.18 et 1.19). L'introduction de porosité est donc une approche efficace pour réaliser des matériaux Low-K. D'autre part, on remarque que, dans le cadre de notre étude (une matrice de type a-SiOC avec $K_m \approx 3,2$, cf. chap. 2), les deux modèles sont quasiment équivalents puisqu'ils ne diffèrent au maximum que de 5%.

Définissons plus précisément les matériaux poreux. Selon l'IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry), on peut les classer en trois catégories suivant la taille de leurs pores. On distingue :

- les matériaux *microporeux* lorsque les pores ont un diamètre inférieur à 2 nm
- les matériaux *mésoporeux* lorsque les pores ont un diamètre compris entre 2 nm et 50 nm
- les matériaux *macroporeux* lorsque les pores ont un diamètre supérieur à 50 nm.

De plus, on parle de porosité *ouverte* lorsque les pores sont interconnectés entre eux et accessibles de l'extérieur par une molécule sonde. Au contraire, la porosité est dite *fermée* si cette même molécule sonde ne peut pénétrer dans les pores. Bien entendu, cette notion de porosité ouverte/fermée est relative à une molécule sonde donnée : des pores dits « ouverts » pour une molécule sonde très petite seront « fermés » pour une plus grosse molécule sonde.

Il existe plusieurs méthodes pour apprécier la porosité d'un matériau : ellipsométrie-porosimétrie, diffusion de rayons X en incidence rasante (GISAXS pour *Grazing Incidence Small Angle Scattering of X-ray Scattering*), réflectométrie des rayons X (XRR pour *X-Ray Reflectometry*), diffusion des neutrons aux petits angles (SANS pour *Small Angle Neutron Scattering*), spectroscopie du temps d'annihilation de positrons (PALS pour *Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy*) [16]. La porosité des matériaux élaborés dans cette étude sera mesurée par GISAXS et par ellipsométrie-porosimétrie. Ces dernières étant des techniques relativement récentes, leurs principes sont décrits en annexe (cf. annexes B et C).

1.3 Passé, présent et futur des diélectriques inter-lignes

Une fois la problématique définie, nous allons étudier les différents matériaux qui ont été, ou qui sont, utilisés comme diélectriques inter-lignes dans l'industrie de la microélectronique. Au préalable, intéressons-nous aux exigences requises pour la mise en production de ces matériaux.

1.3.1 Des exigences dues aux procédés d'intégration

Les diélectriques intervenant dans la réalisation des interconnexions sont soumis à des contraintes lors de la réalisation du circuit intégré et ensuite lors du fonctionnement de celui-ci. Ainsi certaines propriétés physiques sont particulièrement importantes. Afin d'évacuer correctement la chaleur générée lors du fonctionnement du circuit intégré, le matériau doit avoir une conductivité thermique la plus élevée possible. Son adhérence avec les couches

inférieures et supérieures doit aussi être la meilleure possible. Les contraintes d'intégration imposent à ce que le matériau soit stable thermiquement jusqu'à 400 °C environ (température des recuits comme le *Forming Gaz* qui sert à stabiliser toutes les interfaces) et qu'il soit élaboré à une température inférieure à 450 °C (température minimale utilisée en *front-end*) pour ne pas dégrader les matériaux intervenant en *front-end*, comme les siliciures par exemple. Enfin, le matériau doit supporter les différentes étapes d'intégration qui peuvent, pour certaines, le stresser mécaniquement (comme le polissage mécano-chimique ou les étapes de *packaging*) ou chimiquement (comme les étapes de gravure ou de nettoyage par exemple).

Si le silicium s'est imposé face au germanium aux prémices de la microélectronique, c'est non seulement parce qu'il était plus abondant mais aussi parce que son oxyde présente de grands avantages. Aussi bien au niveau technologique (inerte chimiquement et stable thermiquement) qu'au niveau de ses propriétés physiques, le SiO₂ est un matériau totalement adapté à une intégration : il présente de très bonnes propriétés électriques alliées à une forte tenue mécanique (cf. tableau 1.2). On peut donc le considérer comme le diélectrique de référence.

Propriété physique	
Constante diélectrique	4,2 [17]
Champ de claquage (en MV/cm)	6-10 [18]
Densité de courant de fuite mesurée à 1MV/cm (A.cm ⁻²)	<10 ⁻¹⁰ [18]
Masse volumique (g/cm ³)	2,2 [17]
Module d'Young (GPa)	>60 [19]
Coefficient de dilatation thermique (ppm/K)	0,5 [20]
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	1,4 [20]

Table 1.2 – Principales propriétés physique du dioxyde de silicium élaboré par PECVD.

Le développement de nouveaux diélectriques inter-lignes doit tenir compte des exigences dues à leur fonction d'isolation (courant de fuite, champ de claquage) ainsi qu'aux procédés utilisés en microélectronique (gravure, polissage mécano-chimique, nettoyage, packaging...). Il faut donc chercher à tendre vers les propriétés physiques optimales, proches de celles du SiO₂, tout en sachant que ces procédés sont aussi en constante évolution et que leurs développements permettent de repousser certaines contraintes.

1.3.2 Historique des diélectriques inter-lignes

La recherche et le développement dans ce domaine ont été fructueux puisque de nombreux matériaux à faible constante diélectrique ont été élaborés dans le but de rompre le loquet technologique que représente la question des interconnexions. Les matériaux susceptibles de répondre aux exigences précédemment citées peuvent être classés suivant la méthode de dépôt de couches minces utilisée. On distingue :

- la voie humide : le *spin-coating* [21]
- la voie sèche : dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour *Chemical Vapor Deposition*).

Cette dernière technique peut être assistée par plasma (PECVD pour *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) afin de diminuer la température de dépôt.

1.3.2.1 Diélectriques élaborés par *spin-coating*

Parmi les diélectriques élaborés par *spin-coating*, on distingue les polymères purement organiques (qui ne contiennent que du carbone et de l'hydrogène) des matériaux « hybrides » dits organiques-inorganiques (qui contiennent en plus du silicium).

De nombreux polymères organiques ont une faible constante diélectrique. Mais ceux qui présentent une stabilité thermique acceptable peuvent être classés en deux catégories [22] : les polymères aromatiques (polyimides, polybenzoxazoles, polyquinolines et polyarylethers) et les polymères hydrocarbonés (polynorbornènes, polyphénylènes, polyperfluorocyclobutanes, polyindanes et polymères aliphatiques perfluorés). Un polyphénylène, commercialisé sous le nom SiLKTM par la société Dow Chemical, a été intégré par IBM pour une technologie 130 nm [23].

Parmi les matériaux hybrides à base de silicium figurent les benzocyclobutènes (BCB) et surtout les polysilsesquioxanes (p-SSQ). Ceux-ci sont intéressants car leur structure (cf. figure 1.10) leur confère des propriétés proches de celles du SiO₂ (présence de liaisons Si–O) ainsi qu'une faible densité. Ainsi, le poly-méthyle-silsesquioxane (p-MSQ avec R=CH₃) présente une constante diélectrique de l'ordre de 2,9 [24].

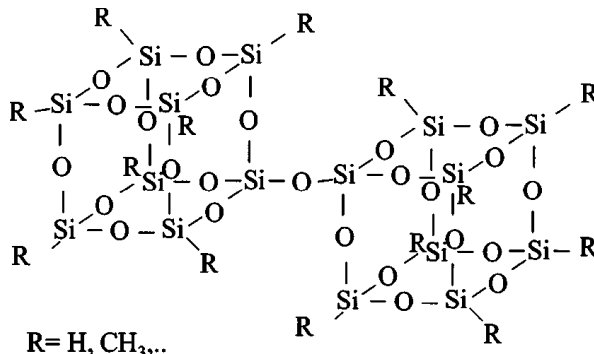


Figure 1.10 – Schéma d'une structure élémentaire d'un p-SSQ.

Ces matériaux ont été peu utilisés en microélectronique car ils présentent des propriétés physiques qui peuvent rendre complexe leur intégration en microélectronique (faibles propriétés mécaniques, faible conductivité thermique, fort coefficient de dilatation thermique).

1.3.2.2 Diélectriques élaborés par PECVD

Comme nous l'avons vu précédemment, le dioxyde de silicium déposé par PECVD, bien qu'ayant des propriétés physiques très intéressantes, ne pouvait convenir à partir du nœud technologique 130 nm à cause de sa constante diélectrique trop élevée. À cause de l'attachement des technologues à ce matériau (dû au savoir-faire acquis sur cet oxyde), ce diélectrique a servi de point de départ et on a alors cherché à modifier légèrement sa composition chi-

mique afin de réduire sa polarisabilité. Cela a donné lieu à divers matériaux qui ont été introduits en production (cf. figure 1.11).

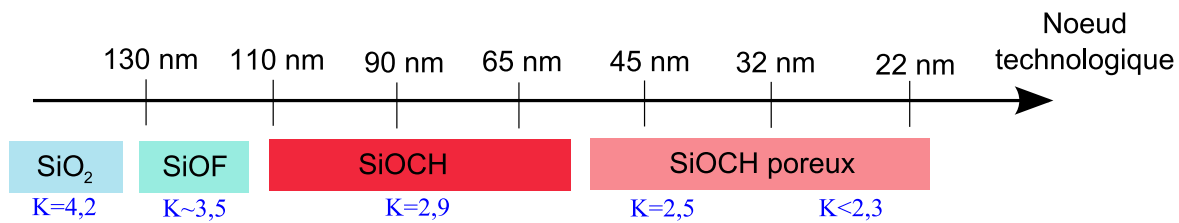


Figure 1.11 – Évolution des diélectriques inter-lignes dérivés du SiO₂ utilisés dans l'industrie de la microélectronique.

L'introduction de fluor dans une structure de type SiO₂ a donné lieu à l'oxyde de silicium fluoré amorphe a-SiO_xF_y (ou FSG pour *Fluoro Silica Glass*). Les atomes de fluor, très électronégatifs, ont tendance à attirer fortement les électrons environnants. Ils diminuent ainsi leur mobilité et donc la capacité du nuage électronique à se déformer sous l'influence d'un champ électrique : la polarisabilité de la structure est alors réduite (cf. tableau 1.3). Cela a ainsi permis la réduction de la constante diélectrique des FSG jusqu'à 3,5. Mais l'introduction de fluor en trop grande quantité (>6%) favorise la formation de groupements SiF₂ qui rendent le matériau sensible à la reprise d'humidité, phénomène qui augmente énormément la constante diélectrique du matériau [25]. Une limite technologique a alors été atteinte et le développement d'un autre oxyde de silicium modifié est devenu nécessaire : l'oxyde de silicium carboné et hydrogéné amorphe a-SiO_xC_yH_z (ou OSG pour *Organo Silica Glass*).

Atome	Polarisabilité ($10^{-40} F.m^2$)
F	0,418
H	0,484
O (alcohol)	0,671
C	1,064
Si	4,17

Table 1.3 – Polarisabilité de certains atomes [26].

L'introduction de groupements $-CH_3$ dans une structure de type SiO₂ permet de réduire à la fois la polarisabilité et la densité du matériau. En effet, le groupement méthyle présente une polarisabilité plus faible que celle du groupement Si-O (cf. tableau 1.3) et il génère en plus du « volume libre » autour de lui à cause de l'encombrement stérique. Ainsi, il est constaté que la constante diélectrique des a-SiOCH diminue lorsque le taux de méthyles augmente [27–29]. Les OSG peuvent alors atteindre des constantes diélectrique de l'ordre de 2,9 [30].

Pour dépasser cette limite et entrer dans le monde des matériaux à très faible constante diélectrique, autrement dénommés matériaux *Ultra Low-K* (ULK), l'introduction de porosité est nécessaire afin de réduire encore la densité des a-SiOCH. Comme nous l'avons montré précédemment, cette solution est très efficace pour diminuer la constante diélectrique. Les moyens de créer de la porosité sont expliqués au paragraphe suivant.

1.4 Méthode de dépôt des ULK poreux

Plusieurs approches existent pour réaliser des diélectriques poreux. On peut classer ces derniers en deux grandes catégories : ceux qui ont une porosité « auto-générée » et ceux qui nécessitent l'introduction d'une phase sacrificielle, appelée *porogène*, afin de générer la porosité. Dans les deux cas, les matériaux peuvent être réalisés par les deux méthodes de dépôt de couches minces des diélectriques que sont le *spin-coating* et la PECVD.

1.4.1 Auto-génération de porosité

Certains matériaux peuvent générer eux-même leur porosité sans l'utilisation d'une phase sacrificielle. En général, cette approche consiste en la formation d'un squelette de Si–O–Si par réticulation qui s'accompagne par la création d'espaces vides dans cette matrice.

Le dépôt par voie humide se prête bien à cette approche puisque, réalisé à basse température, il permet l'élaboration d'un gel (réseau de Si-O-Si au sein d'un solvant) qui est ensuite asséché afin de former un squelette de Si–O–Si rempli de vide. On élabore ainsi des xérogels ou des aérogels qui peuvent présenter des porosités très importantes et donc de très faibles constantes diélectriques. Néanmoins, leurs propriétés physiques (faibles propriétés mécaniques, faible conductivité thermique) ne permettent pas leur intégration dans des dispositifs [31]. De plus, la taille de leurs pores est trop élevée (entre 10 et 20 nm) et cela pose de graves problèmes d'intégration (rugosité des parois de lignes et de vias). En effet, des pores de taille nanométrique sont nécessaires pour créer des interconnexions les plus régulières possibles.

Les p-SSQ sont eux aussi déposés par spin-coating. En utilisant des p-MSQ avec une taille de chaîne aliphatique appropriée et contenant des liaisons Si–OH, il est possible de réaliser des structures auto-assemblées. La création du matériau se fait par réticulation de deux groupements Si–OH afin de former des ponts Si–O–Si. La porosité générée, qui dépend entre autre de la taille des branches du p-MSQ, permet d'atteindre des constantes diélectriques autour de 2,2 (matériau développé par la société JSR [32]). Des matériaux utilisant une approche basée sur les nanoclusters est aussi développée par la société CCIC [33]. Ces diélectriques, bien que pouvant présenter des propriétés mécaniques suffisantes pour être intégrés, intéressent moins les industriels. En effet, la méthode d'élaboration par dépôt chimique en phase vapeur est largement préférée au détriment de la voie humide.

Cette approche d'auto-génération de porosité est aussi appliquée au dépôt PECVD par la société Trikon Technologies qui a commercialisé un diélectrique nommé OrionTM. Il s'agit d'un a-SiOCH déposé à température ambiante qui est ensuite soumis à un plasma d'hydrogène à 400 °C. Durant cette étape, on observe une restructuration du squelette et un gonflement du matériau qui s'accompagne alors d'une création de porosité. Une constante diélectrique de 2,2 peut ainsi être atteinte. Mais ce matériau présente une non-homogénéité en épaisseur (phénomène de « croûte » en surface) [34] qui peut poser des problèmes pour son

intégration. Il a pourtant été intégré dans des démonstrateurs par certains industriels, comme TSMC (Taiwan Semiconductor Manufacturing Company) [35] et STMicroelectronics [34].

1.4.2 Génération de porosité par approche porogène (ou sacrificielle)

1.4.2.1 Principe de l'approche porogène

L'approche porogène est composée de deux étapes (cf. figure 1.12). La première étape consiste en un dépôt d'un matériau constitué de deux phases, que l'on appellera matériau *hybride*. Puis, lors de la seconde étape, l'une des phases est éliminée, grâce à un post-traitement, afin de générer la porosité. Les espèces qui sont enlevées sont alors appelées *porogènes*. Elles sont incluses dans l'autre phase qui sert de matrice. L'élaboration nécessite donc deux types de précurseurs : l'un pour la phase de matrice, l'autre pour la phase porogène. L'étape de co-dépôt des deux précurseurs peut être réalisée aussi bien par spin-coating que par PECVD. Cette étude se focalisera sur l'approche porogène par PECVD.

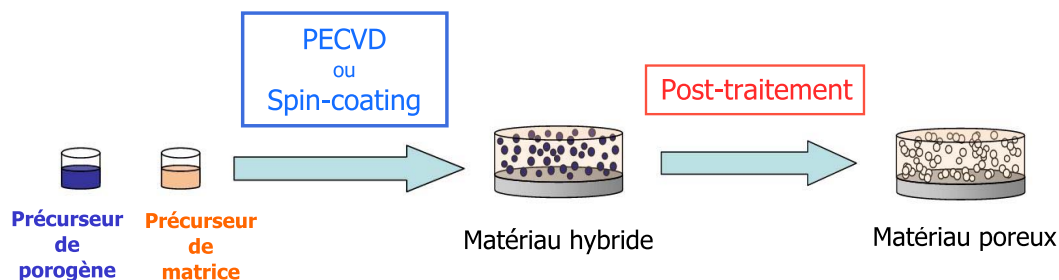


Figure 1.12 – Principe de l'approche porogène.

1.4.2.2 Différents types de post-traitement

Le retrait de la phase porogène est principalement un phénomène thermique. Par recuit, les inclusions sont dégradées et éliminées. Néanmoins, divers types de post-traitement ont été étudiés dans le but de :

- réduire la température du procédé,
- réduire sa durée,
- augmenter son efficacité (mieux enlever toutes les traces de porogènes pouvant rester dans la matrice),
- améliorer les propriétés mécaniques en favorisant éventuellement des réactions de réticulation de la matrice.

Ainsi, il a été montré que l'utilisation du CO_2 supercritique dans un second post-traitement diminue les résidus de porogène laissés par le recuit thermique seul [36,37]. La dégradation de la phase porogène peut être assistée par un plasma d'hydrogène [38,39] : les espèces porogènes réagissent avec les radicaux d'hydrogènes et sont ainsi éliminées. Enfin, le recuit thermique peut être assisté par un rayonnement énergétique comme un faisceau d'électrons (recuit e-

beam breveté par Applied Materials [40]) ou un rayonnement photonique ultra-violet (recuit UV proposé initialement par Axcelis [41]).

Le recuit thermique assisté par un rayonnement a montré un intérêt en terme d'amélioration des propriétés mécaniques [42, 43] (nous reviendrons sur cette question dans le paragraphe 1.5.3). De plus la durée du retrait de la phase porogène est significativement réduite par rapport à un retrait thermique seul, ce qui diminue les coûts de production. Cela a donc intéressé les industriels qui ont rapidement adopté ce procédé. Cependant, il a été montré que le faisceau d'électrons pouvait altérer les propriétés électriques des dispositifs sous-jacents et créer une éventuelle défaillance lors de leur fonctionnement (effet de *charging*) [44]. Le recuit UV a donc été préféré et est aujourd'hui considéré comme le procédé industriel de référence. C'est celui que nous étudierons principalement dans cette étude.

1.5 État de l'art des ULK poreux élaborés suivant l'approche porogène par PECVD

La réalisation d'ULK poreux par l'approche porogène a d'abord été réalisée en utilisant le spin-coating [45]. Sa transposition à la PECVD a été plus difficile et a été brevetée par Grill (IBM) en 2001 [1]. Une fois la faisabilité montrée, ce domaine a passionné la communauté scientifique et de nombreuses équipes se sont penchées sur la question : de grandes entreprises du secteur de la microélectronique (IBM [46, 47], STMicroelectronics [48]), des instituts de recherche (CEA-Leti [48]) ainsi que des équipementiers (Applied Materials [49]) et des fournisseurs de produits chimiques (Air Product [50], ATMI [51]). Les résultats des principaux groupes sont présentés dans le tableau 1.4. De grandes avancées ont ainsi été réalisées. Néanmoins certaines questions demeurent sans réponses. Elles sont présentées ici.

1.5.1 A propos du choix des précurseurs

On remarque une grande diversité des molécules utilisées (cf. tableau 1.4). Beaucoup de travaux ont, en effet, été menés sur la recherche de nouveaux précurseurs et sur leur impact sur les propriétés électriques (impact sur la constante diélectrique), structurales et mécaniques du matériau poreux.

1.5.1.1 Précurseur de porogène

Le précurseur de porogène doit répondre à des exigences en terme de température de décomposition. En effet, celui-ci est dégradé lors du post-traitement dont la température est limitée (inférieure à 450 °C comme défini précédemment) mais ceci ne doit avoir lieu qu'après l'incorporation lors de l'étape de dépôt. Or la température de dépôt doit être assez élevée afin de garantir la stabilité thermique du diélectrique lors des futures étapes du procédé d'intégration. Le choix s'oriente alors vers des molécules organiques car elles peuvent être dégradées dans la gamme de température visée.



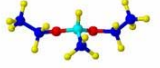
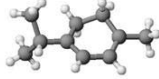
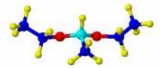
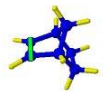
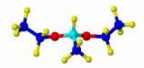

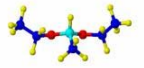

	Précurseur de matrice	Précurseur de porogène	K	
			Recuit UV	Recuit thermique
IBM	 TMCTS	 CPO	2.4	2.05
Air Product	 DEMS	 ATRP	/	2.2
ATMI	 DEMS	 Norbornène	/	2.2
Applied Materials	 DEMS	 NBD	2.5	/
LETI / STMicronics	 DEMS	 CHO	/	2.3

Table 1.4 – Etat de l'art des ULK poreux élaborés par PECVD dans le monde au début de cette étude.

De plus, la taille du porogène peut aussi être importante. Il a été montré que, dans le cas de matériaux élaborés par *spin-coating*, elle détermine la taille des pores [52]. La réduction des tailles caractéristiques en microélectronique pouvant atteindre le nanomètre, des micropores sont préférés. En effet, une taille de pores trop élevée peut poser des problèmes d'intégration (rugosité des parois de ligne et de vias par exemple).

Dans cette étude, nous analyserons l'impact du porogène sur la création de porosité en comparant deux porogènes : le NBD et l'ATRP.

1.5.1.2 Précurseur de matrice

Le précurseur de matrice, quant à lui, doit présenter une composition proche de celle du squelette souhaité pour le matériau poreux. Or nous avons vu que les a-SiOCH denses présentent de faibles constantes diélectriques. Le choix s'oriente alors vers les mêmes types de précurseurs qui servent à leur dépôt, c'est à dire des organosiliciés (3MS, 4MS, DEMS, etc). Les silanes, comme le 3MS ou le 4MS, ne présentent pas de liaisons Si–O ; leur utilisation nécessite donc un fort ajout d'oxygène lors de l'étape de dépôt pour former ces liaisons [53]. Or le porogène (molécule organique) risque d'être fortement oxydé et donc dégradé par une trop grande quantité d'oxygène dans le plasma. L'utilisation du 3MS ou du 4MS

n'est donc pas compatible avec la conservation du porogène dans le matériau hybride. On utilise plutôt des molécules qui présentent déjà des liaisons Si–O, comme le DEMS. Ceux-ci nécessitent l'utilisation d'une bien plus faible quantité d'oxygène, ce qui rend alors possible la conservation d'une phase porogène.

L'aspect géométrique de la molécule peut être un facteur important. Les molécules cycliques ont longtemps été très attrayantes dans l'espoir qu'elles puissent augmenter la porosité à cause de l'encombrement stérique qu'elles peuvent créer dans la matrice. Pourtant cela n'a jamais été établi.

L'importance de la structure du précurseur de matrice dans l'obtention d'un matériau poreux a été montrée [2]. Un précurseur permettant la création, dans la matrice du matériau hybride, d'une trop grande quantité de groupements Si–(CH₃)₂, au détriment de Si–(CH₃)₁, ne permet pas la création de porosité à cause de l'effondrement du squelette lors du post-traitement. En effet ce type de structure ne semble pas assez rigide pour maintenir la matrice intacte lors du retrait de la phase porogène. Il a été montré que le DEMS, allié à un faible flux d'oxygène, favorise le groupement Si–(CH₃)₁ et rend très marginale la formation des groupements Si–(CH₃)₂, ce qui permet la formation de matériaux poreux. On note que le flux d'oxygène joue aussi un rôle important dans la réalisation de matériaux poreux [2, 54].

Si la faisabilité des a-SiOCH poreux a été montrée à partir de divers molécules, le DEMS est aujourd'hui le plus utilisé (cf. tableau 1.4).

1.5.2 A propos de l'approche porogène par PECVD

La faisabilité de cette approche en PECVD a été montrée et des a-SiOCH poreux présentant des constantes diélectriques de plus en plus faibles ont été élaborés (cf. tableau 1.4). L'extension de l'approche porogène vers des permittivités de plus en plus agressives est donc possible mais elle a été peu étudiée. Grill et al. ont obtenu un a-SiOCH poreux avec une permittivité proche de 2,05 avec le recuit thermique et dans des conditions de laboratoire [55]. Pourtant, il semble qu'une limite à la diminution de la permittivité existe. Favennec et al. montrent qu'il existe une valeur seuil du chargement en porogène dans le matériau hybride au-delà de laquelle la diminution de la constante diélectrique n'est plus possible [2]. Dans ces études, seul le recuit thermique est utilisé. L'impact des conditions de dépôt et l'influence du post-traitement sur l'extension de l'approche porogène ne sont pas étudiés.

Dans la présente étude, nous tenterons d'étendre l'approche porogène par PECVD vers les plus fortes porosités possibles en utilisant le recuit UV et en analysant l'impact des conditions d'élaboration sur le comportement des diélectriques poreux.

1.5.3 De la structure du squelette aux propriétés mécaniques

L'introduction de porosité dans les a-SiOCH n'est pas sans conséquences du point de vue des propriétés mécaniques. En effet, la diminution importante de la densité à cause de l'introduction de porosité engendre une certaine fragilité du matériau. Or, comme nous l'avons vu précédemment, les étapes du procédé d'intégration des diélectrique inter-lignes requièrent

une bonne tenue mécanique. C'est pourquoi l'analyse et l'amélioration des propriétés mécaniques des ULK poreux ont beaucoup été étudiées.

L'aspect mécanique étant directement relié à la structure du matériau, celle-ci a été largement explorée. La structure reportée en figure 1.13 est aujourd'hui communément admise comme reflétant schématiquement celle d'un a-SiOCH poreux [42]. Le squelette est principalement composé d'un réseau formé par des liaisons Si–O–Si dont certains atomes de silicium sont reliés à des groupements CH₃. La matrice peut aussi comporter des liaisons Si–H dont le taux dépend entre autre du type de post-traitement utilisé. En effet, le recuit UV mais surtout le recuit e-beam (rayonnements très énergétiques dans la gamme d'énergie de la liaison Si–C) sont réputés pour pouvoir casser certaines liaisons Si–CH₃ et former des liaisons Si–H [43]. La présence de silanols (groupements Si–OH) peut aussi être observée. Or la permittivité du matériau est considérablement augmentée par la présence de ce groupement car il est mobile et très polaire (liaisons O–H et Si–O polarisées à cause de la forte électronégativité de l'oxygène) ; sa polarisabilité dipolaire est donc élevée. La création de silanols dans le matériau poreux est donc à éviter.

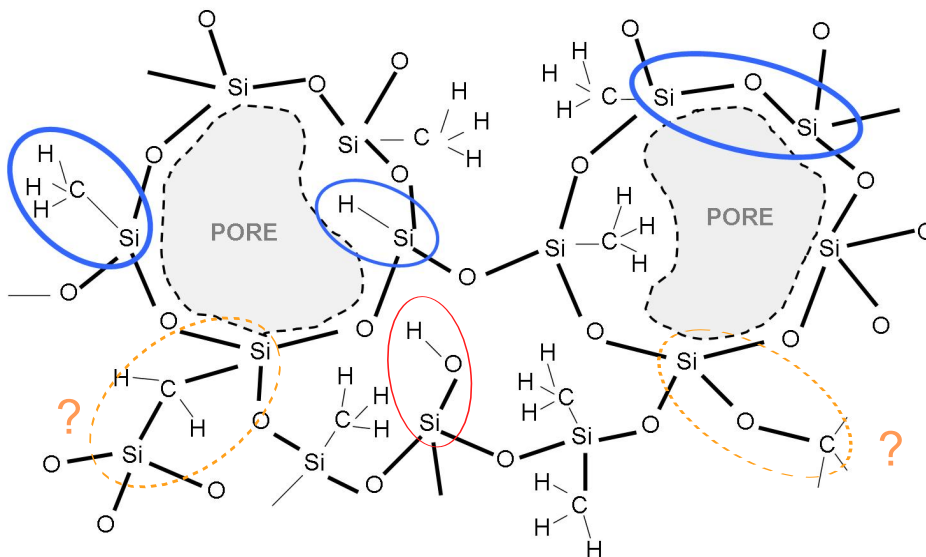


Figure 1.13 – Schéma représentatif de la structure du squelette d'un a-SiOCH poreux.

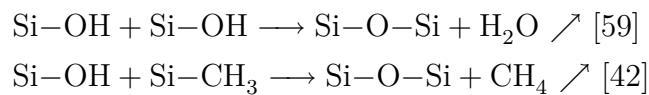
Certaines questions restent cependant encore en suspens comme la présence ou non de ponts Si–CH₂–Si, voire Si–CH₂–CH₂–Si. Ces structures sont intéressantes car des modélisations semblent montrer qu'un réseau formé de ces liaisons présente, à permittivité égale, des propriétés mécaniques supérieures à celles d'un réseau de liaisons Si–O–Si [56]. Or, ces groupements sont difficilement observables en spectroscopie IR car leur signature est soit très faible, soit masquée par la forte signature des liaisons Si–O–Si (cf. tableau 2.3 au chapitre 2). Leur présence est donc très difficile à observer, c'est pourquoi elle n'a jamais été clairement montrée.

De même, la présence ou non de liaisons Si–O–C dans le matériau hybride ou poreux n'est pas certaine. En spectroscopie IR, le pic d'absorption de ce groupement se situant aux mêmes nombres d'onde que la large signature du réseau Si–O–Si (absorption vers 1100

cm^{-1} [57]), il n'est pas possible de répondre à cette question directement par cette technique.

Le lien entre le squelette et les propriétés mécaniques a été montré. En effet, il est possible de relier la densité de liaisons Si–O–Si du matériau poreux à ses propriétés mécaniques. Cette corrélation est vérifiée pour une gamme variée de matériaux présentant une structure de type a-SiOCH [58]. Selon Grill et al., c'est la conformation de ces liaisons qui est importante [46]. Ceux-ci distinguent trois types de structures : une structure dite « cage », une structure dite « réseau » et une structure dite « sous-oxydée ». Selon eux, les propriétés élastiques dépendraient du taux de structures « réseau ». Il semble toutefois peu probable que les autres liaisons Si–O–Si ne participent pas à la tenue mécanique du film et que la quantité de ces liaisons n'interviennent pas.

La structure du squelette est donc importante pour la tenue mécanique de la structure. Celle-ci dépend bien entendu des conditions de dépôt mais aussi du post-traitement utilisé. En effet, il est démontré que le recuit UV améliore les propriétés mécaniques des a-SiOCH [42,43]. La création de liaisons Si–O–Si est supposée favorisée par ce post-traitement. Il a en effet été montré, dans le cas de matériaux élaborés par *spin-coating*, l'existence de réactions de condensation des silanols par les mécanismes suivant :



Néanmoins, l'existence d'une telle réticulation reste une hypothèse en ce qui concerne les matériaux élaborés par PECVD. De plus, l'impact réel du recuit UV sur la structure du squelette n'est pas totalement compris.

Dans cette étude, nous essaierons de répondre à ces interrogations : incertitude sur la présence de groupements Si–O–C et Si–CH₂–Si, puis impact du recuit UV sur la structure du squelette. Cela nous permettra de mieux comprendre le comportement mécanique de ces matériaux poreux dans le but d'optimiser leurs propriétés.

1.5.4 A propos des différentes contributions à la constante diélectrique

De par la variété des molécules utilisées comme précurseur et par le type de post-traitement appliqué, on remarque une réelle diversité des matériaux. Dans le tableau représenté en figure 1.4, ceux-ci sont classés suivant le seul paramètre K. Or, comme évoqué au paragraphe 1.2, nous savons que la permittivité possède trois contributions : électronique, ionique et dipolaire (cf. équations 1.18 et 1.19). Une évaluation « quantitative » de la permittivité semble donc nécessaire pour préciser l'origine de la permittivité des matériaux élaborés et améliorer leur classification. Peu de groupes se sont penchés sur la question et aucun ne s'est intéressé aux a-SiOCH poreux élaborés par l'approche porogène.

Gonon et al. ont publié une méthode utilisant la dépendance en température de la composante dipolaire [30]. Ils montrent, dans leur cas, que le modèle de Debye appliqué aux milieux dilués permet la modélisation du comportement de la permittivité lors d'un chauffage à 200 °C. Cette technique a été appliquée à un a-SiOCH dense afin d'extrapoler les

différentes contributions de sa permittivité. Dans ce cas, les valeurs suivantes ont été obtenues : $K=2,83$; $\epsilon_e=0,93$; $\epsilon_i=0,53$; $\epsilon_{dip}=0,37$.

Une autre technique a suscité l'intérêt de certains groupes : l'évaluation de la composante ionique par transformée de Kramers-Krönig du spectre d'absorption infra-rouge. En effet, l'absorption est reliée à ϵ'' et la connaissance de son spectre permet d'en déduire ϵ' par la relation de Kramers-Krönig [11]. Kim et al. publient une étude où cette technique est appliquée à des a-SiOCH dont le taux de carbone est modifié [60]. Ils observent ainsi une diminution de la composante ionique à mesure que des liaisons Si–O–Si sont remplacées par des groupements Si–CH₃.

Dans cette étude, nous tâcherons de mettre en place un protocole de mesure afin d'extraire ces différentes contributions à la permittivité en utilisant la dépendance en température de la composante dipolaire. Nous essaierons de l'appliquer à divers a-SiOCH poreux afin de mieux connaître ces matériaux et d'évaluer l'impact des paramètres du procédé d'élaboration (flux de précurseurs, type de post-traitement) sur ces trois contributions.

La présente étude va donc explorer ces différents aspects et s'articulera en trois parties. Dans un premier temps, nous tâcherons d'étendre l'approche porogène vers les plus faibles constantes diélectriques possibles en utilisant principalement le recuit UV. Pour cela, nous étudierons l'impact des conditions de dépôt mais aussi l'influence du précurseur de porogène (comparaison de deux porogènes différents). Puis, dans un second temps, nous tenterons de mieux connaître la structure des matériaux hybrides et poreux afin de mieux appréhender leurs propriétés mécaniques. Enfin, la mesure des différentes contributions de la permittivité de divers matériaux sera effectuée afin de proposer des pistes pour poursuivre la diminution de la constante diélectrique.

«Chercher à connaître n'est souvent qu'apprendre à douter.»

Madame Deshoulières

Chapitre 2

Extension de l'approche porogène

Comme nous l'avons vu précédemment, la réalisation de matériaux a-SiOCH poreux via l'approche porogène par PECVD a été montrée. Toutefois, l'industrie est demandeuse de matériaux présentant une permittivité de plus en plus faible pour satisfaire les exigences du marché. Afin d'atteindre cet objectif, la voie utilisée dans cette étude est de générer des matériaux de plus en plus poreux. Les études présentées dans ce chapitre traitent de l'impact des différents paramètres intervenant lors du procédé d'élaboration afin d'appréhender une éventuelle limite à la création de porosité. Les paramètres étudiés sont :

- les flux de précurseurs de porogène et de matrice
- le flux d'oxygène
- la température de dépôt
- la nature du porogène
- le type de post-traitement.

Pour les raisons évoquées au chapitre 1, le recuit UV est le post-traitement de référence utilisé dans cette étude.

2.1 Dispositif expérimental pour la réalisation des ULK poreux

Les couches minces ont été déposées sur des substrats en silicium (100) de 300 mm de diamètre (standard actuel de production) grâce à un équipement de type industriel de la société *Applied Materials* (cf. figure 2.1) situé en environnement propre. Il est constitué d'un sas de chargement des plaques, d'une chambre intermédiaire (*buffer*) et de plusieurs compartiments dont une chambre de dépôt et une chambre de traitement. Des bras motorisés, situés dans le sas ainsi que dans le *buffer*, permettent d'amener les substrats jusqu'aux différentes chambres. Le sas permet l'isolation entre l'extérieur de l'équipement et l'ensemble « *buffer* + chambres » où il règne un vide primaire.

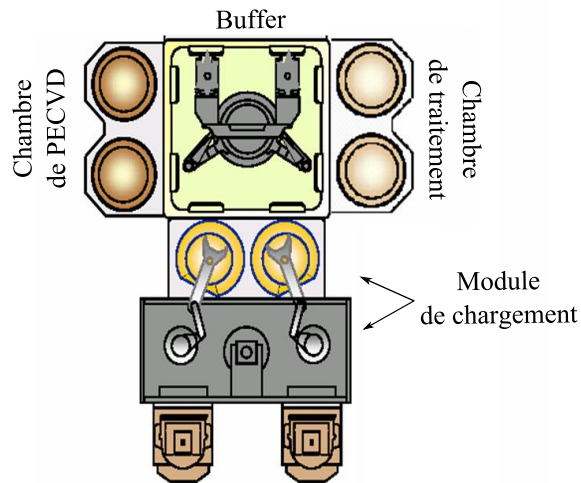


Figure 2.1 – Équipement de dépôt des ULK poreux utilisé dans cette étude.

La chambre de dépôt, qui sert à l'élaboration du matériau hybride, est un réacteur PECVD utilisant un couplage capacitif. L'électrode supérieure est reliée à une tension alternative (radio-fréquence à 13,56 MHz) et l'électrode inférieure, qui joue le rôle de porte-substrat, est reliée à la masse (cf. figure 2.2). L'espace entre les deux électrodes est réglable dans la gamme [0 - 2,54 cm]. La puissance délivrée au plasma est accordable dans la gamme [0 - 3000 W]. La température de la chambre est régulée à 70 °C et celle du porte-substrat peut être asservie entre 100 et 500 °C. La pression dans la chambre peut être ajustée entre quelques mTorr et 10 Torr. Les gaz réactifs (précurseurs vaporisés, hélium, oxygène) arrivent dans la chambre à travers l'électrode supérieure qui est en forme de douche afin d'assurer une distribution homogène et perpendiculaire sur toute la surface du substrat.

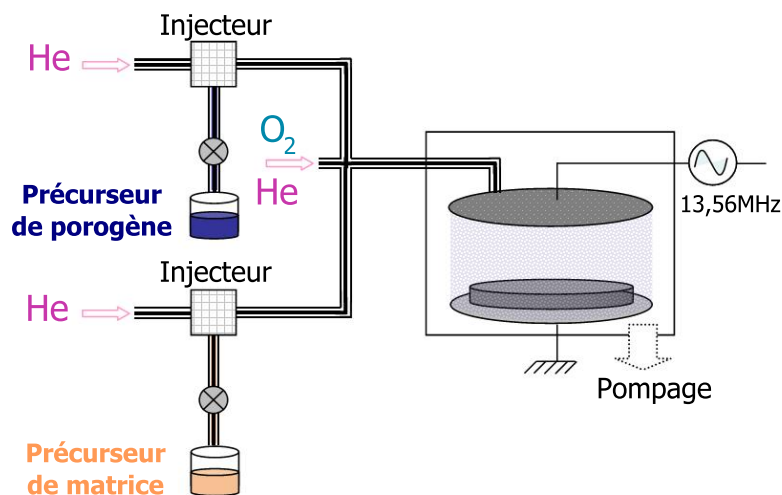


Figure 2.2 – Schéma de la chambre de dépôt et du dispositif d'alimentation en précurseurs.

Les précurseurs de dépôt étant initialement à l'état liquide, il est nécessaire de les vaporiser grâce à des injecteurs liquides. Les vapeurs sont ensuite poussées jusqu'à la douche grâce à de l'hélium via des conduites chauffées pour éviter toute recondensation des vapeurs le long des parois.

Les précurseurs utilisés sont le diéthoxyméthylsilane (DEMS) pour la matrice et le norbornadiène (NBD) pour le porogène. Nous avons aussi testé un autre précurseur de porogène, l' α -terpinène (ATRP), afin d'analyser l'influence de la nature du porogène. Cette étude est présentée au paragraphe 2.5. Ces molécules, ainsi que les caractéristiques des précurseurs, sont présentés respectivement sur les figures 2.3 et 2.4.

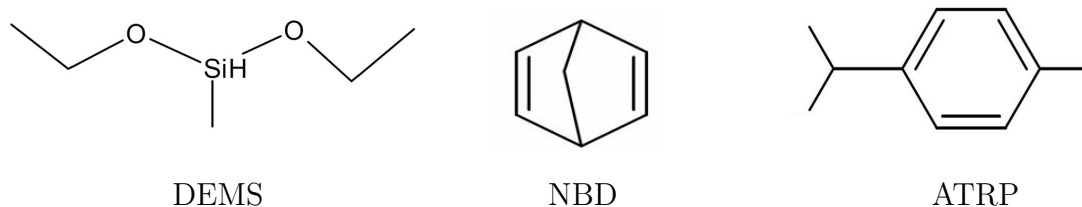


Figure 2.3 – Représentation des différents précurseurs utilisés dans la présente étude.

