



HAL
open science

Evaluation des performances isolantes de couches de SIOCH poreuses et de polymères destinés aux technologies d'intégration innovantes

Christelle Dubois

► **To cite this version:**

Christelle Dubois. Evaluation des performances isolantes de couches de SIOCH poreuses et de polymères destinés aux technologies d'intégration innovantes. Autre. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENI022 . tel-00625490

HAL Id: tel-00625490

<https://theses.hal.science/tel-00625490>

Submitted on 21 Sep 2011

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

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

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Christelle DUBOIS

Thèse dirigée par **Alain SYLVESTRE**

préparée au sein du **Laboratoire G2Elab**
dans l'**École Doctorale I-MEP2 : Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production**

Evaluation des performances isolantes de couches poreuses de SiOCH et de polymères destinés aux technologies d'intégration innovantes

Thèse soutenue publiquement le **13 Mai 2011**,

devant le jury composé de :

M. BRAVAIX Alain, Pr. ISEN (Lab. IM2NP), (Examineur)

M. CARRU Jean-Claude, Pr. Univ. du Littoral, (Rapporteur)

M. FARCY Alexis, Docteur Ingénieur, STMicroelectronics, (Examineur)

M. GONON Patrice, MdC, UJF (Lab. LTM), (Examineur)

M. SYLVESTRE Alain, MdC, UJF (Lab. G2Elab), (Examineur)

M. TEYSSEDRE Gilbert, Dir. Recherches CNRS (Lab. Laplace), (Rapporteur)



Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier les membres du jury d'avoir bien voulu évaluer mes travaux en commençant par M. A. BRAVAIX qui a accepté de présider ma soutenance ainsi que messieurs Jean-Paul CARRU et Gilbert TEYSSEDE qui ont expertisé mon manuscrit. Merci à eux pour leurs remarques intéressantes et constructives. Je remercie également M. P. GONON pour ses commentaires et questions pertinentes le jour de la soutenance.

Ce travail s'est déroulé au Laboratoire de Génie Electrique de Grenoble (G2Elab) dans le cadre d'une thèse BDI en partenariat avec la société STMicroelectronics. Je remercie Alain SYLVESTRE qui a dirigé mon travail de thèse au cours de ces trois années, pour sa confiance et ses conseils en particulier lors de la rédaction du manuscrit. Plusieurs personnes de STMicroelectronics ont permis la réalisation de cette étude : tout d'abord Alexis FARCY, qui a co-dirigé ce travail de thèse et qui m'a permis de travailler sur des matériaux poreux intéressants. Je n'oublie pas également de le remercier pour ses conseils et sa disponibilité dans les moments cruciaux au cours de cette thèse. Sandrine LHOSTIS est la seconde personne de STMicroelectronics que je souhaite remercier. Elle est à l'origine de l'élargissement de la thématique de cette thèse à la problématique de l'intégration 3D. Son enthousiasme communicatif à développer des travaux de recherche dans cette thématique m'aura permis d'obtenir plusieurs résultats intéressants. Plus généralement, un merci chaleureux à ce trio d'encadrants à la fois pour leur rigueur scientifique et les degrés de liberté importants qu'ils m'ont accordés pour mener à bien mes travaux. Je remercie également chaleureusement M. Juan OCAMPO, qui a pendant longtemps travaillé sur des problématiques liées à l'eau et à la glace et qui m'a fait partager ses connaissances pour comprendre les mécanismes complexes d'eau nanoconfinée. Je remercie Oury et Vincent, deux stagiaires de master, que j'ai co-encadré pendant leur stage et qui ont réalisé sérieusement plusieurs expériences utiles pour mes travaux.

Je remercie le pool technique du G2Elab (Alain, Daniel et Jean-Luc) ainsi que P. Plaindoux de l'Institut Néel pour leur aide ponctuelle dans la maintenance de mes équipements expérimentaux.

Je ne voudrais pas oublier Geneviève et Claire pour leur bonne humeur et pour toutes les fois où elles m'ont facilité les démarches administratives.

Un grand merci aussi à tous les thésards, et stagiaires avec qui j'ai rigolé, réfléchi, débattu, fait la fête et travaillé : Shenghong, Emilie, Vincent, Lucian (tes entrées fracassantes dans le bureau me manqueront), Thuyen, et Quentin et Sophie.

J'ai aussi une immense reconnaissance pour celui qui m'a accompagnée, supportée pendant les périodes difficiles et qui a su me soutenir lors de mes périodes de doute et de fatigue.

Enfin, alors que cette thèse achève 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.

REMERCIEMENTS	3
INTRODUCTION GENERALE	9
CHAPITRE I : MATERIAUX DIELECTRIQUES UTILISES DANS LES INTERCONNEXIONS	13
I.1 EVOLUTION ET LIMITATIONS DES CIRCUITS INTEGRES - PROBLEMATIQUE DES INTERCONNEXIONS	13
I.2 LES SOLUTIONS TECHNOLOGIQUES POUR DEPASSER CES LIMITATIONS	15
I.2.1 INTRODUCTION DU CUIVRE POUR MINIMISER LA RESISTANCE DE LIGNE	15
I.2.2 REDUIRE LA PERMITTIVITE DES MATERIAUX UTILISES COMME ISOLANTS D'INTERCONNEXIONS	16
I.2.2.1 Introduction des matériaux à faible constante diélectrique	16
I.2.2.2 Introduction d'un nouveau procédé de planarisation appelé Direct CMP	18
I.2.3 VERS UNE NOUVELLE ARCHITECTURE: L'INTEGRATION 3D	20
I.2.3.1 Connexions électriques	21
I.2.3.2 Les polymères " <i>Underfill</i> "	22
I.3 PROPRIETES DIELECTRIQUES DES MATERIAUX ISOLANTS SOLIDES	24
I.3.1 POLARISATION DES MATÉRIAUX DIELECTRIQUES	24
I.3.1.1 Polarisation par les charges liées	24
I.3.1.1.1 Polarisation électronique	24
I.3.1.1.2 Polarisation ionique	24
I.3.1.1.3 Polarisation d'orientation	25
I.3.1.2 Polarisation par les charges d'espace	25
I.3.1.2.1 Polarisation par saut de porteurs (" <i>hopping polarization</i> ")	25
I.3.1.2.2 Polarisation interfaciale	26
I.3.2 LE MODELE DE DEBYE DES RELAXATIONS DIELECTRIQUES ET SES MODELES DERIVES	26
I.3.3 PERTES DIELECTRIQUES ET CONDUCTION DANS LE DOMAINE FREQUENTIEL	28
I.3.4 LA DEPENDANCE EN TEMPERATURE DES TEMPS DE RELAXATION	31
I.3.4.1 Loi d'Arrhenius	31
I.3.4.2 Loi de Vogel - Fulcher – Tammann	31
I.4 TECHNIQUES D'ANALYSES DES PHENOMENES DE RELAXATION DIELECTRIQUES	32

I.4.1.1 Banc de mesures	32
I.4.1.2 Mesure de spectroscopie diélectrique	33
I.4.1.3 Mesure de courants thermo-stimulés (TSC)	34
I.5 CONTRIBUTION DU DOCTORAT	35
CHAPITRE II : CARACTERISATIONS DU SIOCH POREUX SUITE A DIFFERENTES ETAPES D'INTEGRATION	37
II.1 INTRODUCTION	37
II.2 TECHNIQUES DE DEPOTS, STRUCTURE ET PROPRIETES DU SIOCH POREUX	39
II.2.1 METHODES DE PREPARATION DU SIOCH POREUX – APPROCHE POROGENE	39
II.2.2 STRUCTURE ET PROPRIETES DU SIOCH POREUX NON POLI	41
II.3 MISE EN EVIDENCE DE LA DEGRADATION DU SIOCH AYANT SUBI UNE ETAPE DE DIRECT CMP	43
II.3.1 POLISSAGE MECANO-CHIMIQUE DU SIOCH POREUX	43
II.3.2 IMPACT DU POLISSAGE MECANO CHIMIQUE SUR LE SIOCH POREUX	44
II.3.3 ADSORPTION DE L'EAU	50
II.3.3.1 Adsorption physique et chimique de l'eau	50
II.3.3.1.1 Chimisorption de l'eau – Formation de silanols	50
II.3.3.1.2 Physisorption de l'eau – Liaison hydrogène	51
II.4 LIMITER LA DEGRADATION DES PROPRIETES DU SIOCH POREUX PAR L'ETAPE DE CMP	52
II.4.1 OPTIMISATION DU PROCEDE DE CMP POUR LIMITER LA DEGRADATION DU SIOCH POREUX	52
II.4.2 TRAITEMENT THERMIQUE – RETRAIT DES SURFACTANTS ET DESORPTION DE L'EAU	52
II.4.2.1 Etats de l'art des traitements thermiques utilisés pour retirer l'eau et les surfactants	52
II.4.3 IMPACT DES TRAITEMENTS THERMIQUES SUR LE SIOCH POREUX	54
II.4.3.1 Restauration partielle des propriétés électriques	54
II.4.3.2 Impact du traitement thermique sur le matériau SIOCH non poli	57
II.5 ETUDE DES MECANISMES DE RELAXATION ET DE CONDUCTION DANS LE MATERIAU SIOCH POREUX	60
II.5.1 MECANISMES DE RELAXATION DANS LE DOMAINE DES BASSES TEMPERATURES (BT)	60

II.5.1.1 Etat de l'art des relaxations causées par des molécules confinées dans un milieu poreux	60
II.5.1.1.1 Confinement de molécules de glycol	61
II.5.1.1.2 Confinement de molécules de salol	62
II.5.1.1.3 Confinement d'eau dans un milieu nano-poreux	62
II.5.1.2 Apport de l'analyse (di)électrique aux basses températures pour diagnostiquer l'état du SIOCH poreux non poli et après l'étape de CMP	72
II.5.1.2.1 Impact de l'étape de CMP et de recuits thermiques sur la dispersion BT1	76
II.5.1.2.2 Etude des dispersions BT2 et BT3	85
II.5.2 MECANISMES DE CONDUCTION ET DE RELAXATION PRESENTS DANS LE DOMAINE DES MOYENNES TEMPERATURES (MT)	87
II.5.2.1 Phénomènes liés à la présence d'eau	88
II.5.2.1.1 Discussion sur les pics VII et VIII et la dispersion MT_1 – Mesure de TSC vs analyse diélectrique	90
II.5.2.1.2 Discussion sur le pic IX et la dispersion MT_2 – Mesure de TSC vs analyse diélectrique	91
II.5.2.2 Dispersion MT_4	93
II.5.3 PERFORMANCES (DI)ELECTRIQUES DU SIOCH : CONSTANTE DIELECTRIQUE ET COURANTS DE FUITE	95
II.5.3.1 La constante diélectrique	95
II.5.3.2 Lien avec les courants de fuites – Mesure I-V	98
II.6 CONCLUSION ET SYNTHESE	104
CHAPITRE III : CARACTERISATIONS DE RESINES EPOXY CHARGEES AVEC DES NANOPARTICULES DE SILICE	107
III.1 INTRODUCTION	107
III.2 RESINE EPOXY ET LES PROCEDURES EXPERIMENTALES	108
III.2.1 POLYMERE AMORPHE – STRUCTURE ET PROPRIETES	110
III.2.2 L'ETAT AMORPHE ET LA TRANSITION VITREUSE	110
III.2.3 PHENOMENES DE RELAXATION DANS LES POLYMERES AMORPHES	111
III.3 IMPACT DES NANOPARTICULES DE SILICE SUR LES PROPRIETES DE LA RESINE EPOXY	113
III.3.1 MODIFICATION DES PROPRIETES DU POLYMERE PAR L'AJOUT DE NANOPARTICULES	113

III.3.2 EFFET DES NANOPARTICULES DE SILICE SUR LES MECANISMES DE RELAXATION PRESENTS DANS LA RESINE	115
III.3.2.1 Etude des mécanismes de polarisation interfaciale	116
III.3.2.1.1 Mécanismes de polarisation interfaciale dans la résine époxy pure	116
III.3.2.1.2 Impact des nanoparticules sur les mécanismes de polarisation interfaciale	122
III.3.2.2 Relaxation sous vitreuse et vitreuse de la matrice polymère	125
III.3.2.2.1 Relaxation α	125
III.3.2.2.2 Relaxation β	127
III.4 IMPACT DES CONDITIONS DU RECUIT DE RETICULATION	128
III.4.1 IMPACT DE LA VITESSE DE REFROIDISSEMENT	128
III.4.1.1 Diffraction des rayons X en incidence rasante (" <i>Small Angle X-Ray Scattering</i> "): SAXS)	128
III.4.1.2 Analyse diélectrique – Etude des mécanismes de relaxation	129
III.4.1.2.1 Relaxation de la contrainte interne	129
III.4.1.2.2 Effet des nanoparticules sur la relaxation de la contrainte interne	132
III.4.1.2.3 Effet de la contrainte interne sur les autres mécanismes de relaxation	133
III.4.2 IMPACT DE LA DUREE DU RECUIT DE RETICULATION	134
III.5 CONCLUSION	137
CONCLUSION GENERALE	139
BIBLIOGRAPHIE	145

Introduction générale

Suite à l'invention du transistor en 1947 par John Bardeen, Walter Brattain et William Shockley, le premier circuit intégré a été mis au point par Robert Noyce grâce au développement de la technologie "*planar*". Depuis l'industrie de la microélectronique n'a cessé de progresser en suivant la loi empirique de Gordon Moore, prédiction selon laquelle le nombre de transistors par unité de surface doublerait tous les 18 mois¹.