	DEMS	NBD	ATRP
Poids moléculaire (g/mol)	134,25	92,14	136,24
Masse volumique (g/cm ³)	0,838	0,906	0,837
Température d'ébullition (°C)	95	89	175

Figure 2.4 – Caractéristiques des différents précurseurs utilisés dans la présente étude (données Sigma-Aldrich).

Le tableau 2.1 présente les conditions de dépôt utilisées au début de cette étude. La température du support ainsi que le flux d'oxygène n'ont été modifiés que pour les études des paragraphes 2.3 et 2.4. Les autres paramètres ont été gardés constants tout au long de l'étude menée avec le NBD comme précurseur de porogène.

Paramètre	Valeur
Température du support	300 °C
Pression dans la chambre	7 Torr (\approx 933 Pa)
Puissance du plasma	630 W
Espace entre électrodes	300 mils (\approx 7,62 mm)
Flux d'O ₂	175 sccm *

Table 2.1 – Paramètres standards de dépôt par PECVD du matériau hybride dans le cas du NBD comme précurseur de porogène (*sccm : *standard cubic centimeter per minute*).

Dans la seconde chambre, utilisée pour réaliser le post-traitement, les parois sont chauffées à 75 °C et la température du porte-substrat peut être asservie entre 100 et 450 °C. La pression est stabilisée à une valeur qui peut être comprise entre quelques mTorr et 10 Torr. L'atmosphère pourra être soit de l'hélium, soit du diazote. De plus, la chambre est équipée d'une source ultraviolet à large spectre située juste au-dessus du porte-substrat (cf. figure 2.5). Sa position par rapport au porte-substrat est réglable dans la gamme [0 - 2,54 cm]. La source UV peut être allumée ou non et l'on peut donc réaliser un post-traitement purement thermique (recuit thermique) ou assisté par le rayonnement UV (recuit UV).

Le bulbe est entouré d'un système complexe de miroirs dont le but est de créer des faisceaux lumineux dans toutes les directions pour éviter les phénomènes d'interférences au

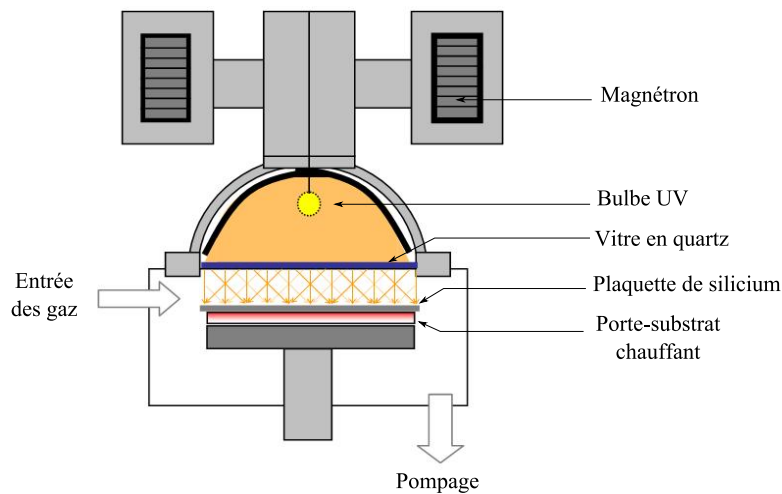


Figure 2.5 – Schéma représentatif de la chambre de post-traitement permettant d'effectuer le recuit UV et le recuit thermique.

niveau de la couche à traiter. En effet, si l'illumination est perpendiculaire au substrat, les faisceaux lumineux gardent leur cohérence fréquentielle et peuvent alors interférer entre eux créant une modulation de l'intensité lumineuse. Dans ce cas, le traitement est non-uniforme dans l'épaisseur de la couche, ce qui se répercute sur les propriétés du matériau (modulation du profil de composition et des propriétés mécaniques) [61].

Le tableau 2.2 présente les conditions expérimentales du recuit UV, qui est le recuit de référence dans ce travail. Dans le présent chapitre, seule l'étude du paragraphe 2.6 s'intéresse au recuit thermique (sans rayonnement UV). Comme il sera montré au chapitre 3, le temps du recuit UV a aussi son importance et il existe une durée optimale qui aboutit à la plus faible constante diélectrique. Le temps de recuit est donc ajusté pour chaque matériau. Dans notre cas, il peut varier entre 12 et 20 minutes suivant le matériau.

Paramètre	Valeur
Température du support	400 °C
Pression	8 Torr (≈ 1066 Pa)
Distance substrat-lampe	800 mils ($\approx 20,32$ mm)
Flux d'hélium	9000 sccm
Durée	12 - 20 minutes

Table 2.2 – Paramètres du procédé de recuit UV.

2.2 Influence des flux de précurseurs

Dans le but de créer plus de porosité, l'idée première est d'essayer d'incorporer plus de porogène dans le matériau hybride en espérant que cela se concrétisera par une porosité plus importante après le post-traitement. Pour incorporer plus de porogène dans le matériau hybride, la stratégie appliquée ici a consisté à augmenter le taux de porogène injecté dans le plasma en modifiant les flux de précurseurs de matrice et de porogène lors de l'étape de dépôt. Ce taux est défini par l'équation 2.1 :

$$\text{Taux de porogène injecté dans le plasma} = 100 * \frac{\text{Flux}_{\text{porogène}}}{\text{Flux}_{\text{matrice}} + \text{Flux}_{\text{porogène}}} \quad (2.1)$$

Les autres paramètres de dépôt étant fixés à leur valeur nominale (cf. tableau 2.1), l'accroissement de ce taux peut être effectué de deux façons :

- en augmentant le flux de NBD à flux de DEMS constant
- en diminuant le flux de DEMS à flux de NBD constant.

Toutefois, il a été observé expérimentalement que l'acheminement du NBD vaporisé jusqu'à la chambre de dépôt était délicat. Ainsi, le débit de ce précurseur ne peut dépasser une valeur donnée. En employant la première stratégie, le taux de porogène injecté dans le plasma a été limité à 55%. La seconde approche, quant à elle, a permis d'atteindre une gamme plus large du taux de porogène injecté dans le plasma allant jusqu'à 75%. Cette stratégie a donc été étudiée dans un premier temps. L'augmentation du flux de NBD, qui ne permet de tester qu'une gamme restreinte du taux de porogène injecté dans le plasma, a été réalisée par la suite.

2.2.1 Diminution du flux de précurseur de matrice

2.2.1.1 Impact sur le chargement en porogène

Commençons par étudier l'incorporation des espèces porogènes dans le matériau hybride et l'évolution de cette incorporation en fonction du taux de porogène injecté dans le plasma. Le but est bien entendu de pouvoir contrôler cette quantité d'espèces porogènes dans le matériau hybride grâce aux taux de porogène dans le plasma.

Pour évaluer la quantité de ces espèces porogènes, les matériaux hybrides élaborés ont été caractérisés par spectroscopie d'absorption IR, *Fourier Transformed Infra-Red* (FTIR) en s'assurant au préalable que les films analysés présentaient tous une épaisseur similaire (390 nm) (cf. annexe A). Les matériaux ayant tous des masses volumiques similaires (comprises entre 1,2 et 1,3 g/cm³), cela permet de sonder la même quantité de matière d'un échantillon à un autre. D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorption est proportionnelle à la quantité de liaisons sondées [62]. Il est alors possible de comparer les intensités d'un même pic sur des spectres différents afin d'en déduire une évolution du nombre de liaisons. On retrouve, reportés en figure 2.6, les spectres correspondants à trois taux différents de porogène injecté dans le plasma.

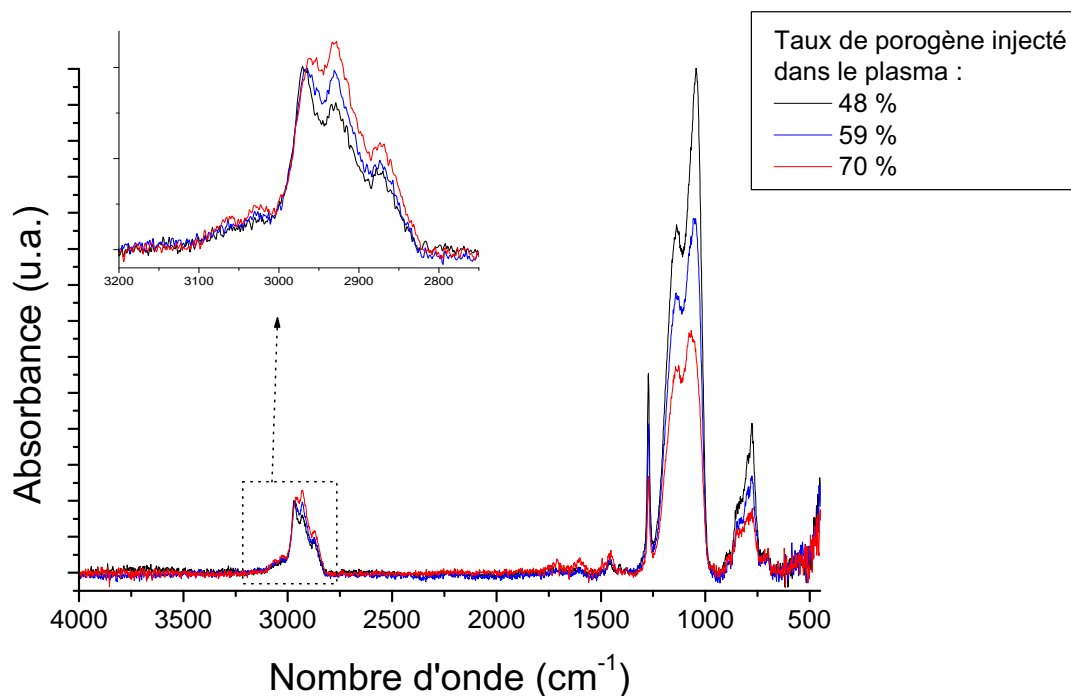


Figure 2.6 – Spectres FTIR de matériaux hybrides pour différents taux de porogène injecté dans le plasma.

De manière générale, en se reportant au tableau 2.3, le spectre d'un matériau hybride peut être analysé de la manière suivante.

On distingue une large bande entre 950 et 1200 cm^{-1} qui est principalement due à la vibration de la liaison Si–O dans un groupement Si–O–Si. Le pic fin à 1274 cm^{-1} est dû au groupement Si–CH₃. Comme nous l'avons présenté au paragraphe 1.5.3, le réseau de liaisons Si–O–Si ainsi que les groupements méthyles connectés à ces atomes de silicium constituent le squelette du matériau, appelé *matrice*. La vibration de la liaison C–O d'un groupement Si–O–C peut apparaître dans la même région (entre 1090 et 1165 cm^{-1}). La présence de ce type de groupement est donc difficile à discriminer car leur signature est masquée par la forte bande due aux liaisons Si–O–Si. Il en est de même pour la liaison C–H des groupes Si–CH₂–Si et Si–CH₂–CH₂–Si dont les pics les plus intenses apparaissent vers 1070 et 1150 cm^{-1} . Une autre signature de ces groupements se situe entre 1350 et 1450 cm^{-1} mais elle est très peu intense et n'est pas observée ici. En effet, dans cette région, on n'observe que deux pics de faible intensité : l'un se situe à 1410 cm^{-1} et est relatif aux groupements Si–CH₃, l'autre à 1460 cm^{-1} est dû aux CH₂ non liés à un atome de silicium. L'existence de structures du type Si–CH₂–Si ou Si–CH₂–CH₂–Si ne peut donc pas être observée par cette technique. Par ailleurs, le spectre d'un dépôt réalisé à partir du précurseur de porogène seul ne montre pas de réel pic d'absorption dans la région située entre 950 et 1350 cm^{-1} . Ainsi, cette bande d'absorption peut être considérée comme étant principalement la signature de la matrice.

La bande comprise entre 760 et 845 cm^{-1} est due à la vibration des liaisons C–H et Si–C

des différents groupements $\text{Si}-(\text{CH}_3)_x$ ainsi qu'à la liaison $\text{Si}-\text{H}$ en mode de cisaillement.

A l'opposé du spectre, on observe une large bande entre 2800 et 3200 cm^{-1} due aux vibrations de la liaison $\text{C}-\text{H}$ comprise dans des groupements CH_2 et CH_3 . Cette région caractérise donc la phase organique du matériau. On remarque qu'une partie des groupements CH_3 sondés ici appartient à la matrice. Néanmoins, nous verrons sur les spectres FTIR des matériaux ayant subi le post-traitement (cf. figure 2.9) que cette contribution est faible. La bande entre 2800 et 3200 cm^{-1} peut donc être considérée comme étant principalement la signature de la phase porogène.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Liaison	Mode de vibration	Environnement	Réf.
3650	O-H	Élongation	Si-OH libre	[63]
3330	O-H	Élongation	Si-OH lié et H_2O	[64]
3060-3020	C-H	Élongation	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	[57]
2960	C-H	Élongation a	CH_3	[65]
2925	C-H	Élongation s	CH_3	[65]
2900	C-H	Élongation a	CH_2	[65]
2855	C-H	Élongation s	CH_2	[65]
2240	Si-H	Élongation s	$\text{H}-\text{SiO}_3$	[46]
2178	Si-H	Élongation s	$\text{H}-\text{SiO}_2\text{R}$, SiH_2	[66]
1740-1714	C-O	Élongation	$\text{C}=\text{O}$	[65]
1610-1590	C=C	Élongation	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	[57]
1460	C-H	Cisaillement	CH_2 non-lié à Si	[57]
1410	C-H	Cisaillement a	$\text{Si}-\text{CH}_3$	[57]
1375	C-H		$\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	[57]
1450-1350	C-H	Cisaillement	$\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$	[57]
1360	C-H	Cisaillement	$\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$	[57]
1270	C-H	Cisaillement s	$\text{Si}-(\text{CH}_3)_1$	[57]
1260	C-H	Cisaillement s	$\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$	[57]
1250	C-H	Cisaillement s	$\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$	[57]
1180-1120	C-H	Balancement	$\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$	[57]
1130-1000	Si-O	Élongation a	$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$	[57]
1165-1090	C-O		$\text{Si}-\text{O}-\text{C}$	[67]
1060	C-H	Balancement	$\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$	[57]
980-920	Si-O	Élongation	Si-OH	[57]
895	Si-H	Cisaillement	$\text{O}-\text{Si}-\text{H}$	[46]
845	C-H	Balancement a	$\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$	[57]
840	Si-C	Élongation	$\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$	[57]
810	Si-O	Cisaillement	$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$	[68]
805	C-H	Balancement a	$\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$	[57]
800	Si-C	Élongation	$\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$	[57]
775	C-H	Balancement	$\text{Si}-(\text{CH}_3)_1$	[57]
	Si-C	Élongation	$\text{Si}-(\text{CH}_3)_1$	[57]
450	Si-O	Balancement	$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$	[57]

Table 2.3 – Assignation des principaux pics présents dans le spectres FTIR des matériaux a-SiOCH ("a" et "s" signifient respectivement anti-symétrique et symétrique).

Il faut noter que le *taux de porogène injecté dans le plasma* ne correspond pas forcément à la *charge en porogène* du matériau hybride, c'est à dire aux espèces qui seront dégradées lors du post-traitement et qui servent à créer la porosité. En effet, le plasma agit comme un « broyeur » qui décompose les deux types de molécules (porogène et matrice) et les mélange de telle sorte qu'il n'est pas trivial de relier ces deux notions [69]. Néanmoins, on peut utiliser un indicateur qui permet d'estimer cette charge en porogène introduite dans le matériau hybride. Il s'agit du rapport, nommé P, de l'aire des pics relatifs à la phase porogène (entre 2800 et 3200 cm^{-1}) sur l'aire des pics relatifs à la matrice (entre 980 et 1350 cm^{-1}), défini par l'équation 2.2 :

$$P = \frac{\text{Aire}_{2800-3200 \text{ cm}^{-1}}}{\text{Aire}_{980-1350 \text{ cm}^{-1}}} = \frac{\text{Aire}_{\text{CH}_x}}{\text{Aire}_{\text{Si-CH}_3} + \text{Aire}_{\text{Si-O-Si}}} \quad (2.2)$$

En observant les spectres FTIR de la figure 2.6, on constate que plus le taux de porogène injecté dans le plasma augmente, plus la signature de la phase porogène augmente et plus celle de la matrice diminue. La combinaison de ces deux variations (celle de la matrice et celle de la phase porogène) montre que la proportion de porogène dans le matériau hybride augmente lorsque l'on injecte plus de précurseur de porogène. Cette observation qualitative peut même être renforcée par une étude quantitative grâce à la figure 2.7 qui montre l'évolution du rapport P des matériaux hybrides en fonction du taux de porogène injecté dans le plasma.

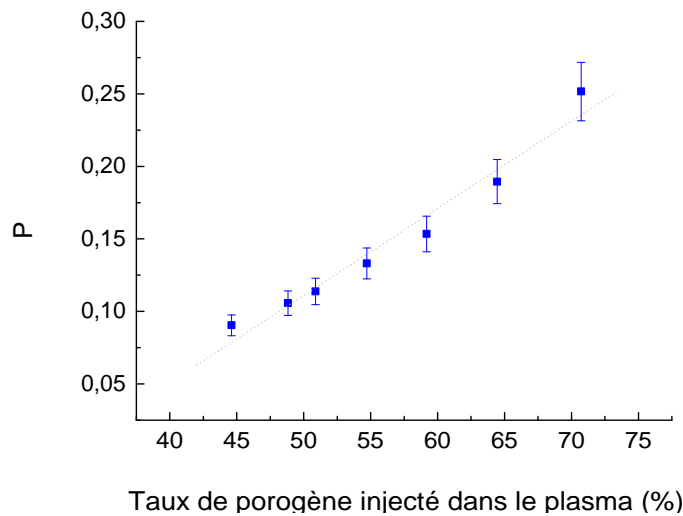


Figure 2.7 – Évolution du rapport P des matériaux hybrides en fonction du taux de porogène injecté dans le plasma.

On constate que, dans la gamme testée, la charge en porogène augmente quasi-linéairement avec le taux de porogène injecté dans le plasma. L'incorporation de porogène est donc ajustable grâce aux flux des précurseurs injectés dans le plasma.

Concernant la matrice, un indicateur permettant de la caractériser est le rapport nommé T et défini par l'équation 2.3 :

$$T = \frac{\text{Aire}_{1250-1300 \text{ cm}^{-1}}}{\text{Aire}_{980-1350 \text{ cm}^{-1}}} = \frac{\text{Aire}_{\text{Si-CH}_3}}{\text{Aire}_{\text{Si-CH}_3} + \text{Aire}_{\text{Si-O-Si}}} \quad (2.3)$$

Les atomes de carbone de la matrice étant principalement sous la forme de groupements $\text{Si}-\text{CH}_3$ et les atomes de silicium étant principalement dans le réseau de liaisons $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ou reliés à des groupements méthyles, ce rapport donne une indication sur le taux de carbone de la matrice et plus précisément de son rapport C/Si.

Le figure 2.8 montre l'évolution du rapport T des matériaux hybrides en fonction du taux de porogène injecté dans le plasma. On constate que celui-ci diminue légèrement, ce qui signifie que la matrice comporte moins de groupements méthyles pour les forts charge-ments en porogène. Pour augmenter le taux de porogène injecté dans le plasma, le flux de DEMS est diminué, ce qui réduit le flux total de matière dans le chambre. Etant donné que la pression est constante, le temps de résidence des molécules dans la chambre est augmenté. En supposant que la fonction de distribution des électrons du plasma permette la fragmentation de la molécule de DEMS, le fait de rester plus longtemps dans le plasma augmente la probabilité de dissociation du groupement méthyle, d'où la présence en plus faible quantité de cette structure dans le matériau. Une autre hypothèse peut également être avancée. La diminution du flux de DEMS est effectuée à flux d'oxygène constant, ce qui augmente la quantité d'oxygène disponible par molécule de DEMS. Le DEMS peut donc plus facilement être oxydé, ce qui peut favoriser la création de liaisons $\text{Si}-\text{O}$ mais diminuer la quantité de groupements méthyles. Cette hypothèse sera analysée lors de l'étude de l'influence du flux d'oxygène.

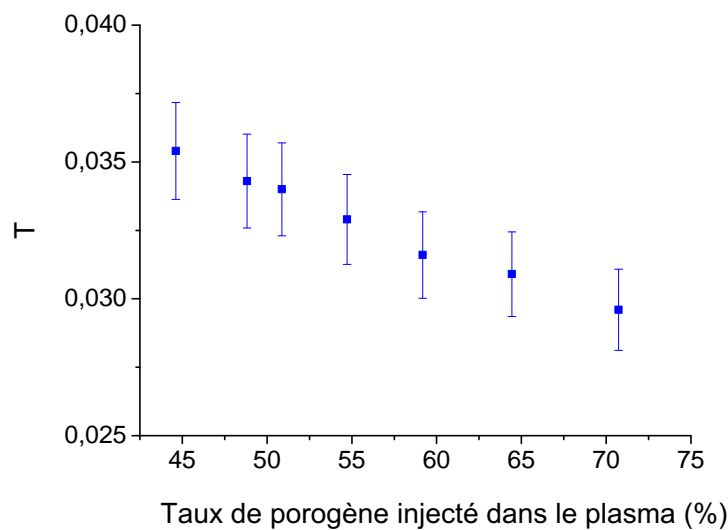


Figure 2.8 – Évolution du rapport T des matériaux hybrides en fonction du taux de porogène injecté dans le plasma.

2.2.1.2 Impact sur la création de porosité

a) Efficacité du retrait de la phase porogène

Ces matériaux hybrides ont ensuite été soumis au post-traitement de référence, à savoir le recuit UV, afin de dégrader la phase porogène. Les spectres FTIR de ces films sont

présentés sur la figure 2.9. On constate que l'aire des pics compris entre 2800 et 3200 cm^{-1} a beaucoup diminué témoignant de la dégradation des espèces porogènes. Il ne reste plus que le pic relatif aux liaisons C–H des groupements CH_3 qui appartient à la matrice. Par contre, la signature de la matrice a peu évolué. Le recuit UV est donc un traitement efficace pour retirer sélectivement la phase porogène.

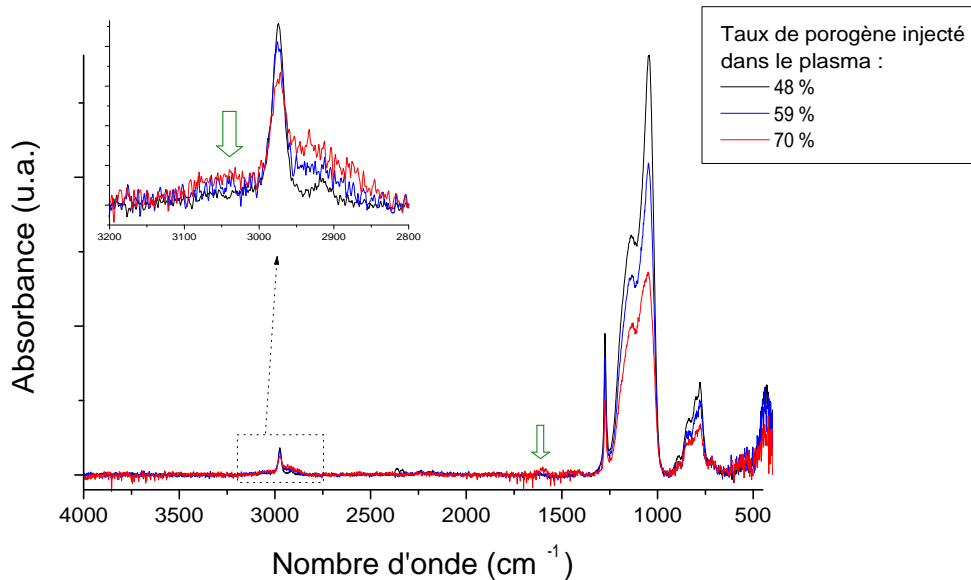


Figure 2.9 – Spectres FTIR de matériaux après post-traitement pour différents taux de porogène injecté dans le plasma.

On remarque tout de même que, pour un fort chargement en porogène (par exemple 70%), les pics situés entre 2800 et 2950 cm^{-1} relatifs aux groupements CH_2 et CH_3 gardent une intensité bien supérieure aux autres cas, même après un temps très long de traitement. De plus, cela s'accompagne de la présence de pics situés à 3050 cm^{-1} et 1610 cm^{-1} (flèches vertes) qui peuvent être attribués à des groupements de type vinylique (par exemple $-\text{CH}=\text{CH}_2$). Comme ces pics sont déjà présents dans le spectre FTIR du matériau hybride, on peut supposer que ces espèces sont formées lors de l'étape de dépôt [70]. Ces structures, présentant une double liaison, peuvent être plus difficiles à dégrader que des liaisons simples C–H, ce qui expliquerait le fait qu'elles ne sont pas toutes « retirées » du film mince. Cela implique que la structure du matériau hybride est différente dans le cas de forts chargements en porogène. Ainsi le squelette du matériau poreux est aussi modifié puisque certaines espèces ne sont pas dégradées lors du post-traitement. De plus, il est rapporté que le recuit UV d'un film de carbone amorphe peut engendrer la formation de liaisons C=C [71]. Il est donc possible qu'une « réticulation » de la phase porogène s'opère, donnant lieu à la création de liaisons C=C qui pourraient s'ajouter à celles déjà présentes.

b) Mise en évidence de la porosité

Afin de savoir si le retrait de la phase porogène s'est concrétisé par la création de porosité, les matériaux ayant subi le post-traitement ont été soumis à plusieurs caractérisations.

D'une part, l'homogénéité des films minces étant très bonne (déviations standard de l'épaisseur inférieure à 2%), il a été possible de mesurer la masse volumique du matériau par pesée. La mesure de l'épaisseur a été réalisée par ellipsométrie et par réflectivité des rayons X. Pour un taux de porogène injecté dans le réacteur de 59%, la masse volumique du matériau hybride est de l'ordre de $1,2 \text{ g.cm}^{-3}$ ($\pm 5\%$) alors que celle mesurée après le post-traitement est de $0,95 \text{ g.cm}^{-3}$ ($\pm 5\%$). Il y a donc bien une diminution de la masse volumique du matériau qui peut être interprétée par de la création de porosité.

D'autre part, des expériences de diffusion de rayons X en incidence rasante (GISAXS) ont été réalisées sur ces matériaux. La figure du cliché de diffraction renseigne sur les différences de densité électronique qu'il peut y avoir localement à l'intérieur d'une couche mince (cf. annexe B). La figure 2.10 montre les figures de diffusion d'un matériau (taux de porogène injecté dans le réacteur de 48%) avant et après avoir subi le recuit UV. On observe une différence d'échelle entre les deux figures et l'intensité diffusée par le matériau hybride est beaucoup plus faible que celle diffusée après le post-traitement. Ce phénomène est principalement expliqué par une différence de densité locale plus importante dans le cas du matériau traité. Cela peut être relié à la création de pores qui, étant de densité électronique nulle, génère une grande différence de densité localement entre le pore et la matrice environnante. De plus, dans le cas du matériau hybride, on remarque une figure de diffusion naissante rappelant celle du matériau après post-traitement. Cela montre la présence d'objets diffusants qui laisse penser qu'il existe déjà une « empreinte » de la porosité dans le matériau hybride. Il est donc probable que ces objets diffusants soient les espèces organiques qui vont générer la porosité. La figure de diffusion du matériau poreux montre une dispersion de taille plus importante selon l'axe q_z que celle selon q_y . Cela témoigne d'une anisotropie de la porosité qui n'est donc pas de même nature dans le plan de l'échantillon ou hors de ce plan (différence de taille de pore et de distance entre les pores). Le modèle de Guinier appliqué à cette figure de diffusion permet la mesure d'un rayon de pore moyen de l'ordre de 1 nm.

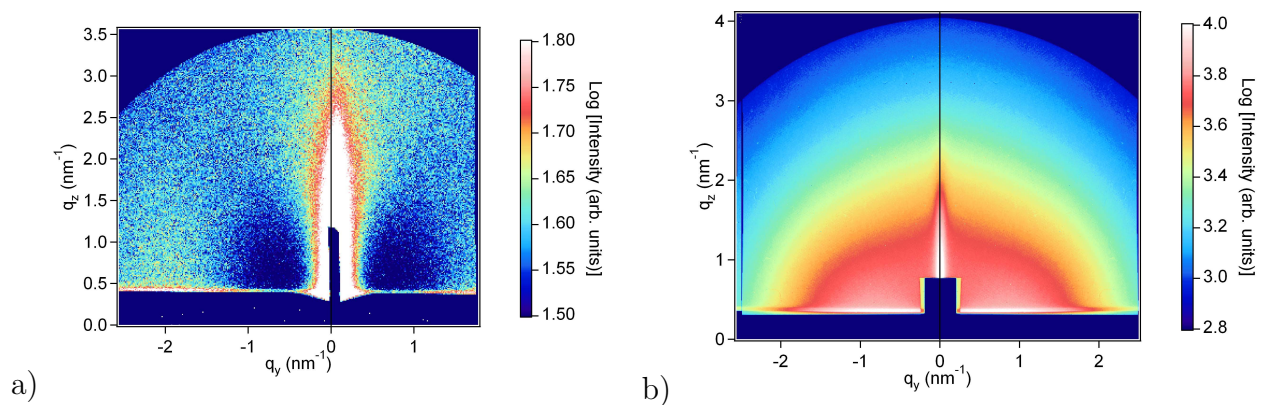


Figure 2.10 – Figure de diffusion de GISAXS pour un matériau hybride (48% de porogène injecté dans le réacteur) (a) et le même matériau ayant subi le recuit UV (b).

c) Évolution de la porosité en fonction du taux de porogène injecté dans le plasma

Outre le GISAXS, un autre moyen de quantifier la porosité d'un film mince est l'ellipsométrie-porosimétrie (cf. annexe C). Les différents matériaux poreux élaborés avec différents taux de porogène injecté dans le plasma ont été analysés avec cette technique. La figure 2.11 représente l'évolution de la porosité des différents matériaux en fonction du taux de porogène injecté dans le plasma lors de la phase de dépôt.

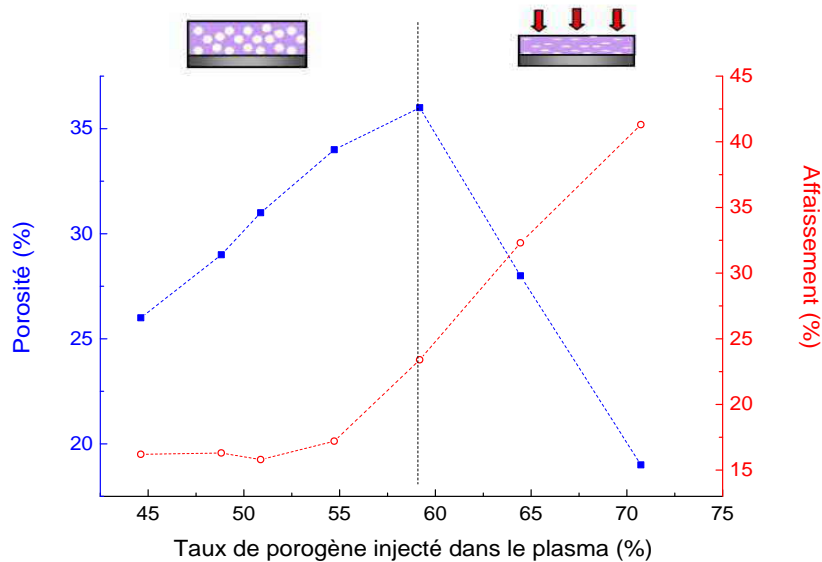


Figure 2.11 – Évolution de la porosité et de l'affaissement des films poreux après recuit UV en fonction du taux de porogène injecté dans le plasma.

On observe deux régimes. Dans un premier temps, la porosité augmente puis, au-delà de 59% de porogène injecté dans le plasma, la porosité diminue : l'augmentation de la charge en porogène ne se concrétise plus par une hausse de porosité. Ce phénomène peut être relié à l'évolution de l'affaissement du film lors du post-traitement. En effet, pendant cette étape, au cours de laquelle de la matière est retirée, le film a tendance à voir son épaisseur diminuer. On observe une différence de comportement du film entre les deux régimes cités précédemment. Pour un taux de porogène injecté inférieur à 59%, l'affaissement évolue peu et la création de plus de porosité est possible par une hausse du taux de porogène injecté. Par contre, au-delà de ce seuil, l'affaissement augmente drastiquement et diminue la porosité potentiellement créée. Il semble que le squelette de la matrice ne soit pas assez robuste pour supporter le retrait de la phase porogène et on assiste alors à un effondrement du film sur lui-même. Un tel comportement a aussi été observé par Favennec et al. avec un autre précurseur de porogène (époxy cyclohexane) et le recuit thermique comme post-traitement [2]. Dans notre cas, la porosité présente une limite d'environ 35% pour un taux de porogène de 59 % injecté dans le plasma.

La figure 2.12 montre l'évolution de la masse volumique des matériaux poreux en fonction du taux de porogène injecté dans le plasma. On constate deux régimes reflétant l'évolution de la porosité vue ci-dessus : une hausse de porosité se traduit par une diminution de la masse volumique et vice et versa.

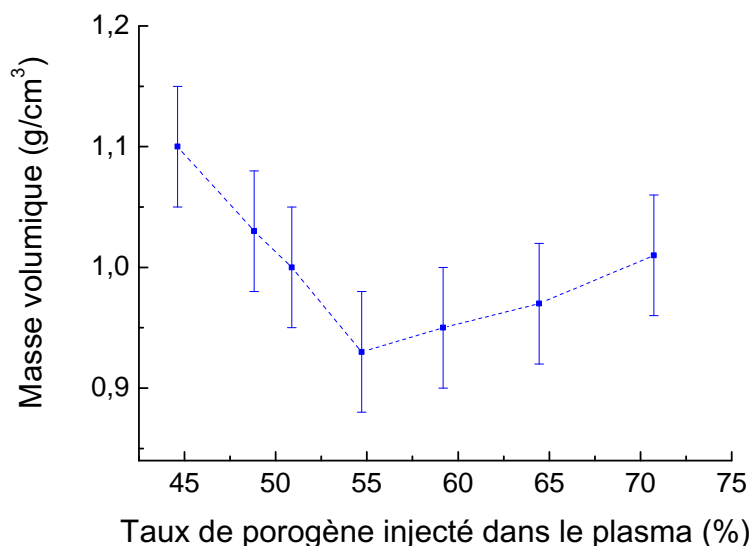


Figure 2.12 – Évolution de la masse volumique des films poreux après recuit UV en fonction du taux de porogène injecté dans le plasma.

L'ellipsométrie-porosimétrie renseigne aussi sur le rayon moyen des pores (cf. annexe C). La figure 2.13 montre la distribution du rayon des pores pour un taux de porogène injecté dans le plasma de 55%. Le rayon moyen de pore varie suivant le modèle utilisé : 0,7 nm suivant le modèle de Dubinin-Radushkevitch et 1,1 nm suivant la théorie de Kelvin. Or, la limite du domaine de validité de chacun des modèle se situe entre ces deux valeurs : le modèle de Dubinin-Radushkevitch est valide au-dessous de 1 nm, tandis que le modèle de Kelvin s'applique pour des rayons de pores supérieurs à 1nm. Dans ces conditions, il est difficile de déterminer lequel des deux modèles est le plus pertinent.

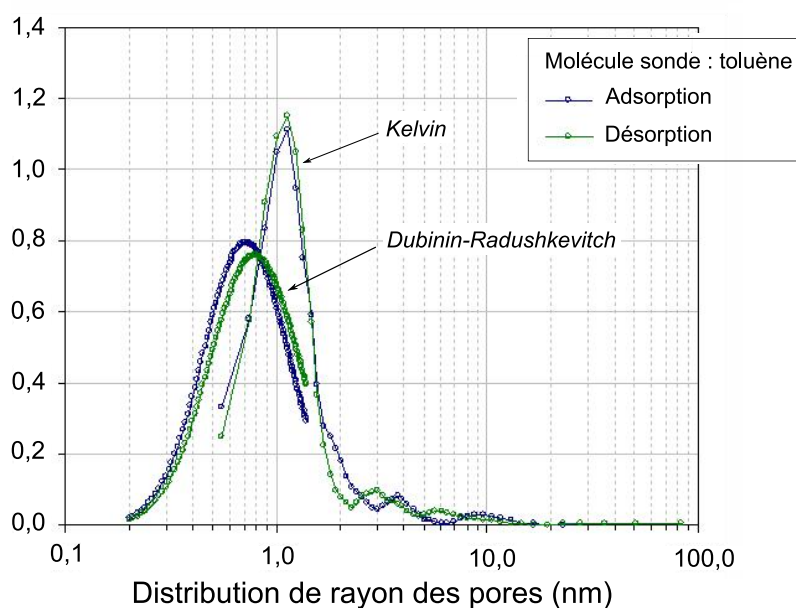


Figure 2.13 – Mesure du rayon moyen des pores par ellipsométrie-porosimétrie lors d'un cycle d'adsorption-désorption.

La figure 2.14 montre l'évolution du rayon moyen des pores en fonction de la porosité des matériaux suivant les deux modèles (Kelvin et Dubinin-Radushkevitch). On constate qu'il n'y a pas de changement notable du rayon moyen des pores lorsque la porosité augmente. Pourtant, Ree et al. ont observé, par GISAXS, une augmentation de la taille moyenne des pores avec la porosité dans le cas d'ULK déposés par *spin-coating* [72]. Ceux-ci invoquent un phénomène d'agrégation des espèces porogènes à mesure que le chargement en porogène augmente dans le matériau hybride. Dans notre cas, le fait que le rayon moyen des pores n'évolue pas en fonction de la porosité signifie que ce phénomène n'apparaît pas lorsque l'approche porogène est réalisée par PECVD. Ce résultat revêt une grande importance puisqu'un rayon de pore trop élevé peut créer des problèmes lors de l'intégration (cf. chapitre 1). La technique d'élaboration semble donc importante sur la façon dont les espèces porogènes s'arrangent dans le matériau hybride, ce qui est déterminant pour la porosité créée au final.

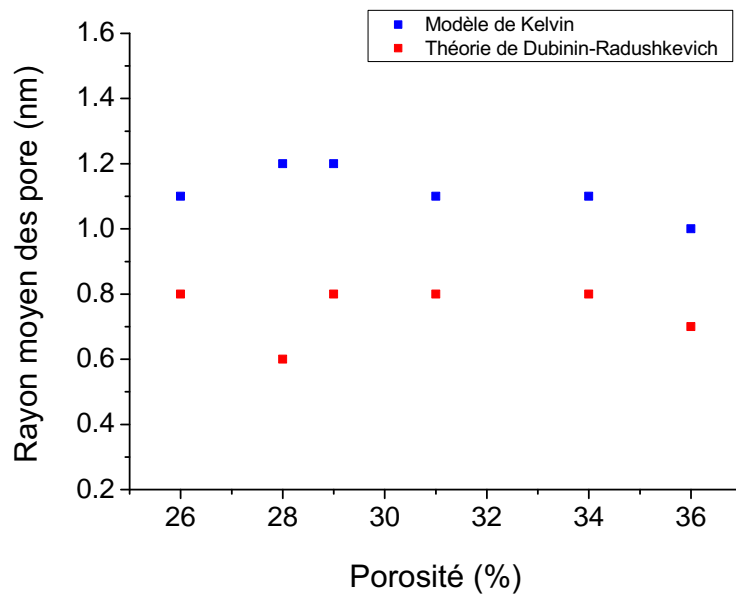


Figure 2.14 – Évolution du rayon moyen des pores en fonction du taux de porogène injecté dans le plasma.

2.2.1.3 De la porosité à la permittivité

La permittivité des différents matériaux poreux est mesurée à l'aide d'une sonde de mercure permettant la réalisation d'une structure de type Métal-Isolant-Silicium (MIS) (cf. annexe D). La figure 2.15 montre l'évolution de la constante diélectrique des films poreux en fonction du taux de porogène injecté dans le plasma. Celle-ci reflète totalement l'évolution de la porosité : au maximum de porosité correspond le minimum de la constante diélectrique ($K=2,3$). La diminution de la constante diélectrique est donc directement liée à l'augmentation de la porosité.

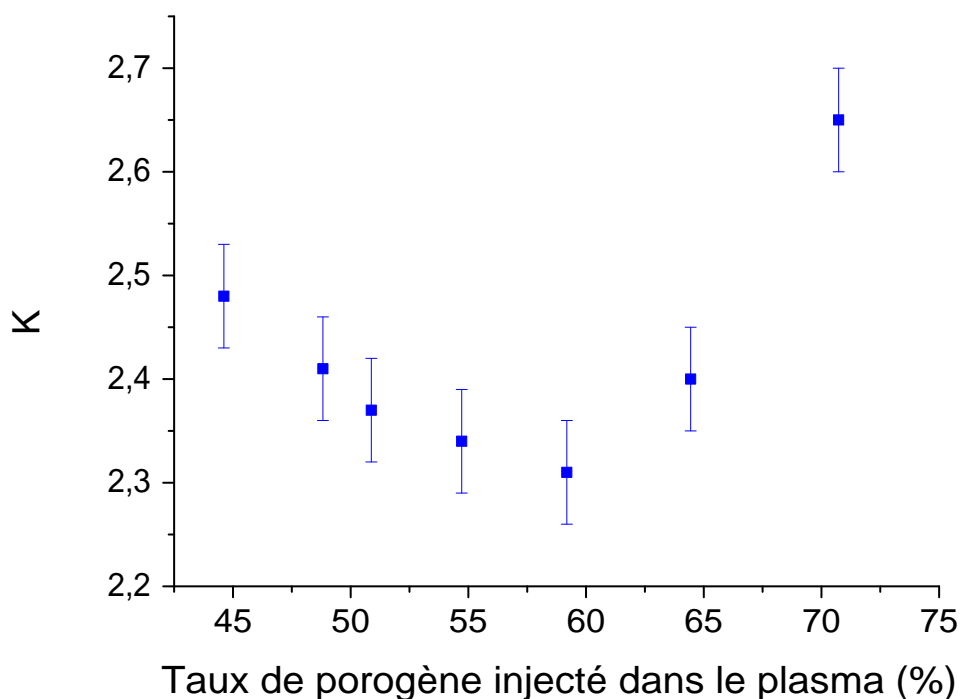


Figure 2.15 – Évolution de la constante diélectrique des films poreux en fonction du taux de porogène injecté dans le plasma.

La porosité mesurée a été introduite dans le modèle de Bruggeman (cf. équation 1.22) pour simuler l'évolution de la constante diélectrique. Dans ce modèle, il est nécessaire de connaître la permittivité de la matrice. Pour avoir une idée de cette valeur, nous avons tenté de recréer ce matériau (matrice sans porosité) afin de mesurer sa constante diélectrique. Un dépôt a été effectué, dans les mêmes conditions de réalisation d'un matériau hybride, sans précurseur de porogène. Le film obtenu est appelé *matrice sans porosité*. La figure 2.16 montre les spectres FTIR d'un matériau poreux (36% de porosité) et du film *matrice sans porosité*. L'intensité globale du spectre du matériau poreux est augmentée de 36% afin de rendre compte de la différence de densité entre les deux matériaux. On constate que le taux de groupements méthyles ($\text{Si}-\text{CH}_3$) par unité de liaisons $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (rapport T) est plus élevé dans le cas du matériau poreux (environ 30% de plus). Cela signifie que les deux matériaux ne sont pas identiques en terme de composition : les taux de carbone sont différents. La constante diélectrique du matériau *matrice sans porosité* doit donc être légèrement différente de celle d'un matériau poreux (le lien entre le taux de carbone et la permittivité a été présenté au chapitre 1). Néanmoins, cela donne une idée de la constante diélectrique de la matrice d'un matériau poreux, qui peut être utilisé comme point de départ pour la modélisation. La permittivité du matériau *matrice sans porosité* présente une constante diélectrique de 3,2.

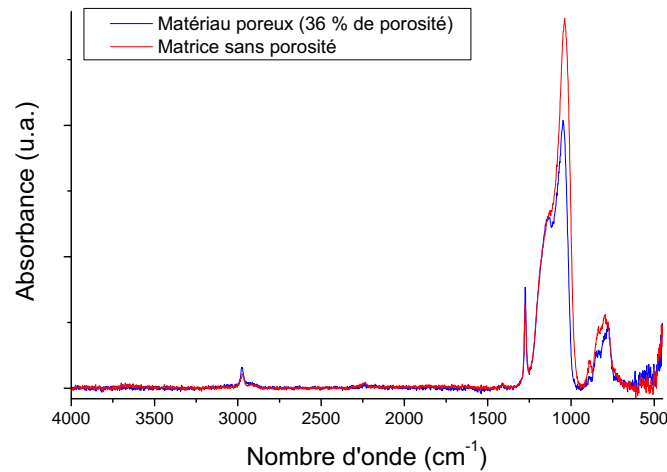


Figure 2.16 – Spectres FTIR d'un matériau poreux et d'un matériau déposé avec du DEMS seul. L'intensité du spectre du matériau poreux a été augmentée de 36% afin de tenir compte de sa porosité. Cela permet de comparer des matériaux de densités quasi-équivalentes.

La figure 2.17 montre la simulation de la constante diélectrique des films poreux par le modèle de Bruggeman en prenant K_m égal à 3,2. Pour les faibles chargements en porogène, la modélisation coïncide bien avec l'expérience, ce qui montre que l'évaluation de la permittivité de la matrice est plutôt réaliste. Par contre, à partir de 54% de porogène injecté dans le plasma, la modélisation et l'expérience ne sont plus en accord. Cela peut provenir d'une modification de la permittivité de la matrice.

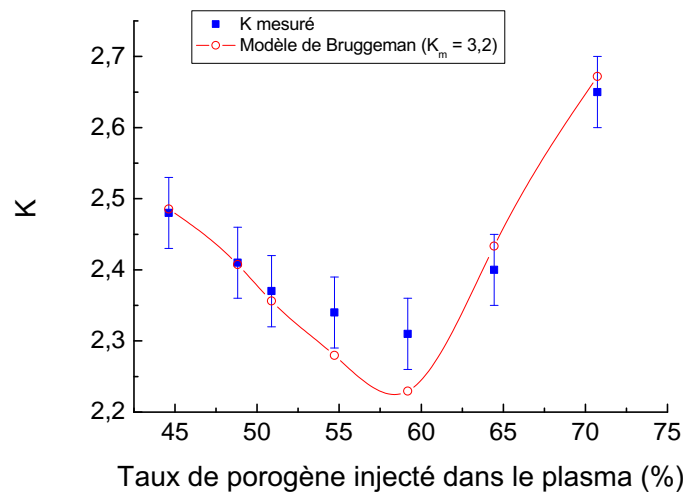


Figure 2.17 – Modélisation de l'évolution de la constante diélectrique des films poreux par le modèle de Bruggeman avec $K_m=3,2$.

En effet, nous avons vu précédemment que la structure de la matrice des matériaux hybrides évolue en fonction du taux de porogène injecté dans le plasma. La figure 2.18 montre l'évolution du rapport T en fonction du taux de porogène injecté dans le plasma pour les matériaux poreux. On constate que, comme pour les matériaux hybrides, celui-ci tend à diminuer et on observe une différence maximale de l'ordre de 12%.

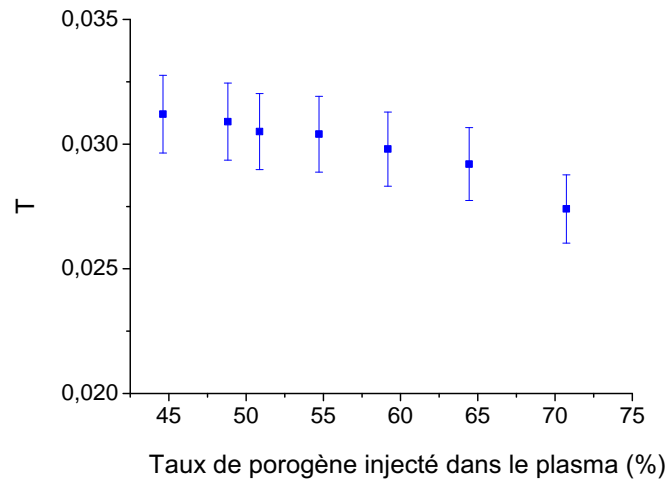


Figure 2.18 – Évolution du rapport T des matériaux poreux en fonction du taux de porogène injecté dans le plasma.

Cette évolution de la composition de la matrice peut être prise en compte dans la modélisation. En effet, comme présenté au chapitre 1, la constante diélectrique d'un a-SiOCH dense augmente lorsque le taux de groupements méthyles diminue. En tenant compte de cette dépendance, il est possible de faire varier K_m en fonction du rapport T afin de modéliser plus finement l'évolution de la constante diélectrique du matériau poreux. La figure 2.19 montre la simulation de la constante diélectrique des films poreux par le modèle de Bruggeman en prenant K_m dépendant du rapport T . Dans le cas présent, K_m varie de 3,2 à 3,4 lorsque T varie de 0,031 à 0,027 suivant l'équation 2.4 :

$$K_m = 5,1 - 62 \times T \quad (2.4)$$

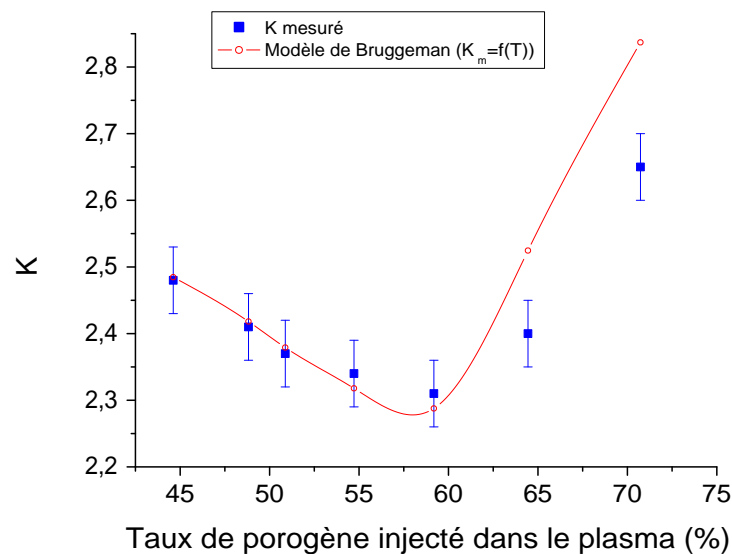


Figure 2.19 – Modélisation de l'évolution de la constante diélectrique des films poreux par le modèle de Bruggeman en prenant en compte la modification de la matrice.

On constate que la modélisation coïncide bien jusqu'à la valeur seuil du taux de porogène injecté dans le plasma (59%). Pour les forts chargements en porogène (supérieurs à 59%), K_m ne suit plus l'évolution « classique » de la constante diélectrique en fonction du rapport T. Cela peut être expliqué par le phénomène d'effondrement et la présence de résidus de porogène qui modifient certainement la nature de la matrice et, par conséquent, sa constante diélectrique. De plus, la mesure de la porosité par ellipsométrie-porosimétrie a été plus difficile à réaliser dans le cas de ces matériaux (absorption non négligeable due à la présence de résidus). Ainsi l'incertitude sur la porosité mesurée, donc sur la modélisation, est plus élevée. Cela peut expliquer que le modèle rende moins bien compte de l'évolution de la constante diélectrique dans les cas de forts chargements en porogène.

Néanmoins, pour un chargement inférieur à la valeur seuil de 59%, l'évolution de la constante diélectrique est bien décrite par ce modèle. La diminution de la permittivité est donc principalement due à l'augmentation de la porosité.

2.2.2 Augmentation du flux de précurseur de porogène

La stratégie consistant à augmenter le flux de NBD à flux de DEMS constant a aussi été étudiée. La figure 2.20 montre l'évolution du rapport P en fonction du taux de porogène injecté dans le plasma. Dans cette approche, la valeur maximale de ce taux étant limitée, le chargement en porogène maximal est plus faible qu'avec la stratégie précédente.

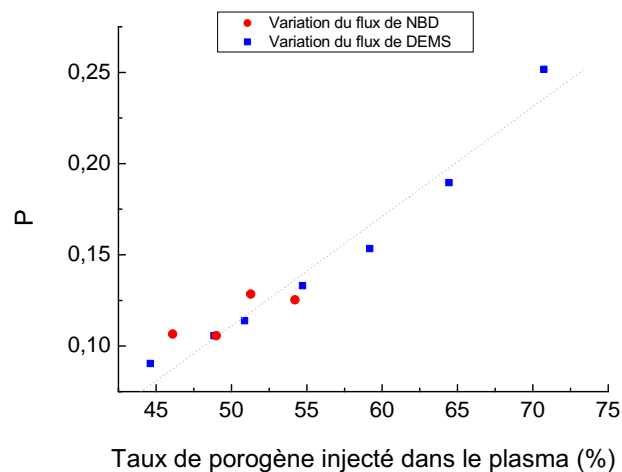


Figure 2.20 – Évolution du rapport P des matériaux hybrides en fonction du taux de porogène injecté dans le plasma.

La figure 2.21 montre l'évolution du rapport T des matériaux hybrides élaborés suivant cette approche. On constate que T varie très peu lorsque le taux de porogène injecté dans le plasma augmente. Cela peut être expliqué par le fait que, suivant cette approche, les flux de DEMS et d'oxygène restent constants. Que ce soit en utilisant la stratégie de diminuer le flux de DEMS ou celle d'augmenter le flux de NBD, on constate qu'il est très délicat de faire varier le chargement en porogène sans modifier la composition de la matrice.

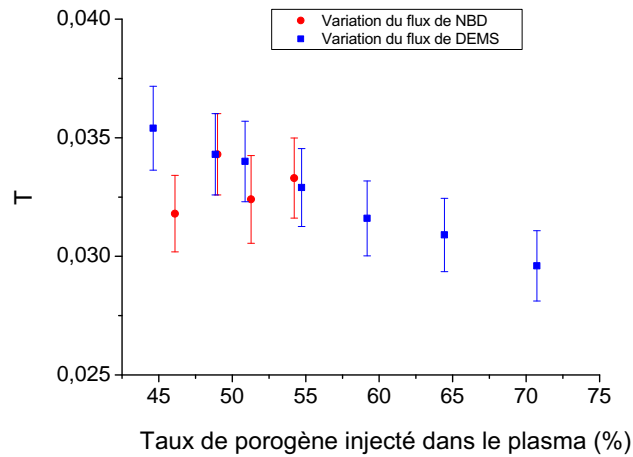


Figure 2.21 – Évolution du rapport T des matériaux hybrides en fonction du taux de porogène injecté dans le plasma.

La figure 2.22 montre l'évolution de la constante diélectrique des films poreux en fonction du taux de porogène injecté dans le plasma. On constate que, dans la gamme de chargement en porogène testée, il n'y a pas de nette différence entre les deux stratégies. Il serait néanmoins intéressant de pouvoir tester des chargements en porogène plus élevés afin de vérifier que le phénomène d'affaissement apparaît aussi avec cette stratégie.

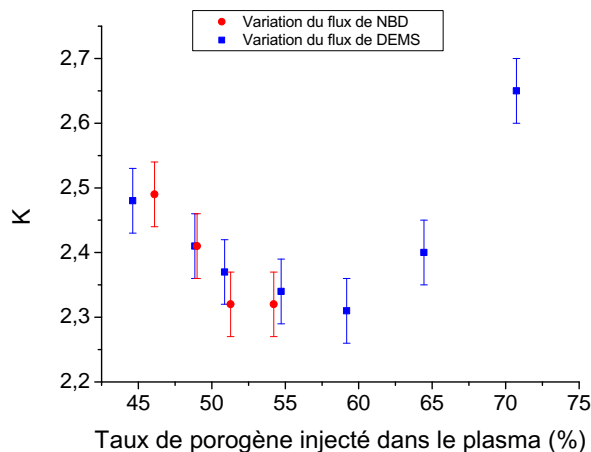


Figure 2.22 – Évolution de la constante diélectrique des films poreux en fonction du taux de porogène injecté dans le plasma.

L'extension de l'approche porogène semble donc confrontée à une limite physique qui empêche de créer plus de porosité. Cette stratégie, appliquée dans les conditions de dépôt définies précédemment, permet d'atteindre une constante diélectrique minimale valant 2,3 pour une porosité de l'ordre de 35%. Il paraît alors nécessaire d'étudier l'influence des autres paramètres de dépôt pour tenter de diminuer le plus possible ce minimum de constante diélectrique.

2.3 Influence du flux d'oxygène

Une diminution du rapport T a été observée à mesure que le flux de DEMS est diminué. L'hypothèse fut émise que cela pouvait être imputé au flux d'oxygène : le fait de garder le flux d'oxygène constant alors que celui du DEMS est diminué pourrait favoriser l'oxydation du précurseur de matrice. L'augmentation de la charge en porogène a donc été réalisée en diminuant aussi le flux d'oxygène afin de garder le rapport $\frac{Flux_{O_2}}{Flux_{DEMS}}$ constant.

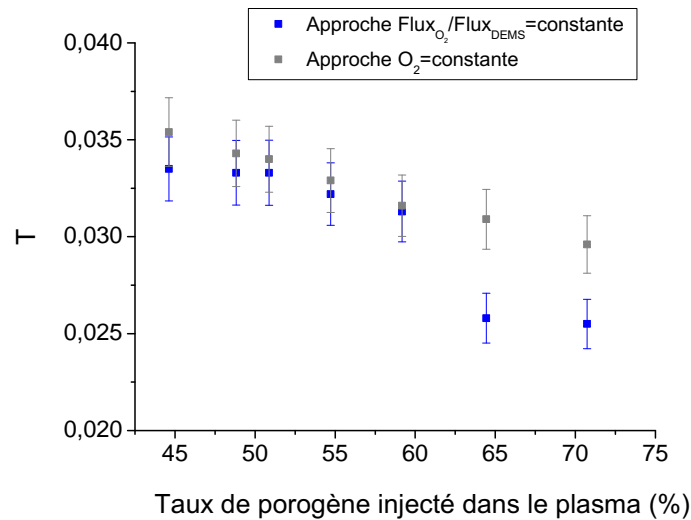


Figure 2.23 – Évolution du rapport T des matériaux hybrides en fonction du taux de porogène injecté dans le plasma.

La figure 2.23 montre l'évolution du rapport T en fonction du taux de porogène injecté dans le plasma suivant cette approche. On constate là encore une diminution de T similaire à celle observée à flux d'oxygène constant. Cela signifie que la nouvelle stratégie n'est pas concluante. On observe toutefois que, au-delà de 60% de porogène injecté dans le plasma, le rapport T est plus faible que celui obtenu à flux d'oxygène constant. Par ailleurs, pour ces mêmes chargements en porogène, le pic relatif au groupement Si-CH₃ présente un élargissement vers les faibles nombres d'onde (figure 2.24), ce qui témoigne de la présence importante de groupements Si-(CH₃)₂ (pic apparaissant à 1260 cm⁻¹). Or il est connu que le coefficient d'absorption d'une liaison peut être modifié par un changement d'environnement [73]. Ainsi, il peut exister une différence de coefficient d'absorption de la liaison C-H dans ce groupement par rapport à celui de la même liaison dans un groupement Si-CH₃, ce qui pourrait expliquer le fait que l'aire du pic mesurée soit différente, générant une modification dans l'évaluation du rapport T dans ce cas.

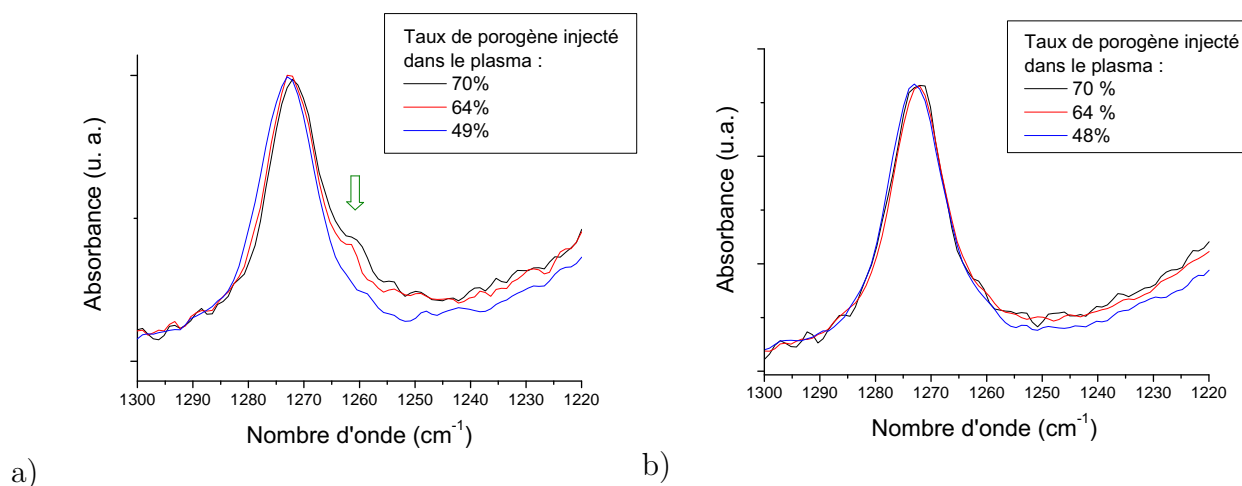


Figure 2.24 – Spectres FTIR de la région 1220-1300 cm⁻¹ de matériaux hybrides pour différents taux de porogène injecté dans le plasma : a) approche $\frac{Flux_{O_2}}{Flux_{DEMS}}$ constant et b) approche flux d'oxygène constante.

Cette stratégie n'est donc pas satisfaisante pour augmenter la charge en porogène tout en gardant une structure de matrice constante. L'influence de l'oxygène lors du dépôt est donc à étudier individuellement pour mieux connaître son impact.

Des matériaux hybrides ont été réalisés dans les conditions définies initialement (cf. tableau 2.1) pour un taux de porogène injecté dans le plasma de 55 %, en ne faisant varier que le flux d'oxygène. La figure 2.25 montre l'évolution de la charge en porogène en fonction du flux d'oxygène injecté dans la plasma. On constate que P diminue à mesure que le flux d'oxygène augmente. En effet le précurseur de porogène étant organique, il peut être dégradé par oxydation. L'ajout d'oxygène, favorisant cette réaction dans le plasma et en surface du film, diminue la quantité d'espèces porogènes incorporées dans le matériau hybride.

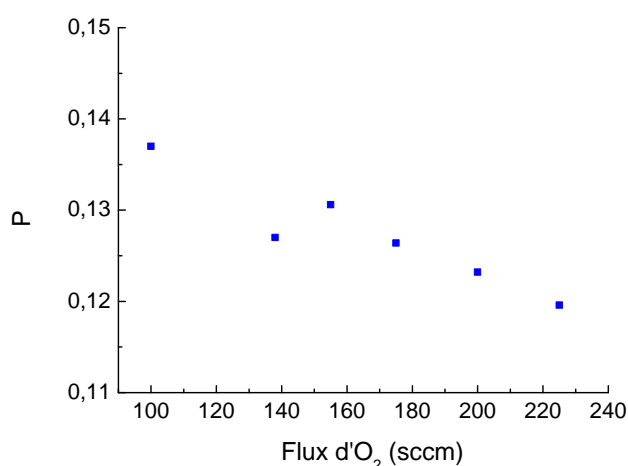


Figure 2.25 – Évolution du rapport P des matériaux hybrides en fonction du flux d'oxygène (55% de porogène injecté dans le plasma).

La charge porogène est alors modifiée comme dans l'approche qui consistait à augmenter le taux de porogène injecté dans le plasma. La figure 2.26 montre l'évolution de la constante

diélectrique des matériaux poreux correspondants. La forme particulière avec un minimum est de nouveau observée, comme il le fut en augmentant le taux de porogène injecté dans le plasma.

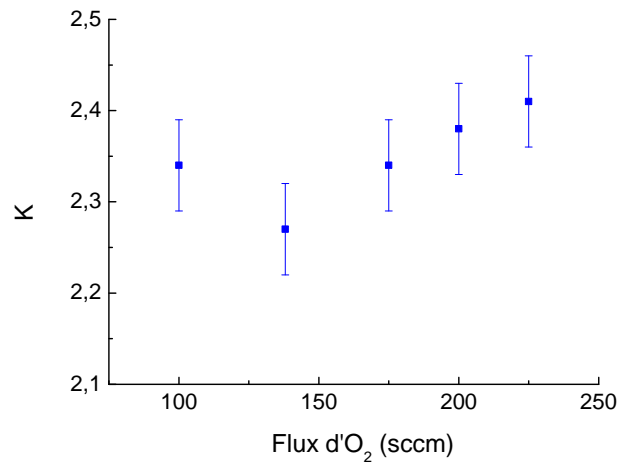


Figure 2.26 – Évolution de la constante diélectrique en fonction du flux d'oxygène (55% de porogène injecté dans le plasma).

Concernant la composition de la matrice, la figure 2.27 a) montre l'évolution du rapport T en fonction du flux d'oxygène injecté dans le plasma. Globalement, celui-ci reste constant et une diminution de T qui traduirait une éventuelle oxydation du précurseur de matrice par l'oxygène n'est pas observée dans la gamme de flux testée. Sur la figure 2.27 b), les spectres FTIR de matériaux hybrides élaborés avec différents flux d'oxygène montrent d'ailleurs qu'il n'y a pas de modification des pics relatifs au groupement Si-CH₃ et Si-O-Si. Ceci a aussi été observé par Cheng et al. avec le même précurseur de matrice [74]. L'hypothèse qu'un trop fort ajout d'oxygène peut oxyder le précurseur de matrice n'est donc pas vérifiée ici.

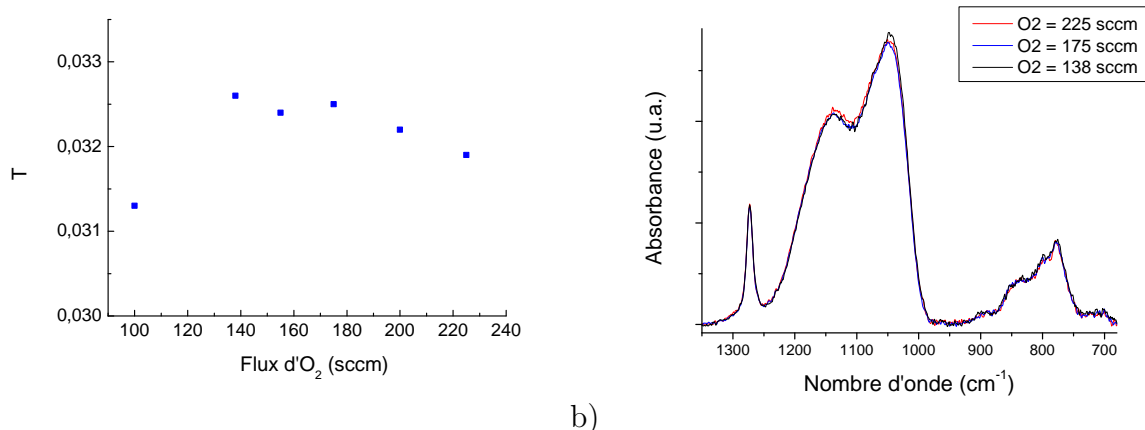


Figure 2.27 – Évolution de la structure des matériaux hybrides en fonction du flux d'oxygène utilisé lors du dépôt (55% de porogène injecté dans le plasma) : a) rapport T et b) région 680-1350 cm⁻¹ des spectres FTIR pour 138, 175 et 225 sccm d'oxygène.

Néanmoins, dans le cas où le flux d'oxygène vaut 100 sccm, il est surprenant de constater que le rapport T soit si faible. Si l'on regarde les spectres FTIR de la figure 2.28, le pic relatif

au groupement Si-CH₃ pour un flux d'oxygène de 100 sccm présente un élargissement vers les faibles longueurs d'onde qui peut témoigner de l'existence de groupements Si-(CH₃)₂ (pic apparaissant à 1260 cm⁻¹), comme l'a observé Favennec et al. [75]. Une différence de coefficient d'absorption de la liaison C-H dans ce groupement par rapport à celui de la même liaison dans un groupement Si-CH₃ pourrait expliquer le fait que l'aire du pic mesurée soit plus faible qu'escomptée. D'autre part, Favennec et al. ont montré que la présence de groupements Si-(CH₃)₂ est à minimiser [2]. Dans le cas d'une trop grande quantité de ces groupements, la structure du matériau semble en effet fragilisée et elle ne peut alors pas se maintenir lors du retrait de la phase porogène. On observe dans ce cas un effondrement du squelette qui ne permet pas la création de porosité. Il y a donc un flux minimal d'oxygène nécessaire pour éviter la formation de Si-(CH₃)₂ ou Si-(CH₃)₃.

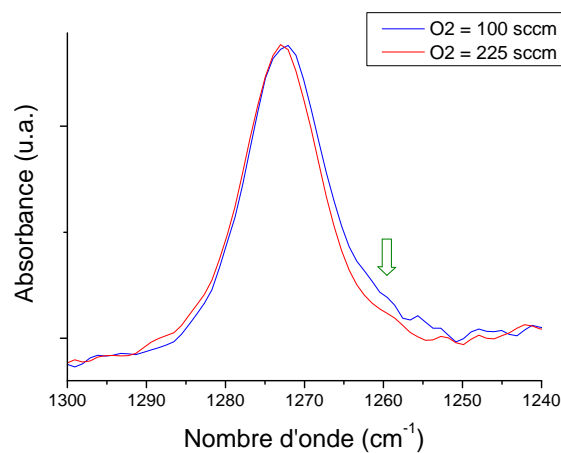


Figure 2.28 – Spectre FTIR des matériaux hybrides (55% de porogène injecté dans le plasma) pour différents flux d'oxygène : 100 et 225 sccm.

Il est ainsi montré que la modification du flux d'oxygène change la quantité d'espèces porogènes incorporées mais influe peu, dans la gamme de flux testés, sur la composition de la matrice. Une éventuelle oxydation du précurseur de matrice n'est pas observée dans ce cas. Par conséquent, l'augmentation du taux de porogène injecté dans le plasma en gardant le rapport $\frac{Flux_{O_2}}{Flux_{DEMS}}$ constant n'a pas permis une conservation de la composition de la matrice constante. Toutefois, l'ajout d'oxygène est important car un flux minimal d'oxygène semble nécessaire pour minimiser la présence des groupements Si-(CH₃)₂ qui sont réputés pour être néfastes à la création de porosité.

2.4 Influence de la température de dépôt

La température de dépôt est un paramètre important dans l'élaboration des matériaux poreux. La stratégie consistant à diminuer le flux de DEMS a été appliquée pour différentes températures de dépôt comprises entre 225 et 310 °C. Le flux de NBD est donc gardé constant et il est le même pour les différentes températures de dépôt testées.

La figure 2.29 montre les spectres FTIR des matériaux hybrides élaborés à trois températures différentes (225, 260 et 300 °C), les autres paramètres de dépôt étant identiques (taux de porogène injecté dans le plasma égal à 49%). Au niveau de la signature de la matrice, une modification de la forme globale du massif Si-O-Si est observée. Plus la température de dépôt augmente, plus la contribution à 1050 cm^{-1} augmente par rapport à celle à 1100 cm^{-1} . Cela peut être lié à une diminution de l'angle du groupement Si-O-Si [76]. Wong et al. invoquent une modification de l'arrangement spatial des liaisons Si-O-Si qui favoriserait des structures linéaires aux dépens de celles en forme de cage [77]. Dans les deux cas, cette modification de la forme de ce massif traduit une différence de réticulation de la matrice. On observe aussi l'apparition d'un faible signal vers 960 cm^{-1} montrant l'apparition de silanols aux plus basses températures. D'autre part, la signature de la phase porogène est de plus en plus faible lorsque la température augmente, indiquant une évolution de la charge en porogène.

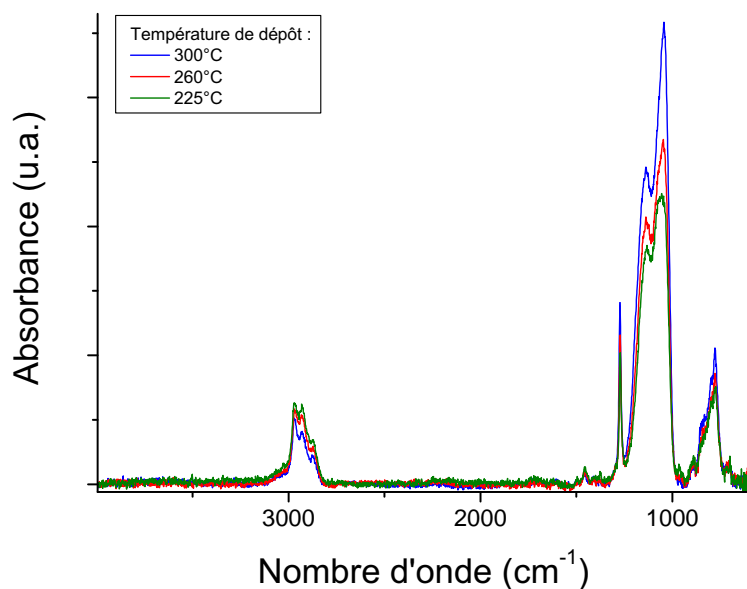


Figure 2.29 – Spectres FTIR de matériaux hybrides (49% de porogène injecté dans le plasma) pour trois températures de dépôt : 225, 260 et 300 °C.

La figure 2.30 montre l'évolution de la charge en porogène en fonction du taux de porogène injecté dans le plasma. On constate une tendance commune pour différentes températures testées : comme observé précédemment pour la température de dépôt 300 °C, la charge en porogène augmente lorsque le taux de porogène injecté dans le plasma augmente. Toutefois, l'incorporation d'espèces porogènes est plus faible lorsque la température de dépôt augmente, ce qui a été observé par ailleurs avec d'autres couples « précurseurs de matrice » / « précurseur de porogène » : DEMS / époxycyclohexane [75], octaméthyl-cyclotétrasiloxane / époxycyclopentane [78]. Cela peut être expliqué par le fait que ces espèces porogènes, étant de nature organique, sont plus volatiles que celles de la matrice. Elles sont donc plus facilement désorbées lors de la croissance du film mince.

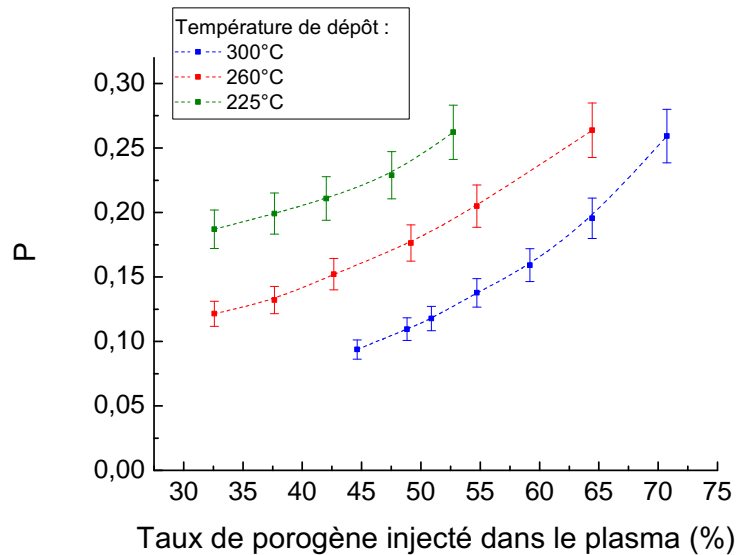


Figure 2.30 – Évolution de la charge en porogène des matériaux hybrides en fonction du taux de porogène injecté dans le plasma pour trois températures de dépôt : 225, 260 et 300 °C.

Ainsi, pour comparer l'évolution des propriétés physiques des matériaux pour différentes températures, le paramètre « taux de porogène injecté dans le plasma » ne convient pas puisqu'il ne rend pas compte d'une même charge en porogène lorsque la température de dépôt varie. L'utilisation du rapport P comme variable, à la place du taux de porogène injecté dans le plasma permet de comparer des matériaux ayant des chargements en porogène identiques.

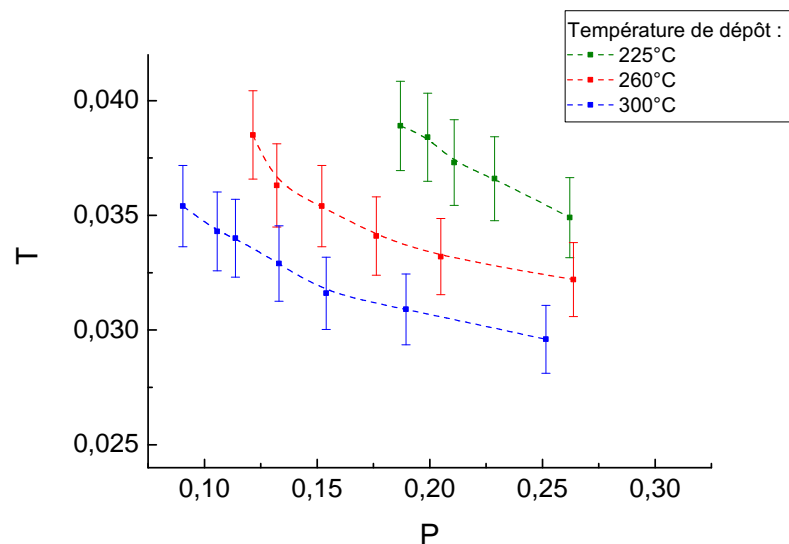


Figure 2.31 – Évolution du rapport T des matériaux hybrides en fonction du paramètre P pour trois températures de dépôt : 225, 260 et 300 °C.

L'évolution du taux de méthyles dans la matrice en fonction du chargement en porogène est représentée en figure 2.31. La diminution observée pour une température de dépôt de 300 °C est aussi vérifiée pour les autres températures. D'autre part, à chargement en

porogène constant, le rapport T augmente lorsque la température diminue. Cela a été observé avec d'autres couples de précurseurs [54, 75]. En effet, pour garder P constant tout en diminuant la température, il faut augmenter le flux de DEMS. Or, comme il a été observé précédemment, l'augmentation de matière dans le plasma diminue la fragmentation des molécules, ce qui permet de garder plus de groupements méthyles intacts dans le matériau.

Il est donc difficile de conserver un taux de carbone constant lorsque l'on cherche à modifier le chargement en porogène dans l'hybride, que ce soit en modifiant les flux de précurseurs ou en diminuant la température.

La figure 2.32 représente l'évolution de l'affaissement des divers matériaux lors du post-traitement pour trois températures de dépôt. On constate que, globalement, l'affaissement augmente lorsque la température de dépôt diminue. Cela est dû à la présence accrue d'espèces, comme les silanols ou les Si–O–C (cf figure 2.29), pouvant générer une réorganisation de la matrice à travers des mécanismes de réticulations qui seront présentés au chapitre 3. Toutefois, quelque soit la température de dépôt, l'affaissement suit une évolution similaire à celle obtenue à 300 °C : au-delà d'un chargement limite en porogène, l'affaissement augmente rapidement traduisant un effondrement de la structure. C'est assez net à 260 °C et un peu moins à 225 °C. En effet, à cette température, des chargements en porogène faibles n'ont pu être explorés car les valeurs limites des flux de précurseur ont été atteintes sur l'équipement. Une température plus faible ne semble donc pas éliminer le phénomène d'effondrement qui apparaît toujours au-delà d'un chargement limite en porogène.

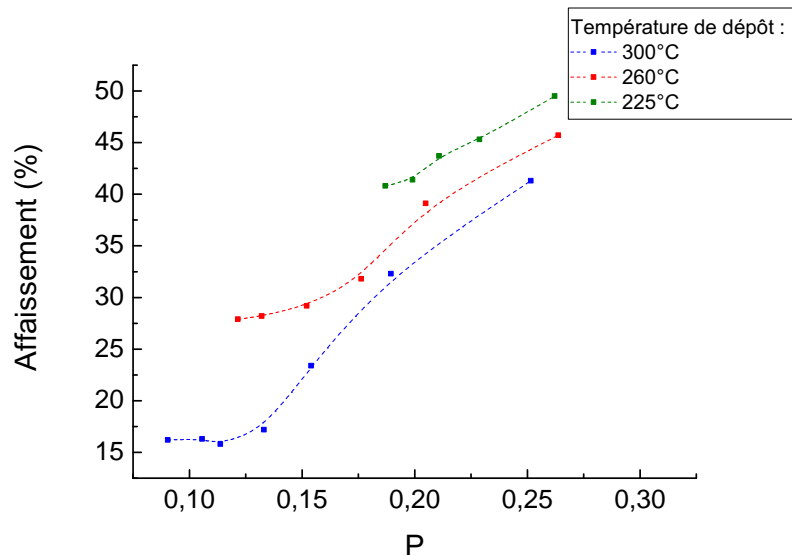


Figure 2.32 – Évolution de l'affaissement des films poreux en fonction du paramètre P pour trois températures de dépôt : 225, 260 et 300 °C.

Cela se répercute sur la porosité et donc sur la constante diélectrique qui présente alors le même profil que celui observé à 300 °C (cf. figure 2.33). Dans un premier temps, la constante diélectrique diminue grâce à l'augmentation de la porosité qui est possible car l'affaissement augmente lentement. Puis au-delà d'un seuil de chargement en porogène, la

constante diélectrique augmente suite à l'effondrement du matériau qui diminue la porosité finalement créée.