Cette augmentation incessante de la densité de transistors a permis une diminution des coûts de fabrication en intégrant plus de fonctionnalités sur une même surface, mais aussi une amélioration des performances. Ce progrès dans la direction "*More Moore*" s'est opéré grâce à une miniaturisation des composants accompagnée d'une réduction de la taille des interconnexions qui permettent de relier les composants actifs entre eux pour réaliser les fonctionnalités désirées. Cependant le réseau d'interconnexions des générations actuelles de circuits intégrés est devenu si complexe (de 5 à 10 niveaux) que leur rôle sur les performances est devenu le facteur prépondérant. Le défi est donc de minimiser le délai de propagation de l'information dans ces interconnexions, et pour cela de nouveaux matériaux ainsi que de nouvelles architectures ont été développés.

Le remplacement de l'aluminium par le cuivre ainsi que la mise en place du procédé de polissage mécano-chimique (Chemical-Mechanical-Polishing : CMP) ont constitué des avancées technologiques significatives. L'oxyde de silicium a ensuite été remplacé par de l'oxyde de silicium dopé au fluor (SiOF) puis au carbone (SiOC) pour faire diminuer la constante diélectrique. L'introduction de porosité a permis d'obtenir des matériaux à très faible permittivité ($\epsilon_r < 3$), communément appelé "*ultra low κ* ". A partir des générations 45nm, le développement d'un nouveau procédé de CMP dit directe, consistant à retirer la couche de protection de SiO₂, a été nécessaire pour conserver le gain apporté par l'intégration de ces matériaux poreux. Dans cette nouvelle approche, le matériau poreux est exposé directement aux substances chimiques utilisées lors du polissage mécano-chimique, ce qui entraîne une dégradation de ses propriétés diélectriques et des problèmes de fiabilité du dispositif dans lequel il est intégré.

Malgré l'évolution des technologies de fabrication repoussant toujours plus loin les frontières physiques fixées par les générations précédentes, le développement de matériaux possédant une

¹ Gordon Moore, co-fondateur d'Intel, a prédit en 1965 que la densité de transistors intégrables sur une puce doublerait tous les ans. En 1975 il corrigera le un an en 18 mois. Cette conjecture, appelée Loi de Moore, constitue la feuille de route des fabricants de circuits intégrés.

permittivité toujours plus faible semble avoir atteint une limite², faisant du délai de propagation dans les interconnexions un obstacle difficilement surmontable pour continuer la miniaturisation de l'approche "More Moore". D'après l'ITRS ^(ITRS 07), l'intégration 3D serait la solution à cette "wiring crisis" en permettant en plus de faciliter la diversification des fonctionnalités de l'approche "More Than Moore" d'accroître l'intégration et de continuer à maîtriser les coûts. Cette avancée technologique qui consiste à empiler et interconnecter verticalement les composants, nécessite le développement de polymères isolants aussi bien pour le collage des puces avec un matériau appelé "wafer level underfill", que pour le remplissage de certains TSV³.

Ce travail de thèse s'inscrit dans une thématique d'évaluation de nouveaux matériaux diélectriques (SiOCH poreux, polymères isolants) en lien avec les procédés qu'ils subissent au cours de leur intégration. L'objectif étant de diagnostiquer l'impact des étapes d'intégration sur leurs propriétés et ainsi vérifier s'ils sont compatibles avec les critères de performances imposés pour les futures générations de circuits intégrés. Au-delà des matériaux mis à notre disposition par la société STMicroelectronics, partenaire de cette étude, l'autre originalité de ce travail aura consisté à utiliser des outils d'analyse électriques de spectroscopie diélectrique et de courants thermo-stimulés (*Thermally Stimulated Currents* : TSC) pour évaluer les propriétés de ces matériaux et leur dérive suivant les procédés d'élaboration auxquels ils auront été soumis.

Ce manuscrit de thèse est constitué de trois chapitres.

Le premier chapitre présente le contexte ainsi que la problématique des interconnexions. L'utilisation de nouveaux matériaux à faible permittivité et le développement d'architectures alternatives (Direct CMP, collage avec un "wafer level underfill") sont présentés comme des solutions technologiques adaptées pour répondre à ce besoin de miniaturisation et de fonctionnalités grandissant. L'analyse des propriétés diélectriques de ces matériaux étant la préoccupation principale de notre travail, les notions de polarisation et de relaxation dans les matériaux diélectriques ainsi que leur évolution avec la fréquence et la température sont développées. Enfin, les outils d'analyse de spectroscopie diélectrique et de mesure de courants thermo-stimulés disponibles au G2Elab sont présentés, et les enjeux et objectifs de ce travail de thèse sont rappelés.

Le deuxième chapitre présente les résultats que nous avons obtenus sur le SiOCH poreux, qui constitue le matériau diélectrique "ultra low κ " le plus prometteur et le plus avancé dans son intégration comme isolant d'interconnexions dans des technologies sub-45 nm. Notre étude en spectroscopie diélectrique permet de discuter de l'impact du procédé de "direct CMP" ainsi que l'efficacité de traitements thermiques comme solution de restauration de ces propriétés isolantes.

² D'après SEMATECH "Materials selection to the RC problem are drawing to close" ^(ARAKAGULD 08)

³ Dans les technologies d'intégration 3D, les interconnexions verticales sont des vias qui traversent le silicium appelé TSV pour "Through Silicon Via"

Nous verrons que l'analyse diélectrique menée ici constitue une technique particulièrement intéressante pour diagnostiquer à la fois la reprise en eau des SiOCH poreux grâce à l'étude des mécanismes de relaxation des molécules nano-confinées et discuter des améliorations et des inconvénients que peuvent apporter les traitements thermiques consécutifs à cette étape de "direct CMP" pour restaurer ses propriétés. Les mesures de courants thermo-stimulés complètent ces analyses diélectriques en apportant ou confirmant certains résultats de spectroscopie diélectrique. Enfin des analyses en spectroscopie infrarouge (FTIR) appuient les hypothèses avancées à partir des analyses (di)électriques pour définitivement conclure sur l'impact de la présence de molécules d'eau dans le volume et dans les pores du SiOCH poreux suite à l'étape de "direct CMP".

Le troisième chapitre s'attache à présenter les propriétés d'une résine époxy pure et chargée (avec des nanoparticules de silice) en lien avec les conditions de collage lors de son utilisation comme "*wafer level underfill*". Nous nous intéressons plus particulièrement à l'impact sur la réponse diélectrique, des nanoparticules et du refroidissement rapide à l'issue du recuit de réticulation. L'effet d'un protocole thermique moins brutal est discuté et amène à des conclusions intéressantes pour essayer d'améliorer la fiabilité du matériau utilisé en tant que "*wafer level underfill*".

Chapitre I : Matériaux diélectriques utilisés dans les interconnexions

I.1 Evolution et limitations des circuits intégrés - Problématique des interconnexions

En 1947, John Bardeen et Walter Brattain découvrent le premier effet transistor au Bell Labs ^(BARDEEN 48), ce qui leur vaudra le prix Nobel en 1956. Depuis lors, assemblé avec d'autres composants, le transistor a permis le développement de circuits intégrés dont une représentation est donnée sur la *Figure I.1*. On peut distinguer deux parties principales dans un circuit intégré :

- la partie active (la plus profonde), nommée *Front End Of Line* (FEOL), comprend les transistors qui sont élaborés en premier au plus près du substrat.
- la partie passive (supérieure) constitue le bloc *Back End Of Line* (BEOL), qui comprend les interconnexions reliant les composants entre eux afin d'assurer le passage de l'information.

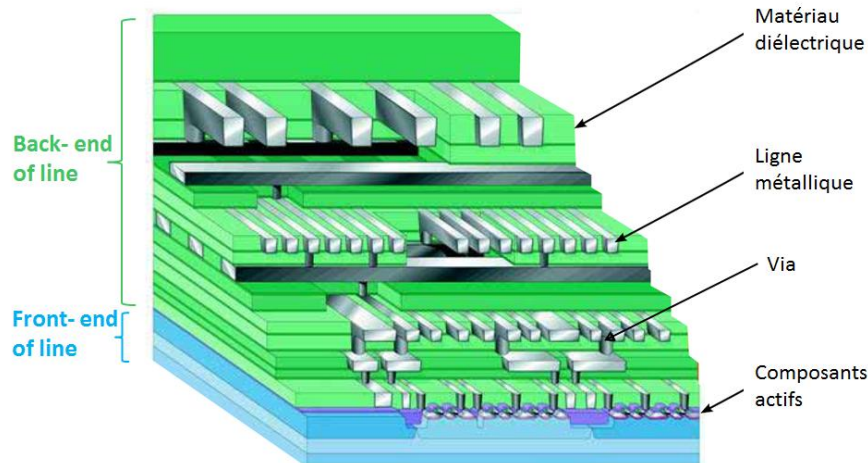


Figure I.1 – Schéma représentatif d'un circuit intégré ^(GOURHANT 08).

Les interconnexions sont constituées de lignes métalliques sur plusieurs niveaux, reliées aux lignes des niveaux adjacents par des vias⁴. Un matériau diélectrique permet l'isolement électrique et contribue à la tenue mécanique de l'ensemble avec les lignes de métal.

⁴ Tranchées métallisées

Jusqu'à la fin des années 90, les transistors ont dominé les performances et les coûts des puces, alors que les interconnexions ne jouaient qu'un second rôle dans ce domaine. Cependant avec la croissance du nombre de transistors par puce (*Figure I.2*), la longueur totale des interconnexions n'a cessé d'augmenter, faisant de ces dernières le facteur limitant des performances des circuits intégrés actuels.

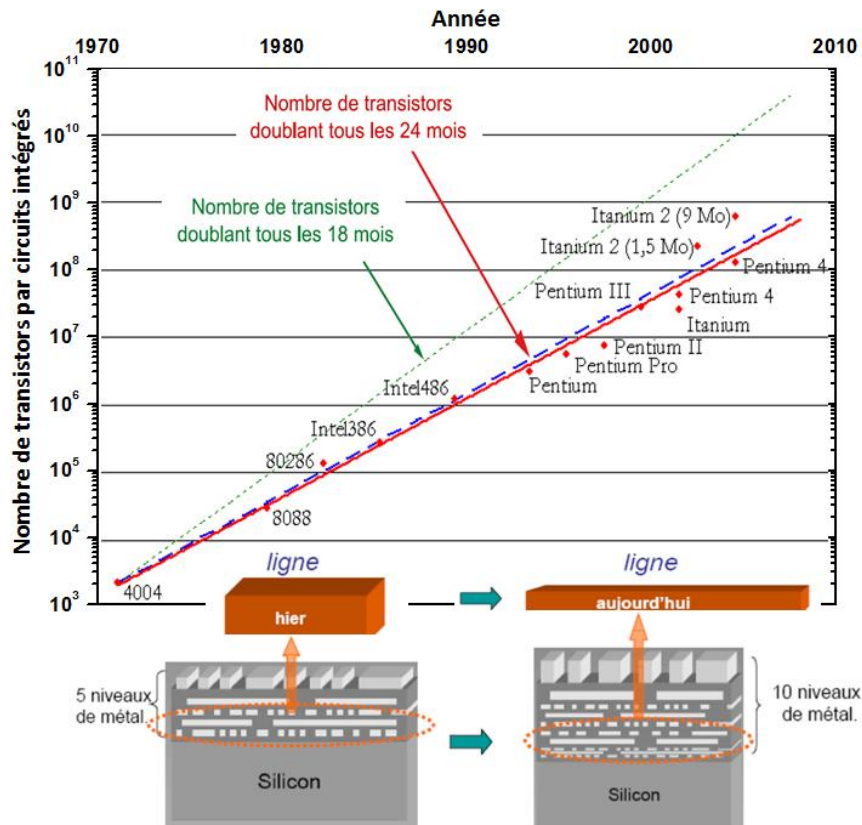


Figure I.2 - Evolution du nombre de transistors contenus dans une puce par rapport à la loi de Moore (Intel) et du nombre de niveaux de métal dans les interconnexions.

Pour illustrer le problème des interconnexions il suffit de comparer ce qui se faisait il y a une vingtaine d'année et ce qui se fait aujourd'hui. Ainsi, pour une technologie 1 μm (fin des années 80), le délai intrinsèque d'un MOSFET approchait les 10 ps, alors que le temps de réponse d'une interconnexion de longueur 1 mm avoisinait 1 ps. Une technologie de 0.1 μm typique du début des années 2000 présente des performances bien différentes. Le temps de commutation du MOSFET chute à 1 ps alors que le temps de réponse d'une interconnexion s'envole à 100 ps. Cette augmentation du délai de propagation dans les interconnexions est devenue largement prédominante pour les technologies inférieures au micron et continue d'augmenter de manière drastique avec l'évolution des générations (*Figure I.3*).

Le délai dû aux interconnexions peut être approximé par l'expression suivante :

$$\tau = R \cdot C \quad (\text{I-1})$$

R: résistance des lignes considérées

C : capacité interlignes

Afin de limiter ce délai dû aux interconnexions, des solutions technologiques ont été mises en place pour minimiser la résistance de la ligne ainsi que la capacité inter-lignes.

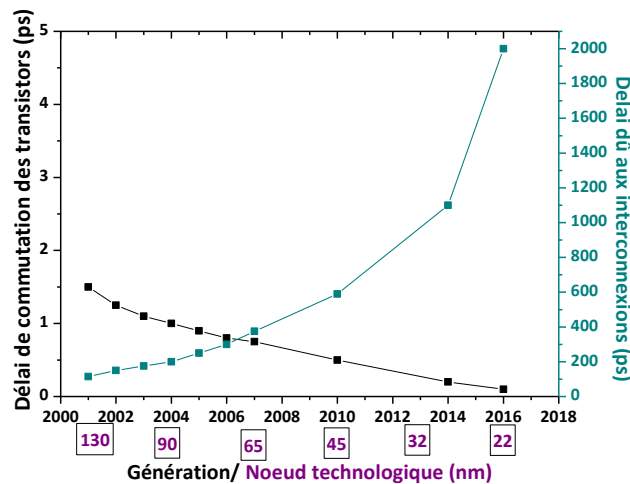


Figure I.3 - Augmentation du retard à la propagation du signal dû aux interconnexions, comparée à la diminution du délai de commutation des transistors suivant l'évolution des générations.

I.2 Les solutions technologiques pour dépasser ces limitations

I.2.1 Introduction du cuivre pour minimiser la résistance de ligne

Afin de diminuer la résistivité de la partie métallique des interconnexions, l'aluminium ($\rho=2,65 \mu\Omega.cm$) a été remplacé par le cuivre ($\rho=1,67 \mu\Omega.cm$) à partir de la génération 130 nm. Contrairement à l'aluminium le cuivre ne se grave pas avec les procédés conventionnels. Son utilisation a donc nécessité la mise en place d'une nouvelle architecture de fabrication appelée procédé 'damascène' (Figure I.4).

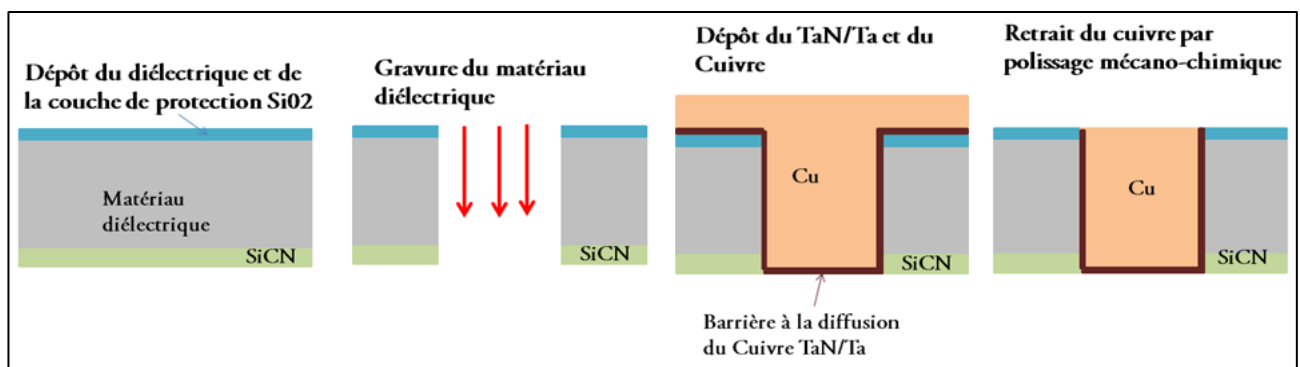


Figure I.4 – Schéma simplifié des différentes étapes aboutissant à l'architecture damascène.

Dans cette stratégie d'intégration, le matériau diélectrique déposé en premier est gravé afin de créer l'espace des futures lignes métalliques. Ces cavités sont ensuite remplies avec du cuivre déposé par PVD (*Physical Vapor Deposition*) et voie électrochimique. Le surplus de cuivre est alors retiré par polissage

mécano-chimique (*Chemical Mechanical Polishing*: CMP) afin d'aplanir soigneusement la structure et ajouter les niveaux supérieurs.

I.2.2 Réduire la permittivité des matériaux utilisés comme isolants d'interconnexions

I.2.2.1 Introduction des matériaux à faible constante diélectrique

Le développement de ces nouveaux matériaux possédant une constante diélectrique la plus faible possible a été l'objet d'un très grand nombre d'études ^(MCCOY00) ^(MAEX 03) ^(BEAUDOIN 05). En plus de diminuer le délai de propagation du signal, l'intégration de ces matériaux communément appelés "low k " permet la réduction de la diaphonie⁵ et de la puissance consommée⁶ par les interconnexions.

Cependant, pour pouvoir être utilisés dans la réalisation des interconnexions, ces nouveaux matériaux doivent posséder certaines propriétés indispensables pour qu'ils résistent aussi bien aux différentes étapes d'intégration qu'aux conditions de fonctionnement. Le *Tableau I.1* résume les principales caractéristiques qu'un matériau doit posséder pour être intégré et remplir ces fonctions d'isolant d'interconnexions.

Electriques	Chimiques	Mécaniques	Thermiques
Faible permittivité Faible dissipation Faible courant de fuite Champ de claquage élevé Excellente fiabilité Anisotropie	Faible reprise en eau Faible perméabilité au gaz Vieillessement physique minimal Gravable sélectivement Non dangereux pour l'environnement	Bonne adhésion Faible contrainte interne Module de Young et dureté élevés	Stabilité thermique élevée Faible coefficient d'expansion thermique Conductivité thermique élevée

Tableau I.1 – Propriétés requises par les isolants d'interconnexions.

Les différentes familles de matériaux développés pour remplacer le SiO₂ sont résumées dans le *Tableau I.2*.

Les matériaux hybrides silsesquioxane étaient très intéressants du fait de leur structure proche de celle du SiO₂, mais aussi du fait de leur capacité à planariser la topographie des surfaces sur lesquelles ils sont déposés. Cependant leur faible tenue mécanique couplée à une faible conductivité thermique et un fort coefficient de dilatation thermique ont rendu leur intégration difficile.

Dans la catégorie des polymères organiques, la liste des candidats est très longue. Cependant leur utilisation nécessite de modifier certaines étapes d'intégration utilisées pour celle du SiO₂, alors qu'en

⁵ Couplage parasite entre les lignes

⁶ La puissance consommée par les interconnexions est proportionnelle à la capacité inter-ligne (C) $P=1/2C fV^2$. f et V sont la fréquence et la tension de fonctionnement

changeant légèrement la composition chimique du SiO₂ pour faire diminuer sa polarisabilité, plusieurs matériaux avec des permittivités inférieures à 4.2 ont pu être développés (Figure I.5).

Matériaux diélectriques	Permittivité	Méthode de dépôt
SiO ₂ dopée	3.7 – 2.2	CVD / PECVD
Silsesquioxanes	2.2 – 3.0	Spin coating
Polymères organiques (polymides, parylène, BCB, SilK ⁷)	2.0 – 3.9	Spin coating CVD
Carbone amorphe fluoré	2.1 – 2.3	CVD
Diélectriques nanoporeux (xerogel)	1.2 – 2.2	Spin coating

Tableau I.2 – Familles de matériaux candidats comme isolants d'interconnexions.

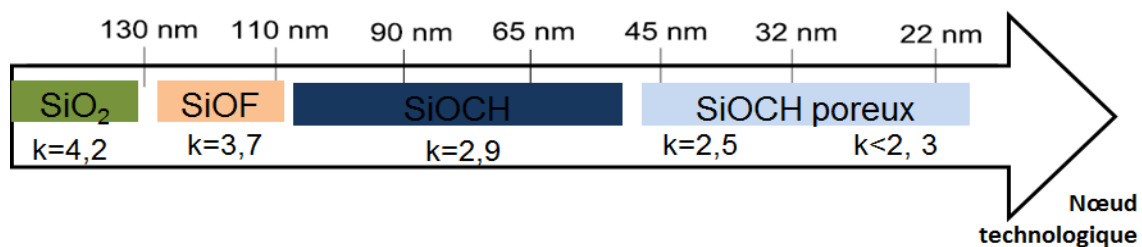


Figure I.5 – Evolution des isolants d'interconnexions (GOURHANT 08).

L'oxyde de silicium fluoré amorphe SiOF ($k=3.7 - 3.5$) a été utilisé avec le cuivre pour les technologies 130nm - 110nm. Grâce à l'introduction du fluor, la polarisabilité du matériau diminue. Cependant la présence de fluor en trop grande quantité est responsable d'une reprise en humidité du matériau. Pour atteindre des permittivités encore plus faibles, il a fallu développer un autre oxyde modifié : l'oxyde de silicium carboné et hydrogéné amorphe α - SiO_xC_yH_z. (ou OSG "organo silica glass") dont la constante diélectrique peut atteindre la valeur de 2,9.

L'introduction de porosité (pourcentage = p) a permis d'atteindre des permittivités encore plus basses. La valeur de permittivité (ϵ_{eff}) peut alors être prédite en utilisant l'approximation des milieux effectifs de Bruggeman (I-2) (ORLOWSKA 03) dans lequel le film est considéré comme un mélange à deux composants ; la matrice ($\epsilon_m=3,2$ (GOURHANT 08)) formée par les liaisons du film et les pores ($\epsilon_p=1$) considérés comme du vide.

$$(1 - p) \frac{\epsilon_m - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_m + 2\epsilon_{\text{eff}}} + p \frac{\epsilon_p - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_p + 2\epsilon_{\text{eff}}} = 0 \quad (\text{I-2})$$

L'évolution de la permittivité en fonction du taux de porosité est représentée sur la Figure I.6.

⁷ Pour les technologies 130 nm, IBM a voulu intégrer un polyéthylène commercialisé sous le nom de SiLK par Dow Chemical.

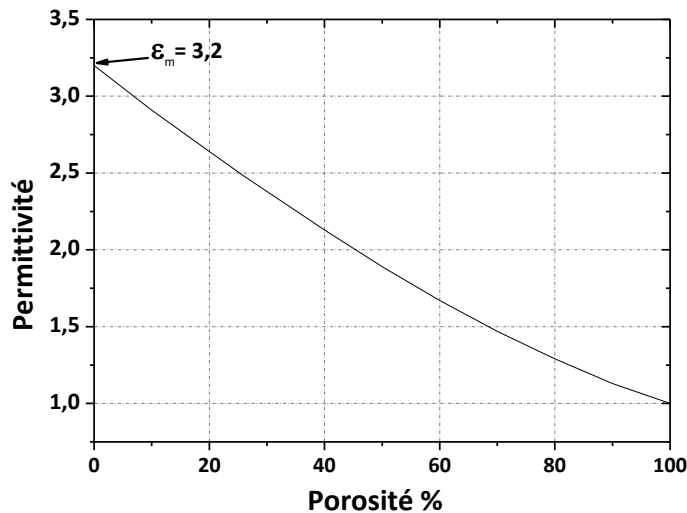


Figure I.6 – Influence de la porosité sur la permittivité relative du SIOCH suivant le modèle de Bruggeman.

Une hausse de la porosité permet d'obtenir des matériaux avec une permittivité très basse. Cependant l'introduction de porosité est limitée si l'on veut que le matériau supporte les contraintes engendrées par les étapes de polissage mécano-chimique et de packaging.