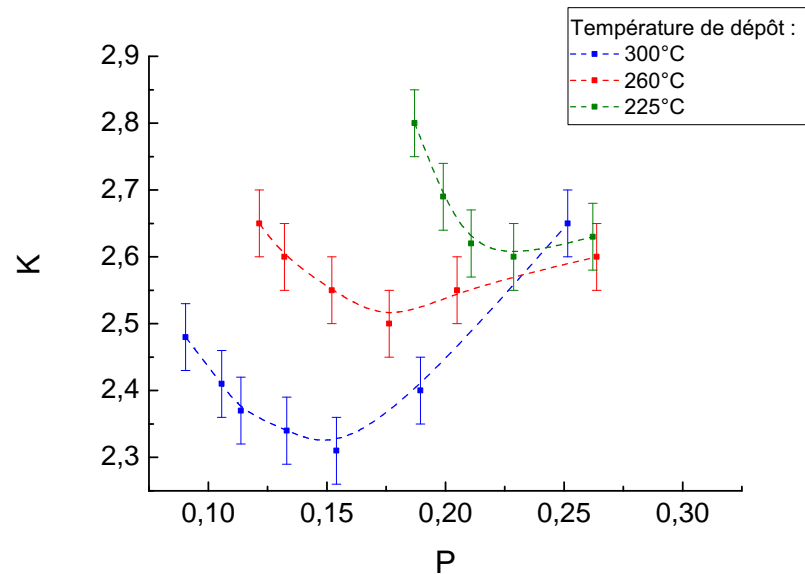


Figure 2.33 – Évolution de la constante diélectrique des films poreux en fonction du paramètre P pour trois températures de dépôt : 225, 260 et 300 °C.

Mais si les comportements sont identiques, on constate tout de même une différence majeure entre les différentes températures de dépôt : globalement, à charge en porogène constante, la permittivité augmente lorsque la température de dépôt diminue. Cela est en fait dû à l'affaissement qui, à charge en porogène égale, est plus élevé à mesure que la température de dépôt diminue (cf. figure 2.32), réduisant d'autant la porosité finale (cf. schéma de la figure 2.34).

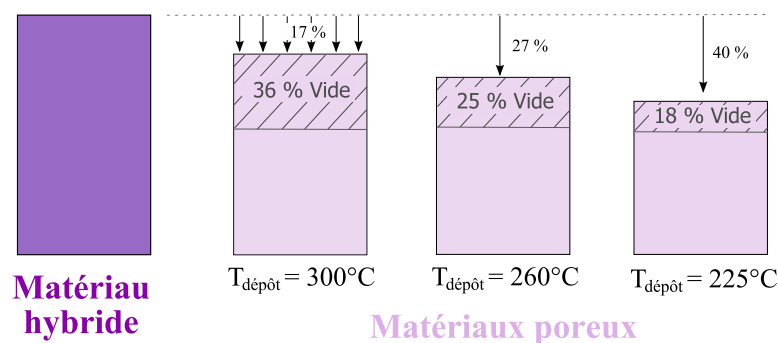


Figure 2.34 – Représentation de l'affaissement des films élaborés à différentes températures pour un rapport P d'environ 0,18.

La diminution de la température de dépôt n'est donc pas la bonne solution pour créer plus de porosité. Il semble au contraire qu'il faille l'augmenter afin de minimiser l'affaissement du matériau lors du post-traitement.

Des dépôts ont donc été réalisés à une température plus élevée (310 °C). La figure 2.35 montre le spectre FTIR d'un des matériaux hybrides élaborés à cette température (chargement en porogène de l'ordre de 0,15). On constate la présence de deux pics à 3050 et à 1610 cm^{-1} qui, comme nous l'avons vu au paragraphe 2.2.1.2, peuvent signifier la présence de groupements vinyliques qui sont difficilement dégradables par le post-traitement. En effet, ces pics sont toujours présents après le recuit UV (cf. figure 2.35). Les différentes conditions testées à cette température de dépôt ont toutes mené à ce problème de retrait incomplet de la phase porogène qui n'est bien évidemment pas satisfaisant si l'on veut augmenter le caractère poreux d'un matériau.

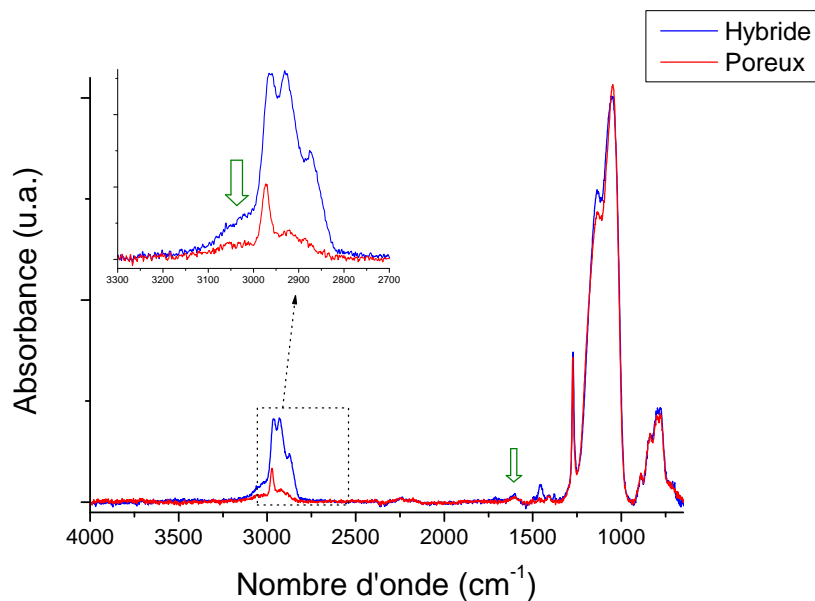


Figure 2.35 – Spectres FTIR d'un matériau hybride déposé à 310 °C (rapport P de l'ordre de 0.15) et du matériau poreux correspondant.

L'augmentation de la porosité nécessite donc un compromis entre deux notions : minimisation de l'affaissement et efficacité du retrait de la phase porogène. Dans notre cas, à savoir avec le couple de précurseurs NBD / DEMS et l'utilisation d'un flux d'oxygène, la température optimale est très proche de 300 °C puisque 310 °C est une température trop élevée.

2.5 Influence de la nature du porogène

Afin de déterminer l'importance de la nature du porogène, l'extension de l'approche porogène a été étudiée en utilisant l'autre précurseur de porogène présenté au début de ce chapitre : l'ATRP. La même stratégie que celle appliquée au paragraphe 2.2 avec le NBD a été mise en place : en fixant tous les paramètres de dépôt, le taux de porogène injecté dans le plasma a été modifié grâce à la diminution du flux de DEMS. Les conditions de dépôt utilisées ici sont présentées dans le tableau 2.4.

Paramètre du dépôt	Valeur
Température du support	260 °C
Pression dans la chambre	7,5 Torr (\approx 1000 Pa)
Puissance du plasma	650 W
Espace entre électrodes	300 mils (\approx 7,62 mm)
Flux d'O ₂	200 sccm

Table 2.4 – Paramètres standards du procédé de dépôt par PECVD du matériau hybride (porogène utilisé : ATRP).

Le post-traitement utilisé a été le recuit UV et les conditions ont été les même que celles utilisées lors de l'étude réalisée avec le NBD (cf. tableau 2.2). Le temps de recuit a aussi été ajusté à chaque film mince afin d'obtenir le maximum de porosité.

La figure 2.36 montre les spectres FTIR des matériaux hybrides pour différents taux de porogène injecté dans le plasma.

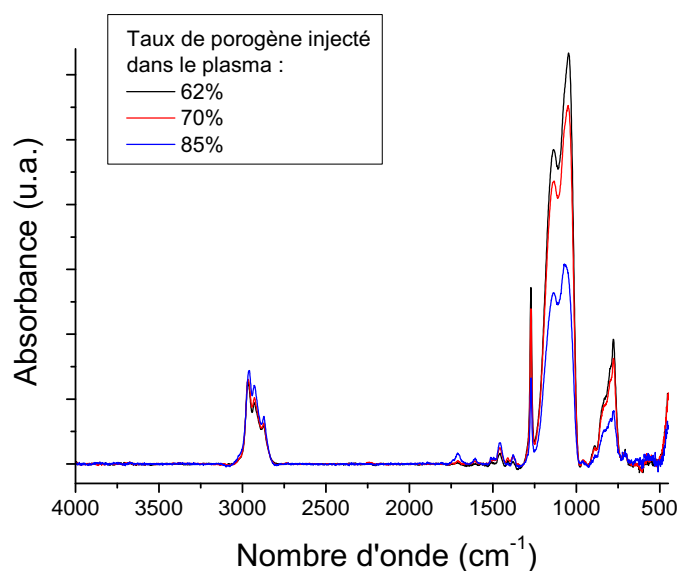


Figure 2.36 – Spectres FTIR de matériaux hybrides pour différents taux de porogène injecté dans le plasma (porogène utilisé : ATRP).

La large bande comprise entre 950 et 1200 cm^{-1} , principalement relative au réseau de liaisons Si–O–Si, ainsi que le pic à 1274 cm^{-1} , dû aux groupements Si–CH₃, constituent ensemble la signature de la matrice. La bande comprise entre 2800 et 3200 cm^{-1} est due aux vibrations de la liaison C–H intervenant dans des groupements CH₂ et CH₃. Elle caractérise principalement la phase porogène.

L'augmentation du taux de porogène injecté dans le plasma se traduit par une augmentation de l'aire de la signature de la phase porogène ainsi que par une diminution de celle de la matrice. La combinaison de ces deux phénomènes fait que la charge en porogène du matériau hybride croît lorsque le taux de porogène injecté dans le plasma augmente.

Les spectres FTIR présentent des bandes d'absorption similaires à celles observées avec le NBD. Toutefois, le taux de carbone peut être légèrement différent. Le tableau 2.5 montre le

rapport T de deux matériaux hybrides élaborés à 260 °C utilisant soit le NBD, soit l'ATRP comme précurseur de porogène. On observe dans ce cas une différence de 12%. Des analyses complémentaires ont donc été réalisées.

Précurseur de porogène	Rapport T
NBD	0,032
ATRP	0,028

Table 2.5 – Valeur du rapport T de matériaux hybrides élaborés à 260 °C avec les deux porogènes étudiés.

Des mesures par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) des solides ont été effectuées sur ces matériaux hybrides (cf. annexe E). La figure 2.37 montre les spectres du ^{13}C pour les matériaux hybrides élaborés à 260 °C avec les deux précurseurs de porogène. Les spectres ont été normalisés par rapport au pic situé à -5 ppm qui est relatif à $\text{Si}-\text{CH}_3$ afin de rendre compte de la différence du rapport T qui existe entre les deux matériaux. L'intensité du spectre relatif au NBD est donc augmentée de 12% (cf. tableau 2.5). Les bandes comprises entre 5 et 70 ppm sont dues aux carbones inclus dans des groupements CH_3 , CH_2 et $-\text{CH}_2-\text{O}-$. La bande comprise entre 110 et 160 ppm est due à des carbones liés par des liaisons $\text{C}=\text{C}$. L'intensité des pics relatifs aux groupements CH_2 et CH_2-O est plus importante dans le cas du NBD. Par contre, le pic relatif au groupement CH_3 est moins intense comparé à celui de l'ATRP. Les pics dûs aux groupements $\text{C}=\text{C}$ ont quasiment la même intensité dans les deux cas.

Si les spectres FTIR des matériaux hybrides élaborés avec l'ATRP ressemblent à ceux obtenus avec le NBD, les spectres RMN du ^{13}C montrent que des différences existent entre les deux matériaux hybrides, surtout concernant la large bande comprise entre 0 et 70 ppm. La quantité relative des différentes espèces carbonées n'est pas la même, ce qui peut être dû à la différence de nature de la molécule de porogène.

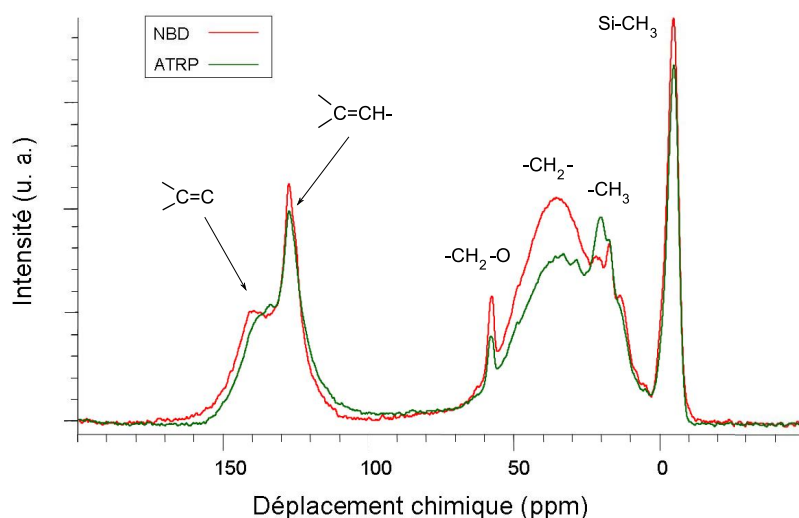


Figure 2.37 – Spectres du ^{13}C obtenu par RMN des solides des matériaux hybrides élaborés avec l'un ou l'autre des deux porogènes (NBD et ATRP).

La figure 2.38 montre les spectres FTIR des matériaux ayant subi le post-traitement de

référence, à savoir le recuit UV. Par rapport aux spectres des matériaux hybrides (cf. figure 2.36), on observe une nette diminution de l'aire de la bande comprise entre 2800 et 3200 cm^{-1} (flèche verte) traduisant le retrait de la phase porogène.

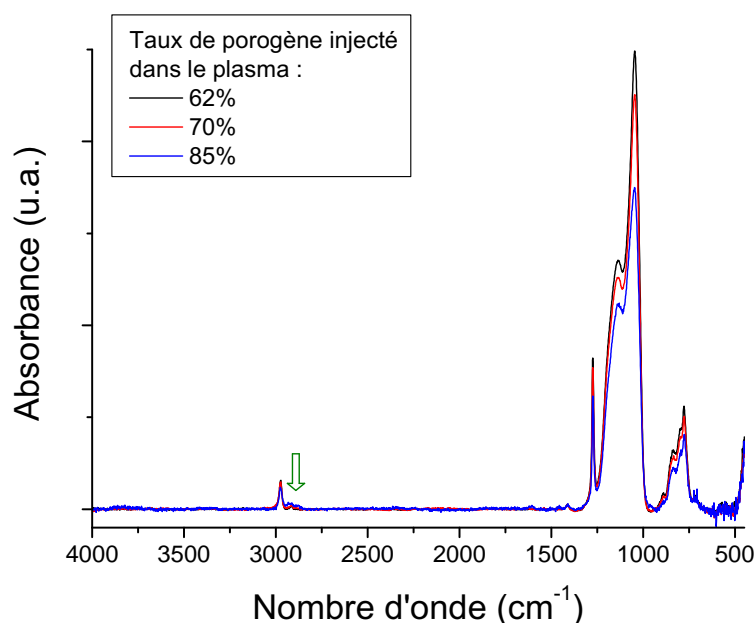


Figure 2.38 – Spectres FTIR de matériaux poreux pour différents taux de porogène injecté dans le plasma (porogène utilisé : ATRP).

Il est alors possible de calculer le rapport T afin d'évaluer la quantité de groupements méthyles de ces matériaux. Sur la figure 2.39, on constate que, comme pour dans le cas du NBD, le rapport T a tendance à légèrement diminuer lorsque le taux de porogène injecté dans le plasma augmente. Cela traduit une légère modification de la composition de la matrice.

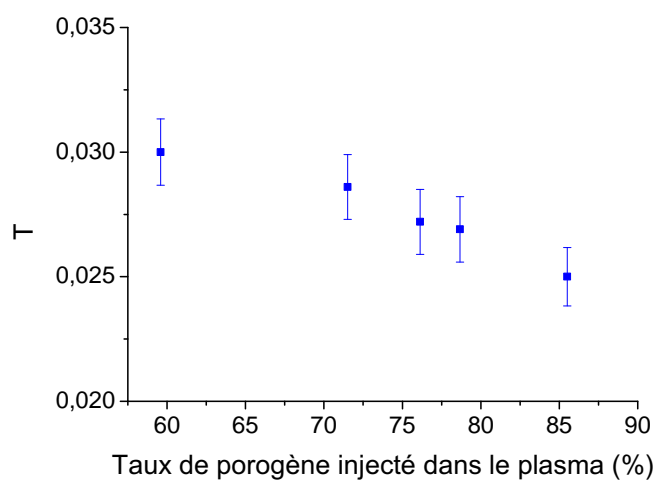


Figure 2.39 – Évolution du rapport T des films poreux après recuit UV en fonction du taux de porogène injecté dans le plasma (porogène utilisé : ATRP).

L'affaissement ainsi que la porosité des matériaux ayant subi le recuit UV ont été mesu-

rés en utilisant respectivement l'ellipsométrie et l'ellipsométrie-porosimétrie. La figure 2.40 montre leurs évolutions respectives en fonction du taux de porogène injecté dans le plasma. Comme dans le cas du NBD comme précurseur de porogène, deux régimes sont clairement visibles. Dans un premier temps, la porosité est augmentée par l'incorporation d'une plus grande quantité de porogène dans le matériau hybride. Ceci est possible parce que l'affaissement n'augmente que lentement. Puis, dans un second temps, la porosité diminue bien que l'on ait incorporé plus de porogène dans le matériau hybride. Cela s'explique par l'augmentation rapide de l'affaissement, qui signifie que la structure s'est effondrée lors du retrait de la phase porogène, diminuant la porosité potentiellement créée. Le taux de porogène injecté dans le plasma délimitant ces deux régimes vaut environ 77%.

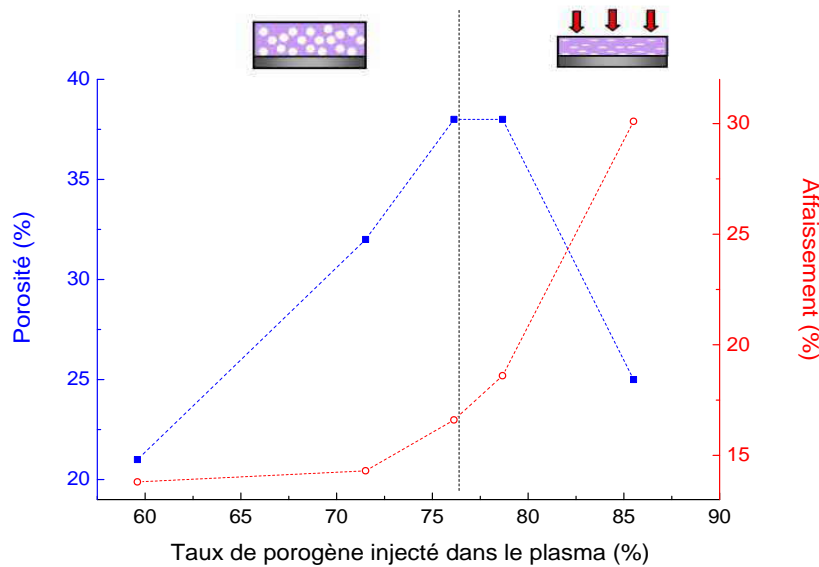


Figure 2.40 – Évolution de la porosité et de l'affaissement des films poreux après recuit UV en fonction du taux de porogène injecté dans le plasma (porogène utilisé : ATRP).

La figure 2.41 montre l'évolution de la constante diélectrique en fonction du taux de porogène injecté dans le plasma. Celle-ci reflète la variation de porosité observée précédemment : dans le régime où la porosité augmente, la permittivité diminue et vice et versa. Le maximum de porosité (37%), observé pour 77% de porogène injecté dans le plasma, se traduit alors par un minimum en terme de constante diélectrique qui vaut 2,3 dans ce cas.

L'évolution de la constante diélectrique a été simulée grâce au modèle de Bruggeman en prenant K_m dépendant du rapport T (équation 2.5) afin de rendre compte de la modification de la composition de la matrice vue précédemment.

$$K_m = 5,1 - 65 \times T \quad (2.5)$$

K_m varie ainsi de 3,1 à 3,4 lorsque T varie de 0,03 à 0,025. Dans ce cas, le modèle rend bien compte de l'évolution de la permittivité jusqu'à la valeur seuil du taux de porogène injecté dans le plasma (77%). Pour des chargements en porogène plus élevés, l'incertitude sur les mesures, en particulier celle de la porosité, devient trop importante.

Les matériaux élaborés à partir de l'ATRP comme précurseur de porogène montrent

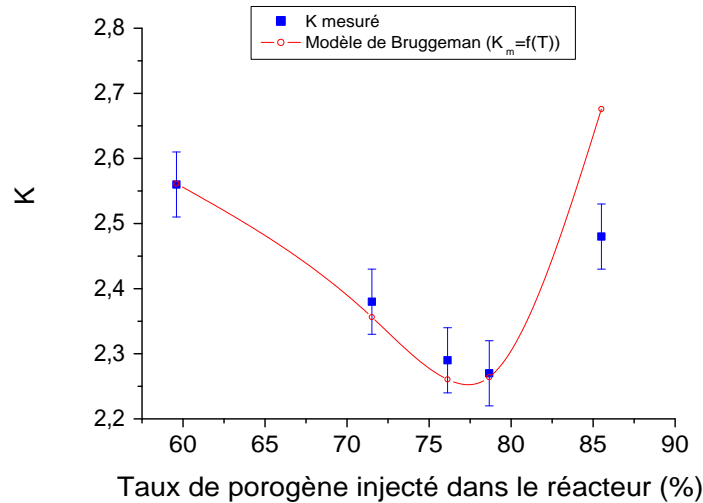


Figure 2.41 – Évolution de la constante diélectrique des films poreux après recuit UV en fonction du taux de porogène injecté dans le plasma (porogène utilisé : ATRP).

donc un comportement similaire à ceux élaborés avec le NBD : au-delà d'un chargement en porogène limite, le film s'effondre ce qui limite l'augmentation de la porosité. Favennec et al. ont montré que le DEMS allié à une autre molécule de porogène (l'époxycyclohexane) avait aussi donné lieu à ce phénomène [2]. Ces trois exemples ne constituent pas une étude exhaustive de toutes les molécules capables de générer de la porosité, mais il semble que la nature du porogène n'influe pas sur le fait que l'augmentation de porosité est limitée par le phénomène d'effondrement. La suite de l'étude a donc été réalisée en utilisant le NBD comme précurseur de porogène. L'influence des autres paramètres d'élaboration, comme le type de post-traitement par exemple, a ensuite été étudiée.

2.6 Influence du post-traitement

Des matériaux hybrides ont été élaborés avec un taux de porogène injecté dans le plasma compris entre 40 et 75% en diminuant le flux de DEMS et en gardant les autres paramètres constants (conditions présentées au tableau 2.1). Ces couches minces ont été soumises à un recuit thermique (sans rayonnement UV) afin de retirer la phase porogène et de créer la porosité. Les conditions appliquées lors de ce post-traitement sont présentées dans le tableau 2.6.

Paramètre	Valeur
Température du support	450 °C
Pression	8 Torr (≈ 1066 Pa)
Distance substrat-lampe	800 mils ($\approx 20,32$ mm)
Flux de diazote	9000 sccm
Durée	6 - 8 heures

Table 2.6 – Paramètres du procédé de recuit thermique.

Comme pour le recuit UV, le temps de procédé est ajusté pour obtenir la plus faible

constante diélectrique. Le recuit thermique, ne bénéficiant pas de l'apport d'énergie supplémentaire du rayonnement UV, nécessite une durée bien plus longue que celle du recuit UV. D'autre part, des études sur le recuit thermique ont montré que, lorsque la température du recuit augmente, la durée nécessaire au retrait de la phase porogène diminue et l'efficacité du retrait est améliorée [75, 79]. Afin de minimiser sa durée et d'augmenter son efficacité, le recuit thermique est donc effectué à une température plus élevée que celle du recuit UV (400 °C). Par ailleurs, une température trop élevée pose des problèmes d'intégration (voir les contraintes du procédé d'élaboration évoquées au chapitre 1). Ce compromis a orienté notre choix vers la température de 450 °C.

La figure 2.42 montre les spectres FTIR des matériaux ayant subi le recuit thermique. Si l'aire de la signature de la phase porogène a diminué fortement, l'aire résiduelle est plus élevée que dans le cas du recuit UV.

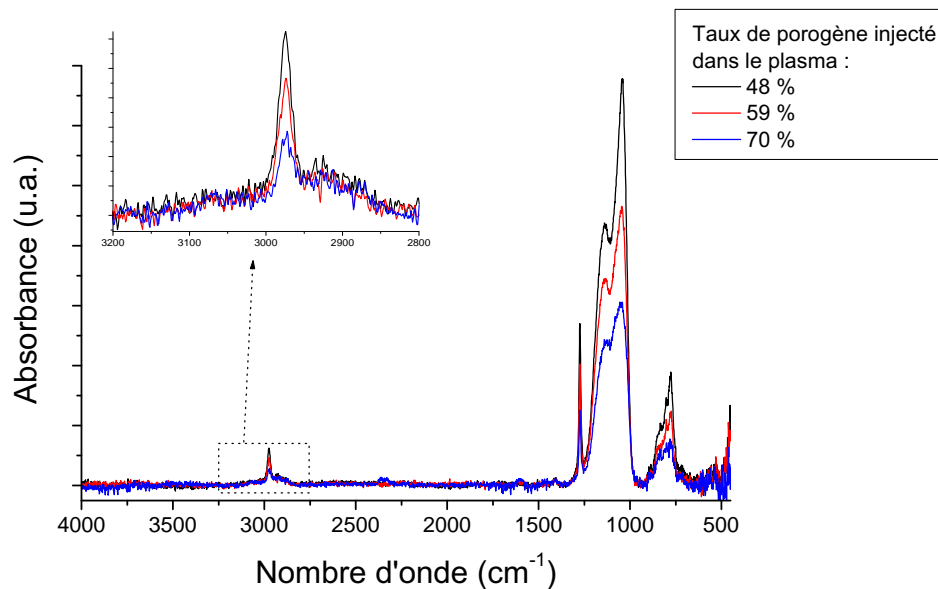


Figure 2.42 – Spectres FTIR des matériaux ayant subi le recuit thermique pour différents taux de porogène injecté dans le plasma : 48, 59 et 70%.

Des analyses de composition ont été réalisées sur ces matériaux grâce au couplage de trois techniques de caractérisation : *Rutherford Backscattering Spectrometry* (RBS), *Nuclear Reaction Analysis* (NRA) et *Elastic Recoil Detection Analysis* (ERDA). Chacune de ces techniques a été effectuée de manière successive sur des endroits différents d'un même échantillon (cf. annexe F). Le tableau 2.7 montre la composition des matériaux (élaboration avec 50% de porogène injecté dans le plasma) ayant subi l'un ou l'autre type de post-traitement. Dans le cas du recuit thermique, la proportion de carbone et d'hydrogène est plus importante que dans le cas du recuit UV, ce qui peut, en partie, être expliqué par la présence résiduelle d'espèces porogènes qui ne peuvent être retirées par un simple effet thermique. De plus, sur les figures 2.44 et 2.18, on constate que le rapport T des matériaux poreux est globalement plus faible dans le cas du recuit UV. Cela suggère que le recuit UV affecte la matrice en di-

minuant la quantité de groupements Si-CH₃ et donc la quantité de carbone et d'hydrogène des matériaux poreux. Cela peut aussi expliquer la différence de composition observée sur les matériaux ayant subi l'un ou l'autre traitement.

Post-traitement	Si (%) (± 1)	O (%) (± 1)	C (%) (± 1,5)	H (%) (± 3)
Recuit UV	13	23	21	43
Recuit thermique	11	19	25	45

Table 2.7 – Composition des matériaux poreux pour les deux types de post-traitement.

Des mesures par RMN des solides ont été réalisées sur divers matériaux. La figure 2.43 montre les spectres du ¹³C pour des matériaux poreux élaborés à 260 °C avec les deux types de post-traitement. Le recuit UV affectant la matrice, les spectres ont été normalisés par rapport au pic relatif à Si-CH₃ afin de rendre compte de la différence du rapport T qui existe entre les deux matériaux (cf. tableau 2.8). Le spectre relatif au recuit thermique est donc augmenté de 10%. On constate que les pics relatifs aux groupements C=C, CH₂-O et CH₃ sont plus intenses dans le cas du recuit thermique. Or, ces espèces organiques appartiennent principalement à la phase porogène, ce qui montre que le retrait de la phase porogène est moins efficace avec le recuit thermique.

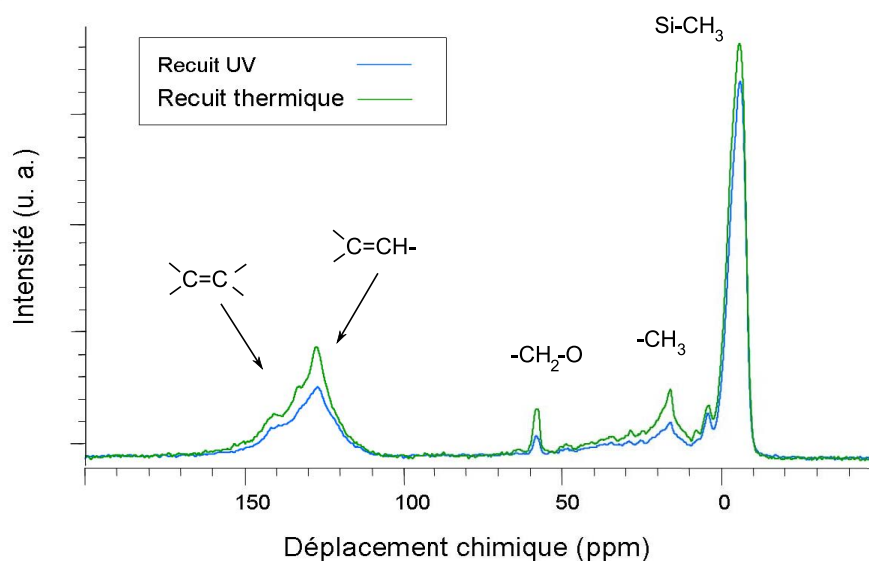


Figure 2.43 – Spectre RMN du ¹³C de matériaux (élaboration à 260 °C avec 50% de porogène injecté dans le plasma) ayant subi soit le recuit UV, soit le recuit thermique.

Type de post-traitement	Rapport T
Recuit UV	0,029
Recuit thermique	0,032

Table 2.8 – Valeur du rapport T des matériaux poreux selon le type de post-traitement utilisé.

La figure 2.44 montre l'évolution du rapport T des matériaux poreux en fonction du taux de porogène injecté dans le plasma. Comme dans le cas du recuit UV, celui-ci diminue

légèrement à mesure que la charge en porogène augmente, ce qui indique une modification de la composition de la matrice : il y a un peu moins de groupements méthyles lorsque le taux de porogène injecté dans le plasma augmente.

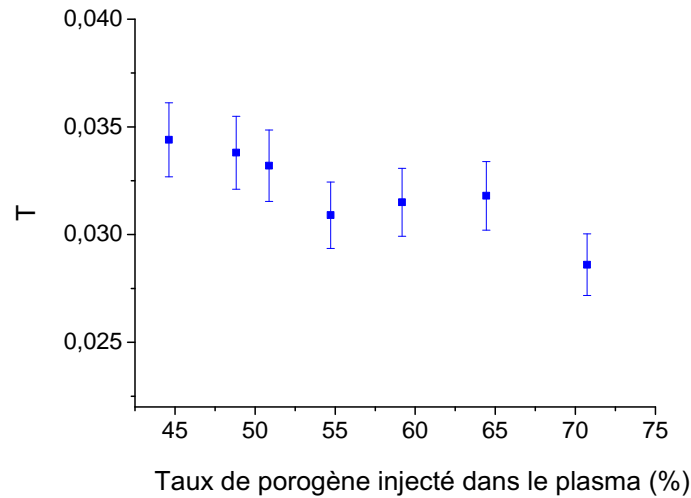


Figure 2.44 – Évolution du rapport T des matériaux poreux en fonction du taux de porogène injecté dans le plasma dans le cas du recuit thermique comme post-traitement.

La figure 2.45 montre la figure de diffusion d'un matériau ayant subi le recuit thermique. La figure de diffusion est similaire à celle obtenue après recuit UV (cf. chapitre 2.2.1.2). Le modèle de Guinier révèle ici un rayon de pore moyen de l'ordre de 1 nm.

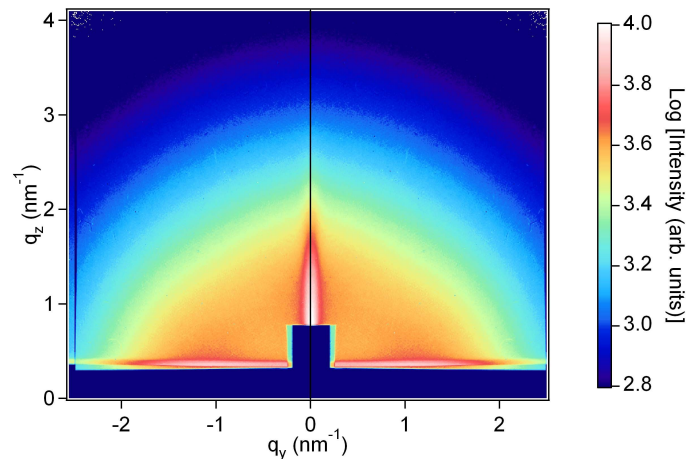


Figure 2.45 – Figure de diffusion de GISAXS d'un matériau (48% de porogène injecté dans le plasma) ayant subi le recuit thermique.

La figure 2.46 montre l'évolution de la porosité en fonction du taux de porogène injecté dans le plasma après recuit thermique. L'existence de deux régimes distincts est observée. Pour un taux de porogène injecté dans le plasma inférieur à 57%, la porosité augmente pour atteindre un maximum (40%) puis elle diminue. Ceci est à mettre en relation avec l'affaissement du matériau lors de l'étape de retrait de la phase porogène : pour un taux de porogène inférieur à 57%, l'affaissement augmente peu alors qu'ensuite, sa hausse devient très

rapide avec l'augmentation du taux de porogène injecté dans le plasma. Ce comportement est similaire à celui observé dans le cas du recuit UV et la valeur du taux de porogène injecté dans le plasma délimitant les deux régimes est similaire (59% pour le recuit UV). Ainsi, le phénomène d'effondrement, qui apparaît lorsque le chargement en porogène est trop important, survient aussi bien avec le recuit thermique qu'avec le recuit UV.

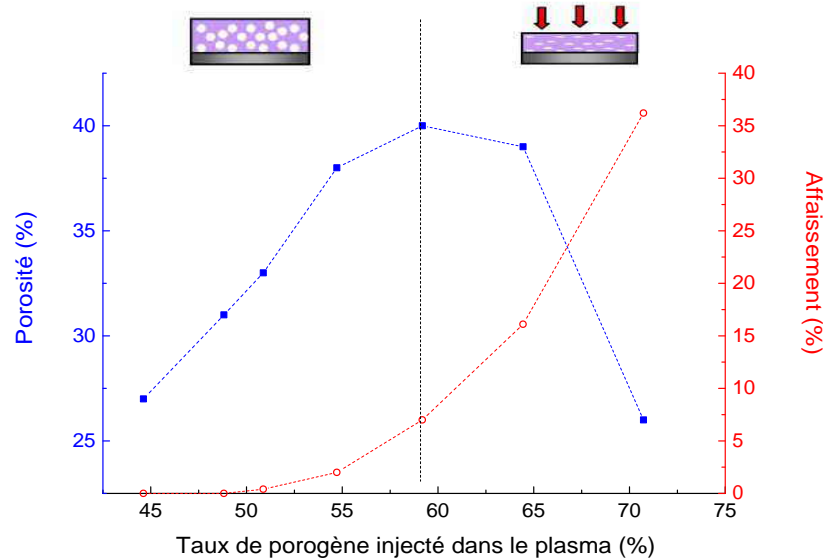


Figure 2.46 – Évolution de la porosité et de l'affaissement en fonction du taux de porogène injecté dans le plasma dans le cas du recuit thermique comme post-traitement.

Une différence majeure est néanmoins observable entre les deux types de post-traitements : globalement, les matériaux traités par le recuit thermique sont plus poreux que ceux traités par le recuit UV. Dans le cas du recuit thermique, le maximum de porosité est de 40% alors qu'il vaut 35% pour le recuit UV. Cela est lié à l'affaissement du film mince qui est plus faible dans le cas du recuit thermique. L'analyse de cette différence de comportement sera développée au chapitre 3.

L'évolution de la constante diélectrique en fonction du taux de porogène injecté dans le plasma présentée à la figure 2.47 reflète celle de la porosité : lorsque la porosité augmente, la permittivité diminue et vice et versa. Au maximum de porosité correspond le minimum de la permittivité qui vaut ici 2,15. Cette valeur est inférieure au minimum de permittivité obtenu avec le recuit UV grâce à un affaissement plus faible et donc à une porosité plus élevée.

L'évolution de la constante diélectrique a été simulée grâce au modèle de Bruggeman en prenant K_m dépendant du rapport T (équation 2.6) afin de rendre compte de la modification de la composition de la matrice en fonction du taux de porogène injecté dans le plasma.

$$K_m = 4,6 - 40 \times T \quad (2.6)$$

K_m varie ainsi de 3,2 à 3,4 lorsque T varie de 0,034 à 0,029. Dans ce cas aussi, le modèle rend bien compte de l'évolution de la permittivité jusqu'à la valeur seuil du taux de porogène injecté dans le plasma (59%).

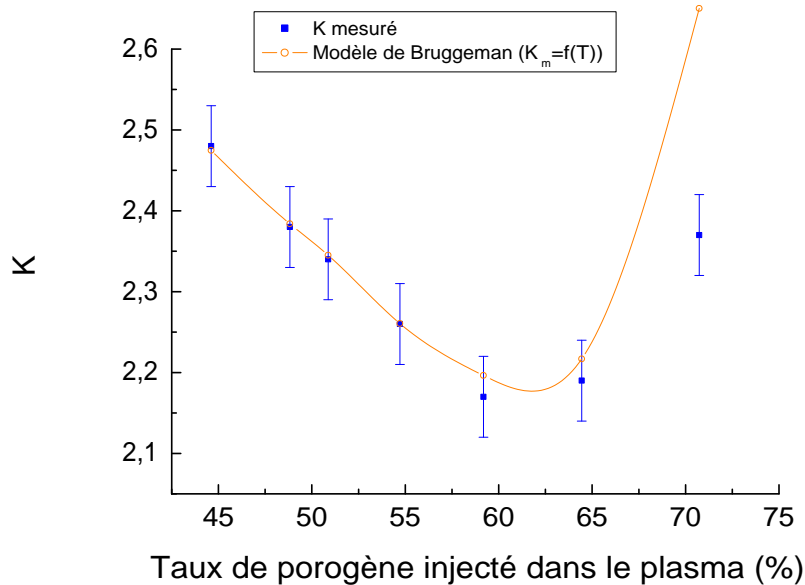


Figure 2.47 – Évolution de la constante diélectrique des couches poreuses en fonction du taux de porogène injecté dans le plasma dans le cas du recuit thermique comme post-traitement.

La comparaison du recuit thermique avec le recuit UV a montré que la nature du post-traitement ne permet pas de repousser la limite physique que représente le phénomène d'effondrement. Le recuit thermique présente néanmoins un intérêt puisqu'il permet d'atteindre de plus faibles constantes diélectriques grâce à un affaissement plus faible. Cependant, nous verrons dans le chapitre 3 que ce post-traitement conduit à des matériaux dont les performances mécaniques sont moins bonnes comparées à celles des matériaux soumis au recuit UV. Ce dernier reste donc le post-traitement de référence pour la suite de cette étude.

2.7 Optimisation du procédé et intégration

2.7.1 Optimisation des paramètres de dépôt

L'étude des paramètres de dépôt tels que les flux de précurseurs, le flux d'oxygène et la température de dépôt a permis de mieux comprendre leur impact sur l'augmentation de la porosité dans les a-SiOCH. De plus, des études sur la puissance du plasma et la pression dans la chambre de dépôt ont aussi analysé leur influence [75].

Favennec et al. montrent que l'augmentation de la pression favorise l'incorporation d'espèces porogènes. Cela peut s'expliquer par une diminution du libre parcours moyen des molécules dû à l'augmentation de pression. Les collisions subies par celles-ci sont ainsi de plus faible énergie, ce qui facilite la conservation du porogène et donc son incorporation dans le film mince. De même, il est montré que la quantité de groupements méthyle augmente avec la pression. La diminution du libre parcours moyen permet aussi d'expliquer une plus faible fragmentation du précurseur de matrice et donc une plus grande conservation des groupements Si-CH₃ qu'il contient. Le rapport T a donc tendance à augmenter avec la pression.

Concernant la puissance du plasma, il est montré que la charge en porogène diminue à mesure que la puissance augmente. En effet, une hausse de puissance favorise la dégradation du précurseur de porogène en petits fragments. Ceux-ci étant plus volatiles, ils sont plus facilement pompés hors de la chambre et ils ne sont donc pas incorporés dans la couche mince. Dans le même temps, l'augmentation de la puissance diminue le taux de groupements Si-CH₃. En effet, cela favorise la fragmentation du DEMS diminuant la probabilité de garder intact ce groupement lors de la croissance du film mince.