I.2.2.2 Introduction d'un nouveau procédé de planarisation appelé Direct CMP

Le concept de planarisation mécano-chimique a été développé par IBM au début des années 1980 pour planariser le SiO_2 , utilisé à cette époque comme isolant d'interconnexion. Le principe consiste à combiner une action chimique avec une action abrasive afin d'obtenir une surface plane sans aucune rugosité. Depuis cette date, ce procédé est utilisé aussi bien dans des technologies de "front end of line" (FEOL), de "middle end of line" (MEOL) que pour le "back end of line" (BEOL). En effet, c'est l'unique technique capable d'offrir une excellente planéité (locale et globale) sur toute la surface d'un wafer et ce pour une large gamme de matériaux (semi-conducteurs, métaux, polymères, composites).

Dans les technologies de "BEOL" où se situe notre étude, la réalisation des interconnexions en cuivre, par le procédé damascène cuivre, nécessite une étape de planarisation pour retirer l'excès de cuivre déposé lors du remplissage des vias (Figure I.7).

Dans le procédé 'damascène conventionnel', les matériaux "low k" sont protégés de l'environnement de CMP par une couche de protection de SiO_2 appelée "cap layer" ou encore "hard mask" (Figure I.7 - a), mais à partir des technologies 45 nm cette couche de protection devient extrêmement gênante. De gros efforts sont faits pour intégrer des matériaux avec une permittivité la plus faible possible, mais la présence de cette couche de SiO_2 ($\epsilon_r=4,2$) vient annuler ce gain en entraînant une augmentation de la permittivité globale.

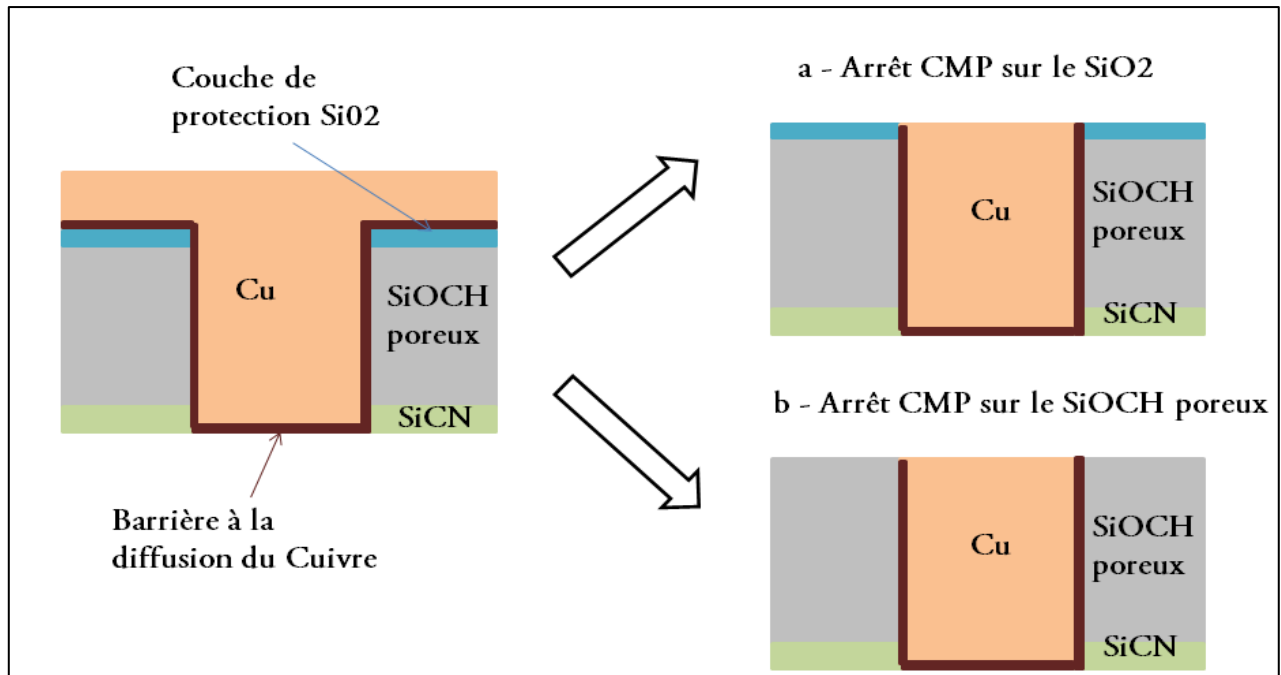


Figure I.7 - Schéma illustrant le principe de polissage mécano-chimique CMP.

De nouvelles études ayant montré que les interconnexions de cuivre étaient réalisables sans la couche de SiO_2 (BORST 02), une nouvelle approche consistant à retirer cette dernière au cours de l'étape de CMP a donc été développée. Cette nouvelle approche appelée 'direct CMP' (Figure I.7 - b) permet d'obtenir un gain important sur la diminution de la valeur de la permittivité globale (Figure I.8).

Dans cette nouvelle configuration, l'arrêt du CMP se fait cette fois sur la couche de SiOCH poreux (Figure I.7 - b). Ce dernier est donc directement exposé à l'environnement du CMP (surfactants, abrasifs, eau), et subit inévitablement des dommages chimiques et physiques.

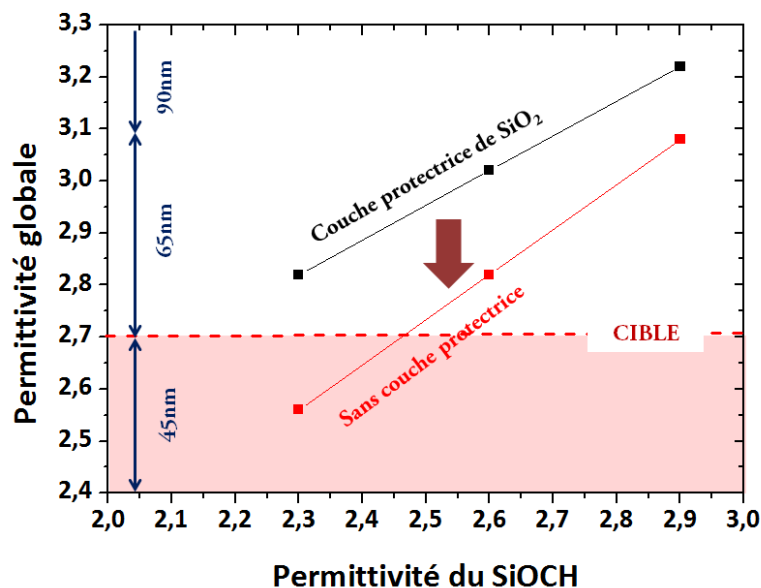


Figure I.8 – Gain apporté par le retrait de la couche de protection sur la permittivité globale.

La compréhension des modifications causées par le ‘direct CMP’ sur les propriétés du matériau, qui fera l’objet de l’étude du *chapitre II*, est indispensable pour pouvoir limiter au maximum la dégradation induite sur le SiOCH poreux et plus généralement sur les performances des circuits intégrés.

I.2.3 Vers une nouvelle architecture: l’intégration 3D

Jusqu’ici l’industrie de la microélectronique a réussi à répondre à la demande croissante de systèmes possédant une densité de fonctionnalité et des performances de plus en plus élevées en diminuant la taille des circuits intégrés et en utilisant des technologies de packaging avancées de type SiP⁸ et SoC⁹. Mais ces développements ne sont pas suffisants pour atteindre les performances et les coûts souhaités pour les futures générations de circuits intégrés. Pour cela les recherches se sont tournées vers une nouvelle architecture d’intégration appelée intégration 3 D (*Figure II.9*).

L’intégration 3D consiste à empiler et interconnecter verticalement des puces afin d’améliorer les performances et réduire la taille des composants. Cela permet, en outre, de raccourcir considérablement les interconnexions entre les différents composants, comparativement à un même microsysteme qui serait réalisé en 2D (*Figure I.10*). Ainsi les effets capacitifs parasites et les délais de propagation sont réduits, la vitesse de fonctionnement peut être plus élevée et la consommation énergétique plus faible.

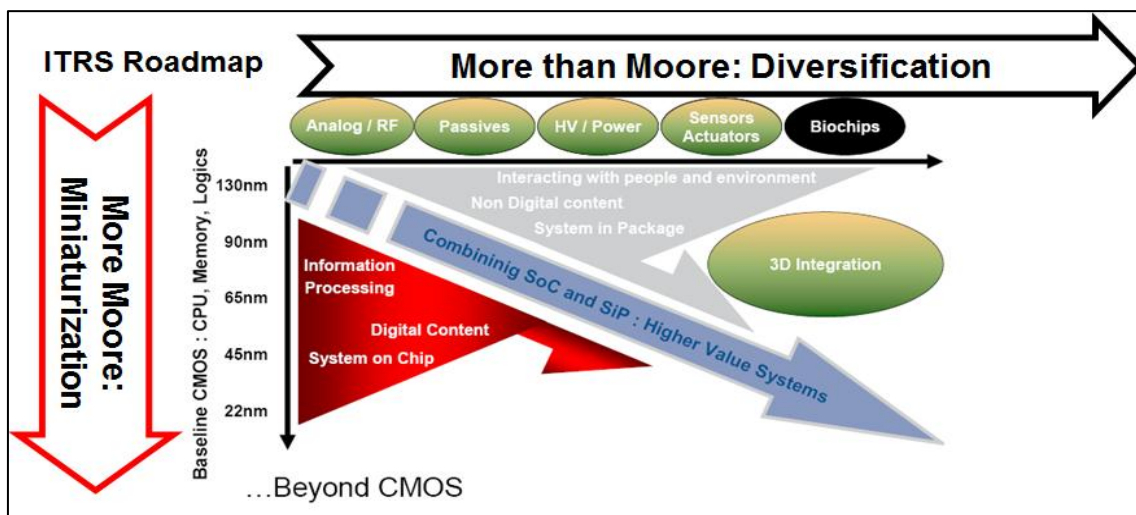


Figure I.9 – Positionnement de la thématique de l’intégration 3D dans le contexte présent et futur de l’industrie des semi-conducteurs.

De plus cet empilement 3D répond très bien à la problématique de l’intégration hétérogène : au lieu de combiner différentes technologies sur une même puce ce qui est généralement très coûteux et pas toujours réalisable, les puces provenant de différentes technologies sont empilées.

⁸ SiP: System in Package

⁹ SiC: System on Chip

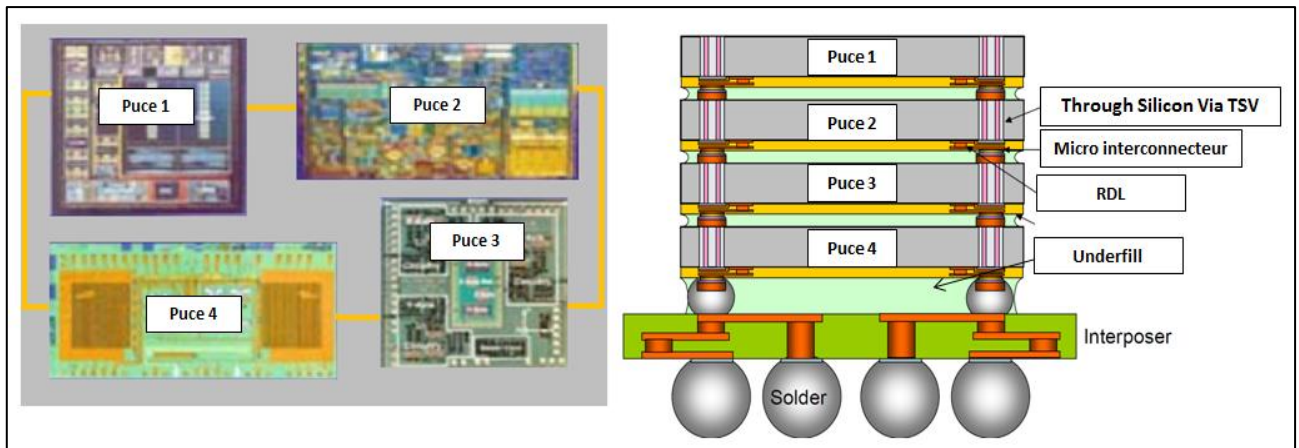


Figure I.10 – Exemple de microsysteme intégré en 2D et 3D.

I.2.3.1 Connexions électriques

Pour connecter électriquement les différentes puces suivant les différents schémas d'intégration 3D, deux techniques sont principalement utilisées^{(MOOR 07) (CHANCHANI 09)}.

→ Connexions intra-strates TSV "through silicon via"

Ce sont des connexions courtes verticales qui comme leur nom l'indique traversent le silicium. Plusieurs méthodes de fabrication de TSV ont été développées selon leur positionnement au cours du procédé global de fabrication d'un circuit 3D. Deux grandes familles ont émergé : "Via first" et "Via Last"^(ROUSSEAU 09). Selon leur diamètre, ces vias ne sont pas complètement remplis de cuivre et le remplissage est finalisé avec des polymères (Figure I.11).

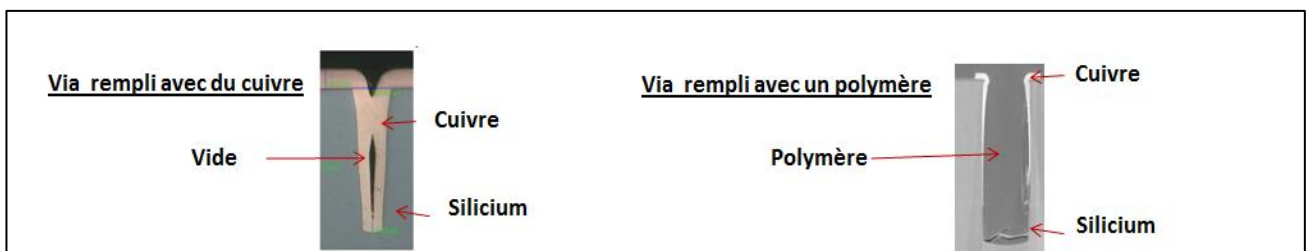


Figure I.11 – Image MEB de connexions intra-strates (TSV).

→ Connexions inter-strates

Les connexions inter-strates correspondent aux connexions électriques situées entre deux puces empilées pour leur permettre de communiquer ensemble. Elles sont réalisées grâce à une étape de thermo-compression appelé scellement métallique, au cours de laquelle les plots métalliques "micro bumps" situés sur chacune des puces vont fusionner et former un alliage eutectique Cu_xSn_y . Pour améliorer la force du collage global, le scellement métallique peut être couplé à un collage polymère.

La réalisation des connexions électriques entre les puces et le substrat (*“interposer”*) se fait suivant le concept d’assemblage *“Flip-Chip”* mise au point par IBM il y a une quarantaine d’années (MILLER 69). Pour protéger ces connexions, améliorer la fiabilité et la tenue mécanique de l’empilement, une résine polymère communément appelée *“underfill”* est placée entre les deux puces (NAKANO 87).

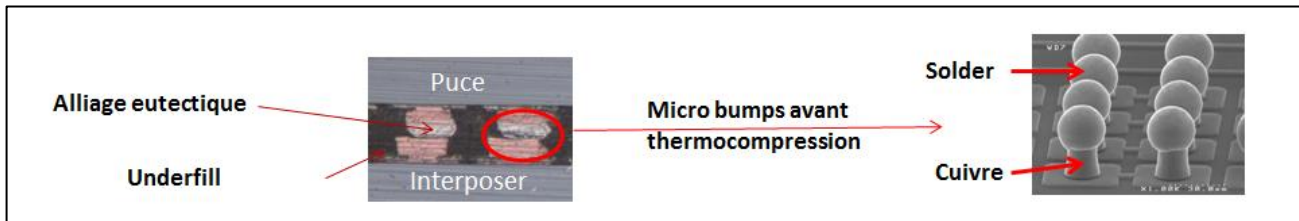


Figure I.12 – Image MEB de connexions inter strates.

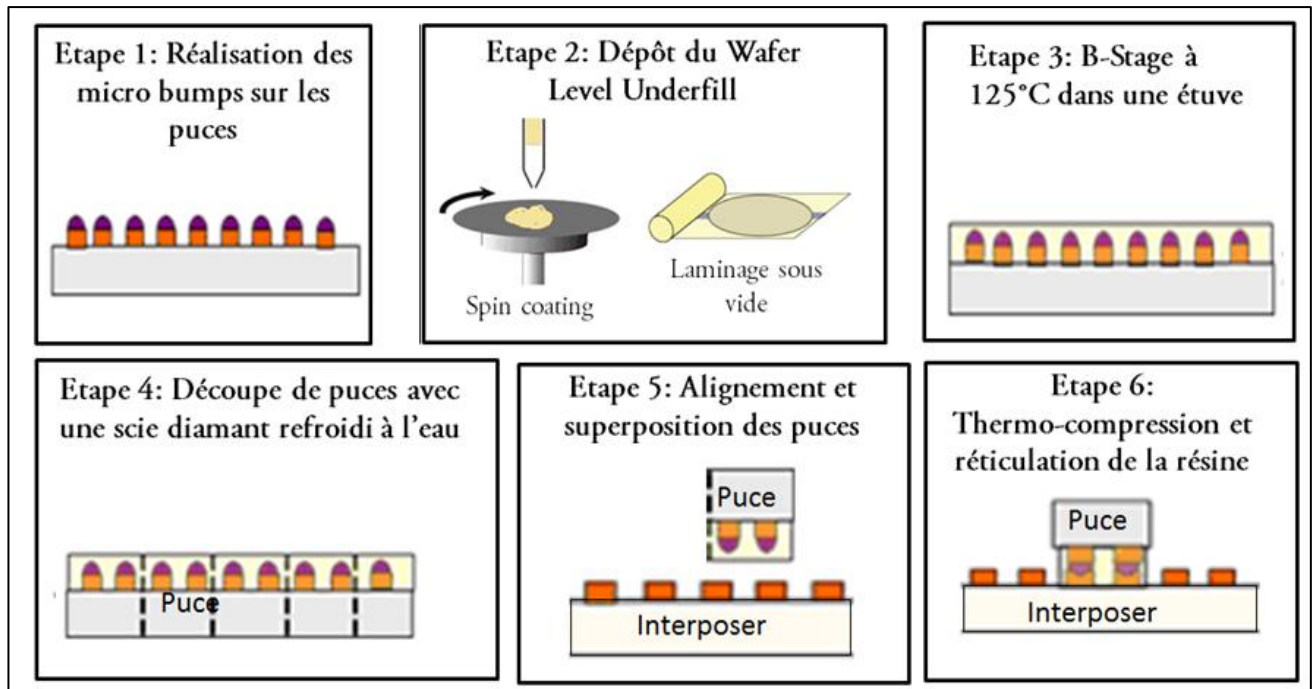
I.2.3.2 Les polymères *“Underfill”*

Il existe différentes catégories d’*“underfill”* qui sont directement liées à la procédure d’utilisation du matériau (Tableau I.3). Ce sont généralement des mélanges constitués de monomères de type époxyde, d’un durcisseur (amine, acide anhydrique…) et de particules de SiO₂. Les particules de SiO₂ ont pour rôle de renforcer les propriétés mécaniques du matériau mais surtout d’ajuster le coefficient d’expansion thermique (CTE) de manière à ce qu’il soit le plus proche possible de celui des matériaux avoisinants et éviter la formation de contraintes internes lors du refroidissement.

La dernière génération d’*underfill* appelé *“wafer level underfill”* est directement appliqué sur les wafers à l’aide d’une technique de *“spin coating”* ou par laminage sous vide si le mélange est sous la forme d’un film (Figure II.13). Ensuite il subit un traitement thermique appelée *“B-Stage”* qui permet de réticuler partiellement la résine. L’*“underfill”* est ainsi dans un état semi solide, ce qui permet de découper les différentes puces du wafer et ensuite de les alignées/superposées avec le substrat (interposer). Grâce à un recuit de réticulation qui suit l’étape de thermo-compression, un réseau tridimensionnel est formé et permet au matériau *“underfill”* de remplir ses fonctionnalités.

Nom	Etape de dépôt	Zone d’application	Etat du matériau
Wafer level underfill	Après la fabrication des puces et avant la découpe	Sur le wafer	Semi solide (après une étape de B-stage)
No-Flow Underfill	Avant l’assemblage des puces et la thermo-compression	Sur le substrat	Liquide
Molded underfill	Après l’assemblage des puces et la thermo-compression	Entre la puce et le substrat, et autour de la puce	Solid
Capillary underfill	Après l’assemblage des puces et la thermo-compression	Entre la puce et le substrat	Liquide

Tableau I.3 – Les différentes catégories d’*underfill* (SUN 06).

Figure I.13 – Procédé de collage avec un “*wafer level underfill*”.

Le *Tableau I.4* résume les caractéristiques que les matériaux candidats à ce type d'application doivent remplir pour être compatibles avec les différentes étapes d'intégration qu'ils vont subir.

Electriques	Chimiques	Mécaniques	Thermiques
Faible permittivité Faible dissipation Faible courant de fuite Champ de claquage élevé Excellente fiabilité	Faible reprise en eau Vieillessement physique minimal Non dangereux pour l'environnement	Excellente adhésion Faibles contraintes internes Module de Young et dureté élevés	Transition vitreuse (T_g) élevée Coefficient d'expansion thermique compatible avec les plots métalliques Conductivité thermique élevée

Tableau I.4 - Propriétés requises pour être compatible avec l'application de “*wafer level underfill*”.

Dans l'optique d'évaluer ces nouveaux matériaux pour cette application de “*wafer level underfill*”, l'impact des conditions de réticulation ainsi que celui des nanoparticules de silice sur les propriétés d'une résine époxy a été étudié principalement par des mesures de spectroscopie diélectrique, complétées par des mesures de courants thermostimulés (TSC : *Thermally Stimulated Current*) et plus ponctuellement par quelques analyses de diffraction des rayons X. Les résultats obtenus sont discutés dans le *chapitre III*.

I.3 Propriétés diélectriques des matériaux isolants solides

D'un point de vue macroscopique, un matériau diélectrique est caractérisé par sa permittivité relative, grandeur physique qui décrit la réponse du matériau sous l'effet d'un champ électrique extérieur. D'un point de vue microscopique, un diélectrique peut posséder deux catégories de charges : des charges dites liées et des charges libres, mais contrairement à un conducteur, si elles existent, c'est en très faible quantité. Du fait de leur faible mobilité les charges liées ne participent pas à la conduction, néanmoins sous l'effet du champ électrique elles peuvent se déplacer sur de courtes distances et intervenir dans les phénomènes de polarisation.

I.3.1 Polarisation des matériaux diélectriques

Lors de l'application d'un champ électrique, les porteurs de charges (libres ou liés) existant dans le matériau diélectrique sont déplacés de leur position d'équilibre et présentent ainsi un état polarisé.

Les mécanismes de polarisation alors observés dépendent des charges et entités polaires présentes dans le matériau, ainsi que de la structure de ce dernier (par exemple par la présence de zones interfaciales).

I.3.1.1 Polarisation par les charges liées

I.3.1.1.1 Polarisation électronique

La polarisation électronique induite résulte du déplacement du nuage électronique par rapport au noyau atomique, sous l'influence du champ électrique. Un moment dipolaire est ainsi créé, conduisant à la polarisation de la matière. Ce mécanisme est extrêmement rapide et sa fréquence de résonance est située dans la gamme UV-visible (10^{17} Hz- 10^{15} Hz) du spectre électromagnétique. D'après les équations de Maxwell, l'indice optique n du matériau est relié à la permittivité relative aux très hautes fréquences d'après la relation:

$$\epsilon_r = n^2$$

I.3.1.1.2 Polarisation ionique

Lorsqu'une molécule est soumise à un champ électrique, les atomes se déplacent les uns par rapport aux autres au sein de la molécule, donnant naissance à une polarisation atomique. Sa fréquence de coupure apparaît dans le domaine des fréquences optiques infra-rouges (10^{12} Hz). Cette polarisation se superpose à la polarisation électronique et cause l'augmentation de la permittivité relative.

Dans le domaine des fréquences industrielles, les pertes diélectriques causées par ces mécanismes de polarisation (électronique et atomique) ne sont pas appréciables (*i.e.* quasi négligeables).

Pour les études effectuées en spectroscopie diélectrique, ces polarisations peuvent être considérées comme instantanées du fait de leur fréquence de relaxation élevée. Elles doivent donc être étudiées par des techniques de spectroscopies vibrationnelles.

En revanche, la polarisation dipolaire (ou d'orientation) ainsi que la polarisation par migration des porteurs de charges libres (ou polarisation par charges d'espace) sont observables dans les domaines de fréquences couvertes par la spectroscopie diélectrique (10^{-4} à 10^9 Hz). Cette gamme de fréquence correspond à celle que nous avons utilisée pour mener nos études.

I.3.1.1.3 Polarisation d'orientation

Cette polarisation est présente dans les matériaux polaires. Sous l'effet d'un champ électrique, les molécules ou groupements d'atomes possédant un moment dipolaire permanent, s'orientent dans le sens du champ. Le temps nécessaire à l'orientation de ces dipôles est bien plus élevé que pour les deux polarisations précédentes. Son temps de relaxation se situe entre le domaine des audio-fréquences et celui des radio-fréquences (10^2 - 10^8 Hz) et est fortement dépendant de la température.