Ainsi, comme dans le cas de la modification des flux de précurseur, de la température de dépôt ou du flux d'oxygène, le changement de pression et/ou de puissance lors du dépôt modifie l'incorporation du porogène ainsi que la structure de la matrice. L'étude des différents paramètres intervenant dans l'élaboration des a-SiOCH poreux a permis de mieux comprendre l'influence de chacun d'eux. L'ajustement de ces paramètres (augmentation de la puissance du plasma, diminution de la pression) s'est ainsi concrétisé par la réalisation d'un a-SiOCH poreux présentant une constante diélectrique de 2,25, pour une porosité de l'ordre de 36%, en utilisant le post-traitement de référence, à savoir le recuit UV.

Ces différentes études ont permis de générer des diélectriques présentant des permittivités variables. Parmi ceux élaborés avec le recuit UV, trois ont été intégrés dans des démonstrateurs.

2.7.2 Intégration des matériaux présentant les plus faibles permittivités

L'intégration de trois diélectriques présentant des permittivités comprises entre 2,25 et 2,5 a été effectuée dans des démonstrateurs en utilisant les procédés de type industriels et sur un substrat de diamètre 300 mm. Cela permet de comparer les performances électriques des interconnexions en fonction de la constante diélectrique du matériau utilisé. Le tableau 2.9 présente les principales propriétés de ces ULK .

Matériau	« K=2.5 »	« K=2.35 »	« K=2.25 »
Propriété			
Constante diélectrique	2.5	2.35	2.25
Porosité (%)	26	31	36
Rayon de pore (nm)	1,2	1,2	1,2
Module réduit* (GPa)	5,8	4,6	3,5
Dureté (GPa)	1,2	0,9	0,7
Contraintes internes (MPa)	40	37	30
Champ de claquage (en MV/cm)	6	6	6
Densité de courant de fuite mesurée à 1MV/cm (A.cm ⁻²)	2.10 ⁻¹⁰	6.10 ⁻¹⁰	9.10 ⁻¹⁰

Table 2.9 – Principales propriétés des matériaux intégrés (*Module réduit : $E_{réduit} = \frac{E}{1-\nu^2}$ avec ν le coefficient de poisson).

L'intégration s'est faite en utilisant une technologie 45 nm. Une encapsulation en SiCNH est utilisée. Le masque dur utilisé pour l'arrêt à la gravure est constitué d'une couche de SiO₂ déposée par PECVD à partir du tétraéthoxysilane (TEOS) et d'une couche de TiN. La barrière à la diffusion du cuivre consiste en une couche mince de TaN/Ta déposée par PVD. Le cuivre quant à lui est élaboré par dépôt électrochimique (ECD), sur une couche d'accroche en cuivre déposée par PVD. La figure 2.48 montre une coupe transversale, réalisée par microscopie électronique à transmission (MET), des différents niveaux d'interconnexion. On peut observer le diélectrique inter-ligne ainsi que les différents matériaux intervenant dans cette structure.

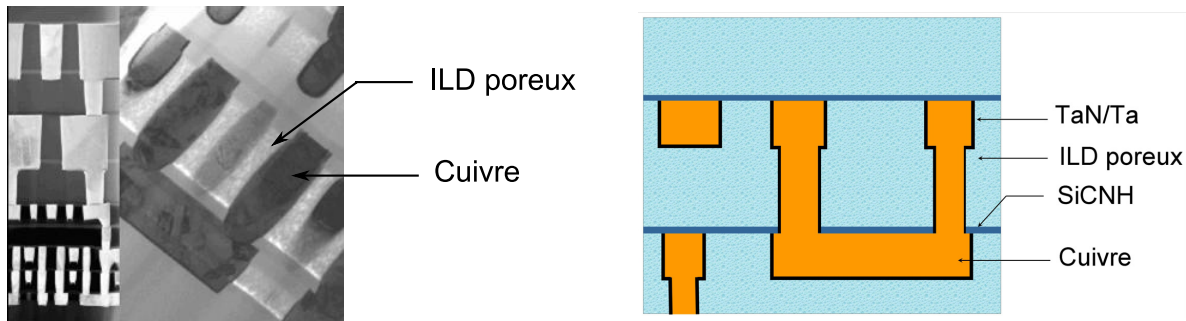


Figure 2.48 – Coupe MET des niveaux d'interconnexion réalisés avec une diélectrique poreux comme ILD.

Les caractéristiques électriques des interconnexions à différents niveaux de métal ont ensuite été mesurées. Celles du niveau de métal 2 sont présentées en figure 2.49.

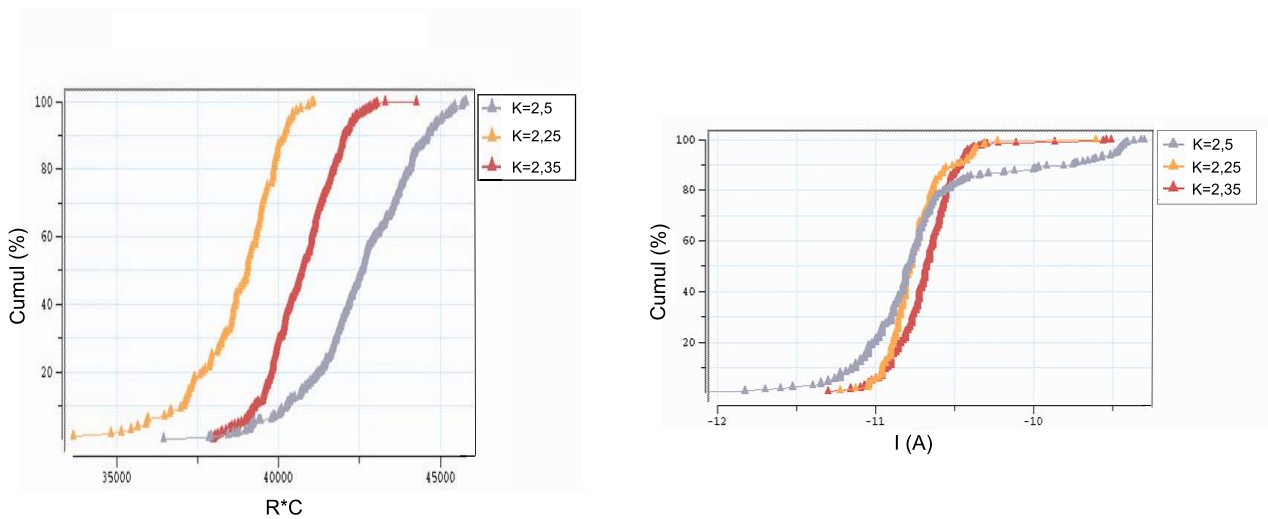


Figure 2.49 – Caractéristiques électriques des interconnexions (niveau métal 2) pour trois ILD de constante diélectrique 2,5, 2,35 et 2,25.

On constate qu'il y a un réel gain à diminuer la constante diélectrique des ILD. Si l'on compare le matériau « $K=2,25$ » avec celui à « $K=2,5$ », le gain en terme de produit $R * C$ est d'environ 10%, ce qui correspond au gain estimé par modélisation (diminution de K d'environ 10%). De plus, le courant de fuite est peu influencé et reste de l'ordre de 10^{-11} A, ce qui est conforme par rapport aux spécifications industrielles.

L'optimisation des conditions de dépôt a permis d'abaisser la constante diélectrique des a-SiOCH poreux jusqu'à 2,25 en utilisant le recuit UV comme post-traitement. Différents ILD ayant une constante diélectrique comprise entre 2,25 et 2,5 ont été intégrés sur plusieurs niveaux de métal. Cela a permis de mettre en évidence l'augmentation des performances électriques des interconnexions en fonction de la diminution de la constante diélectrique de l'ILD utilisé. Mais si des tests électriques ont pu être effectués, il faut noter que la diminution des propriétés mécaniques à cause d'une porosité croissante augmente le risque de défectivité lors de l'intégration, réduisant le rendement du procédé utilisant ces matériaux. De nombreuses études, concernant, par exemple, les étapes de gravure ou de planarisation des ILD poreux, traitent de ces problématiques d'intégration [80]. Néanmoins, l'amélioration des propriétés mécaniques a aussi toute son importance et mérite de faire l'objet d'une étude particulière qui est présentée au chapitre suivant.

Conclusion

L'étude de l'extension de l'approche porogène pour la réalisation de matériaux ayant des constantes diélectriques de plus en plus faibles a montré que la diminution de la constante diélectrique est principalement liée à l'augmentation de la porosité. L'étude de la température de dépôt a montré qu'il existe une valeur optimale, définie par le compromis entre la minimisation de l'affaissement et la diminution de l'efficacité du post-traitement. Avec les deux précurseurs de porogène étudiés (NBD et ATRP) et les deux types de post-traitements utilisées (recuit UV et recuit thermique), l'existence d'un seuil de chargement en porogène au-delà duquel la structure s'effondre sur elle-même a été observé. Ce phénomène, concurrençant la création de porosité, définit une limite à la diminution de la constante diélectrique. Dans le cadre de cette étude et en utilisant le recuit UV, un a-SiOCH poreux ayant une constante diélectrique de 2,25 a été réalisée. Celui-ci a été intégré afin de mesurer le gain réalisé sur les performances électriques des interconnexions. Néanmoins, l'augmentation de la porosité diminue les propriétés mécaniques de ces matériaux et rend leur intégration délicate. L'étude de la structure même du squelette est donc importante afin de mieux comprendre le comportement mécanique des a-SiOCH poreux.

*«Si vous fermez la porte à toutes les erreurs,
la vérité restera dehors.»*

Trabindranàth Tagore

Chapitre 3

A propos des propriétés mécaniques des a-SiOCH poreux

Ce chapitre a pour but de mieux comprendre l'impact du procédé d'élaboration sur les propriétés mécaniques. Celles-ci étant intimement liées à la structure du squelette, la compréhension des mécanismes de structuration du matériau sont de première importance. Il est admis par la communauté scientifique que le squelette des a-SiOCH poreux peut être schématisé par la figure 3.1 [42]. Il est principalement constitué d'un réseau de liaisons Si–O–Si et de groupements Si–CH₃. Il existe aussi des liaisons Si–H. Toutefois, des silanols (Si–OH) peuvent être observés dans les a-SiOCH poreux déposés par PECVD, suivant les conditions d'élaboration (flux d'oxygène, température de dépôt) [81]. Concernant les liaisons Si–O–C, si la littérature admet que leur existence est possible, leur implication dans les propriétés du squelette n'a jamais été montrée. Enfin, si les structures Si–CH₂–Si ou Si–CH₂–CH₂–Si semblent intéressantes pour améliorer les propriétés mécaniques, leur présence n'a jamais été clairement mise en évidence.

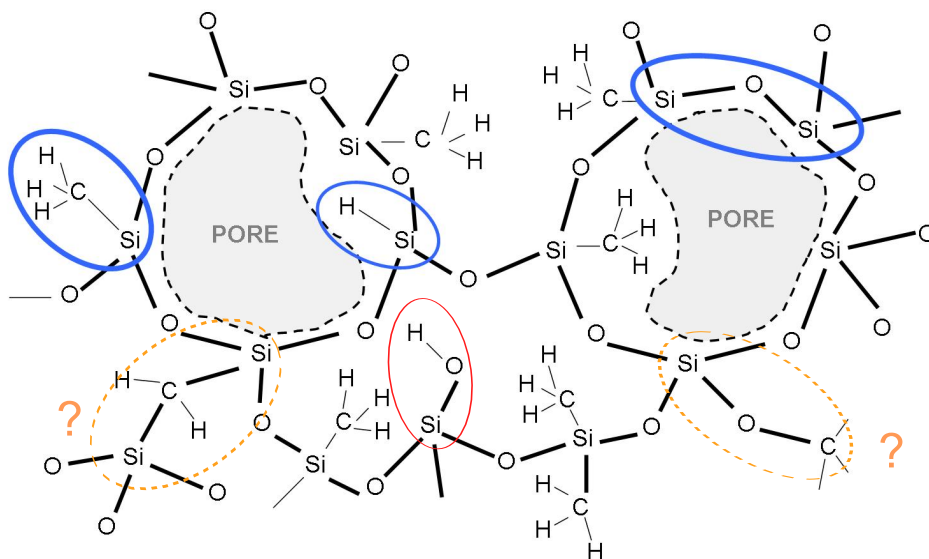


Figure 3.1 – Schéma représentatif de la structure du squelette d'un a-SiOCH poreux.

La présente étude va donc s'attacher à dresser un portrait plus précis du squelette et

à analyser son évolution lors du post-traitement. De plus, l'influence de ces modifications structurales sur les propriétés mécaniques du matériau poreux sera analysée.

3.1 Influence de la porosité

Les matériaux élaborés à 300 °C avec différents taux de porogène injecté dans le plasma et soumis au recuit UV sont analysés par la nanoindentation (cf. annexe G) afin de mesurer leurs propriétés mécaniques. La figure 3.2 montre l'évolution du module réduit de ces matériaux poreux en fonction de leur porosité. On constate que la grande majorité des points suit une tendance commune : lorsque la porosité augmente, le module réduit diminue. Cela est corrélé à la diminution de densité du matériau. Toutefois, l'évolution n'est pas linéaire. Le modèle de mécanique des mousses soumises à une flexion prédit en effet que le module d'Young est proportionnel à la densité au carré [82] et donc à l'inverse de la porosité au carré. Ce modèle décrit assez fidèlement le comportement de la majorité des matériaux étudiés ici, ce qui montre que la diminution du module réduit est principalement due à une diminution de la densité mais que le squelette est peu influencé.

Toutefois, pour 70% de porogène injecté dans le plasma, le matériau ne suit pas le même comportement : à porosité constante, il présente un module réduit plus faible que la tendance décrite par les autres matériaux. Cette différence de comportement indique un changement dans la structure du matériau. Cela montre donc qu'un chargement en porogène trop élevé entraîne une modification du squelette.

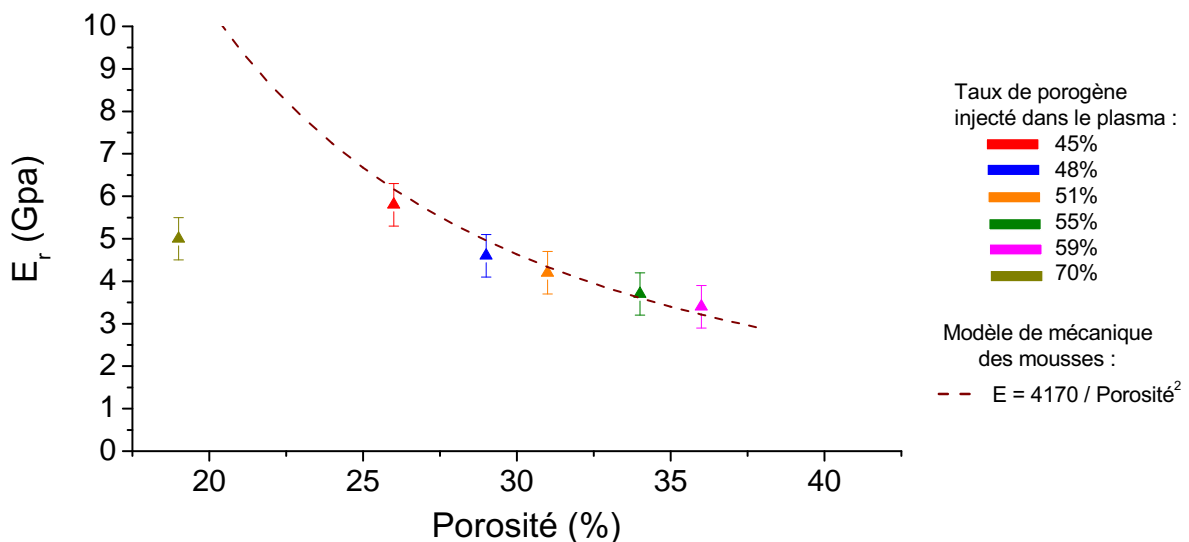


Figure 3.2 – Évolution du module réduit de matériaux poreux ($T_{\text{dépôt}}=300$ °C, recuit UV) en fonction de la porosité (Module réduit : $E_{r\text{réduit}} = \frac{E}{1-\nu^2}$ avec ν le coefficient de Poisson).

Il a été montré que, dans le cas de matériaux a-SiOCH poreux ayant des structures similaires (en l'occurrence des p-MSQ), il existe une forte corrélation entre le module réduit et la

concentration de liaisons Si–O–Si [58]. Cela nous amène à étudier l'influence de la concentration des liaisons Si–O–Si dans le cas des a-SiOCH poreux étudiés ici. La concentration de liaisons Si–O–Si est évaluée par spectroscopie infra-rouge. En effet, la bande comprise entre 980 et 1250 cm^{-1} étant principalement due aux liaisons Si–O–Si, son aire donne une information sur la quantité de ce type de liaisons. Cette aire divisée par l'épaisseur du film permet donc d'évaluer la concentration en liaisons Si–O–Si du matériau. On définit alors l'indicateur [SiOSi] par l'équation 3.1 suivante :

$$[\text{SiOSi}] = \frac{\text{Aire}_{980-1250 \text{ cm}^{-1}}}{\text{Épaisseur du film} (\text{Å})} = \frac{\text{Aire}_{\text{SiOSi}}}{\text{Épaisseur du film} (\text{Å})} \quad (3.1)$$

La figure 3.3 montre l'évolution du module réduit en fonction de [SiOSi] pour les matériaux élaborés à 300 °C et recuits UV. La majorité des points suit une tendance commune : plus la concentration de liaisons Si–O–Si est importante, plus le module réduit est important. Ainsi, en premier lieu, c'est la quantité de liaisons par unité de volume qui définit les propriétés élastiques du matériau.

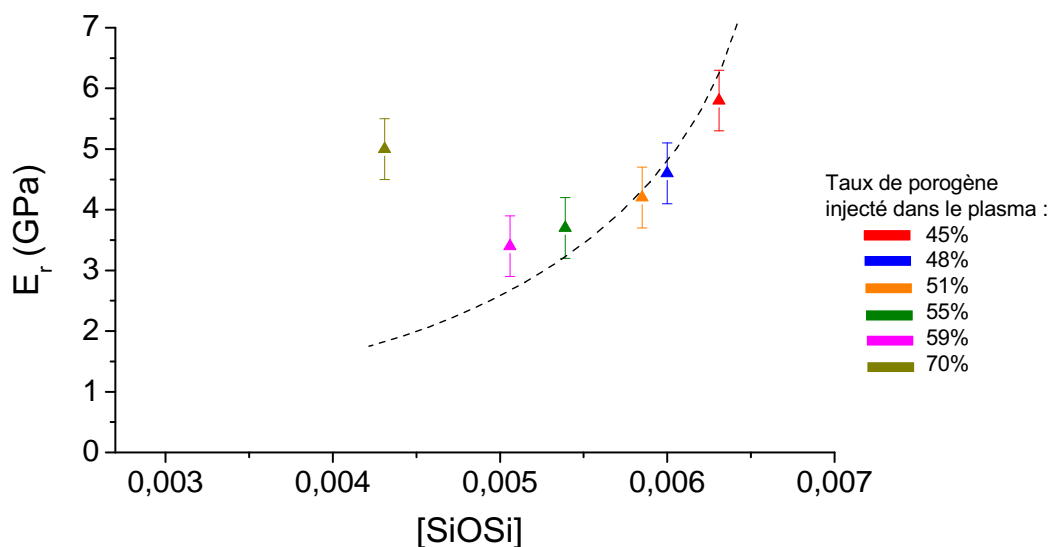


Figure 3.3 – Évolution du module réduit des matériaux poreux ($T_{\text{dépôt}}=300$ °C, recuit UV) en fonction du paramètre [SiOSi] (indicateur de la concentration en liaisons Si–O–Si).

Néanmoins, on observe que le matériau élaboré avec 70% de porogène injecté dans le plasma ne suit pas le même comportement que les autres : il présente un module réduit plus élevé qu'un matériau qui suivrait la tendance en pointillés et qui aurait la même concentration en liaisons SiOSi. Cela peut être expliqué par la modification du squelette signalée précédemment. Dans le chapitre 2, nous avons remarqué que les matériaux fortement chargés en porogène (au-delà de 59% de porogène injecté dans le plasma) présentent plus de liaisons C=C. Ces groupements peuvent être reliés au squelette par une ou deux liaisons. Dans le cas de deux liaisons, ceux-ci seraient complètement incorporés au squelette, formant des ponts organiques Si–C=C–Si qui participeraient aussi à la tenue mécanique du matériau. L'aug-

mentation du module réduit observée dans le cas d'un fort chargement en porogène peut donc être due à une partie des groupements C=C qui formeraient des ponts organiques dans le squelette. Toutefois, sur la figure 3.2, ce matériau présente un module réduit plus faible qu'un matériau qui suivrait la tendance en pointillé et qui aurait la même porosité. Ainsi, à porosité constante, le remplacement de liaisons Si-O-Si par des ponts C=C diminue le module réduit. Ces ponts organiques contribueraient donc de manière moins efficace aux propriétés mécaniques que les liaisons Si-O-Si. Il faut donc favoriser la création de liaisons Si-O-Si pour optimiser les propriétés mécaniques des a-SiOCH poreux.

La bande relative aux liaisons Si-O-Si d'un spectre FTIR est large, ce qui prouve l'existence de conformations différentes de ces liaisons, comme par exemple l'angle formé par le groupement Si-O-Si [76]. Grill et al. les classent en trois catégories (structures dites « cage », « réseau » ou « sous-oxydée » [46]) et montrent que, dans le cas de matériaux a-SiOCH denses, le module réduit dépend du taux $\frac{\langle\langle \text{réseau} \rangle\rangle}{\langle\langle \text{cage} \rangle\rangle + \langle\langle \text{sous-oxydée} \rangle\rangle}$ [83]. S'il est possible que ces conformations ne contribuent pas de la même façon aux propriétés mécaniques, il semble toutefois peu probable que ce soit ce taux qui importe mais plutôt la quantité de liaisons Si-O-Si. Néanmoins, si une différence de comportement mécanique entre les différentes conformations de Si-O-Si est certes possible, l'effet doit être secondaire par rapport à celui de leur concentration.

Cette étude montre que, pour des a-SiOCH poreux dont le squelette est similaire, les propriétés élastiques sont principalement définies par la concentration en liaisons Si-O-Si. Toutefois, un chargement en porogène trop élevé semble modifier le squelette : les liaisons -C=C-, présentes dans ce cas, seraient incluses dans le squelette et participeraient donc à l'augmentation des propriétés mécaniques. Néanmoins, cette modification du squelette est défavorable à l'optimisation du couple « porosité/propriétés mécaniques » car les liaisons -C=C- contribuent de manière moins efficace à la tenue mécanique que les liaisons Si-O-Si. Ce sont donc les liaisons Si-O-Si qu'il faut favoriser pour optimiser ce couple « porosité/propriétés mécaniques ».

La suite de l'étude va s'attacher à déterminer l'influence du post-traitement sur la structure du matériau et sur les propriétés mécaniques.

3.2 Influence du post-traitement

Le chapitre 2 a montré que le post-traitement a une grande importance sur le comportement du matériau. En effet, il a été constaté que le recuit thermique permet de créer globalement plus de porosité que le recuit UV grâce à un affaissement plus faible. De plus, le taux de groupements Si-CH₃ est plus élevé dans le cas du recuit thermique. Afin d'expliquer ces observations, les modifications structurales engendrées par chaque post-traitement sont étudiées dans cette partie. Enfin, l'influence de ces modifications sur les propriétés mécaniques seront présentées.

3.2.1 Modifications structurales induites par le post-traitement

Le squelette étant principalement constitué de liaisons Si–O–Si et Si–CH₃, nous nous attachons à étudier l’impact du post-traitement sur ces groupements.

3.2.1.1 Impact sur les groupements Si–CH₃

La figure 3.4 montre les spectres FTIR d’un matériau hybride élaboré à 260 °C et des matériaux poreux correspondants après l’un ou l’autre des post-traitements étudiés.

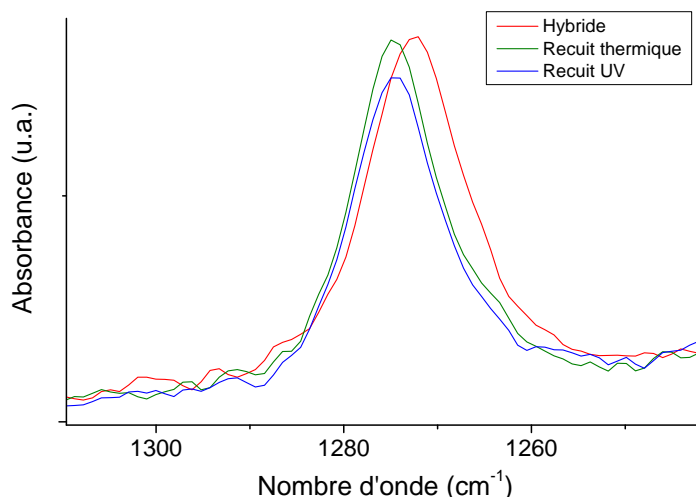


Figure 3.4 – Spectres FTIR d’un matériau hybride et des matériaux poreux correspondants suivant le post-traitement utilisé ($T_{\text{dépôt}}=260$ °C et 50% de porogène injecté dans le plasma).

Dans les deux cas, on remarque un décalage du pic relatif aux groupements Si–CH₃ vers les plus grands nombres d’onde entre le spectre du matériau hybride et celui des matériaux poreux. Ce déplacement est aussi observé pour les pics relatifs aux liaisons Si–H vers 2200 cm⁻¹. Or il a été montré qu’un déplacement de ces pics pouvait être corrélé avec une modification chimique et/ou structurale de l’environnement [84]. Le retrait de la phase porogène peut en effet modifier l’environnement chimique de la liaison C–H du groupement Si–CH₃, changeant ainsi sa fréquence de vibration.

Dans le cas du recuit UV, on observe une diminution de l’intensité du pic relatif aux groupements Si–CH₃ traduisant une diminution de la quantité de groupements méthyles. En effet, le recuit UV a la faculté de rompre la liaison Si–C [85] dont l’énergie de dissociation coïncide avec l’énergie radiative du bulbe UV [86]. Cette dégradation des groupements Si–CH₃ n’est pas observée dans le cas du recuit thermique. En effet, il est montré qu’une température supérieure à 500 °C est nécessaire pour casser ce type de liaison [28, 54]. Or, pour être compatible avec un procédé industriel, les températures utilisées lors du post-traitement ne peuvent pas excéder 450 °C (cf. chapitre 1). Ainsi, un recuit thermique ne peut pas apporter l’énergie suffisante pour rompre la liaison Si–CH₃. C’est pourquoi la dégradation des groupements méthyles n’est pas observée ici. Cela explique la différence de rapport T (indicateur de la quantité de groupements méthyles), observée dans le chapitre 2,

entre les matériaux poreux ayant subi l'un ou l'autre post-traitement : un matériau traité avec le recuit UV présente un rapport T plus faible que s'il avait été traité avec le recuit thermique.

La figure 3.5 montre l'évolution du spectre FTIR en fonction de la durée du recuit UV. On constate que l'intensité du pic diminue continuellement avec la durée du post-traitement. Cela explique la diminution du pic à 775 cm^{-1} qui est relatif à la liaison Si–C de ce même groupement. Dans le même temps, on remarque l'augmentation du pic à 895 cm^{-1} relatif aux liaisons O–Si–H.

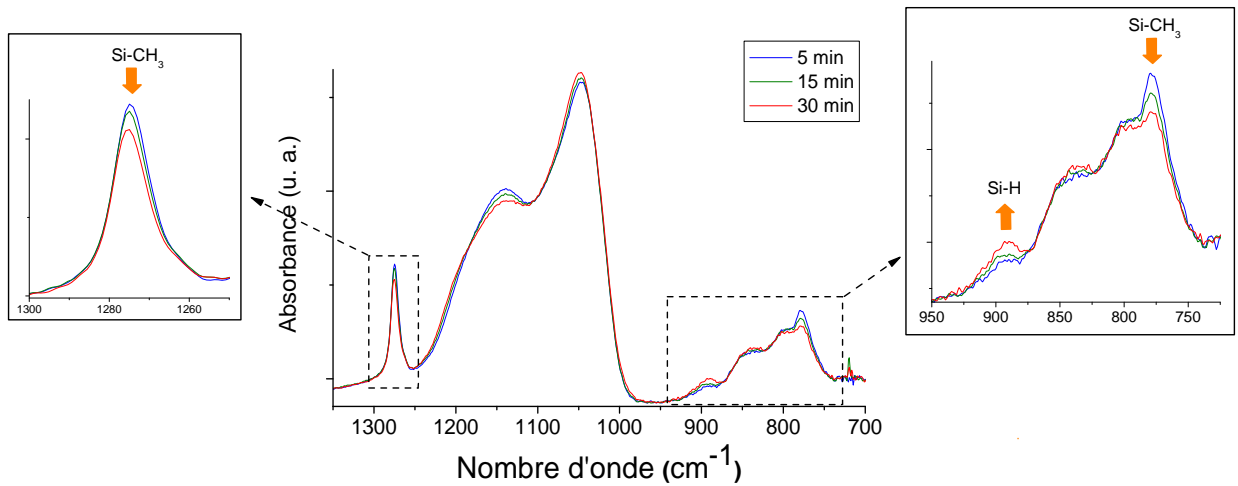


Figure 3.5 – Spectres FTIR d'un matériau poreux en fonction de la durée du recuit UV ($T_{\text{dépôt}}=300\text{ °C}$ et 48% de porogène injecté dans le plasma).

Comme Ito et al. l'ont déjà mentionné [87], ces deux phénomènes semblent donc corrélés, montrant que le recuit UV favorise la création de liaisons Si–H à partir de groupements Si–CH₃. Toutefois, cette modification n'est pas sans conséquence. La figure 3.6 montre l'évolution de l'affaissement du film en fonction de la diminution du pic relatif aux groupements Si–CH₃, qui est calculée par l'équation 3.2.

$$\text{Diminution du pic SiCH}_3 = 100 * \frac{\text{Aire}_{1250-1300\text{ cm}^{-1}}^{\text{hybride}} - \text{Aire}_{1250-1300\text{ cm}^{-1}}^{\text{poreux}}}{\text{Aire}_{1250-1300\text{ cm}^{-1}}^{\text{hybride}}} \quad (3.2)$$

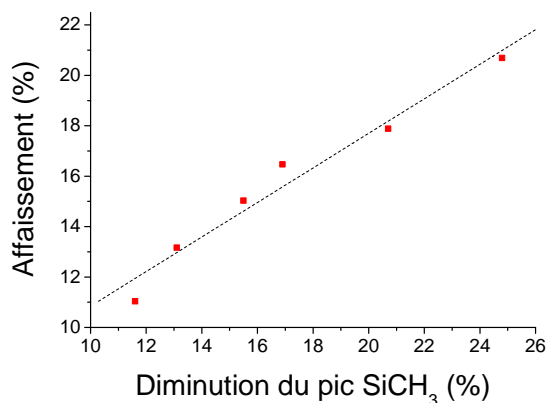


Figure 3.6 – Évolution de l'affaissement en fonction de la diminution du pic relatif aux groupements Si-CH₃.

On constate une évolution quasi-linéaire de l'affaissement avec la diminution du pic de SiCH₃. Cela peut s'expliquer par le fait que les groupements Si-CH₃ et Si-H ne présentent pas le même encombrement stérique dans le squelette. La transformation d'une quantité non-négligeable (supérieure à 10%) des groupements Si-CH₃ en Si-H génère alors une perte de volume libre (cf. figure 3.7). Cela se traduit alors par une densification du squelette qui explique l'affaissement du film mince. Par contre, cela est contraire à l'observation de Ito et al. qui voient une augmentation de la taille des pores plutôt qu'une densification du matériau.

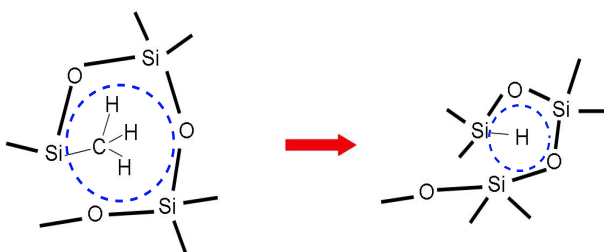


Figure 3.7 – Représentation schématique de la perte en volume libre générée par la transformation des groupements Si-CH₃ en Si-H.

Cet affaissement s'ajoute à celui créé par le retrait de la phase porogène. Cela explique en partie pourquoi l'affaissement lors du recuit UV est plus important que celui du recuit thermique (cf. chapitre 2). La perte de volume libre se répercute sur la porosité qui diminue donc lorsque la durée du recuit UV augmente. Ainsi, la durée de ce post-traitement est à ajuster. La figure 3.8 montre l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la durée du recuit UV. Dans un premier temps, la permittivité diminue grâce au retrait de la phase porogène qui permet de créer la porosité. Puis, au-delà de 15 minutes de traitement, la permittivité augmente à cause de la densification du squelette qui réduit la porosité du matériau. Il existe donc une durée optimale qui est à rechercher pour chaque matériau.

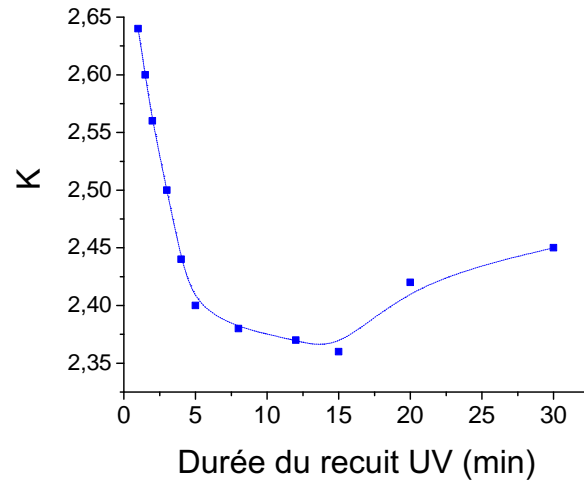


Figure 3.8 – Évolution de la constante diélectrique en fonction de la durée du recuit UV.

3.2.1.2 Impact sur les liaisons Si–O–Si

La figure 3.9 montre les spectres FTIR d'un matériau hybride élaboré à 260 °C et des matériaux poreux correspondants après l'un ou l'autre des post-traitements étudiés. On constate que la bande comprise entre 980 et 1300 cm^{-1} change de forme suivant le post-traitement utilisé, ce qui traduit une évolution différente de la structure du réseau de liaisons Si–O–Si. Dans les deux cas, la contribution à 1135 cm^{-1} diminue. Par contre, celle à 1050 cm^{-1} diminue dans le cas du recuit thermique et augmente pour le recuit UV.

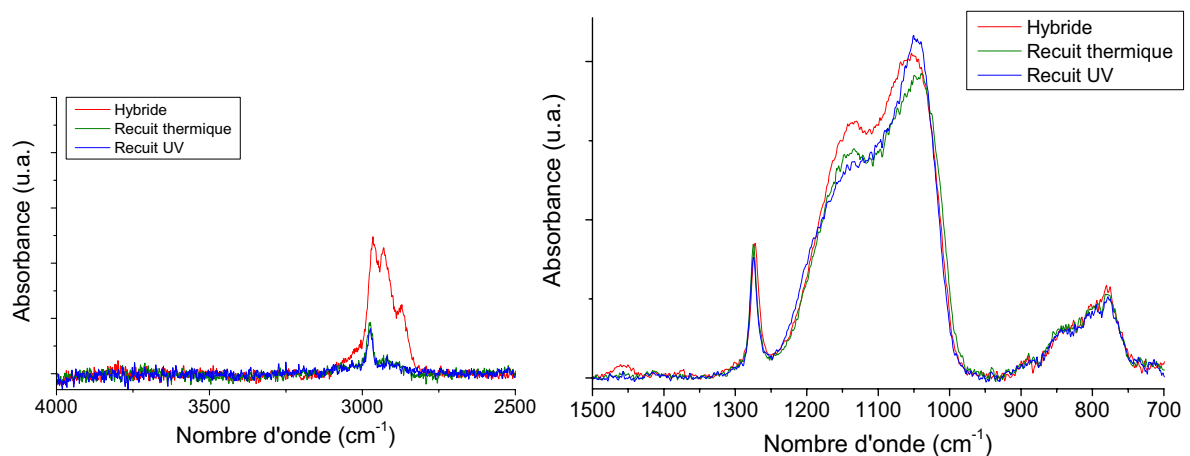


Figure 3.9 – Spectres FTIR d'un matériau hybride ($T_{\text{dépôt}}=260$ °C et 50% de porogène injecté dans le plasma) et des matériaux poreux correspondant suivant le post-traitement utilisé.

Toutefois, dans les deux cas, on observe une diminution globale de l'aire de cette bande entre le matériau hybride et le matériau poreux (cf. tableau 3.1), traduisant une dégradation de liaisons.

	Matériau hybride	Matériau poreux	
		Recuit thermique	Recuit UV
Aire 980 – 1300 cm^{-1} (u.a.) ($\pm 0,1$)	16,0	14,1	15,0

Table 3.1 – Valeur de l’aire de la bande comprise entre 980 et 1300 cm^{-1} pour un matériau hybride ($T_{dépôt}=260$ °C et 50% de porogène injecté dans le plasma) et pour les matériaux poreux correspondant pour les deux types de post-traitement.

Cette bande de vibration est majoritairement due aux liaisons Si–O–Si mais aussi éventuellement aux groupements Si–O–C (bande située entre 1090 et 1165 cm^{-1}). Or les liaisons Si–O–Si ne peuvent être dégradées ni par le recuit thermique, ni par le recuit UV. En effet, l’importante énergie de la liaison Si–O (8,3 eV) l’empêche d’être rompue par un simple effet thermique et la longueur d’onde du rayonnement nécessaire à sa dégradation (150 nm) est en-dehors du spectre d’émission de la source UV. Cette diminution d’aire suggère donc la disparition de groupements Si–O–C. De plus, sur la figure 3.10, présentant les spectres RMN du ^{13}C de ces matériaux, on constate la présence de groupements –O–CH₂– dans le matériau hybride alors qu’il n’y en a moins dans le matériau poreux. L’évolution similaire du pic relatifs aux groupements CH₃ pourrait signifier l’existence de groupements –O–CH₂–CH₃. Il est possible qu’une partie de ces groupements soient liés à des atomes de silicium de la matrice formant des structures Si–O–CH₂–CH₃. On note que ce type de groupement peut provenir du précurseur de matrice (cf. figure 2.3 du chapitre 2). La dégradation de tels groupements pourrait alors expliquer la diminution de l’aire de la bande comprise entre 980 et 1300 cm^{-1} .

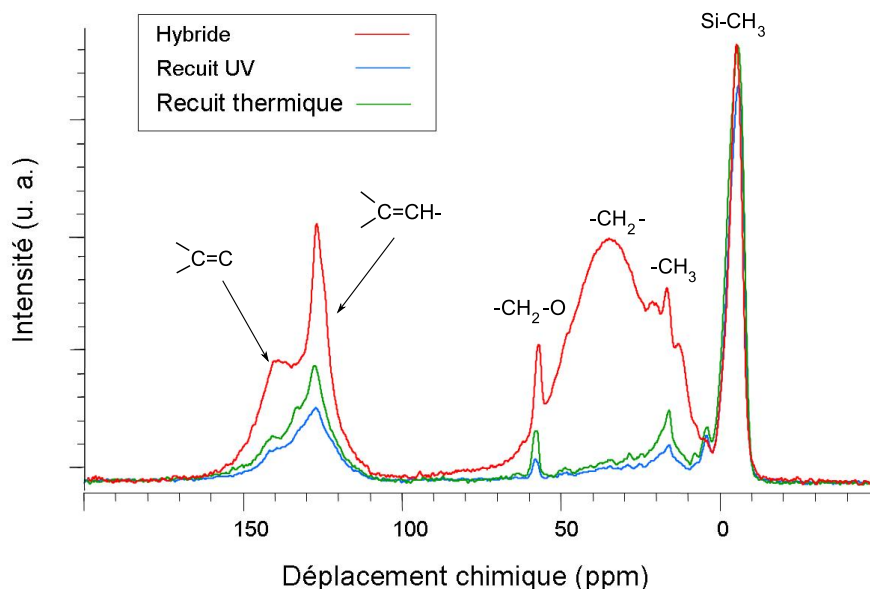


Figure 3.10 – Spectres RMN du ^{13}C d’un matériau hybride ($T_{dépôt}=260$ °C et 50% de porogène injecté dans le plasma) et des films poreux correspondant.

La dégradation des groupements Si–O–C permettrait d’expliquer la diminution globale d’intensité de la bande comprise entre 980 et 1300 cm^{-1} observée dans le cas du recuit thermique. La diminution d’intensité de la contribution située à 1135 cm^{-1} est toutefois

moins importante avec le recuit thermique qu'avec le recuit UV suggérant une plus faible dégradation des groupements Si–O–C par le recuit thermique.

L'analyse RMN du ^{29}Si , présentée à la figure 3.11, permet d'apporter de plus amples informations sur cette transformation du squelette. La nomenclature des différents groupements rencontrés dans le cadre de cette étude est présentée dans le tableau 3.2. Les groupements Q correspondent aux atomes de silicium liés à quatre atomes d'oxygène, T à trois et D à deux atomes d'oxygène. Le chiffre qui suit indique le nombre de liaisons –O–Si du groupement en question ; les autres liaisons à partir des atomes d'oxygène sont alors des liaisons O–R (R étant un atome d'hydrogène ou un groupement carboné du type –CH₃ ou –CH₂–CH₃ par exemple). Les atomes de silicium non liés à des atomes d'oxygène sont alors liés à un groupement R (R = H ou groupement carboné).

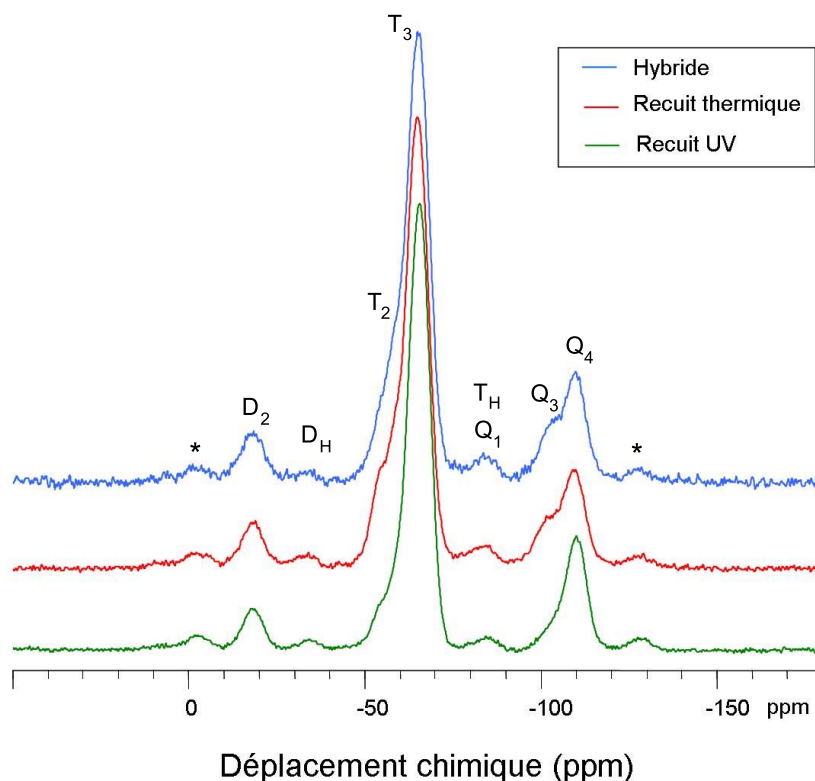


Figure 3.11 – Spectres RMN du ^{29}Si pour un matériau hybride ($T_{\text{dépôt}}=260\text{ }^{\circ}\text{C}$, 50% de porogène injecté dans le plasma) et des matériaux poreux correspondant pour les deux post-traitements (* : bande de rotation).

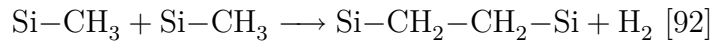
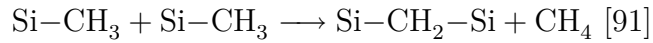
Les spectres montrent que les squelettes des matériaux hybrides et poreux sont principalement constitués de groupements T₃, Q₄ et D₂. Il existe des structures de type D_H, Q₁ et T_H mais leur contribution est bien plus faible. Sur le spectre du matériau hybride, la présence des pics relatifs aux groupements T₂ et Q₃ montre l'existence de groupements Si–OH (silanols) et/ou Si–O–C. Sur la figure 3.9, la présence de silanols, dont la signature se situe vers 960 cm^{-1} et entre 3330 et 3650 cm^{-1} , n'est pas réellement observée. Leur contribution aux groupements T₂ et Q₃ est donc minoritaire. Ceux-ci feraient donc principalement intervenir des groupements Si–O–CH₂–CH₃.

$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si-O-Si-R} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si-O-Si-R} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si-O-Si-H} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si-O-Si-R} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si-O-Si-H} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si} \end{array}$
D_2	T_2	D_H	T_3	T_H
[-13,-22]	[-53,-57]	[-34,-37]	[-61,-70]	-84
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si-O-Si-O-R} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si-O-Si-O-R} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si-O-Si-O-R} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si-O-Si-O-Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si} \end{array}$	
Q_1	Q_2	Q_3	Q_4	
[-82,-88]	[-90,-96]	[-99,-104]	[-108,-111]	

Table 3.2 – Nomenclature et gamme de déplacement chimique (en ppm) des principaux groupements observés sur les spectres RMN du ^{29}Si ($\text{R} = \text{H}$ ou groupement carboné du type $-\text{CH}_3$ ou $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) [88, 89].

Les structures T_2 et Q_3 sont aussi présentes sur le spectre du matériau traité thermiquement alors qu'elles ont quasiment disparu dans le cas du recuit UV. En effet, la modification du spectre FTIR (cf. figure 3.9) suggérerait une plus faible dégradation des groupements Si-O-C par le recuit thermique. Il est alors intéressant de savoir en quoi sont transformés ces groupements Si-O-C . Il n'est pas observé d'importante augmentation d'intensité du pic situé à 890 cm^{-1} relatif à la liaison Si-H qui témoignerait de la création de ce type de liaison. Par ailleurs, la création de radicaux (e.g. Si^\cdot) semble requérir une durée de traitement bien plus longue [90]. En revanche, la réticulation de ces groupements en liaison Si-O-Si est possible. On constate en effet, sur la figure 3.9, une augmentation de la contribution à 1050 cm^{-1} qui témoigne de la création de liaisons Si-O-Si . Il est possible que le coefficient d'absorption de la liaison C-O d'un groupement Si-O-C soit plus élevé que celui de la liaison Si-O dans Si-O-Si , ce qui explique que la réticulation se traduise par une diminution globale de l'aire de la bande comprise entre 980 et 1300 cm^{-1} . Par ailleurs, malgré une dégradation plus importante des groupements Si-O-C par le recuit UV, le tableau 3.1 montre que l'aire de la bande comprise entre 980 et 1300 cm^{-1} diminue moins dans le cas du recuit UV traduisant une création de liaisons Si-O-Si . Le recuit thermique, dégradant moins efficacement les groupements $\text{Si-O-CH}_2-\text{CH}_3$, n'aboutit pas à une réticulation significative.

Concernant les structures du type $\text{Si-CH}_2-\text{Si}$ ou $\text{Si-CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$, la signature de la liaison C-H (entre 1350 et 1450 cm^{-1}) n'est pas clairement observée. Il est montré que ces structures peuvent être visibles en RMN du ^{13}C par un pic à 5 ppm [91]. Il existe bien un signal à ce déplacement chimique mais son intensité étant faible (cf. figure 3.10), la présence de ces structures semble marginale dans le matériau hybride. La formation de ces structures pourrait être activée par le post-traitement suivant les mécanismes suivant :



Toutefois, l'intensité de ce pic semble peu évoluer lors du post-traitement. L'existence de ces mécanismes est donc peu probable dans le cas de cette étude. La présence des structures du type Si-CH₂-Si ou Si-CH₂-CH₂-Si semble donc très faible.

Cette étude met en lumière les modifications du squelette lors du post-traitement. Contrairement au recuit thermique, le recuit UV dégrade une partie des groupements Si-CH₃ en Si-H, ce qui s'accompagne d'une densification du squelette. De plus, de fortes présomptions ont été émises sur l'existence de groupements Si-O-CH₂-CH₃ dans le matériau hybride. Ceux-ci seraient mieux dégradés par le recuit UV que par le recuit thermique permettant alors la création de liaisons Si-O-Si, seulement dans le cas du recuit UV. La réticulation du squelette serait alors augmentée avec ce post-traitement. Il va maintenant s'agir d'étudier comment ces modifications de la structure du squelette influent sur les propriétés mécaniques du matériau.

3.2.2 Influence du post-traitement sur les propriétés mécaniques

La figure 3.12 montre le module réduit des matériaux poreux en fonction de leur porosité suivant le post-traitement utilisé. L'analyse réalisée précédemment dans le cas du recuit UV peut être appliquée aux matériaux recuits thermiquement : une augmentation de porosité engendre une diminution du module réduit. Cette évolution peut aussi être décrite par un modèle de mécanique des mousses, montrant qu'elle est principalement due à une diminution de densité.

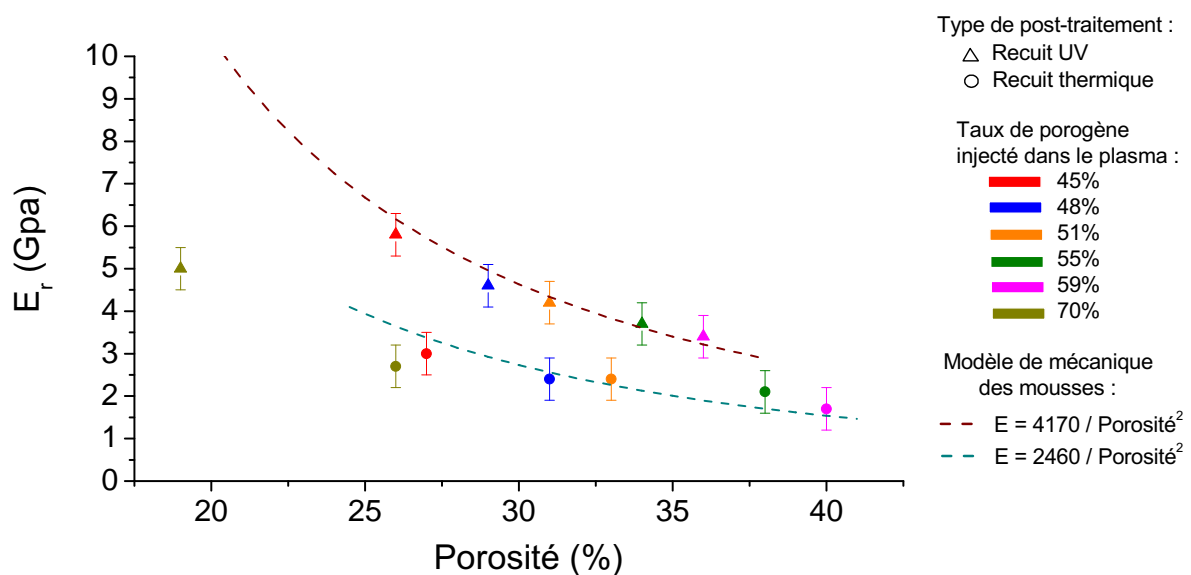


Figure 3.12 – Evolution du module réduit des matériaux poreux ($T_{\text{dépôt}}=300$ °C) en fonction de leur porosité pour les deux post-traitements.

Dans le cas du recuit thermique aussi, pour un fort chargement en porogène, le matériau ne suit pas la même tendance et présente un module réduit plus faible, ce qui peut être aussi expliqué par la présence de ponts $-C=C-$ dans le squelette.

Toutefois, à porosité égale, un matériau ayant subi le recuit UV présente de meilleures propriétés élastiques que celles d'un matériau ayant subi le recuit thermique. Deux mécanismes peuvent en être la cause :

- la réticulation des groupements $Si-O-C$ en nouvelles liaisons $Si-O-Si$, favorisée par le recuit UV, augmente la concentration de liaisons $Si-O-Si$ et améliore donc les propriétés mécaniques.

- la dégradation des groupements $Si-CH_3$ par le recuit UV génère une densification du squelette et donc une augmentation de la concentration en liaisons $Si-O-Si$ ce qui génère aussi de meilleures propriétés mécaniques. Toutefois, cela affecte le volume libre et diminue donc la porosité. Ainsi, pour obtenir la même porosité finale, l'utilisation du recuit UV requiert, au préalable, l'incorporation d'une plus grande quantité de porogène afin de créer plus de pores et de compenser la perte de volume libre. La situation peut être résumée par le schéma présenté sur la figure 3.13.

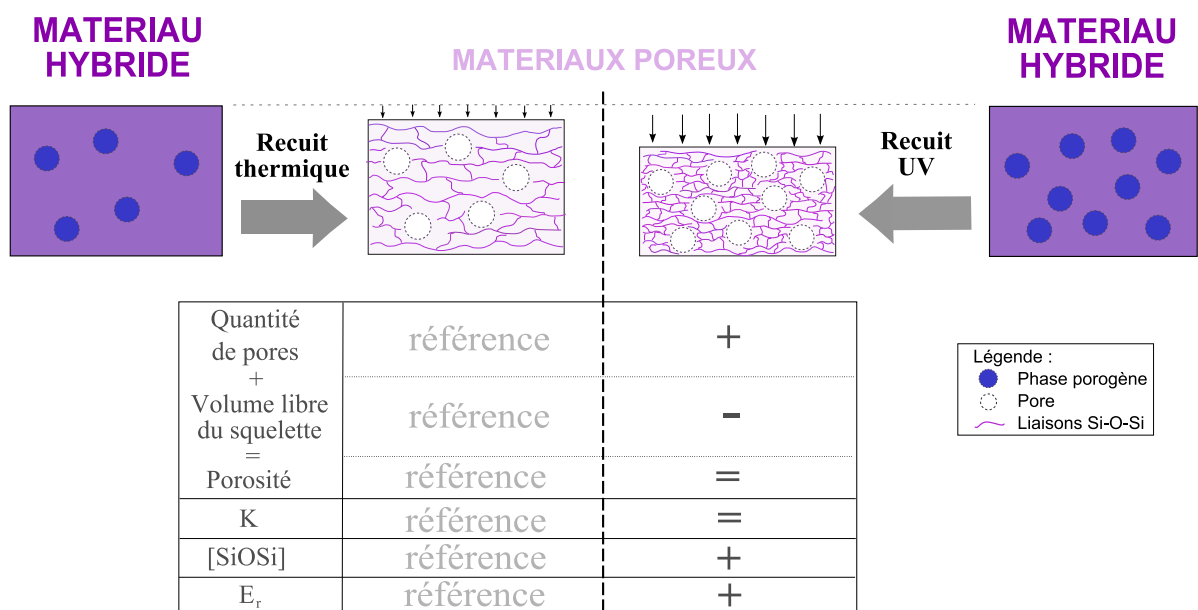


Figure 3.13 – Représentation schématique du phénomène de densification du squelette par le recuit UV.

La figure 3.14 permet de comparer l'évolution du module réduit des matériaux poreux en fonction de la concentration en liaisons $Si-O-Si$ suivant le post-traitement utilisé. On constate que, globalement, tous les points suivent la même tendance : le module réduit augmente avec la concentration en liaisons $Si-O-Si$. Seuls les matériaux dont le chargement en porogène était élevé présentent des modules réduits plus importants, ce qui peut être expliqué par la présence de ponts $-C=C-$ dans le squelette.

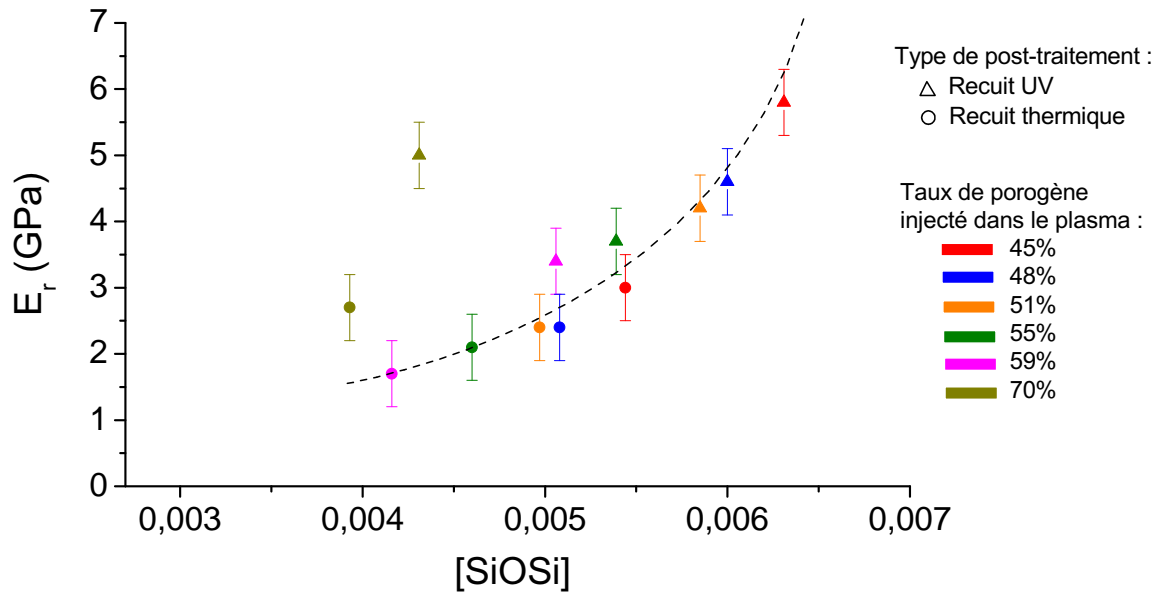


Figure 3.14 – Évolution du module réduit des matériaux poreux ($T_{dépôt}=300\text{ °C}$) en fonction du paramètre $[SiOSi]$ (indicateur de la concentration en liaisons Si–O–Si).

Cette étude montre donc que la structure du squelette est modifiée de manière différente suivant le post-traitement utilisé. Tout d'abord, le recuit UV dégrade une partie des groupements Si–CH₃, engendrant un affaissement plus important et une diminution du volume libre. Cela affecte certes la porosité totale mais génère une densification de la matrice qui permet d'augmenter la concentration de liaisons Si–O–Si et donc le module réduit. Ensuite, de nombreuses observations tendent à montrer l'existence de groupements Si–O–CH₂–CH₃ dans le matériau hybride. Comparé au recuit thermique, le recuit UV semble mieux les dégrader, ce qui permettrait, dans ce cas, une meilleure réticulation du squelette. Les liaisons Si–O–Si ainsi créées génèrent une augmentation des propriétés mécaniques par rapport au recuit thermique.

3.3 Conclusion

De manière simplifiée, le squelette des a-SiOCH poreux est constitué de groupements Si-CH₃ rattachés à un réseau de liaisons Si-O-Si. La concentration en liaisons Si-O-Si détermine en premier lieu les propriétés mécaniques du film poreux. Toutefois, nous avons montré que d'autres types de groupements peuvent exister. Si la présence de silanols n'a pas été observée chez les matériaux étudiés dans ce chapitre, tout porte à croire que des liaisons Si-O-C appartenant à des groupements du type Si-O-CH₂-CH₃ sont présents, au moins dans le matériau hybride. On suppose aussi l'existence de ponts organiques (-C=C-) dans le squelette. La présence ou non de ces structures dépend des paramètres du procédé d'élaboration.

Concernant l'étape de dépôt du matériau hybride, un chargement en porogène trop important peut conduire à l'incorporation de ponts organiques (-C=C-) dans le squelette. S'ils participent à la réticulation du squelette, ils semblent moins performants que les liaisons Si-O-Si en terme de propriété mécanique. Il est donc plus intéressant de favoriser les liaisons Si-O-Si plutôt que ces ponts organiques.

Le post-traitement joue aussi un rôle primordial. Nous avons montré que le recuit thermique ne permet pas une dégradation complète des groupements Si-O-CH₂-CH₃. Par contre, le recuit UV produit une meilleure dégradation de ces structures, ce qui permet leur réticulation en liaison Si-O-Si aboutissant à une augmentation des propriétés mécaniques. Toutefois, cette réticulation, comme la transformation des groupements Si-CH₃ en Si-H, conduit à une densification du squelette qui diminue son volume libre et donc la porosité du matériau.

Les modifications du squelette par une variation du procédé d'élaboration (charge en porogène et type de post-traitement) sont résumées sur la figure 3.15.

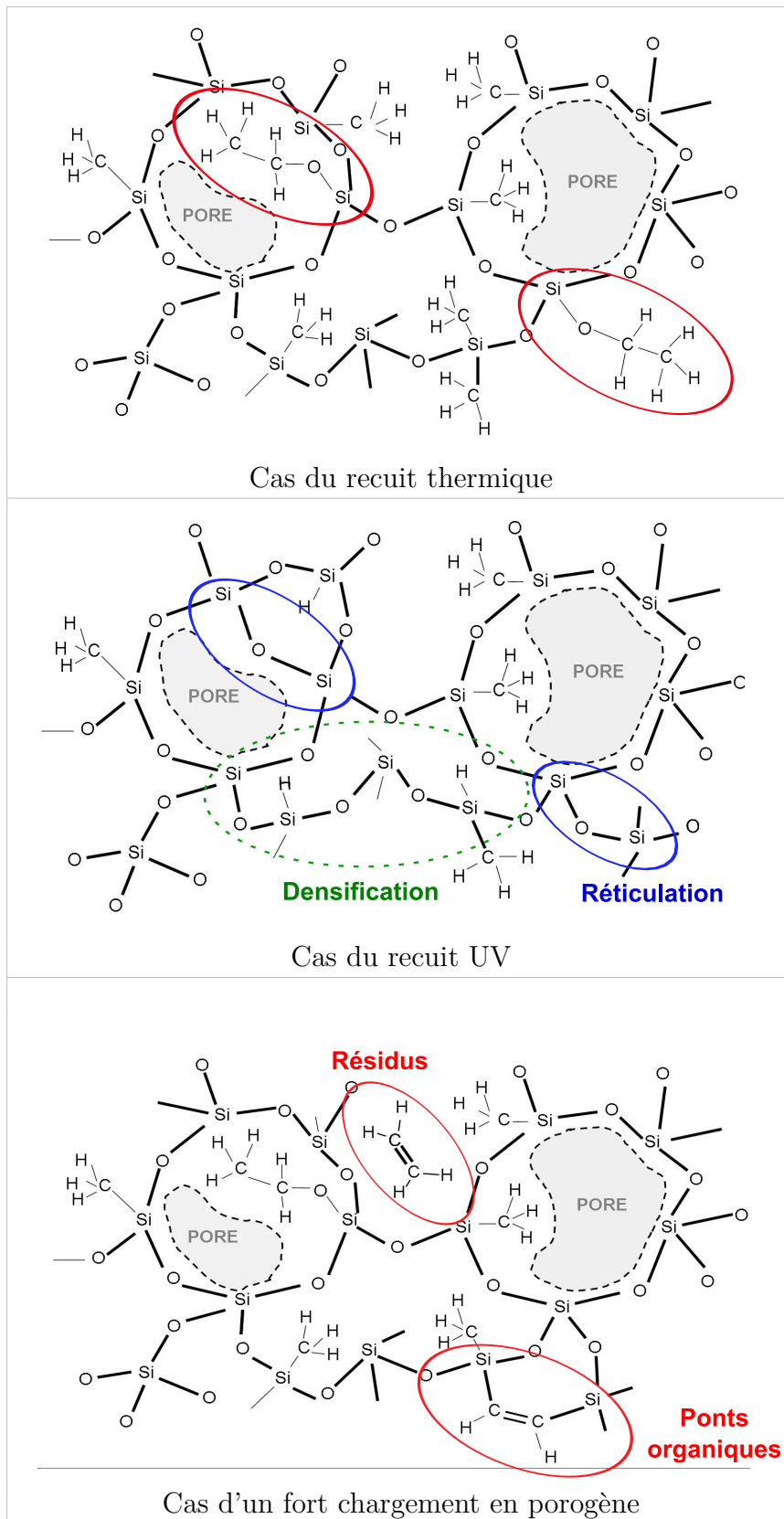


Figure 3.15 – Représentation schématique du squelette du film poreux en fonction des paramètres d'élaboration.

La connaissance de ces modifications permet alors d'expliquer la figure 3.16 qui représente l'évolution du module réduit en fonction de la constante diélectrique suivant les différentes conditions d'élaboration. La diminution de la permittivité par l'augmentation de la porosité nécessite d'incorporer plus de porogène dans le matériau hybride. Toutefois, un trop fort chargement en porogène se concrétise par une diminution de la porosité finalement créée et donc une augmentation de la constante diélectrique. De plus, le squelette serait modifié par l'incorporation de ponts $-C=C-$ dans le squelette, ce qui est néfaste à l'optimisation du couple « porosité/propriétés mécaniques ». Enfin, la modification du squelette par le recuit UV permet une amélioration du module réduit par rapport au recuit thermique.

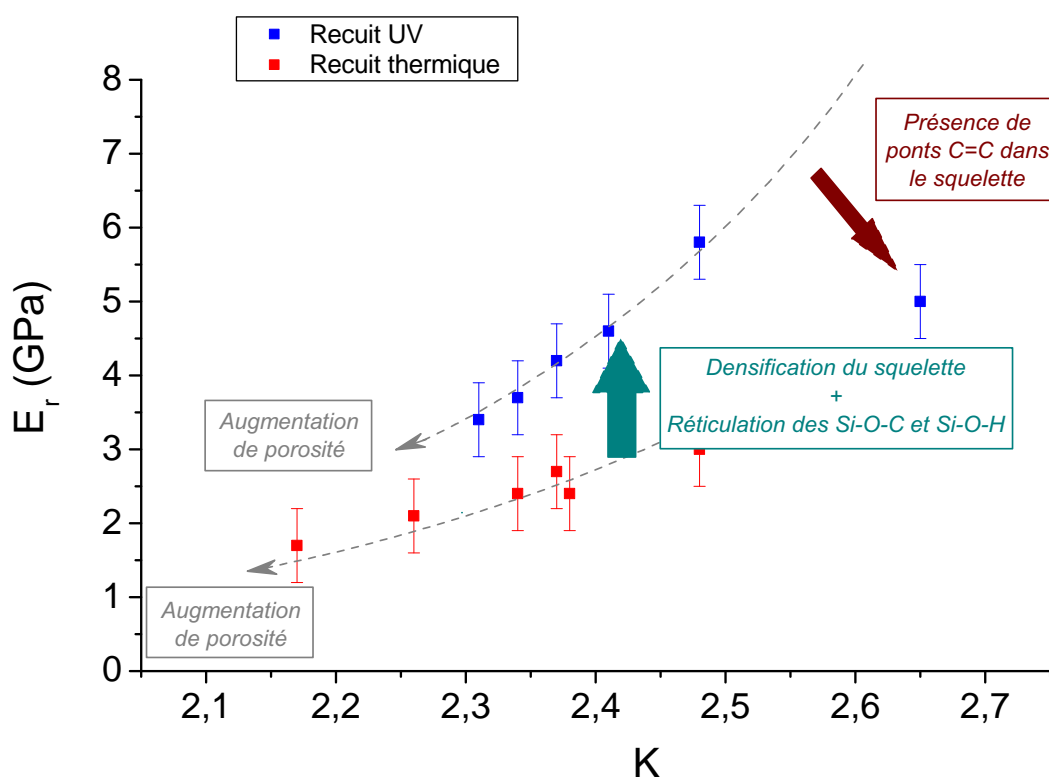


Figure 3.16 – Évolution du module réduit en fonction de la constante diélectrique pour des matériaux ayant subi le recuit UV ou le recuit thermique.

Après avoir analysé l'influence de ces modifications sur les propriétés mécaniques, il est maintenant intéressant d'étudier leur impact sur les différentes contributions de la constante diélectrique.

*«Si tu n'es pas optimiste,
personne ne le sera à ta place.»*

Hervé Lahaye

Chapitre 4

Évaluation quantitative de la permittivité des ULK

Les diélectriques sont souvent caractérisés simplement par leur constante diélectrique K , mesurée en général à 100 kHz ou 1 MHz dans le milieu de la microélectronique. Or la mesure de la permittivité à une fréquence fixe est une donnée réductrice puisque celle-ci est composée de trois contributions : électronique, ionique et dipolaire (cf. chapitre 1). La mesure de ces contributions, qui permet une évaluation « quantitative » de la permittivité, est donc de première importance. Pourtant, cela n'a jamais été réalisé sur des a-SiOCH poreux. Ce chapitre présente tout d'abord des caractérisations fréquentielles des propriétés électriques des matériaux étudiés précédemment. Puis, une méthode d'extrapolation des différentes composantes de la permittivité est détaillée. Enfin, l'analyse de l'évolution de ces différentes contributions en fonction des conditions d'élaborations est présentée afin de permettre l'émergence de nouvelles pistes pour diminuer la constante diélectrique des a-SiOCH poreux.

4.1 Analyse fréquentielle

La caractérisation électrique des matériaux a été réalisée sur des structures Métal-Isolant-Silicium. Le substrat sur lequel a été déposé le film mince de diélectrique est une plaquette de silicium de faible résistivité (entre $5 \cdot 10^{-3}$ et $2 \cdot 10^{-2}$ Ohm.cm, dopage de type P). Un plot de métal (diamètre 2,1 mm) a été déposé à la surface du diélectrique afin d'établir l'électrode supérieure et une couche de métal a été déposée en face arrière de la plaquette de silicium afin d'assurer un bon contact avec le porte-substrat qui tient lieu d'électrode inférieure. Le métal utilisé dans les deux cas est un alliage Au-Pd (Au : 80%, Pd : 20%) déposé par pulvérisation grâce à un plasma d'argon. La résistivité du silicium est assez faible pour lui garantir un comportement quasi-métallique. La structure se comporte alors comme une capacité Métal-Isolant-Métal. Le dispositif de mesure sous pointes est entouré d'une cage de Faraday pour minimiser l'effet des perturbations extérieures. Les mesures ont été réalisées à l'air ambiant grâce à un impédance-mètre avec une tension alternative de 3V.

La figure 4.1 montre l'évolution de la permittivité et de $\tan(\delta)$ en fonction de la fréquence dans la gamme $[0,2 - 2.10^5 \text{ Hz}]$ dans le cas d'un matériaux a-SiOCH poreux ($T_{\text{dépôt}}=300 \text{ °C}$, 50% de porogène injecté dans le plasma et recuit UV). La dépendance en fréquence de la constante diélectrique est très faible, inférieure à 1% dans la gamme de fréquence testée. Le matériau présente donc une permittivité très stable en fonction de la fréquence. De même, l'évolution de $\tan(\delta)$ ne montre pas d'important pic de relaxation.

On analyse en fait ici la somme des trois contributions de la permittivité (cf. chapitre 1), qui peut alors être exprimée par l'équation 4.1 :

$$\epsilon_r = 1 + \epsilon_e + \epsilon_i + \epsilon_{dip} \quad (4.1)$$

où ϵ_e , ϵ_i et ϵ_{dip} sont respectivement la composante électronique, ionique et dipolaire de la permittivité.

De plus, la valeur de $\tan(\delta)$, qui reflète le niveau de pertes du a-SiOCH poreux, est relativement faible, témoignant d'une bonne qualité du diélectrique. Ce facteur peut être exprimé par l'équation 4.2 (cf. chapitre 1) :

$$\tan(\delta) = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad (4.2)$$

où ϵ_r' et ϵ_r'' sont la partie réelle et imaginaire de la permittivité du diélectrique.

La légère diminution de $\tan(\delta)$ avec la fréquence entre 2.10^{-1} et 10^3 Hz peut être attribuée à une possible polarisation d'électrode (accumulation de charges libres aux interfaces) ou à de la conduction par saut (*hopping*). A haute fréquence, on observe une augmentation de $\tan(\delta)$. Il ne s'agit là en fait que d'un artefact de mesure dû à la résistance série du banc de mesure. Dans ce cas, le terme $R_{\text{série}} \omega$ s'ajoute à l'équation 4.2. A haute fréquence, ce terme devient prépondérant devant la réelle contribution du diélectrique expliquant l'augmentation observée au-delà de 10^3 Hz .

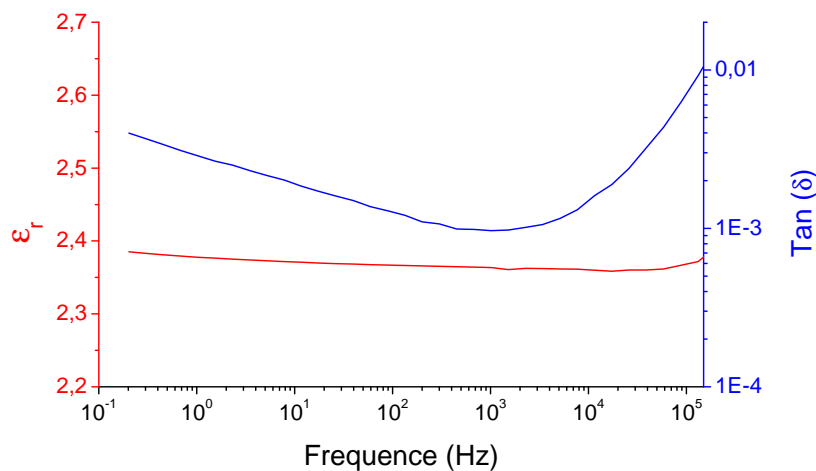


Figure 4.1 – Évolution de la permittivité et de $\tan(\delta)$ en fonction de la fréquence pour un a-SiOCH poreux ($T_{\text{dépôt}}=300 \text{ °C}$, 50% de porogène injecté dans le plasma et recuit UV).

La figure 4.2 montre l'évolution de la permittivité en fonction de la fréquence pour le même matériau lorsque la température du porte-substrat varie entre 25 et 200 °C. L'allure du spectre de la permittivité n'évolue pas jusqu'à 200 °C. Par contre, la valeur globale de la permittivité diminue d'environ 5% lorsque la température passe de 25 à 200 °C. La dilatation thermique du film mince pourrait expliquer cette observation : en effet, une augmentation de l'épaisseur du film se répercute sur la valeur de la capacité mesurée et se concrétise donc par une diminution apparente de la permittivité. Or, dans le cas de SiOCH poreux déposés par PECVD, il est montré que le coefficient de dilatation thermique est de l'ordre de 10 à 20 ppm/K [55]. Ainsi, un chauffage de 200 °C entraîne une diminution de la capacité de l'ordre de 0,4%, ce qui est un ordre de grandeur plus faible que les variations observées ici. Il s'agit donc d'une réelle évolution de la permittivité du matériau. Or, ϵ_e et ϵ_i ne dépendent quasiment pas de la température (cf. chapitre 1). La diminution de la permittivité observée sur la figure 4.2 met donc principalement en jeu la dépendance en température de ϵ_{dip} . Cela montre la présence de dipôles, dont la relaxation doit intervenir à une fréquence plus élevée que celles testées ($2 \cdot 10^5$ Hz).

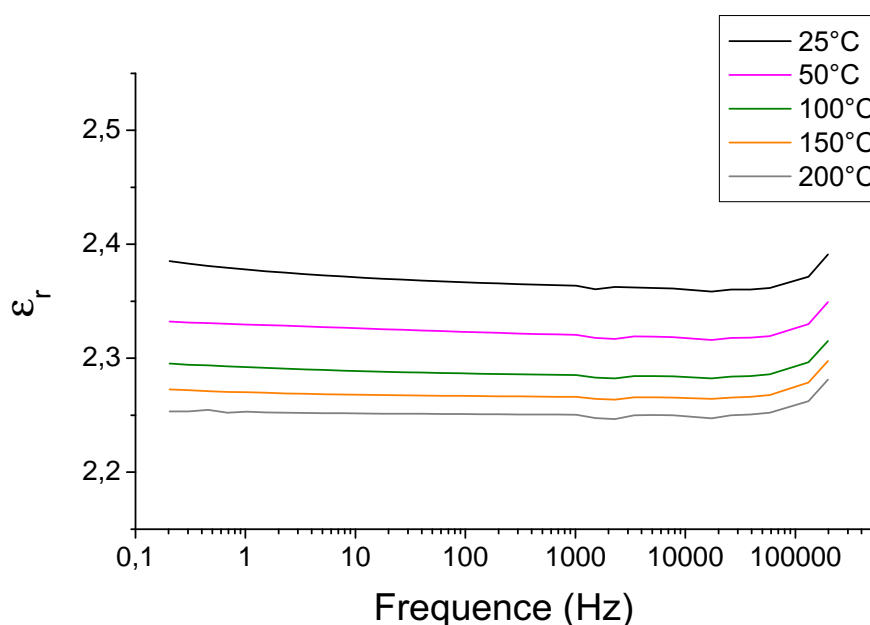


Figure 4.2 – Étude fréquentielle de la permittivité en fonction de la température pour un a-SiOCH poreux ($T_{dépôt}=300$ °C, 50% de porogène injecté dans le plasma et recuit UV).

Ainsi, les diélectriques analysés dans cette étude présentent des propriétés électriques très stables en fréquence et en température, dans la gamme testée. Cela est intéressant du point de vue de leur application comme isolant dans des circuits dont la température peut augmenter très rapidement. La seule variation notable est celle de la permittivité en fonction de la température faisant principalement intervenir la dépendance en température de la composante dipolaire. Dans la suite de l'étude, cette dépendance en température est exploitée afin d'évaluer les différentes contributions de la permittivité.

4.2 Méthode d'extrapolation des différentes composantes de la permittivité

La permittivité des structures MIM a été mesurée à 100 kHz lors d'une rampe de température de 2 °C/min entre 25 et 250 °C. La figure 4.3 montre l'évolution de la permittivité en fonction de l'inverse de la température dans le cas d'un SiO₂ thermique (dioxyde de silicium élaboré par oxydation thermique du silicium).

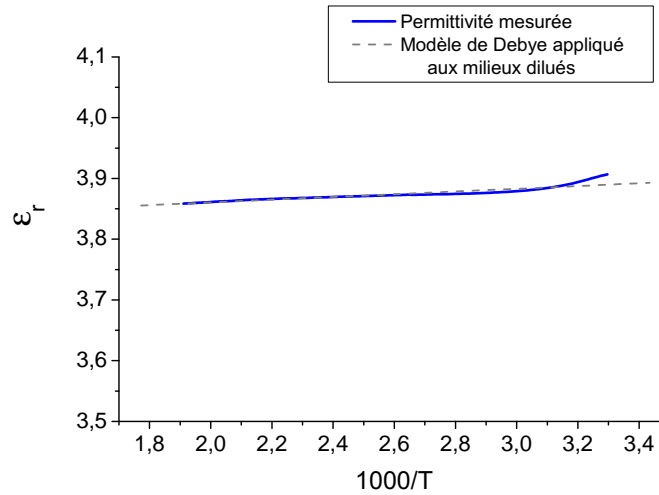


Figure 4.3 – Évolution de la permittivité (mesurée à 100 kHz) en fonction de l'inverse de la température pour un SiO₂ thermique.

On constate que le modèle du Debye appliqué aux milieux dilués, décrit par les équations 4.3, décrit bien cette évolution (cf. chapitre 1) :

$$\epsilon_r = 1 + \epsilon_e + \epsilon_i + \epsilon_{dip}(T) \quad \text{où} \quad \epsilon_{dip}(T) = \frac{N_{dip} p_0^2}{3 \epsilon_0 k_B} \times \frac{1}{T} \quad (4.3)$$

L'ordonnée à l'origine (ϵ_{IR}) de la droite modélisant l'évolution de ϵ_r est égale à $1 + \epsilon_e + \epsilon_i$. Il est alors possible de calculer les trois composantes de la permittivité par les équations 4.4, 4.5 et 4.6 suivantes :

$$\epsilon_e = n^2 - 1 \quad (4.4) \quad \epsilon_i = \epsilon_{IR} - n^2 + 1 \quad (4.5) \quad \epsilon_{dip} = K - \epsilon_{IR} \quad (4.6)$$

où n et K représentent respectivement l'indice de réfraction (mesuré à 632,8 nm) et la constante diélectrique (mesurée à 100 kHz) du matériau.

Le tableau 4.1 donne la valeur des différentes contributions de la permittivité mesurées sur un SiO₂ thermique.

On constate que ϵ_{dip} est très faible, inférieure à 0,1. La littérature rapporte en effet que le dioxyde de silicium obtenu par oxydation du silicium présente une contribution dipolaire extrêmement faible de par la configuration tétragonale des liaisons Si–O [93,94]. Cela confirme la validité des mesures obtenues par cette méthode, qui peut donc être appliquée aux a-SiOCH poreux développés dans le cadre de cette étude.

K	3,9
ϵ_e	1,1
ϵ_i	1,7
ϵ_{dip}	0,1

Table 4.1 – Valeur des différentes contributions de la permittivité d'un dioxyde de silicium obtenu par oxydation thermique du silicium.

4.3 Évolution des différentes composantes de la permittivité en fonction des conditions d'élaboration

4.3.1 Influence du retrait de la phase porogène

La figure 4.4 montre les différentes composantes de la permittivité pour un matériau hybride et le matériau poreux correspondant (cas du recuit UV). Si l'on exclue la composante intrinsèque au vide, la contribution électronique est la plus importante des trois : elle représente environ 2/3 de K-1.