I.3.1.2 Polarisation par les charges d'espace

Les mécanismes de polarisation mentionnés précédemment résultent d'un déplacement à l'échelle atomique ou moléculaire des porteurs de charges liés. Cependant les matériaux diélectriques ne sont pas des isolants parfaits, ils possèdent des niveaux pièges ainsi que des porteurs de charges libres (électrons, trous, ions, et autres défauts électriques). La présence de ces charges mobiles et charges piégées dans le matériau, est responsable de la polarisation par les charges d'espace qui est une combinaison de la polarisation par saut et de la polarisation interfaciale.

I.3.1.2.1 Polarisation par saut de porteurs ("*hopping polarization*")

La présence de défauts électroniques dans un matériau diélectrique, permet aux charges localisées (électrons, trous, ions ou lacunes) de sauter d'un site à l'autre en générant un phénomène de polarisation par saut ^(KAO 04). Ces charges passent d'un site à l'autre où elles se trouvent sur des états localisés. Pour passer d'un état localisé à un autre, les porteurs doivent franchir une barrière d'énergie potentielle. En fonction de la hauteur et de la largeur de cette barrière, la particule chargée pourra passer d'un site à l'autre par un effet thermoïonique qui peut être assisté par le champ électrique ou alors par effet tunnel.

I.3.1.2.2 Polarisation interfaciale

Sous l'effet du champ électrique, les porteurs de charges libres peuvent se retrouver bloqués au niveau des régions interfaciales, soit dans le volume d'un matériau hétérogène (effet Maxwell/Wagner/Sillars : MWS), soit au niveau de l'électrode en contact avec le diélectrique si l'électrode est bloquante (polarisation d'électrode). Dans les deux cas, cela conduit à une séparation de charges, une positive et l'autre négative, de part et d'autre des interfaces, engendrant une modification de la distribution spatiale du champ électrique à l'intérieur du matériau. Ces mécanismes de polarisation interfaciale se traduisent sur le spectre diélectrique par une augmentation (ou un pic) des pertes diélectriques dans le domaine des basses fréquences.

Les différents mécanismes de polarisation pouvant avoir lieu dans un matériau diélectrique sous l'effet d'un champ électrique alternatif sont résumés sur la *Figure I.14*.

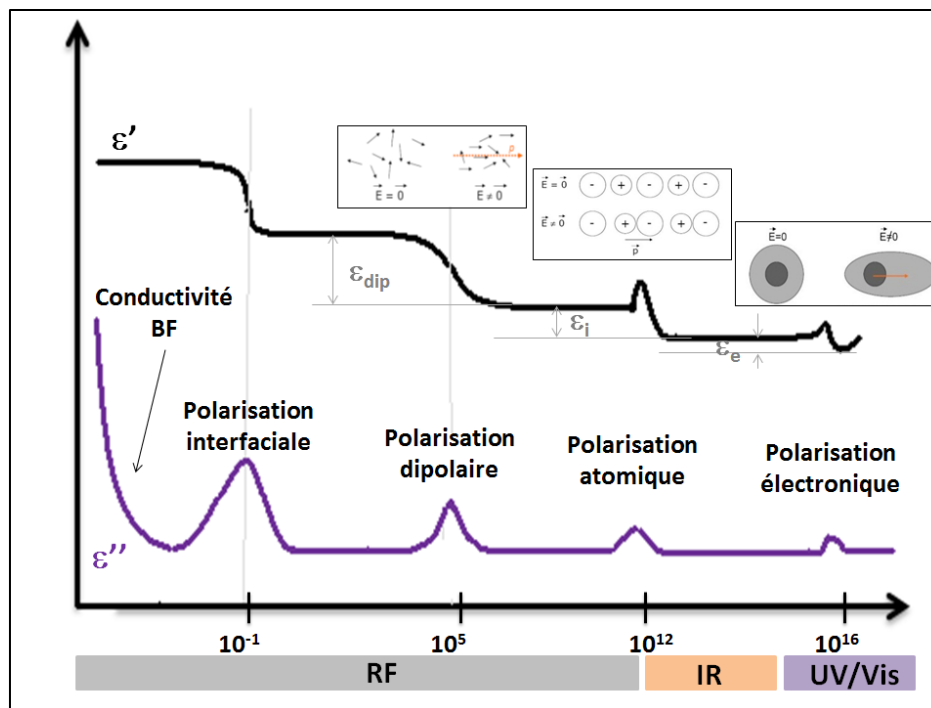


Figure I.14 – Evolution de la permittivité relative d'un matériau diélectrique en fonction de la fréquence du champ appliqué.

I.3.2 Le modèle de Debye des relaxations diélectriques et ses modèles dérivés

L'étude des mécanismes de relaxation liés aux mouvements des dipôles moléculaires est une des applications les plus importantes des mesures de spectroscopie diélectrique. Il est possible d'obtenir des informations sur la dynamique de ces molécules en analysant les fonctions diélectriques grâce à des modèles empiriques reposant sur le modèle de Debye.

Dans ce dernier, la permittivité diélectrique complexe est donnée par la relation suivante :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (I-3)$$

Cependant, la relaxation de Debye est observée uniquement dans les solutions diluées ou les matériaux ferroélectriques. Les pics de pertes observés dans les diélectriques solides sont généralement plus larges et asymétriques comparés à celui de Debye. Pour décrire ce comportement de type « non-Debye », des modèles empiriques ont été développés.

L'élargissement de la fonction diélectrique peut être décrit par le modèle de Cole-Cole. La fonction de Cole-Davidson permet quant à elle de décrire un élargissement asymétrique. Un modèle combinant les fonctions Cole-Cole et Cole-Davidson a été introduit par Havriliak Negami (*Figure I.15*) :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + (i\omega\tau)^{\alpha_{HN}})^{\beta_{HN}}} \quad (I-4)$$

Où α_{HN} et β_{HN} sont les paramètres de forme qui décrivent respectivement le caractère symétrique et asymétrique de la fonction de distribution des temps de relaxation.

- lorsque $\alpha_{HN}=\beta_{HN}=1$, nous retrouvons la réponse diélectrique de Debye.
- Lorsque $0<\alpha_{HN}\leq 1$ et $\beta_{HN}=1$, nous avons la réponse diélectrique de Cole-Cole utilisée généralement pour les solides amorphes et certains polymères.
- Lorsque $\alpha_{HN}=1$ et $0<\beta_{HN}\leq 1$, nous retrouvons la réponse diélectrique de Cole-Davidson utilisée pour l'étude des liquides et des matériaux vitrifiables à faible poids moléculaire.

Dans le modèle d'Havriliak Negami, les paramètres de forme α_{HN} et β_{HN} sont compris entre 0 et 1 et $\alpha_{HN} \cdot \beta_{HN} \leq 1$.

Ce dernier modèle décrit le mieux le comportement des polymères. Cependant lorsque la fréquence devient très faible, le mouvement des porteurs de charges à l'intérieur de l'échantillon devient important. Un phénomène de conduction électrique (par saut de porteurs) appelé conductivité quasi-DC ou encore "*Low Frequency Dispersion*" (LFD) apparaît alors dans l'échantillon qui se traduit par une forte remontée des pertes diélectriques aux basses fréquences. Pour tenir compte de ce phénomène un terme de conductivité peut donc être ajouté au modèle de Havriliak-Negami (*I-5*).

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + (i\omega\tau)^{\alpha_{HN}})^{\beta_{HN}}} - i \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \omega} \quad (I-5)$$

σ_0 est la conductivité quasi DC et $n=1-n_{LFD}$ est l'exposant empirique de la conduction ohmique compris entre 0,8 et 1. Dans le paragraphe suivant, nous allons expliquer comment cette conductivité se manifeste d'un point de vue diélectrique.

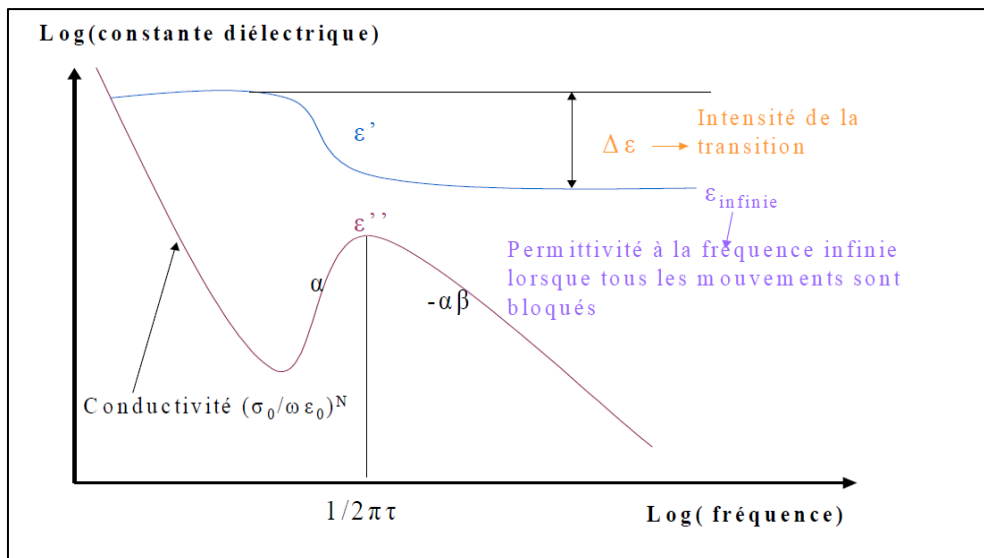


Figure I.15 - Représentation de la fonction d'Havriliak-Néami.

I.3.3 Pertes diélectriques et conduction dans le domaine fréquentiel

La conduction AC, qui résulte du mouvement des charges associées à différents mécanismes de polarisation, se distingue de la conduction DC qui implique le mouvement sur de longues distances des porteurs de charges libres (électrons, ions...). Mais contrairement à ce que l'on a tendance à penser, les porteurs de charges libres ne sont pas seulement capables de produire un courant de conduction direct DC, ils participent aussi, à leur manière, à la polarisation diélectrique. En effet, lorsqu'ils sautent d'un site à l'autre, les porteurs de charge participent (Figure I.16) à la réponse diélectrique, dans la mesure où ils se comportent comme un dipôle en mouvement (hautes fréquences), autant qu'ils participent à la conduction suite à leur déplacement à travers plusieurs sites (basses fréquences) (JONSCHER 83).

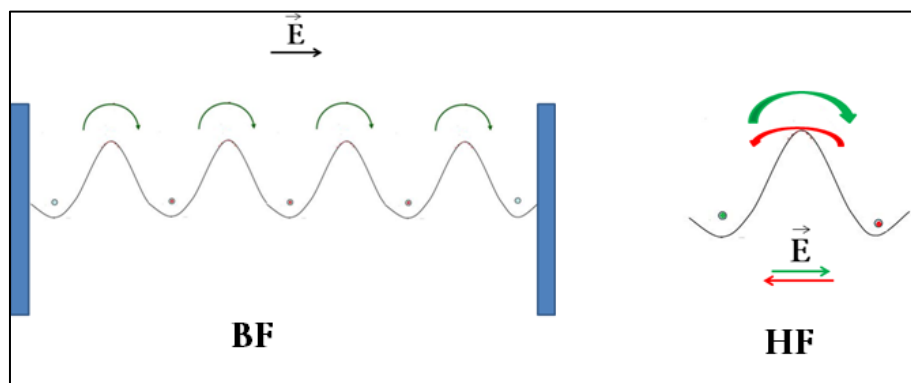


Figure I.16 – Saut des porteurs de charges dans le domaine fréquentiel.

Lorsqu'une conduction DC est présente à l'intérieur d'un matériau diélectrique, la réponse DC vient s'ajouter à la conductivité AC, ce qui rend la distinction de tous ces phénomènes assez difficile. Aucun

instrument d'analyse n'est capable de faire la différence entre ces types de conductivité, seule la phase d'interprétation des mesures permet de les distinguer.

Dans un matériau diélectrique présentant une conduction purement ohmique (conduction DC), la partie réelle de la permittivité complexe exhibe un comportement indépendant de la fréquence, alors que la partie imaginaire montre une croissance linéaire avec la diminution de la fréquence avec une pente -1 (Figure I.17).

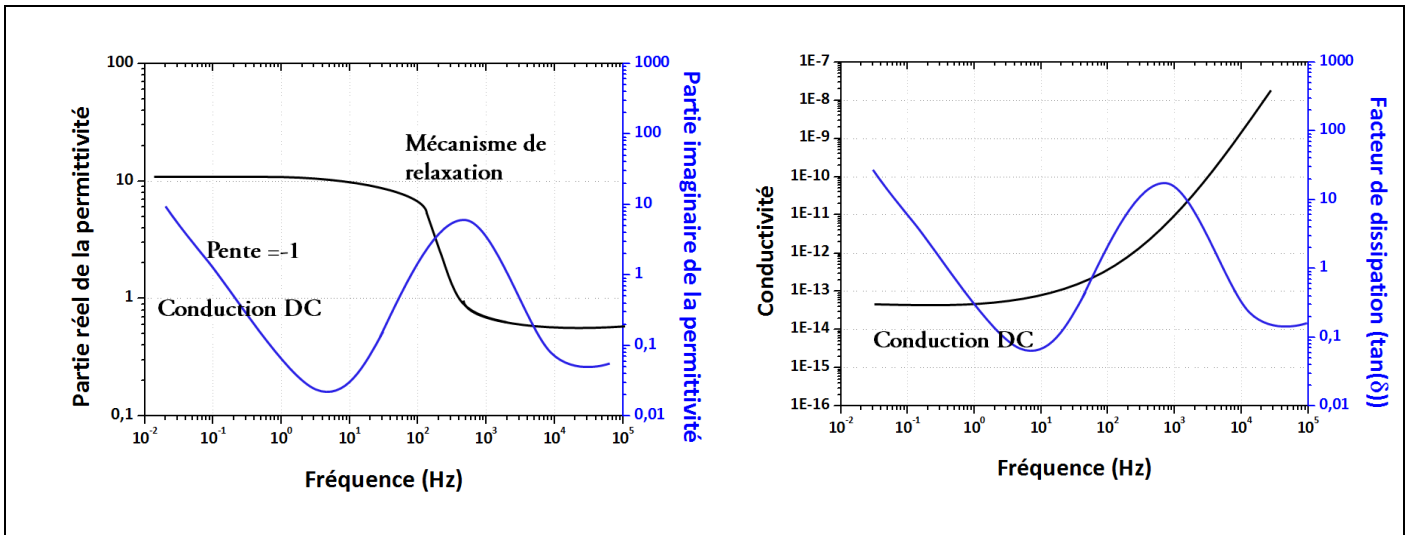


Figure I.17 – Evolution fréquentielle de la réponse diélectrique en tenant compte de l'effet de conductivité dc (SCHÖNHALS 03).

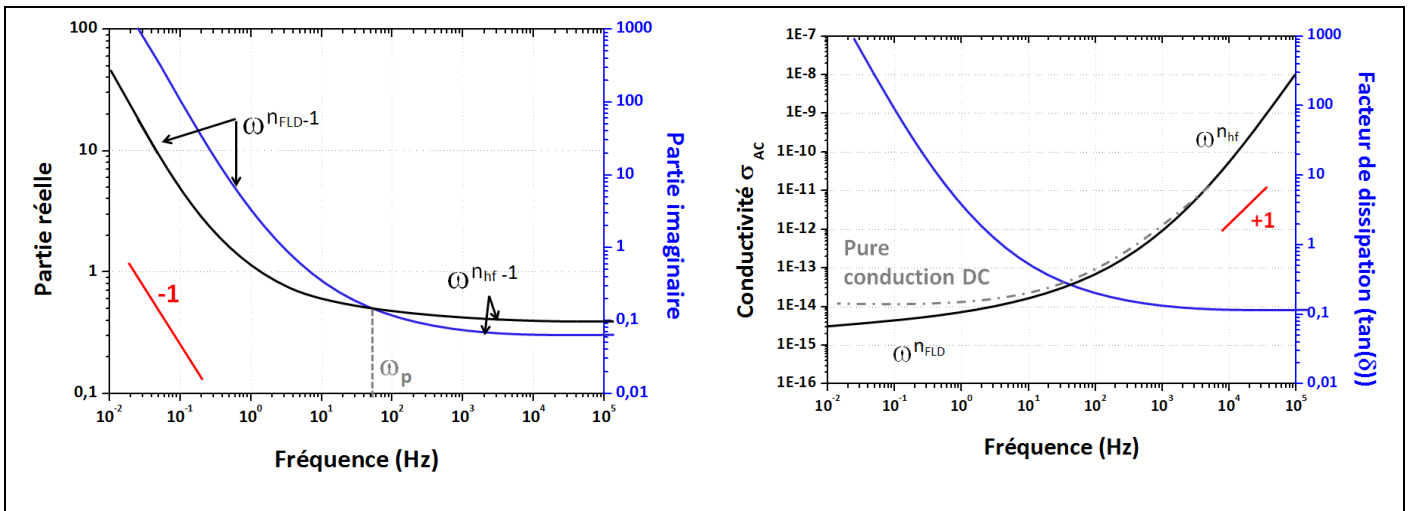


Figure I.18 – Phénomène *Low-Frequency Dispersion* LFD.

Lorsque le matériau présente, cette fois un mécanisme de conduction non linéaire (non-ohmique), une décroissance linéaire des parties réelles et imaginaire de la permittivité complexe a lieu dans le domaine des basses fréquences (Figure I.18). Ce comportement correspond au phénomène LFD dit de 'dispersion à basse fréquence' (*Low-Frequency Dispersion*: LFD), où le mécanisme de conduction par saut des porteurs de charges est la contribution dominante à la réponse diélectrique.

Jonscher a développé une loi puissance pour exprimer ce phénomène LFD à partir de son modèle de la loi universelle :

$$\chi'(\omega) \propto \chi''(\omega) \propto \omega^{n_{LFD}-1} \omega < \omega_P \quad (I-6)$$

$$\chi'(\omega) \propto \chi''(\omega) \propto \omega^{n_{hf}-1} \omega > \omega_P \quad (I-7)$$

Où $n_{LFD} \rightarrow 0$ et $n_{hf} \rightarrow 1$ sont les exposants universels.

En ce qui concerne la caractéristique de la conductivité (*Figure I.18*), elle présente un plateau lorsque la fréquence devient suffisamment basse. Cependant il ne s'agit pas d'un plateau de conductivité DC, car la conductivité exhibe une légère dispersion avec la fréquence. Cette conductivité aux basses fréquences sera donc appelée σ_0 et non σ_{DC} .

Le déplacement des porteurs de charges associées au phénomène de LFD, est responsable de l'apparition des mécanismes de polarisation interfaciale que nous présentons maintenant.

→ Effet Maxwell Wagner Sillars – Echelle mésoscopique

Ces mécanismes de polarisation interfaciale interviennent principalement dans les matériaux hétérogènes comme par exemple les nanocomposites (*chapitre III*), les polymères semi-cristallins ou encore lorsqu'il y a séparation de phase dans les mélanges de polymères.

Dans un matériau nano-composite, la polarisation Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) apparaît lorsque des charges se retrouvent bloquées au voisinage des nano-particules incorporées dans une matrice. Ce phénomène est responsable d'une forte augmentation de la permittivité.

→ Polarisation par charges d'espaces – Echelle Macroscopique

Le processus de polarisation au niveau des électrodes résulte de l'accumulation des charges aux électrodes conduisant à la formation d'un dipôle macroscopique entre les électrodes. Son amplitude ainsi que la fréquence à laquelle il a lieu dépendent fortement de la conductivité présente dans le matériau.

Le phénomène de polarisation aux électrodes, aussi appelé relaxation AC de la charge d'espace, est l'une des conséquences directes du phénomène LFD. Aux temps longs, les porteurs de charges existant dans le volume du diélectrique s'accumulent à l'interface électrode/isolant (selon le caractère bloquant ou semi bloquant de l'interface métal/isolant face aux porteurs de charge), pour former des charges d'espace au voisinage des électrodes.

Ce processus interfacial peut être distingué de l'effet Maxwell Wagner Sillars, par l'étude de la nature des électrodes et de l'épaisseur du matériau isolant sur le comportement diélectrique aux basses fréquences.

Ces phénomènes de polarisation interfaciale liés aux mouvements des porteurs de charges ont été observés dans de nombreux matériaux polymères (LU 06) (ADAMEC 74) (ADAMEC 78) (ADAMEC 89). Ces mécanismes seront développés plus en détail dans le *chapitre III* qui traite de l'étude de résines époxy pures et chargées en nanoparticules de silice utilisées en tant que "wafer level underfill".

I.3.4 La dépendance en température des temps de relaxation

En spectroscopie diélectrique, les pics de relaxations se décalent vers des fréquences plus élevées lorsque la température augmente dans le cas de mesures isochrones, et vers des plus hautes températures lorsque la fréquence augmente dans le cas des mesures isothermes. Cette dépendance des temps de relaxation avec la température suit deux types de comportement : le comportement d'Arrhenius ou le comportement de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) selon l'origine physique de la relaxation.

I.3.4.1 Loi d'Arrhenius

Ce type de comportement est observé dans un grand nombre de matériaux diélectriques généralement pour les modes de relaxation secondaires lorsque la température est inférieure à la température de transition vitreuse T_g . L'évolution du temps de relaxation moyen en fonction de la température, est décrite par une équation d'Arrhenius (I-8).

$$\tau(T) = \tau_0 \exp \left[\frac{E_a}{kT} \right] \quad (I-8)$$

Cette équation décrit la dépendance en température des temps de relaxation d'un mécanisme pour lequel la barrière de potentiel à franchir (E_a) est indépendante de la température. τ_0 est le temps de relaxation à une température infinie.

I.3.4.2 Loi de Vogel - Fulcher – Tammann

L'équation de VFT a été introduite pour approximer mathématiquement¹⁰ le comportement non linéaire des temps de relaxation dans les matériaux vitrifiables, lorsque la température est supérieure à la transition vitreuse T_g du fait de la variation de volume libre dans le matériau. La loi VFT est généralement donnée sous la forme suivante :

¹⁰ Dans le manuscrit nous avons utilisé le terme fit pour parler de ces approximations, mathématiques

$$\tau(T) = \tau_0 \exp \left[\frac{B}{(T - T_v)} \right] \quad (\text{I-9})$$

$$E_{aV} = RB \left(\frac{T}{T - T_v} \right)^2 \quad (\text{SMAOUI 10}) \quad (\text{I-10})$$

où T_v est la température de Vogel au-dessus de laquelle la fraction de volume libre est non nulle et B le paramètre d'activation en K.

I.4 Techniques d'analyses des phénomènes de relaxation diélectriques

Pour caractériser les phénomènes de relaxation présents dans nos matériaux isolants, deux techniques ont été utilisées : des équipements de spectroscopie diélectrique et des dispositifs de mesure de courants thermo-stimulés.

I.4.1.1 Banc de mesures

Les mesures (di)électriques ont été réalisées dans une enceinte permettant de faire des mesures sous atmosphère d'azote. Des micromanipulateurs *SussMicrotech* sont utilisés pour prendre les contacts électriques. L'échantillon est posé sur une plaque régulée en température [-150°C ; -350°C] grâce à un système *Linkam TMS94*. Une plaque d'alumine est utilisée à la fois pour isoler électriquement l'échantillon du porte échantillon constitué de la platine *Linkam* et permettre une bonne conductivité thermique entre eux.

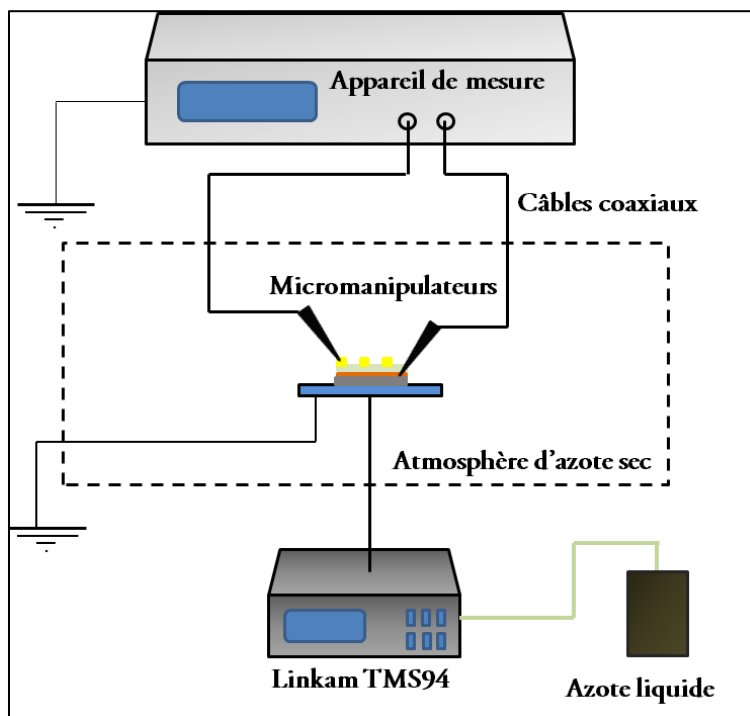


Figure I.19 – Schéma du dispositif de mesures (di)-électriques.

Pour obtenir une configuration de capacité plane, des électrodes métalliques (Or et Ag) ont été évaporées à la surface des échantillons.