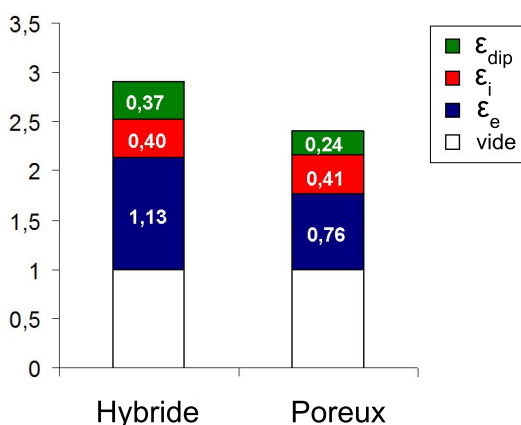


Figure 4.4 – Composantes électronique, ionique et dipolaire de la permittivité pour un matériau hybride ($T_{dépôt}=300$ °C et 48% de porogène injecté dans le plasma) et le matériau poreux correspondant dans le cas du recuit UV.

Le post-traitement permet une diminution des composantes électronique et dipolaire alors que la composante ionique reste quasiment constante. La diminution de ϵ_e est due au retrait de la phase porogène et à la diminution de densité générée par la création de porosité. Par ailleurs, nous avons vu que la phase porogène peut contenir des groupements C–H et/ou C=C–H qui peuvent présenter un moment dipolaire permanent. La dégradation de ces espèces lors du post-traitement permet donc une diminution de ϵ_{dip} . Toutefois, la dégradation de la phase porogène pourrait aussi se concrétiser par une diminution de ϵ_i .

Il sera montré dans le paragraphe suivant que la contribution ionique dépend principalement de la concentration de liaisons Si–O–Si. Donc, si le post-traitement permet de diminuer ϵ_i en enlevant la contribution ionique des espèces porogènes, il génère un affaissement qui conduit à une hausse de la concentration de liaisons Si–O–Si et donc de ϵ_i . Ces

deux effets antagonistes conduisent à une stagnation de ϵ_i .

Validation de l'approximation du milieu dilué :

Le modèle de Debye appliqué aux milieux dilués a permis de décrire l'évolution de la permittivité en fonction de la température. Dans le cas du matériau hybride, on obtient $N_{dip} p_0^2 = 3.10^{-32} C^2.m^{-1}$. Pour un moment dipolaire p_0 de l'ordre de 1 Debye ($3,33.10^{-30}$ C.m), la densité de dipôle est alors $N_{dip} = 3.10^{21} cm^{-3}$. L'approximation du milieu dilué suppose que la densité de dipôle est faible, ce qui permet de négliger leur interaction mutuelle. Cela signifie que l'énergie d'interaction dipôle-dipôle (E_{dip}) est négligeable devant l'agitation thermique (critère de Fröhlich [12]). Or $E_{dip} \approx \frac{N_{dip} \mu^2}{4 \pi \epsilon_0}$ donc, dans notre cas, $E_{dip} \approx 2$ meV, ce qui est inférieur d'un facteur 10 à l'énergie thermique (25 meV à 300 K). L'hypothèse du milieu dilué est donc valide.

4.3.2 Influence de la porosité

La figure 4.5 montre l'évolution de la constante diélectrique et de ses différentes composantes pour des matériaux poreux en fonction du taux de porogène injecté dans le plasma. Trois régimes peuvent être distingués.

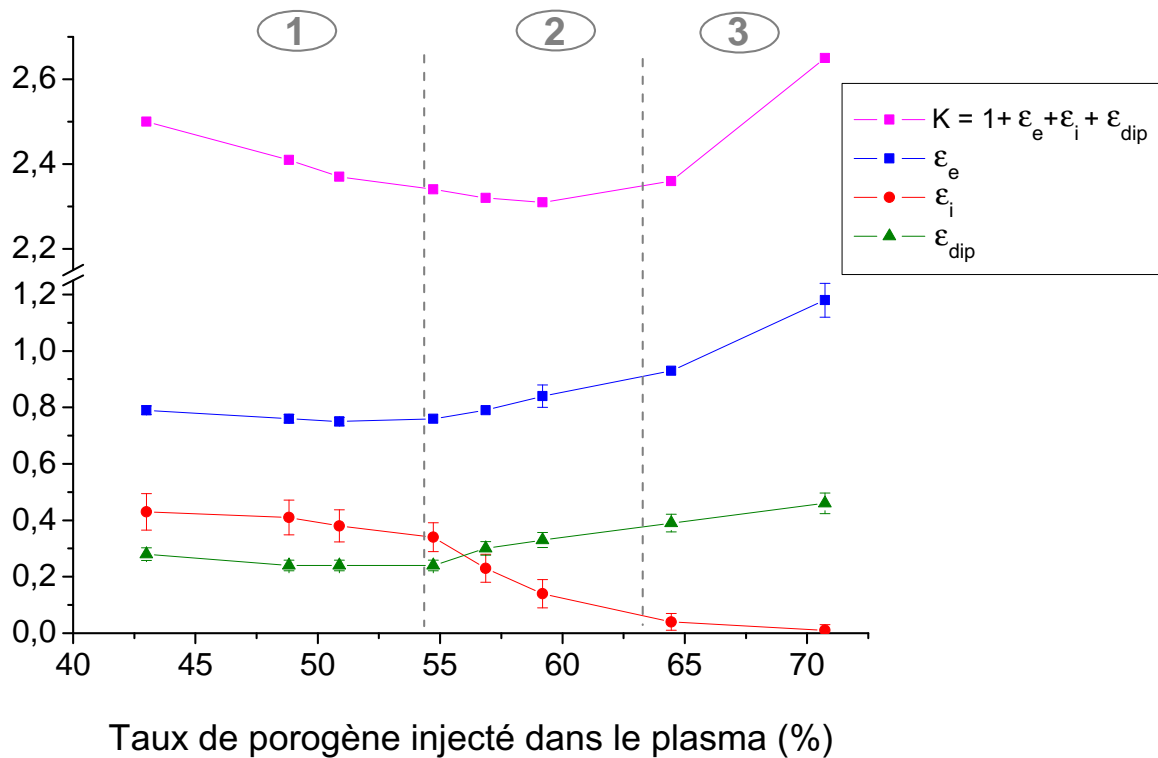


Figure 4.5 – Évolution de la constante diélectrique et de ses différentes composantes pour des matériaux poreux ($T_{dépôt}=300$ °C et cas du recuit UV) en fonction du taux de porogène injecté dans le plasma.

Régime 1 :

Les trois composantes diminuent. Cela est dû à l'augmentation de la porosité, ce qui diminue la densité du matériau. En effet, chaque contribution à la permittivité est proportionnelle à la densité de ses espèces correspondantes. Donc une diminution de la densité du matériau entraîne une diminution de chaque contribution. Cela signifie qu'il n'y a pas de modification drastique du squelette.

Régime 2 :

Le deuxième régime est caractérisé par une augmentation des contributions électronique et dipolaire alors que la constante diélectrique continue de diminuer, ce qui est liée à une augmentation de la porosité (cf. chapitre 2). Cela montre que des espèces, qui ont des polarisations électronique et dipolaire importantes, sont présentes. Or, nous avons vu dans les chapitres précédents, qu'aux forts chargements en porogène, la présence de groupements C=C est observée dans le matériau poreux. Il est montré que la présence d'une double-liaison C=C augmente le moment dipolaire de molécules aliphatiques [3]. Ainsi, un groupement C=C-H présente une forte contribution dipolaire, ce qui pourrait expliquer l'augmentation de ϵ_{dip} . Par ailleurs, il est rapporté que les composés organiques, comme le FLARETM ou le SiLKTM, présentent de fortes composantes électroniques [95, 96]. Ainsi, la présence d'espèces organiques, comme des groupements C=C-H, dans le matériau poreux augmente ϵ_e . Toutefois, la contribution ionique de diélectriques organiques est quasi-nulle [95, 96]. C'est pourquoi la présence d'espèces organiques, comme des groupements C=C-H, n'affecte pas la composante ionique, qui est alors diminuée par l'augmentation de porosité.

Régime 3 :

Dans le troisième régime, la constante diélectrique augmente, ce qui est principalement dû au phénomène d'effondrement qui diminue la porosité et densifie le matériau (cf. chapitre 2). Ce phénomène, qui s'ajoute à celui de la présence de groupements C=C-H, augmente ϵ_e et ϵ_{dip} . Quant à la contribution ionique, il est étonnant de constater qu'elle diminue toujours malgré la densification du matériau.

Dans le cas des diélectriques SiOF et a-SiOCH denses, il a été montré que la contribution ionique est principalement due à la liaison Si-O [60, 94]. La figure 4.6 montre l'évolution de la composante ionique en fonction de la concentration en liaisons Si-O-Si. Les matériaux faiblement chargés en porogène définissent une droite passant par l'origine, qui est en accord avec la littérature. Par contre, pour les forts chargements en porogène, les matériaux ne suivent pas la même tendance : ils présentent une plus faible contribution ionique qu'un matériau qui aurait la même concentration en liaison Si-O-Si et qui suivrait la droite en pointillé. Plusieurs phénomènes peuvent expliquer cela. Tout d'abord, nous avons vu dans les chapitres précédents que, dans le cas d'un fort chargement en porogène, la présence d'espèces organiques rend le film mince absorbant dans le domaine visible, augmentant alors l'incertitude de la mesure de l'indice de réfraction. Ainsi, l'extrapolation de ϵ_i par l'équation 4.5 est entachée d'une erreur plus importante. Ensuite, il est possible que la totalité des

groupements Si–O–C n’ait pas été dégradée par le recuit UV du fait du fort chargement en porogène. Or, nous avons vu au chapitre 3 que ces espèces ont une signature en spectroscopie infra-rouge qui se superpose à celle des liaisons Si–O–Si. L’évaluation de la concentration en liaisons Si–O–Si est alors surestimée. Enfin, la présence importante de groupements organiques peut augmenter le coefficient de dilatation thermique du film mince. Dans ce cas, la capacité mesurée serait alors diminuée lors d’une augmentation de température, et par la même occasion ϵ_{IR} . La valeur de ϵ_{IR} , extrapolée par l’équation 4.5, serait alors sous-estimée. Le fait que les points relatifs aux matériaux fortement chargés en porogène s’éloignent de la droite en pointillés peut alors être dû à ces différentes causes d’erreur. Malgré cela, on constate qu’il existe effectivement une forte corrélation entre la composante ionique et la concentration en liaison Si–O–Si, comme l’avaient supposé Han et al. pour les SiOF et Kim et al. pour les a-SiOCH denses.

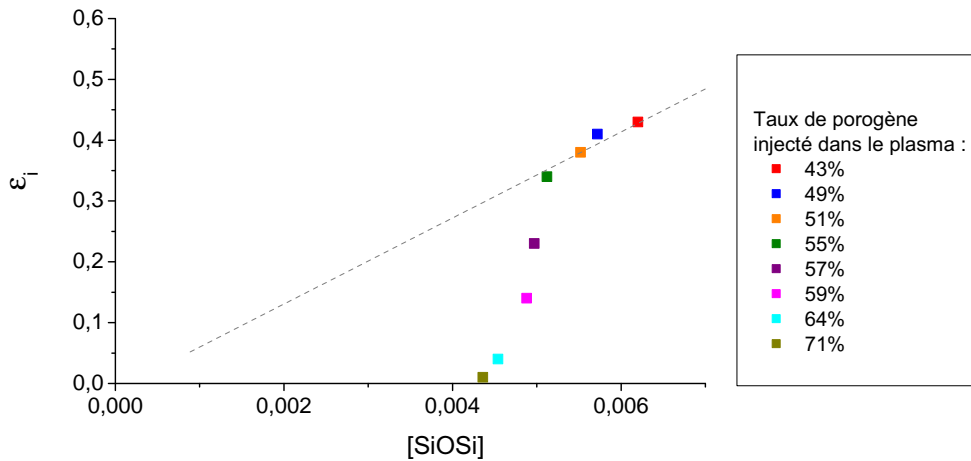


Figure 4.6 – Évolution de la composante ionique de la permittivité en fonction du paramètre [SiOSi] (indicateur de la concentration en liaisons Si–O–Si).

Sur la figure 4.7, on constate que la concentration en liaisons Si–O–Si des matériaux poreux diminue à mesure que le taux de porogène injecté dans le plasma augmente. Cela explique alors la continuelle diminution de la composante ionique. On note que la concentration en liaisons Si–O–Si diminue même au-delà de 60% de porogène injecté, c’est à dire lorsque le matériau se densifie. A mesure qu’on augmente le taux de porogène injecté dans le plasma, le flux de précurseur de matrice est diminué, entraînant une diminution de la concentration en liaisons Si–O–Si déjà dans le matériau hybride. De plus, la présence croissante d’espèces organiques peut générer une « dilution » des liaisons Si–O–Si, diminuant leur concentration. Ainsi, malgré la densification du matériau dû à l’affaissement lors du post-traitement, on observe une diminution de la concentration en liaisons Si–O–Si dans le matériau poreux.

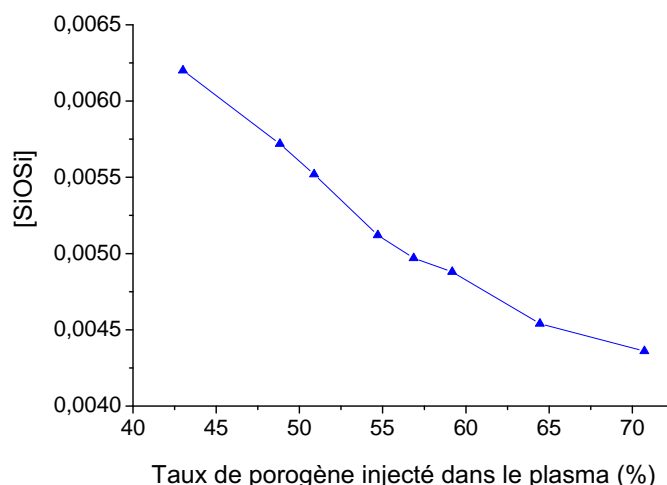


Figure 4.7 – Évolution de $[\text{SiOSi}]$ (indicateur de la concentration en liaisons Si–O–Si) des matériaux poreux en fonction du taux de porogène injecté dans le plasma.

En conclusion, l'augmentation de la charge en porogène permet, dans un premier temps, une diminution des trois composantes de la permittivité grâce à la création croissante de porosité. Toutefois, pour des chargements en porogène trop élevés, la présence de liaisons C=C augmenterait les composantes électroniques et dipolaires même lorsque la densité du matériau diminue. La création de ces groupements est donc à éviter car ils sont néfastes à la diminution de la constante diélectrique. Par ailleurs, dans le cas général, il existe une forte corrélation entre l'évolution de la composante ionique et celle de la concentration en liaisons Si–O–Si. Une fois l'impact de la charge en porogène étudié, il est intéressant de se pencher sur l'influence du post-traitement sur les différentes contributions de la permittivité.

4.3.3 Influence du post-traitement

Le tableau 4.2 présente les valeurs des différentes composantes de la permittivité pour des matériaux poreux provenant du même matériau hybride mais ayant subi l'un ou l'autre post-traitement. Le recuit thermique conduit à des composantes électroniques et ioniques légèrement plus faibles que le recuit UV : ϵ_e et ϵ_i sont plus faibles d'environ 7% dans le cas du recuit thermique. Cette différence peut s'expliquer par la porosité plus importante qui est créée lors d'un recuit thermique. Toutefois, dans cet exemple, la différence de porosité est faible conduisant à un gain lui aussi faible sur les composantes ioniques et électroniques. Par contre, la contribution dipolaire est plus importante dans le cas du recuit thermique, malgré la légère diminution de densité. En effet, nous avons vu au chapitre 3 que le recuit thermique dégrade moins les groupements C=C–H qui peuvent donc contribuer à augmenter ϵ_{dip} . De plus, après le recuit thermique, des groupements Si–O–CH₂–CH₃ seraient toujours présents dans le matériau poreux (cf chapitre 3). Ces groupements « terminaux » peuvent présenter un moment dipolaire important, ce qui expliquerait la composante dipolaire plus importante dans le cas du recuit thermique.

	Recuit UV	Recuit thermique
ϵ_e ($\pm 0,01$)	0,75	0,7
ϵ_i ($\pm 0,03$)	0,38	0,35
ϵ_{dip} ($\pm 0,02$)	0,24	0,29
Porosité (%)	31	33

Table 4.2 – Composantes électronique, ionique et dipolaire de la permittivité pour des matériaux poreux ayant subi le recuit UV ou le recuit thermique ($T_{\text{dépôt}}=300$ °C et 51% de porogène injecté dans le plasma).

Conclusion

La caractérisation électrique montre que les a-SiOCH poreux élaborés dans le cadre de cette étude présentent des caractéristiques stables en fréquence dans la gamme [0,2 - 2.10⁵ Hz] et en température entre 25 et 200 °C. Par ailleurs, l'analyse des différentes contributions de la permittivité confirme l'image du squelette présentée au chapitre précédent et permet de mieux comprendre la contribution électrique de chacune des espèces présentes dans le matériau.

Nous avons vu précédemment que le recuit UV permet une meilleure dégradation des groupements Si–O–C. Il semble que ceux-ci soient néfastes non-seulement aux propriétés mécaniques mais aussi électriques, à cause de leur contribution dipolaire qui augmente la constante diélectrique. La réticulation de ces espèces en liaisons Si–O–Si favorisée par le recuit UV permet alors une optimisation du module réduit mais aussi de la constante diélectrique.

Il a été montré qu'un chargement en porogène trop important entraîne la présence de groupements C=C dans le matériaux poreux. Même si une partie de ces groupements peut être réticulée au sein du squelette et participer ainsi aux propriétés mécaniques, leur contribution est moins efficace que celle des liaisons Si–O–Si. De plus, il semble que ces structures soient défavorables à la diminution de la constante diélectrique du fait de leurs fortes contributions électronique et dipolaire. La présence de groupements C=C est donc défavorable à l'optimisation du couple « constante diélectrique / module réduit ».

Par ailleurs, il est montré qu'une diminution de la concentration de liaisons Si–O–Si permet de réduire la composante ionique de la permittivité. Une forte concentration de ces liaisons est toutefois nécessaire pour améliorer les propriétés élastiques du matériau. Le choix du matériau optimal passe donc par un compromis entre ces deux propriétés.

Pour conclure, l'étude des propriétés mécaniques puis électriques des a-SiOCH semble montrer que l'optimisation du couple « constante diélectrique / module réduit » nécessite une forte concentration de liaisons Si–O–Si alliée une importante porosité. Dans cette étude, la recherche de forte porosité a conduit à la formation de groupements Si–O–C et C=C. Or ceux-ci sont à proscrire pour une optimisation du squelette. L'amélioration du couple « constante diélectrique / module réduit » requiert alors la recherche de conditions d'élaboration permettant une augmentation de la porosité du matériau sans toutefois créer ce type d'espèces.

Conclusion générale

Ce travail s'est intéressé aux diélectriques à très faible permittivité utilisés dans les interconnexions des circuits intégrés. Notre attention s'est focalisée sur des a-SiOCH poreux élaborés suivant l'approche porogène par PECVD. La littérature avait jusqu'alors montré la réalisation de diélectriques ayant une permittivité de 2,5 avec un procédé utilisant le recuit UV comme type de post-traitement.

Dans cette étude, nous avons, dans un premier temps, étudié l'influence des paramètres d'élaboration sur l'extension de l'approche porogène afin d'atteindre des constantes diélectriques les plus faibles possibles avec un procédé utilisant le recuit UV.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés aux propriétés mécaniques de ces matériaux car il s'agit d'un facteur clé pour effectuer correctement leur intégration dans des circuits intégrés. L'impact des paramètres d'élaboration sur la structure chimique des a-SiOCH poreux a alors été analysé afin de mieux comprendre leur comportement mécanique.

Enfin, une méthode de caractérisation a été mise en place afin d'extraire les différentes contributions de la permittivité des diélectriques. Celle-ci, appliquée à divers matériaux, a permis d'étudier l'impact de certains paramètres de dépôts sur ces différentes contributions et permet une évaluation quantitative de la permittivité.

L'extension de l'approche porogène a clairement mis en évidence, via l'utilisation du modèle de Bruggeman, le lien entre la porosité et la permittivité. Des matériaux ayant des constantes diélectriques comprises entre 2,25 et 2,7 ont ainsi été réalisés en utilisant le recuit UV. Comme il avait été observé précédemment avec le recuit thermique comme post-traitement, il existe un chargement en porogène limite au-delà duquel un phénomène d'effondrement de la matrice apparaît lors du recuit UV, ce qui empêche de convertir l'accroissement de la charge en porogène en une augmentation de porosité. Cela ne semble pas dépendre du type de post-traitement, ni de la nature du précurseur de porogène utilisé.

L'étude de l'influence de la température de dépôt a montré qu'il existe une température optimale permettant un compromis entre la minimisation de l'affaissement et l'obtention d'un retrait efficace de la phase porogène.

Des matériaux ULK ayant une permittivité allant jusqu'à 2,25 ont pu être intégrés dans des démonstrateurs, ce qui a permis de montrer l'amélioration des propriétés électriques de circuits tests par l'utilisation de ces diélectriques.

Nous nous sommes ensuite attachés à déterminer la structure chimique des a-SiOCH

poreux étudiés ici afin de mieux comprendre leur comportement mécanique. Ainsi, l'évolution de cette structure en fonction des paramètres d'élaboration a été analysée.

La littérature présente la structure des a-SiOCH poreux comme étant un squelette constitué de groupements Si-CH₃ reliés à une réseau de liaisons Si-O-Si. Nous montrons ici qu'il existe aussi des groupements Si-O-C dans le matériau hybride. Le recuit UV semble favoriser leur réticulation pour former des liaisons Si-O-Si permettant ainsi une augmentation du module réduit. Ce mécanisme n'est pas observé avec le recuit thermique, ce qui peut être dû à la plus faible dégradation des groupements Si-O-C par ce post-traitement.

La charge en porogène influe aussi sur la structure chimique du matériau. Pour des chargements trop élevés, l'apparition de groupements -C=C- dans le matériau poreux a été observée. Certains de ces groupements -C=C- peuvent être réticulés au squelette et participer ainsi à la tenue mécanique du film. Toutefois, ils sont moins efficaces que les liaisons Si-O-Si qui sont donc à favoriser.

L'impact de ces modifications structurales sur les différentes contributions de la permittivité a ensuite été déterminé. Il a mis en évidence que les groupements Si-O-C augmentent la permittivité totale à cause d'une contribution dipolaire élevée. En outre, la présence des double liaisons C=C augmente les contributions électronique et dipolaire de la permittivité ce qui se répercute sur la constante diélectrique totale.

L'étude des modifications structurales du squelette a ainsi permis de mieux comprendre comment optimiser les propriétés électriques et mécaniques des a-SiOCH poreux. Il a été montré que l'augmentation de la quantité des groupements -C=C- dégrade les propriétés mécaniques et électriques. Ceci est observé lorsque la charge en porogène est trop importante. Il existe donc un chargement en porogène optimal permettant un compromis entre l'augmentation de la porosité et l'augmentation de la constante diélectrique de la matrice. L'utilisation du recuit UV comme post-traitement permet une optimisation du couple « porosité/propriétés mécaniques » grâce à la réticulation des groupements Si-O-C, qui augmente le module réduit et réduit la contribution dipolaire de la permittivité.

La réduction de la constante diélectrique par la création de porosité semble atteindre certaines limites. Les constantes diélectriques atteintes dans cette étude permettent toutefois de satisfaire les besoins de matériaux ULK pour les technologies suivantes. Les améliorations futures de ces matériaux passent certainement par l'optimisation de leurs propriétés mécaniques afin de faciliter leur intégration et augmenter la fiabilité des circuits intégrés. L'incorporation de groupements Si-CH₂-Si ou Si-CH₂-CH₂-Si dans le squelette pourrait permettre un tel développement mais cela semble nécessiter l'utilisation de nouveaux précurseurs de matrice.

Bibliographie

- [1] Grill A., Patel V. and Gates S. (2001), US patent number : US6,312,793 B1.
- [2] Favennec L., Jousseau V., Gerbaud G., Zenasni A. and Passemard G., *Ultralow-k using a plasma enhanced chemical vapor deposition porogen approach: matrix structure and porogen loading influences*, Journal of Applied Physics, vol. 102, (2007) p. 064107.
- [3] Smyth C.P., Dielectric Behavior and Structure (McGraw-Hill, New York, 1955).
- [4] Bardeen J. and Brattain W., *The transistor, a semiconductor triode*, Physical Review Letters, vol. 74, (1948) p. 230.
- [5] Moore Gordon E., *Cramming more components onto integrated circuits*, Electronics, vol. 38(8), (1965) pp. 114–117.
- [6] Moore G.E., *Progress in digital integrated electronics*, in IEEE Text Speech (1975).
- [7] Video transcript, www.intel.com.
- [8] www.intel.com.
- [9] Sinha A., Cooper Jr J. and Levinstein H., *Speed limitations due to interconnect time constants in VLSI integrated circuits*, Electron Device Letters, IEEE, vol. 3(4), (1982) pp. 90–92.
- [10] Jeng S., Chang M. and Havemann R., *Process integration and manufacturing issues for high performance interconnect*, in MRS Symp. Proc. Adv. Metallization for Devices and Circuits (1994), pp. 25–31.
- [11] Kittel C., Introduction to Solid State Physics (J. Wiley and sons Inc, New York, 1986).
- [12] Böttcher C.J.F. and Bordewijk P., Theory of Electric Polarization, 2nd ed (Elsevier, Amsterdam, 1978).
- [13] Jonscher A.K., Dielectrics relaxation in solids (Chelsea Dielectrics Press, 1984).
- [14] Kingery W., Bowen H. and Uhlmann D., Introduction to Ceramics (John Wiley & Sons, 1976).
- [15] Niklasson G., Granqvist C. and Hunderi O., *Effective medium models for the optical properties of inhomogeneous materials*, Applied Optics, vol. 20(1), (1981) pp. 26–30.
- [16] Jousseau V., Rolland G., Babonneau D. and Simon J., *Structural study of nanoporous ultra low-k dielectrics using complementary techniques: Ellipsometric porosimetry, X-ray reflectivity and grazing incidence small-angle X-ray scattering*, Applied Surface Science, vol. 254(2), (2007) pp. 473–479.

- [17] Adams A.C., *Plasma deposition of inorganic films*, Solid State Technology, vol. 26, (1983) pp. 135–139.
- [18] Batey J. and Tierney E., *Low-temperature deposition of high-quality silicon dioxide by plasma-enhanced chemical vapor deposition*, Journal of Applied Physics, vol. 60, (1986) p. 3136.
- [19] Prorok B., Zhu Y., Espinosa H., Guo Z., Bazant Z., Zhao Y. and Yakobson B., *Micro- and nanomechanics*, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, vol. 5, (2004) pp. 555–600.
- [20] Sze S.M., *Physics of Semiconductor Devices* (John Wiley and Sons, Inc, New York, 1981).
- [21] Klein L.C., *Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty shapes* (Noyes Publications, 1987).
- [22] Maier G., Polymaterials A.G. and Kaufbeuren G., *The search for low ϵ and ultra low ϵ dielectrics: how far can you get with polymers ?*, Electrical Insulation Magazine, IEEE, vol. 20(2), (2004) pp. 6–17.
- [23] Townsend P.H., Martin S.J., Godschalx J. *et al.*, *SiLK polymer coating with low dielectric constant and high thermal stability for ULSI interlayer dielectric*, Material Research Society Symposium Proceeding, vol. 476, (1997) p. 9.
- [24] Nuyken O., Leitner M.B. and Maier G., *Cationic polymerization of bis(1-alkylvinyl)benzenes and related monomers-syntheses of monomers with long alkyl side chains*, Makromol. Chem., vol. 192, (1991) p. 3071.
- [25] Baud L., Passemard G., Gobil Y., M'Saad H., Corte A., Pires F., Fugier P., Noel P., Rabinzohn P. and Beinglass I., *Integration of a stack of two fluorine doped silicon oxide thin films with interconnect metallization for a sub-0.35 μm inter-metal dielectric application*, Microelectronic Engineering, vol. 37(38), (1997) pp. 261–269.
- [26] Raju G.G., *Dielectrics in electric fields* (Marcel Dekker Inc., 2003).
- [27] Han L., Pan J., Chen S., Balasubramanian N., Shi J., Wong L. and Foo P., *Characterization of Carbon-Doped SiO_2 Low k Thin Films: Preparation by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition from Tetramethylsilane*, Journal of The Electrochemical Society, vol. 148, (2001) p. F148.
- [28] Wu Z., Shiung Z., Chiang C., Wu W., Chen M., Jeng S., Chang W., Chou P., Jang S., Yu C. *et al.*, *Physical and Electrical Characteristics of Methylsilane-and Trimethylsilane-Doped Low Dielectric Constant Chemical Vapor Deposited Oxides*, Journal of The Electrochemical Society, vol. 148, (2001) p. F127.
- [29] Kim Y., Lee S. and Kim H., *Low- k Si-O-C-H composite films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition using bis-trimethylsilylmethane precursor*, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 18, (2000) p. 1216.

- [30] Gonon P., Sylvestre A., Meynen H. and Van Cotthem L., *Permittivity and conductivity of low-dielectric-constant SiOC:H films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition*, Journal of The Electrochemical Society, vol. 150, (2003) p. F47.
- [31] Leu J., Tu T. and Ho P., *Material research society fall meeting tutorial: low ϵ materials*, in Material Research Society Symposium Proceeding (1996).
- [32] Chang S.Y., Chou T.J., Lu Y.C. et al., *Curing process window and thermal stability of porous MSQ-based low-dielectrics-constant materials*, Journal of the Electrochemical Society, vol. 151, (2004) pp. F-146-52.
- [33] Nakamura T. and Nakashima A., Proceedings of IITC 2004, vol. 9.1, (2004) p. 175.
- [34] Chapelon L.L., Arnal V., Broekaart M., Gosset L.G., Vitiello J. and Torres J., *Characterization and integration of a CVD porous SiOCH ($k < 2.5$) with enhanced mechanical properties for 65 nm MOS interconnects and below*, Microelectronic Engineering, vol. 76, (2004) pp. 1-7.
- [35] Li L., Lu Y., Lu H., Yang Y., Lin C., Chen B., Liang M., Jang S., Liang M., Div A. et al., *Advanced 300 mm cu/CVD LK($k=2.2$) multilevel damascene integration for 90/65 nm generation BEOL interconnect technologies*, in IEEE Symposium on VLSI Technology. Digest of technical papers (2003), pp. 105-106.
- [36] Jousseume V., Beynet J., Rémiat B., Gaillard F., Lumia G., Didier G., Fournel B., Rebiscoul D., Louis D. and Passemard G., *Total porogen extraction by supercritical carbon dioxide to produce porous ULK thin film*, in Advanced Metallization Conference proceedings (2005), pp. 317-323.
- [37] Beynet J., Jousseume V., Madec A., Remiat B., Mercier R., Alberola N.D. and Gérard P., *Supercritical carbon dioxide process to improve dielectric and mechanical properties of porous ULK thin films*, in Material Research Society Symposium Proceeding, vol. 914 (2006), pp. F02-08.
- [38] Jousseume V., Maury P. and Passemard G., *H₂ plasma as porogen removal treatment to perform porous ULK*, in Meet. Abstr. - Electrochem. Soc., vol. 604 (2006), p. 370.
- [39] Zenasni A., Jousseume V., Gourhant O., Favennec L. and Maury P., *Porosity generation using hydrogen plasma assisted thermal curing for ultra low-K material*, Microelectronic Engineering, vol. 85(10).
- [40] Yim K.S. et al. (2004), US patent number : US 2004/0156987.
- [41] Waldfried C., Han Q., Escorcía O., Margolis A., Albano R., Berry I., Inc A. and Rockville M., *Single wafer RapidCuringTM of porous low-k materials*, Interconnect Technology Conference, 2002. Proceedings of the IEEE 2002 International, (2002) pp. 226-228.
- [42] Zenasni A., Remiat B., Waldfried C., Le Cornec C., Jousseume V. and Passemard G., *Thermal furnace and Ultraviolet assisted curing impact on SiOCH spin-on ultra low dielectric constant materials*, Thin Solid Films, vol. 516(6), (2008) pp. 1097-1103.

- [43] Jousseaume V., Zenasni A., Favennec L., Gerbaud G., Bardet M., Simon J.P. and Humbert A., *Comparison between E-beam and ultraviolet curing to perform porous SiOC:H*, Journal of the Electrochemical Society, vol. 154, (2007) p. 103.
- [44] Mickler E., Lin C.T., Krishnan A., Jin C. and Jain M., *A charge damage study using an electron beam low k treatment*, Proceedings of the Interconnect Technology Conference, (2004) p. 190.
- [45] Hedrick J., Miller R., Hawker C., Carter K., Volksen W., Yoon D. and Trollsaaas M., *Templating Nanoporosity in Thin-Film Dielectric Insulators*, Advanced Materials, vol. 10(13), (1998) pp. 1049–1053.
- [46] Grill A. and Neumayer D., *Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization*, Journal of Applied Physics, vol. 94, (2003) p. 6697.
- [47] Gates S., *A porous SiCOH dielectric with $k=2.4$ for high performance BEOL interconnects*, in ADMETA proceeding (2006).
- [48] Favennec L., Jousseaume V., Rouessac V., Durand J. and Passemard G., *Ultra low K PECVD porogen approach: matrix precursors comparison and porogen removal treatment study*, in Materials, Technology and Reliability for Advanced Interconnects–2005, vol. 863 (2005), pp. 49–54.
- [49] Cho S.M., Lee P., Lang C.I., Sugiarto D., Chen C.A., Xia L.Q., Venkataraman S. and Yieh E. (2005), US patent number: US6,943,127 B2.
- [50] Vrtis R., O Neill M., Vicent J., Lukas A., Peterson B. *et al.*, *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of Porous Organosilicate Glass ILD Films With $k < 2.4$* , in Material Research Society Symposium Proceeding, vol. 766 (2003).
- [51] Bilodeau S., *Porogen precursors for ULK ($K < 2.2$) PECVD dielectrics*, in Advanced Metalization Conference Proceeding (Russel S.W., Mills M.E., Osaki A., Yoda T., 2006).
- [52] Baklanov M., Jehoul C., Gore R., Gronbeck D., Prokopowicz G., Sullivan C., You Y., Flannery C., Bauer B., Wu W. *et al.*, *Properties of mesoporous low-k MSSQ film prepared using macromolecular porogen*, Proc. MRS Advanced Metallization Conference (AMC 2001)-in Druck.
- [53] Rouessac V., Favennec L., Rémiat B., Jousseaume V., Passemard G. and Durand J., *Crosslinking impact of mesoporous MSQ films used in microelectronic interconnections on mechanical properties*, Thin solid films, vol. 495, (2006) pp. 124–129.
- [54] Cheng Y., We B., O’Neil M. and Karwacki E., *The effect of deposition temperature on the structure and electrical properties of low-k film using Diethoxymethylsilane (DEMS) prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition*, Thin Solid Films, vol. 516(2-4), (2007) pp. 438–443.
- [55] Grill A., *Plasma enhanced chemical vapor deposited SiCOH dielectrics: from low-k to extreme low-k interconnect materials*, Journal of Applied Physics, vol. 93, (2003) p. 1785.

- [56] Shinriki M., Tajima N., Hamada T., Ohno T., Yoneda K., Kondo S., Ogawa S., Miyazawa K., Inaishi Y., Sakoda K., Hasaka S. and Inoue M., *Si-C₂H₄-Si network formation for improvement of PECVD SiOC:H film properties*, ADMETA 2006 proceedings, (2006) pp. 106–7.
- [57] Anderson D.R., *Analysis of Silicones*, chapter 10 (Wiley-interscience, NY, 1974).
- [58] Ciaramella F., Jousseau V., Maitrejean S., Verdier M., Rémiat B., Zenasni A. and Passemard G., *Crosslinking impact of mesoporous MSQ films used in microelectronic interconnections on mechanical properties*, Thin solid films, vol. 495, (2006) pp. 124–129.
- [59] Chua C.T., Sarkar G. and Hu X., *In Situ Characterization of Methylsilsequioxane Curing*, Journal of the Electrochemical Society, vol. 145(11), (1998) pp. 4007–4011.
- [60] Kim J.Y., Hwang M.S., Kim Y.H., Kim H.J. and Lee Y., *Origin of low dielectric constant of carbon-incorporated silicon oxide film deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition*, Journal of Applied Physics, vol. 90(5), (2001) p. 2469.
- [61] Dauskardt R. *et al.*, *Low-k dielectrics - nanostructures and process effects on reliability*, in Material Research Society Symposium Proceeding (2007).
- [62] Beer A., *Einleitung in die höhere Optik* (Vieweg, 1882).
- [63] Pliskin W.A., *Semiconductor silicon* (Electrochemical Society Softbound Proceeding Series (Electrochemical Society, Princetown, NJ), 1973).
- [64] Cox J.N., Ren J., Van Horn J. and Kwok K.W., *Electrochemical society, inc, Extended abstracts, no. 149* (1992).
- [65] Rau C. and Kulisch W., *Mechanisms of plasma polymerization of various silico-organic monomers*, Thin solid films, vol. 249(1), (1994) pp. 28–37.
- [66] Lucovsky G., *Preparation of device-quality SiO₂ thin films by remote plasma-enhanced chemical vapour deposition (PECVD) : applications in metal-oxide-semiconductor (MOS) devices*, Advanced Materials for Optics and Electronics, vol. 6(2), (1996) pp. 55–72.
- [67] Mukherjee S. and Evans P., *The Deposition of Thin Films by the Decomposition of Tetra-Ethoxy Silane in a Radio Frequency Glow Discharge*, Thin Solid Films, vol. 14, (1972) pp. 105–118.
- [68] Launer P.J., *Silicone compounds register and review* (Petrarch Systems, Inc., Bristol, PA, 1987).
- [69] Castex A., *Vers les matériaux à très faible constante diélectrique: étude des mécanismes réactionnels des dépôts plasma d'organosiliciés, influence des molécules précurseurs du dépôt et optimisation du nettoyage du réacteur* (2005), thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble.
- [70] Matsuura M., Goto K., Miura N., Hashii S. and Asai K., *Film Characterization of Ultra Low-k Dielectrics Modified by UV Curing with Different Wavelength Bands*, in Material Research Society Symposium Proceeding, vol. 914 (2006), pp. F01–06.

- [71] Zhang M., Pan L. and Nakayama Y., *Structural modifications of hydrogenated amorphous carbon nitride due to ultraviolet light irradiation and thermal annealing*, Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 266, (2000) pp. 815–820.
- [72] Lee B., Yoon J., Oh W., Hwang Y., Heo K., Jin K., Kim J., Kim K. and Ree M., *In-situ grazing incidence small-angle X-ray scattering studies on nanopore evolution in low-k organosilicate dielectric thin films*, Macromolecules, vol. 38(8), (2005) pp. 3395–3405.
- [73] Trchová M., Zemek J. and Jurek K., *Photoelectron and infrared spectroscopy of semi-insulating silicon layers*, Journal of Applied Physics, vol. 82, (1997) p. 3519.
- [74] Cheng Y., Wang Y., Hwang G., O’Neil M., Karwacki E., Liu P. and Chen C., *Effect of deposition temperature and oxygen flow rate on properties of low dielectric constant SiCOH film prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition using diethoxymethylsilane*, Surface & Coatings Technology, vol. 200(10), (2006) pp. 3134–3139.
- [75] Favennec L., *Développement de matériaux diélectriques pour les interconnexions des circuits intégrés a-SiOC:H poreux ultra low-k et a-SiC:H low-k* (2005), thèse de l’université Montpellier II.
- [76] Sen P.N. and Thorpe M.F., *Phonons in AX₂ glasses: From molecular to band-like modes*, Phys. Rev. B, vol. 15(8), (1977) pp. 4030–4038.
- [77] Wong T., Liu B., Narayanan B., Ligatchev V. and Kumar R., *Investigation of deposition temperature effect on properties of PECVD SiOCH low-k films*, Thin Solid Films, vol. 462, (2004) pp. 156–160.
- [78] Gates S., Neumayer D., Sherwood M., Grill A., Wang X. and Sankarapandian M., *Preparation and structure of porous dielectrics by plasma enhanced chemical vapor deposition*, Journal of Applied Physics, vol. 101, (2007) p. 094103.
- [79] Uchida Y., Ito Y. and Ishida K., *Porogen concentration and its desorbing temperature dependence in porous silica film incorporated with ethylene groups*, Materials Science and Engineering B, vol. 118(1), (2005) pp. 250–252.
- [80] Posseme N., Chevolleau T., Joubert O., Vallier L. and Rochat N., *Etching of porous SiOCH materials in fluorocarbon-based plasmas*, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, vol. 22, (2004) p. 2772.
- [81] Burkey D. and Gleason K., *Temperature-resolved Fourier transform infrared study of condensation reactions and porogen decomposition in hybrid organosilicon-porogen films*, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 22, (2003) p. 61.
- [82] Gibson L. and Ashby M., *Cellular Solids: Structure and Properties* (Cambridge University Press, 1997).
- [83] Grill A., Edelstein D., Restaino D., Lane M., Gates S., Liniger E., Shaw T., Liu X., Klaus D., Patel V. *et al.*, *Optimization of SiCOH dielectrics for integration in a 90nm CMOS technology*, in Interconnect Technology Conference, 2004. Proceedings of the IEEE 2004 International (2004), pp. 54–56.

- [84] Koropecki R., Alvarez F. and Arce R., *Infrared study of the Si-H stretching band in a-SiC: H*, Journal of Applied Physics, vol. 69, (1991) p. 7805.
- [85] Zenasni A., Jousseau V., Holliger P., Favennec L., Gourhant O., Maury P. and Gerbaud G., *The role of ultraviolet radiation during ultralow k films curing: Strengthening mechanisms and sacrificial porogen removal*, Journal of Applied Physics, vol. 102, (2007) p. 094107.
- [86] Weast R., Astle M. and Beyer W., CRC Handbook of chemistry and physics (Boca Raton, London, New-York, 1987).
- [87] Ito F., Takeuchi T. and Hayashi Y., *Improvement of Mechanical Properties of Porous SiOCH films by Post-cure Treatments*, in Proc. MRS Advanced Metallization Conference (AMC 2005) (2005).
- [88] Padovani A., Rhodes L., Allen S. and Kohl P., *Chemically Bonded Porogens in Methylsilsesquioxane*, Journal of The Electrochemical Society, vol. 149, (2002) p. F161.
- [89] Mabboux P. and Gleason K., *Chemical Bonding Structure of Low Dielectric Constant Si: O: C: H Films Characterized by Solid-State NMR*, Journal of The Electrochemical Society, vol. 152, (2005) p. F7.
- [90] Nakao S., Ushio J., Ohno T., Hamada T., Kamigaki Y., Kato M., Yoneda K., Kondo S. and Kobayashi N., *UV/EB Cure Mechanism for Porous PECVD/SOD Low-k SiCOH Materials*, in International Interconnect Technology Conference, 2006 (2006), pp. 66–68.
- [91] Liu Q., Shi W., Babonneau F. and Interrante L., *Synthesis of Polycarbosilane/Siloxane Hybrid Polymers and Their Pyrolytic Conversion to Silicon Oxycarbide Ceramics*, Chem. Mater., vol. 9(11), (1997) pp. 2434–2441.
- [92] Iacopi F., Tokei Z., Le Q., Shamiryan D., Conard T., Brijs B., Kreissig U., Van Hove M. and Maex K., *Factors affecting an efficient sealing of porous low-k dielectrics by physical vapor deposition Ta (N) thin films*, Journal of Applied Physics, vol. 92, (2002) p. 1548.
- [93] Lim S., Shimogaki Y., Nakano Y., Tada K. and Komiyama H., *Preparation of low dielectric constant F-doped SiO films by plasma enhanced chemical vapor deposition*, Applied Physics Letters, vol. 68, (1996) p. 832.
- [94] Han S. and Aydil E., *Reasons for lower dielectric constant of fluorinated SiO films*, Journal of Applied Physics, vol. 83, (1998) p. 2172.
- [95] Postava K., Yamaguchi T. and Horie M., *Estimation of the dielectric properties of low-k materials using optical spectroscopy*, Applied Physics Letters, vol. 79, (2001) p. 2231.
- [96] Fukuda T., Aoi N. and Matsunaga H., *Novel Method of Estimating Dielectric Constant for Low-k Materials*, Japanese Journal of Applied Physics Part 2, vol. 41(3B), (2002) pp. L307–L310.
- [97] Barrow G., Introduction to Molecular Spectroscopy (McGraw-Hill, 1962).

- [98] Guiner A., *Théorie et technique de la radiocristallographie* (Dunod, 1964).
- [99] Rouquerol F., Rouquerol J. and Sing K., *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications* (Academic Press. New York. US, 1999).
- [100] Thomson W., *On the equilibrium of vapor pressure at a curved surface of liquid*, Proc. Roy. Soc. Edinb, vol. 7, (1870) pp. 63–68.
- [101] Dubinin M. and Radushkevich L., *Some new four parameter models for moisture sorption isotherms*, Dokl. Akad. Nauk SSSR, vol. 55, (1947) p. 327.
- [102] Andrew E., Bradbury A. and Eades R., *Nuclear magnetic resonance spectra from a crystal rotated at high speed*, Nature, vol. 182(4650), (1958) p. 1659.
- [103] Bennett A., Rienstra C., Auger M., Lakshmi K. and Griffin R., *Heteronuclear decoupling in rotating solids*, The Journal of Chemical Physics, vol. 103, (1995) p. 6951.
- [104] Mehring M., *Principles of high resolution NMR in solids* (Springer-Verlag Berlin, 1983).
- [105] Hartmann S. and Hahn E., *Nuclear Double Resonance in the Rotating Frame*, Physical Review, vol. 128(5), (1962) pp. 2042–2053.
- [106] Li X. and Bhushan B., *A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications*, Materials Characterization, vol. 48(1), (2002) pp. 11–36.
- [107] Jennett N. and Bushby A., *Adaptive Protocol for Robust Estimates of Coatings Properties by Nanoindentation*, in Material Research Society Symposium Proceeding, vol. 695 (Warrendale, Pa.; Materials Research Society; 1999, 2002), pp. 73–78.

Annexe A

La spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infra-rouge est une technique d'analyse physico-chimique. Une onde incidente excite les différents modes de vibration des liaisons présentes dans le matériau. Chaque mode de vibration d'une liaison est excité pour une fréquence donnée. L'analyse du spectre d'absorption permet donc la détermination de certaines liaisons chimiques. Les bases théoriques et son principe sont bien connus [97]. Néanmoins, il est important ici non-seulement de préciser les conditions expérimentales dans lesquelles les mesures ont été réalisées mais aussi la méthode utilisée pour analyser les spectres d'absorption.

Conditions expérimentales de mesure :

L'équipement est spectromètre Biorad QS-3300, utilisant un photodétecteur Mercure-Cadmium-Tellure (MCT). Le spectre final est moyenné sur 32 scans et la résolution est de 2 cm^{-1} . Les mesures sont réalisées à l'air ambiant (25 °C), en transmission avec une incidence normale par rapport à la couche mince.

Méthode d'analyse des spectres d'absorption :

Travaillant en transmission, la donnée obtenue correspond au spectre de transmission de l'ensemble « Air+Couche+Substrat ». On obtient le spectre de transmission de la couche seule en soustrayant celui de l'ensemble Air-Substrat mesuré au préalable. Le spectre d'absorption peut alors être calculé à partir du spectre de transmission en considérant comme négligeable la partie réfléchi par le bicouche. On suppose aussi le substrat en silicium comme transparent dans toute la gamme de longueur d'onde sondée.

De par la différence d'indice optique entre la couche mince et le substrat, la base du spectre d'absorption n'est pas plate (cf. figure A.1).

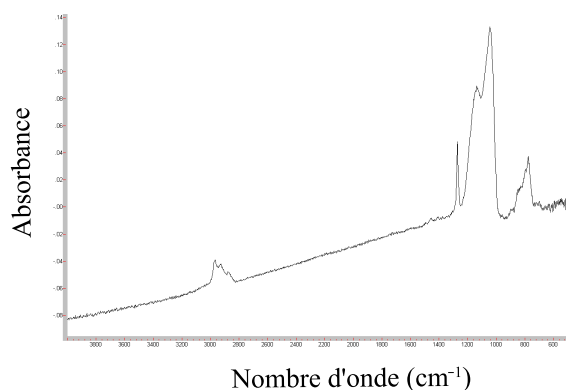
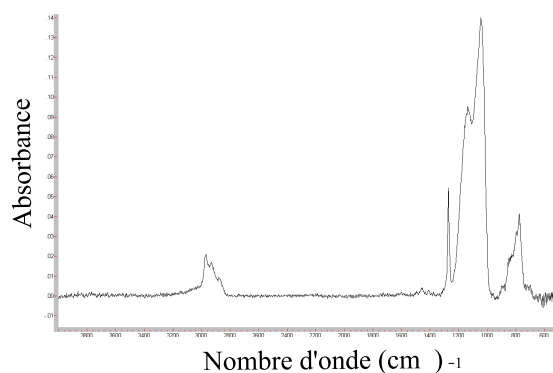
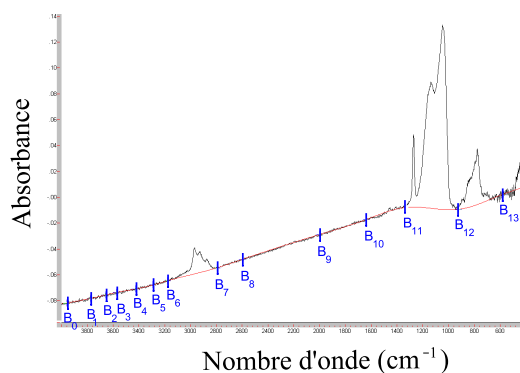


Figure A.1 – Spectre d'absorption brut.

Celle-ci est alors redressée en définissant une ligne courbe qui passe par le spectre en des points ($B_0, B_1, B_2 \dots$) pour lesquels l'absorbance sera considérée comme nulle (cf. figure A.2 a). Cette ligne définit la ligne de base du spectre et permet d'obtenir un spectre aplani (cf. figure A.2 b). La ligne de base de tous les spectres de cette étude a été réalisée en utilisant cette méthode avec toujours les mêmes points B.



a)

b)

Figure A.2 – a) Méthode de redressement de la base d'un spectre brut (la courbe rouge est la ligne de base). b) Spectre d'absorption dont la base a été redressée.

Annexe B

GISAXS

Lorsqu'un matériau amorphe présente des hétérogénéités de densité électronique, celles-ci peuvent diffuser élastiquement le faisceau de rayons X : les photons sont déviés sans perte d'énergie. Si le matériau présente un ordre à grande distance, comme les cristaux, le phénomène de diffraction peut apparaître et la figure de diffraction donne des informations sur les caractéristiques du cristal (structure, paramètre de maille, ...). Sinon, il y a simplement diffusion des photons. Mais la figure de diffusion peut tout de même renseigner sur les caractéristiques structurales des hétérogénéités (taille, forme, quantité). L'utilisation des rayons X permet de sonder des objets ayant une taille comprise entre quelques dixièmes de nanomètre et quelques centaines de nanomètres. Dans le cas qui nous intéresse, les hétérogénéités, que sont des pores de taille nanométrique, sont donc tout à fait observables par cette technique. L'utilisation d'un modèle qui rend compte de l'intensité diffusée expérimentalement permet de caractériser ces hétérogénéités. Si l'on considère les pores comme sphériques, la loi de Guinier permet d'estimer la taille des pores ainsi que leur quantité et donc la porosité du matériau [98]. Cette technique est tout à fait intéressante car elle permet de mesurer la porosité, qu'elle soit ouverte ou non.

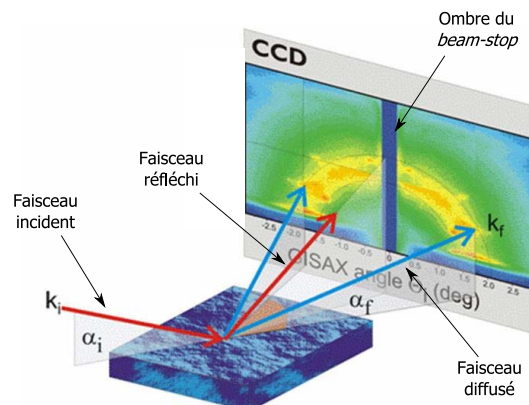


Figure B.1 – Représentation schématique de la méthode de diffusion des rayons X aux incidences rasantes.

La diffusion élastique des rayons X se pratique ici en incidence rasante afin de profiter du phénomène de réflexion (cf. figure B.1). Pour un angle d'incidence α_i inférieur à l'angle

critique, le faisceau incident est réfléchi, ne sondant alors que la couche mince qui nous intéresse et non le substrat. Le faisceau diffusé est capté par un détecteur bi-dimensionnel (capteur CCD), en prenant bien soin de le protéger du faisceau directement réfléchi par un *beam-stop*. En effet, ce faisceau pourrait masquer la figure de diffusion à cause de sa trop forte intensité.

Ces analyses ont été réalisées sur la ligne D2AM de l'*European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF). L'énergie incidente est de 6,99 keV avec une brillance de 10^{11} photon/sec.

Annexe C

Ellipsométrie-Porosimétrie

Cette méthode consiste à réaliser un cycle d'adsorption-désorption isotherme d'un liquide. La connaissance du volume adsorbé permet d'évaluer la porosité ouverte. En effet, le solvant ne peut pénétrer que si les pores sont interconnectés. L'échantillon est placé dans une enceinte où la pression partielle en solvant est contrôlée.

La mesure de ce volume est réalisée en suivant, au cours du cycle, l'évolution de l'indice de réfraction de la couche qui correspond en un mélange du matériaux poreux et d'un volume V de liquide adsorbé. En effet, ce milieu peut être modélisé par une loi de mélange, telle que les modèles de Lorentz-Lorentz ou de Bruggeman. Nous avons vu au chapitre 1 que, dans les conditions de notre étude, les deux modèles donnent des résultats assez proches (différence inférieure à 5%). Or, le modèle de Lorentz-Lorentz permet de dissocier les différents constituants du mélange, ce qui conduit à des expressions analytiques plus simples que le modèle de Bruggeman. L'utilisation de ce modèle est donc préférée pour cette application.

En effet, dans le domaine visible, la permittivité est réduite à sa composante électronique. Elle satisfait alors l'équation C.1:

$$K = \underline{n}^2 = (n' + j n'')^2 \quad (\text{C.1})$$

Or les matériaux étudiés ici sont très faiblement absorbants dans le visible. La partie imaginaire de l'indice de réfraction est donc quasi-nulle. On a alors l'égalité C.2 :

$$K = n'^2 \quad (\text{C.2})$$

Ainsi, la formule de Lorentz-Lorentz (cf. équation 1.21) devient l'équation C.3 :

$$(1-V) \frac{n'_m{}^2 - 1}{n'_m{}^2 + 2} + V \frac{n'_{\text{solvant}}{}^2 - 1}{n'_{\text{solvant}}{}^2 + 2} = \frac{n'^2 - 1}{n'^2 + 2} \quad (\text{C.3})$$

n'_m : indice de réfraction de la matrice
 n'_{solvant} : indice de réfraction du solvant
 n' : indice de réfraction mesuré
 V : volume adsorbé

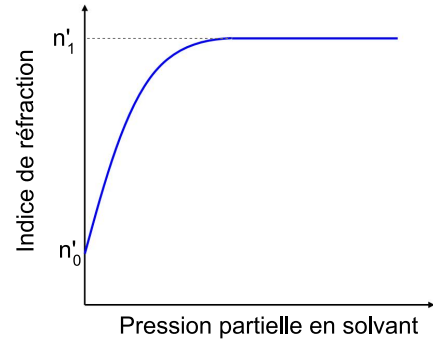
On peut donc en déduire la porosité en appliquant cette relation aux deux points particuliers que sont :

- le point initial où l'adsorption n'a pas commencée : $n'_{\text{solvant}}=1$, $n' = n_0 = n_{\text{poreux}}$, $V=\text{porosité}$.

- le point final où toute la porosité ouverte est remplie de solvant : $n' = n_1$, $V=\text{porosité}$.

Dans ce cas, on obtient la formule C.4 donnant la porosité d'un matériau donné.

$$V = \frac{n'_{\text{solvant}}{}^2 + 2}{n'_{\text{solvant}}{}^2 - 1} \left(\frac{n_1'^2 - 1}{n_1'^2 + 2} - \frac{n_0'^2 - 1}{n_0'^2 + 2} \right) \quad (\text{C.4})$$



On remarque qu'il n'est donc pas nécessaire de faire des hypothèses sur la matrice puisque la connaissance de son indice de réfraction n'est pas utile ici. Néanmoins, sa détermination est possible une fois la porosité calculée. On peut alors tracer l'évolution du volume adsorbé en fonction de la pression partielle en solvant appliquée dans l'enceinte (cf. figure C.1).

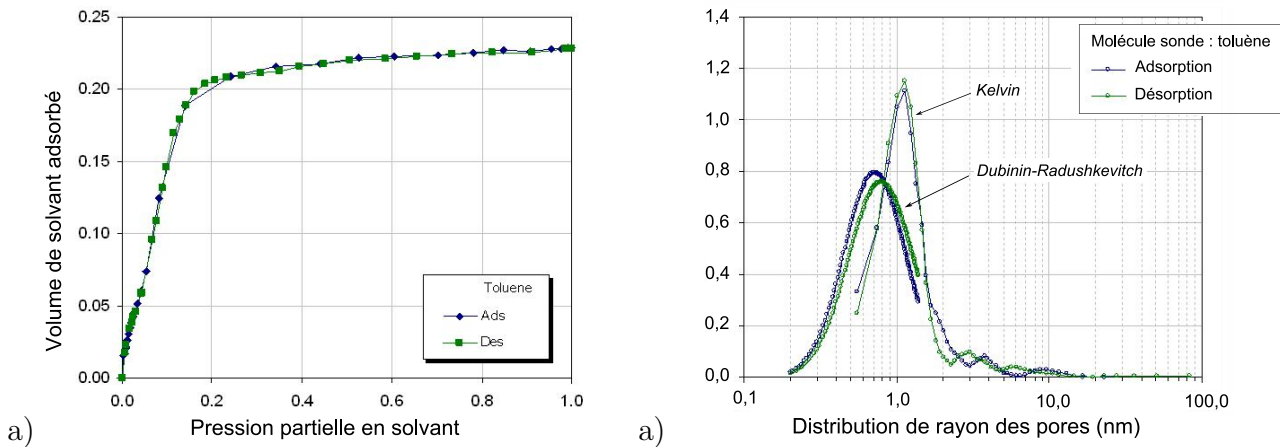


Figure C.1 – Résultats des mesures par ellipsométrie-porosimétrie : a) isotherme d'adsorption-désorption, b) distribution de rayon des pores.

La forme de cette courbe est doublement intéressante.

D'une part, l'allure générale renseigne sur le type de porosité. Les isothermes peuvent être réparties en six classes (cf. figure C.2) [99]. On ne les détaillera pas tous ici, mais il est intéressant de noter que le type II correspond à des matériaux non-poreux ou macroporeux tandis que le type I caractérise les matériaux microporeux et le type IV, les matériaux mésoporeux.

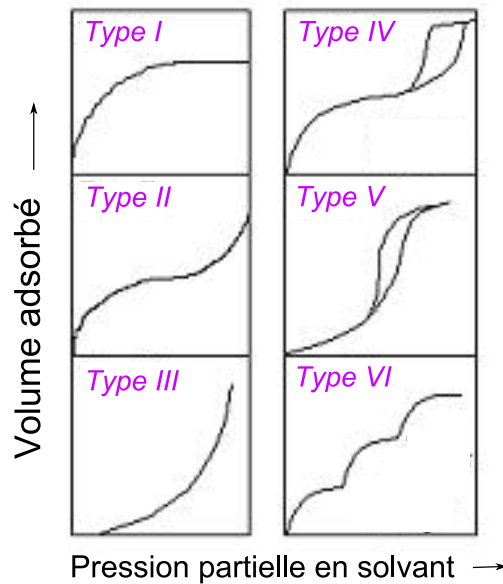


Figure C.2 – Classification des différents types de cycle isotherme d’adsorption-désorption.

D’autre part, il est possible d’en déduire le rayon moyen des pores. Il faut alors faire appel à des modèles physiques dont le domaine de validité dépend de la taille des pores sondés : modèle de Kelvin dans le cas de mésopores (rayon compris entre 1 et 50 nm) [100], modèle de Dubinin-Radushkevich dans le cas de micropores (rayon inférieur à 1 nm) [101]. Ceux-ci permettent de relier le volume adsorbé à la taille des pores remplis. On en déduit alors le rayon moyen des pores (cf. figure C.1). On note que, dans le cas de notre étude, celle-ci est typiquement de l’ordre de 1 à 2 nm, ce qui correspond à la frontière entre les domaines de validité des deux modèles (Kelvin et Dubinin-Radushkevich). C’est pourquoi nous utilisons toujours les deux à la fois. Cela permet aussi de vérifier que les résultats concordent bien.

Les critères intervenant dans le choix de la molécule de solvant sont :

- inerte chimiquement vis à vis du matériau poreux afin de pouvoir être retirée par désorption
- indice de réfraction nettement différent de celui de l’air
- taille plus petite que celles des pores à mesurer.

Le solvant utilisé est, dans notre cas, le toluène. L’équipement utilisé est développé par la société SOPRA. Le spectre d’analyse ellipsométrique s’étend de 300 à 800 nm. La pression partielle en solvant dans l’enceinte est régulée par un système de vannes et de pompes. Le vide en début d’adsorption et en fin de désorption est d’environ 10^{-4} Torr afin de bien vider les pores en fin de désorption.

Annexe D

Mesure de la constante diélectrique par la sonde de mercure

Il s'agit d'un équipement développé par la société *Solid State Measurement* (SSM495I) dans lequel on réalise une structure Métal-Oxyde-Silicium (MOS) en appliquant une goutte de mercure, servant d'électrode supérieure, sur la couche mince de diélectrique, elle-même reposant sur le substrat en silicium. Ce dernier est mis en contact avec un support métallique servant d'électrode inférieure. La structure MOS est soumise à une tension alternative de fréquence 100 kHz et d'amplitude 2 V ainsi qu'à une tension continue d'amplitude variable (V_{DC}). La mesure s'effectue dans l'obscurité pour éviter le phénomène photo-électroniques et sous flux continu de diazote afin d'éviter l'oxydation du mercure.

La figure D.1 représente l'évolution de la capacité de la structure MOS (cas d'un substrat en silicium de type P) lorsque l'on réalise une rampe de tension V_{DC} .

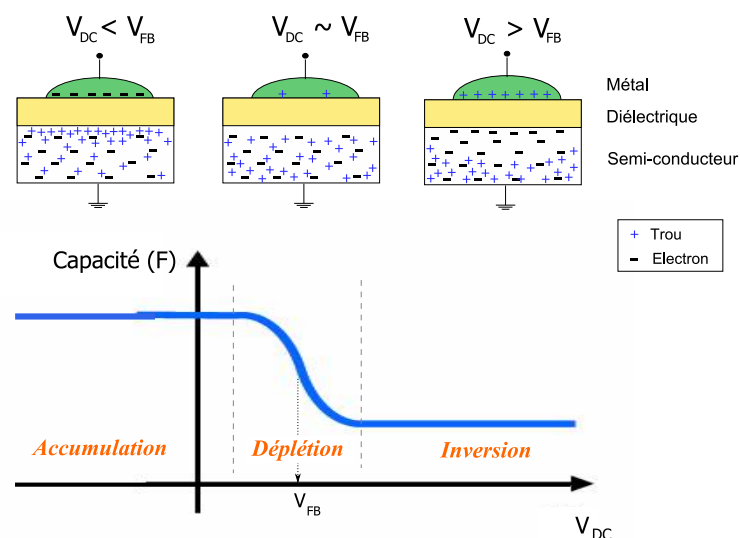


Figure D.1 – Comportement d'une structure MOS lors d'une mesure C-V.

On constate l'existence d'une tension particulière (V_{FB}), appelée tension de bande plate (*flat band*). Celle-ci est nulle dans le cas d'une structure MOS idéale :

- différence nulle entre les travaux de sortie du métal et du semi-conducteur
- diélectrique parfait, sans charge mobile ou fixe

- interface diélectrique-silicium parfaite (pas de charges d'interfaces).

Cette évolution peut être décomposée en trois régimes. Le régime d'accumulation ($V_{DC} < V_{FB}$) se caractérise par une densité élevée de porteurs libres (ici les trous) dans la zone du semiconducteur proche de l'isolant. Dans le cas du régime déplétion ($V_{DC} \approx V_{FB}$), une couche du semiconducteur est vidée de trous, ce qui aboutit à la création d'une zone de charge d'espace. En augmentant la différence de potentiel appliquée, cette zone s'agrandit. Finalement, en augmentant encore la tension ($V_{DC} > V_{FB}$), on passe dans le régime d'inversion où les trous viennent se placer dans la zone la plus superficielle du semiconducteur.

En se plaçant en régime d'accumulation, on mesure donc la capacité correspondant seulement à la couche de diélectrique. Si on connaît par ailleurs l'épaisseur de cette couche et la surface de la goutte de mercure, on en déduit aisément la constante diélectrique du matériau diélectrique (cf. équation 1.3).

Annexe E

La résonance magnétique nucléaire (RMN) des solides

La RMN permet d'analyser l'environnement chimique d'atomes possédant un moment magnétique, c'est à dire ceux dont le noyau présente un nombre quantique de spin non-nul. Dans notre cas, on s'intéresse aux noyaux de spin $\frac{1}{2}$: ^1H , ^{13}C et ^{29}Si . Lorsque ces atomes sont soumis à un champ magnétique extérieur \vec{B}_0 , la projection de leur moment magnétique sur l'axe du champ magnétique peut prendre deux valeurs de signes opposés, définissant deux états : l'un de basse énergie, l'autre de haute énergie. Il s'agit de l'effet Zeeman (cf. figure E.1). L'état de basse énergie étant légèrement plus peuplé que celui de haute énergie, le matériau dispose d'une aimantation macroscopique parallèle au champ magnétique extérieur.

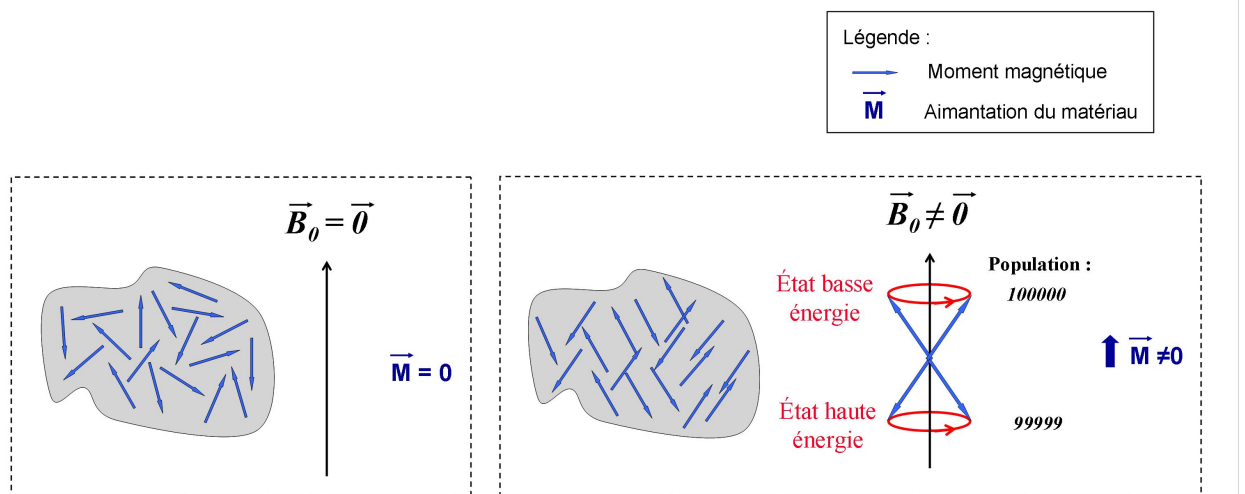


Figure E.1 – Schématisation de l'effet Zeeman et du mouvement de précession des moments magnétiques.

Cette aimantation est de plusieurs ordres de grandeurs plus petite que le champ \vec{B}_0 et n'est donc pas mesurable. En RMN, en plus du champ extérieur statique, est appliqué un champ radiofréquence oscillant à une fréquence bien particulière : la fréquence de Larmor, qui est la fréquence de précession des spins autour du champ magnétique \vec{B}_0 (cf. figure E.1). Cela donne lieu au phénomène de résonance magnétique nucléaire. L'application de ce champ

radiofréquence pendant un temps donné permet alors de basculer l'aimantation de 90° par rapport à \vec{B}_0 , ce qui rend alors sa mesure possible. La fréquence de résonance dépend en premier lieu de la nature du noyau sondé. Néanmoins, pour un même noyau, cette fréquence peut être légèrement modifiée par l'environnement chimique (phénomène de blindage ou de déblindage). La mesure de cette modification de fréquence est liée à l'environnement du noyau sondé, ce qui permet d'effectuer une analyse chimique du matériau.

En pratique, la fréquence de résonance est exprimée par rapport au signal d'une molécule de référence. Dans notre cas, il s'agit du tétraméthylsilane (4MS). La modification de fréquence dépendant aussi de la valeur du champ magnétique appliqué, celle-ci est normée afin de pouvoir comparer des mesures effectuées dans des conditions différentes. On définit alors le déplacement chimique, exprimé en ppm, par l'équation E.1 :

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_0} \cdot 10^6 \quad (\text{E.1})$$

δ : déplacement chimique (ppm)
 ν : fréquence de résonance du signal de l'échantillon (MHz)
 ν_{ref} : fréquence de résonance du signal de la référence (MHz)
 ν_0 : fréquence du spectromètre (MHz)

L'analyse par spectroscopie de RMN des solides est toutefois délicate à cause de deux principales interactions dans le cas de spins $\frac{1}{2}$: l'anisotropie de déplacement chimique et le couplage dipolaire. Dans les liquides, ces deux perturbations sont moyennées à zéro par le mouvement brownien. Ce mouvement ne pouvant exister dans les solides, la RMN des solides génère des bandes très élargies et déformées. La technique de rotation à l'angle magique (MAS pour *Magic Angle Spinning*) permet de moyenner l'anisotropie de déplacement chimique dans le solide en faisant tourner l'échantillon à des fréquences de quelques Hz à 35 kHz selon un axe incliné à $54,7^\circ$ par rapport à \vec{B}_0 (cf. figure E.2). En effet, pour cette inclinaison, le facteur $(3 \cos^2(\theta) - 1)$ s'annule, simplifiant les équations d'interactions tensorielles de rang 2 [102].

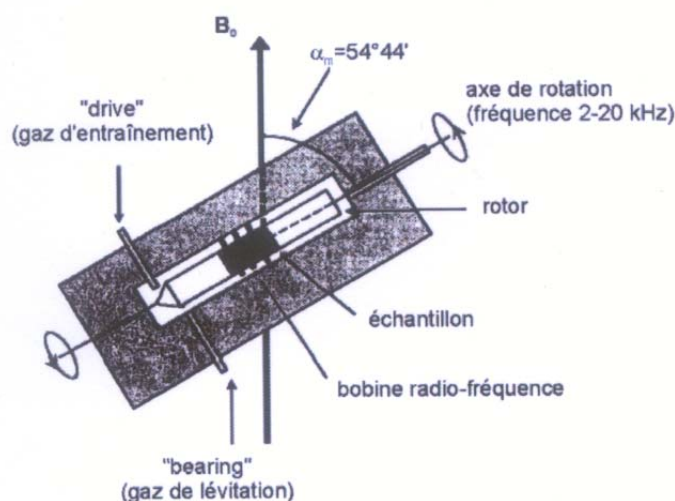


Figure E.2 – Schéma du système permettant de réaliser la technique de rotation à l'angle magique (MAS) pour l'analyse par RMN des solides.

Enfin, l'élargissement dû au couplage dipolaire est quand à lui moyenné grâce à l'application d'un champ radiofréquence haute puissance sur le noyau que l'on souhaite découpler [103]. Ainsi, l'utilisation de la technique MAS et de découplage haute puissance permet d'obtenir des spectres de RMN des solides haute résolution.

L'abondance naturelle des isotopes étudiés est de 99,98% pour ^1H , 1,1% pour ^{13}C et 4,7% pour ^{29}Si [104]. Pour les noyaux peu abondants (^{13}C et ^{29}Si), la technique de polarisation croisée (CP pour *Cross-Polarization*) permet d'accroître l'intensité du signal en utilisant un transfert d'aimantation des spins abondants (ceux de ^1H par exemple) vers les spins peu abondants (ceux de ^{13}C et de ^{29}Si) par l'intermédiaire du couplage dipolaire [105].

Dans le cadre de ce travail, le spectromètre utilisé est un Bruker AVANCE 400. Il délivre un champ magnétique statique de 9,4 T qui définit la fréquence de Larmor à 400,13 MHz pour ^1H , à 100,61 MHz pour ^{13}C et à 79,49 MHz pour ^{29}Si . Les expériences ont été réalisées avec une sonde CPMAS de 4 mm à trois canaux. Les matériaux développés dans cette étude sont réduits en une poudre qui est introduite dans un cylindre (rotor) en zirconium (diamètre externe : 4 mm, diamètre interne : 3 mm, hauteur : 1,8 cm, volume : 120 μL). Celui-ci est mis en rotation à l'angle magique par un système pneumatique. La vitesse de rotation est contrôlée par stroboscopie et la température est maintenue constante.

Annexe F

Analyse de composition par RBS, NRA et ERDA

Les analyses de composition ont été réalisées grâce au couplage de trois techniques de caractérisation : *Rutherford Backscattering Spectrometry* (RBS), *Nuclear Reaction Analysis* (NRA) et *Elastic Recoil Detection Analysis* (ERDA). Chacune de ces techniques a été effectuée de manière successive sur des endroits différents d'un même échantillon.

La technique RBS permet de déterminer la quantité de silicium de la couche mince : utilisation d'un faisceau d'hélium d'énergie 2,0 MeV, pour une incidence de 80 degrés et une détection à 155 degrés de la direction incidente avec un faisceau de diamètre 1 mm pour un courant de 5 nA.

La technique NRA permet la quantification de l'oxygène et du carbone : utilisation d'un faisceau de deutons pour deux énergies différentes suivant l'élément recherché et, à chaque fois, un spot d'analyse d'un diamètre de 3 mm pour un courant cible de 100 nA pour le dosage de l'oxygène et de 60 nA pour celui du carbone. L'énergie des deutons est de 900 KeV pour la détection de l'oxygène par la réaction $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$, et l'utilisation d'une référence d'alumine Al_2O_3 d'épaisseur $912 \cdot 10^{15}$ at/cm². Pour la détection du carbone, elle est de 1050 KeV par la réaction $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$ avec une référence de silicium implanté avec du carbone à une dose de $6,15 \cdot 10^{17}$ at/cm².

La méthode ERDA permet de quantifier l'hydrogène, avec un faisceau d'hélium d'énergie 2,2 MeV pour un courant incident de 5 nA sur le spot d'analyse de diamètre 1 mm et une inclinaison de la cible de 10 degrés avec une détection à 20 degrés vers l'avant par rapport à la direction incidente. La mise en œuvre de cette méthode a montré une perte d'hydrogène au cours de l'analyse. Un protocole de dépouillement a donc été mise en place afin d'extrapoler la quantité d'hydrogène présente dans le film mince avant le début de la mesure.

Annexe G

Nanoindentation

La nanoindentation permet de mesurer les propriétés élastiques de films minces : le module d'Young et la dureté. Cette technique consiste à emboutir un film à l'aide d'une pointe. L'impact créé permet de mesurer la dureté du matériau alors que l'analyse de la courbe de décharge conduit à la détermination du module d'Young.

Les mesures sont effectuées en mode dynamique : une modulation de force est ajoutée à la loi linéaire de chargement-déchargement [106]. On effectue alors une mesure à chaque oscillation. Le nombre de point de mesure est donc multiplié et cela permet d'avoir des informations pour des profondeurs d'indentation faibles.

Les films analysés ont une épaisseur supérieure à 500 nm et l'extrapolation est faite à partir des données recueillies dans les dix premiers pourcents de l'épaisseur du film afin de s'affranchir de l'influence du substrat [107]. Dans cette étude, seul le module réduit, défini par l'équation G.1, est annoncé car la valeur du coefficient de Poisson n'est pas connu.

$$E_{\text{réduit}} = \frac{E}{1 - \nu^2} \quad (\text{G.1}) \quad \begin{array}{l} \nu : \text{coefficient de Poisson} \\ E : \text{module d'Young} \end{array}$$

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un indenteur XPW-300 de MTS utilisant une pointe pyramidale de type Berkovich. Une oscillation de 2 nm à 45 Hz est utilisée. Chaque mesure est répétée 18 fois.

Liste des publications

- **Gourhant O.**, Jousseaume V., Favennec L., Zenasni A., Maury P., Mage L., Gonon P. and Vincent G., *Extendibility of the PECVD Porogen Approach for ULK Materials*, in Materials Research Society Symposium Proceeding, vol. 990 (2007), pp. 45–50.
- **Gourhant O.**, Jousseaume V., Favennec L., Zenasni A., Gonon P., Gerbaud G. and Vincent G., *Dielectric constant contributions and structural properties of PECVD porous ULK: impact of the elaboration process*, AMC 2008.
- Zenasni A., Jousseaume V., Holliger P., Favennec L., **Gourhant O.**, Maury P. and Gerbaud G., *The role of ultraviolet radiation during ultralow k films curing: Strengthening mechanisms and sacrificial porogen removal*, Journal of Applied Physics, vol. 102, (2007) p. 094107.
- Jousseaume V., Favennec L., Zenasni A. and **Gourhant O.**, *Porous ultra low k deposited by PECVD: From deposition to material properties*, Surface & Coatings Technology, vol. 201(22-23), (2007) pp. 9248–9251.
- Zenasni A., Jousseaume V., **Gourhant O.**, Favennec L. Maury, P., Mage, L., *Structural transformation in PECVD Ultralow-k material during porogen removal by UV assisted thermal curing*, in Materials Research Society Symposium Proceeding, vol. 990 (2007), pp. 33–28.
- Zenasni A., Jousseaume V., **Gourhant O.**, Favennec L. and Maury P., *Porosity generation using hydrogen plasma assisted thermal curing for ultra low-K material*, Microelectronic Engineering, vol. 85(10), (2008).
- Zenasni A., Jousseaume V., **Gourhant O.**, Favennec L. and Maury P., *UV assisted thermal curing: overview and fundamental understanding through spin-on and PECVD processes*, ISTC 2008.
- Hamioud K., Arnal V., Farcy A., Jousseaume V., Zenasni A., **Gourhant O.**, Icard B., Pradelles J., Manakli S., Brun P., Imbert G., Jayet C., Assous M., Maitrejean S., Vilmay M., Galpin D., Monget C., Guillan J., Chhun S., Richard E., Barbier D. and Haond M., *Demonstration of TFHM scalability to 32 nm node BEOL interconnect and extendibility to ELK $k = 2.3$ dielectric material*, IITC 2008.

Élaboration et caractérisation de matériaux à très faible constante diélectrique de type a-SiOCH élaborés par PECVD : application aux interconnexions des circuits intégrés

L'amélioration des performances des circuits intégrés nécessite le développement de nouveaux matériaux comme, par exemple, les diélectriques à très faible permittivité, appelés *Ultra Low-K* ($K \leq 2,5$). Cette étude se focalise sur les matériaux a-SiOCH poreux déposés en couche mince par PECVD suivant une approche dite « porogène ». Cette approche consiste en le dépôt d'une matrice de type a-SiOCH contenant des inclusions organiques qui sont dégradées dans un second temps, grâce à l'utilisation d'un post-traitement, afin de créer la porosité. La première partie de cette étude montre que l'extension de l'approche porogène a permis d'élaborer des matériaux ayant des constantes diélectriques pouvant atteindre 2,25 en utilisant un procédé industriel avec, comme type de post-traitement, un recuit thermique assisté par rayonnement UV. Certains matériaux ont été intégrés dans des démonstrateurs. Puis, dans un second temps, l'impact du procédé d'élaboration sur la structure chimique du matériau a été analysé afin de mieux comprendre son comportement mécanique. Enfin, la mise en place d'une technique de caractérisation a permis la mesure des différentes contributions de la constante diélectrique (électronique, ionique et dipolaire). L'évolution de ces composantes en fonction des paramètres d'élaboration a ainsi pu être étudiée.

Mots clés : diélectrique, *Ultra Low-K*, PECVD, interconnexions, porosité, approche porogène, permittivité, recuit UV

Elaboration and characterisation of a-SiOCH ultra low-K materials elaborated by PECVD: application to integrated circuits interconnections

The enhancement of integrated circuits performances needs the development of new materials, like ultra low permittivity dielectrics, called *Ultra Low-K* ($K \leq 2,5$). This study focus on porous SiOCH thin films elaborated by PECVD via a "porogen" approach. This approach consists in the deposition of a SiOCH matrix containing organics inclusions which are removed afterwards, via a post-treatment, to create porosity. The first part of this study shows that the porogen approach extension has led to materials having a dielectric constant of 2.25 by using an industrial process with a UV assisted thermal curing as post-treatment. Some of these materials have been integrated in demonstrators. In the second part of this study, elaboration process impact on chemical structure has been analysed to better understand mechanical behaviour of these materials. Finally, a characterization method has been set up to measure the different contributions to the dielectric constant (electronic, ionic and dipolar). Then, the evolution of these contributions as a function of the elaboration parameters has been studied.

Keywords: dielectrics, *Ultra Low-K*, PECVD, interconnections, porosity, porogen approach, permittivity, UV cure