I.4.1.2 Mesure de spectroscopie diélectrique

Le principe de la spectroscopie diélectrique (*Figure I.20*) repose sur l'application d'une tension sinusoïdale sur un échantillon situé entre deux électrodes métalliques et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage de la réponse en courant du matériau.

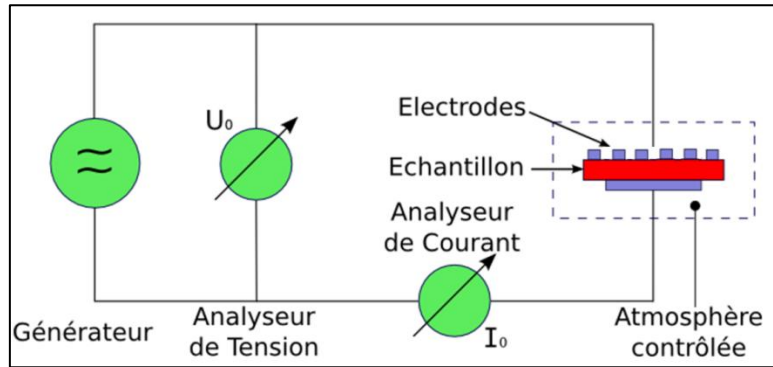


Figure I.20 – Schéma de principe de la spectroscopie diélectrique.

Le rapport des amplitudes de la tension U_0 et du courant I_0 définit le module de l'impédance complexe Z^* . Le déphasage entre la tension appliquée à l'échantillon et le courant mesuré donne accès aux parties réelle et imaginaire de l'impédance complexe.

On a alors l'expression suivante :

$$Z^* = Z'(\omega) + iZ''(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} [\cos(\varphi(\omega)) + i \sin(\varphi(\omega))] \quad (\text{I-11})$$

La permittivité diélectrique complexe et le facteur de pertes diélectriques sont donnés par :

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \frac{-i}{\omega Z^*(\omega) C_0} \quad (\text{I-12})$$

$$\tan[\delta(\omega)] = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} = -\frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)} \quad (\text{I-13})$$

avec $C_0 = \varepsilon_0 S/d$ où S et d sont respectivement la surface et l'épaisseur de l'échantillon.

L'appareil de spectroscopie diélectrique basse tension utilisé pour notre étude est un impédancemètre Novocontrol BDS 20. La gamme de fréquences disponible s'étale de $3\mu\text{Hz}$ à 10MHz avec une plage de tension appliquée $100\text{mV} - 3\text{V}$. La limite de mesure en $\tan\delta$ est très faible : $\pm 3 \times 10^{-5}$ pour les mesures

dans la gamme 10Hz – 100kHz avec des capacités comprises entre 50pF et 2nF. L'acquisition des données a été assurée par le logiciel WINDETA spécifique à l'appareil de mesure.

I.4.1.3 Mesure de courants thermo-stimulés (TSC)

Cette technique est couramment utilisée dans l'étude des mécanismes de transport et de relaxations diélectriques présents dans les matériaux isolants. Deux types de protocoles sont généralement utilisés ; un dit 'conventionnel', et un autre dit 'fractionné' (Figure I.21). Le choix du protocole est lié au matériau étudié et surtout aux mécanismes physiques que l'on souhaite mettre en évidence.

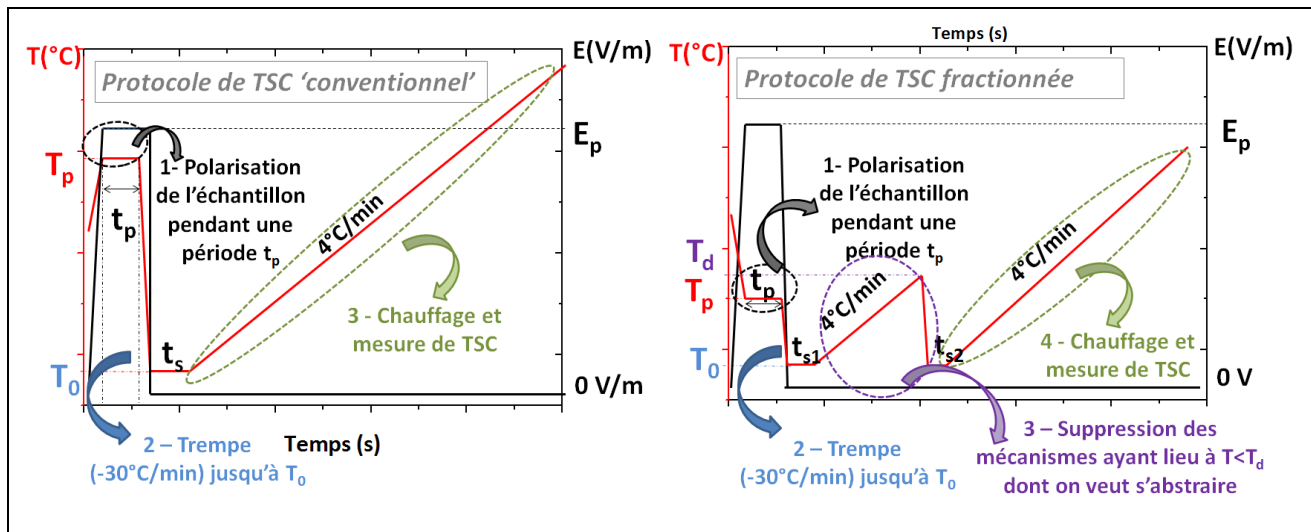


Figure I.21 – Protocoles de mesure des courants thermostimulés.

Le principe de ces mesures de TSC consiste à polariser un échantillon à une température donnée (T_p : température de polarisation) sous un champ électrique continu (E_p : champ de polarisation), afin de polariser les charges (libres ou liées) présentes dans le matériau. L'échantillon subit ensuite une trempe jusqu'à une température T_0 , température à laquelle le champ est supprimé. Après une durée de stabilisation (t_s) à T_0 , l'échantillon est chauffé suivant une rampe de température, au cours de laquelle un courant de dépolarisation est mesuré. Ce courant est lié à la relaxation des liaisons polaires (polymères), des molécules dipolaires (petites molécules comme l'eau) et de charges libres (protons électrons ions) qui avaient été figées lors de la trempe dans une configuration hors de leur état d'équilibre.

Les mesures de TSC de cette étude ont été réalisées avec un électromètre Keithley 6517A qui permet la mesure de courants très faibles grâce à sa sensibilité inférieure à 50fA. Cet électromètre comporte une source de tension intégrée de 1 kV. Le pilotage de la tension de cet électromètre et du système de température *Linkam* ainsi que la mesure du courant, sont effectués par un programme développé au laboratoire permettant d'appliquer aisément des protocoles spécifiques de polarisation au matériau.

Les différents paramètres (E_p , T_p , t_p , t_s , T_0) utilisés pour la polarisation de chacun des échantillons seront décrits en même temps que l'étude des différents spectres de TSC obtenus.

I.5 Contribution du doctorat

Pour poursuivre la miniaturisation ainsi que l'augmentation des performances des circuits intégrés, le développement de nouveaux matériaux isolants et de procédés d'intégration évolutifs a été indispensable. Cependant les fortes contraintes physiques auxquelles sont soumis ces nouveaux matériaux lors des procédés d'élaboration peuvent amener à des problèmes de fiabilité des dispositifs ainsi réalisés. Notre étude se situe dans ce contexte à travers l'analyse de deux matériaux utilisés dans les technologies de dernière génération :

- Tout d'abord, le SiOCH poreux qui est un diélectrique "*ultra low κ* " utilisé pour les interconnexions cuivre dans une technologie damascène et dans laquelle le matériau est exposé directement à l'environnement chimique de l'étape de polissage (CMP).
- Ensuite, une résine époxy utilisée comme "*wafer level underfill*" dans une problématique d'intégration 3D.

Concernant le matériau SiOCH, l'utilisation du procédé de 'direct CMP' lors de son intégration pose des problèmes de 'pollution' du matériau par les surfactants et les molécules d'eau du fait de la présence de porosité dans le volume. Pour éviter une dégradation importante des propriétés du SiOCH poreux ainsi que des problèmes de fiabilité lors du fonctionnement des composants, des traitements de restauration ont été développés. L'utilisation de la spectroscopie diélectrique et des courants thermostimulés pour évaluer l'impact de cette étape de CMP et l'efficacité des traitements thermiques comme solution de restauration constitue l'originalité de notre étude. Des analyses en spectroscopie infrarouge complètent ces caractérisations électriques pour aider à leur interprétation. Les résultats obtenus sont discutés dans le *chapitre II*.

Concernant la résine époxy, le contexte est différent. Les résines époxy sont utilisées depuis de nombreuses années pour l'encapsulation des circuits ainsi que pour l'assemblage type "*flip chip*" des puces avec des matériaux "*underfill*" dispersé sur le substrat. Mais contrairement à ces derniers, le "*wafer level underfill*" est dispersé à l'échelle du wafer en salle blanche, ce qui rend son cahier des charges encore plus exigeants. Le matériau 'idéal' pour l'assemblage des puces suivant l'approche "*wafer level underfill*" n'est à ce jour pas trouvé et les industriels de la microélectronique mènent des campagnes de tests sur de nombreuses résines polymères que leur proposent les fabricants de matériaux. Cependant, leurs propriétés finales sont directement liées à leur formulation (monomère, durcisseur) qui varie d'un fournisseur à l'autre, à la présence de nanoparticules, ainsi qu'aux conditions de réticulation. Là encore, l'originalité de notre étude aura été d'évaluer l'impact des conditions de préparation (durée et

température de réticulation, vitesse de refroidissement) et de l'ajout de nanoparticules de silice à la résine époxy à travers ces mêmes outils d'analyse électriques. Les résultats obtenus sont discutés dans le *chapitre III*.

L'étude sur le SiOCH poreux a constitué environ les deux-tiers du temps consacré à cette thèse. Non pas que les travaux sur les résines époxy nécessitent de moins s'y intéresser, mais la problématique initiale amenée par STMicroelectronics concernait les SiOCH poreux dont l'industrialisation est plus avancée. Néanmoins, le développement des architectures d'intégration s'étant accéléré dans l'industrie microélectronique, et cette problématique d'évaluer ces résines époxy s'est posée en fin de seconde année de thèse. Les *chapitres II* et *III* sont ainsi représentatifs en taille du temps consacré à ces deux thèmes dont le dénominateur commun est l'intégration et la viabilité (en attendant la fiabilité) de nouveaux matériaux pour des technologies toujours plus.

Chapitre II : Caractérisations du SiOCH poreux suite à différentes étapes d'intégration

II.1 Introduction

Depuis les années 80 le procédé de CMP 'conventionnel' est utilisé pour la réalisation des interconnexions. A partir des technologies 45nm, une nouvelle approche appelée Direct CMP a été développée afin de diminuer la permittivité effective en retirant la couche protectrice déposée sur le SiOCH et ainsi faire décroître le délai RC dû aux interconnexions. Cependant dans cette nouvelle approche, le SiOCH se retrouve directement exposé à l'environnement CMP ce qui provoque sa dégradation. L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'impact du 'direct CMP' sur les propriétés du SiOCH, puis d'évaluer l'efficacité de traitements thermiques comme solution de restauration des propriétés isolantes.

Dans la première partie, les dégradations causées par le procédé de 'direct CMP' sur les propriétés du SiOCH ont été examinées en détail. Des analyses en ellipsométrie (détermination de l'épaisseur et de la porosité) et en spectroscopie infra-rouge couplées à des mesures électriques ont permis de mettre en évidence la reprise d'eau et de surfactants qui sont à l'origine de la dégradation des propriétés électriques du matériau. En utilisant la même démarche expérimentale nous avons pu évaluer l'efficacité des traitements thermiques (en termes de retrait de l'eau et des surfactants, et de restauration des propriétés électriques) ainsi que leur impact sur la structure du matériau.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, les analyses faites en spectroscopie diélectrique sur une large plage de température (-125°C à 200°C) associées à des mesures de courants thermostimulés et de courants de fuite sont discutées. Elles permettent de mettre en évidence un nombre important de mécanismes de relaxation et de conduction en lien avec les différents traitements que subit le matériau SiOCH poreux.

L'étude de ces différents mécanismes, appuyée par des travaux issus de la littérature, ont permis de mettre en évidence la présence d'eau dans les pores du SiOCH et ainsi de discuter à nouveau de l'efficacité de traitement thermique pour retirer l'eau et restaurer les propriétés du matériau à l'issue d'une étape de CMP.

Les différentes étapes subies par le SiOCH dans cette étude, ainsi que l'appellation donnée aux différents échantillons sont explicitées sur le schéma de la *Figure II.1*.

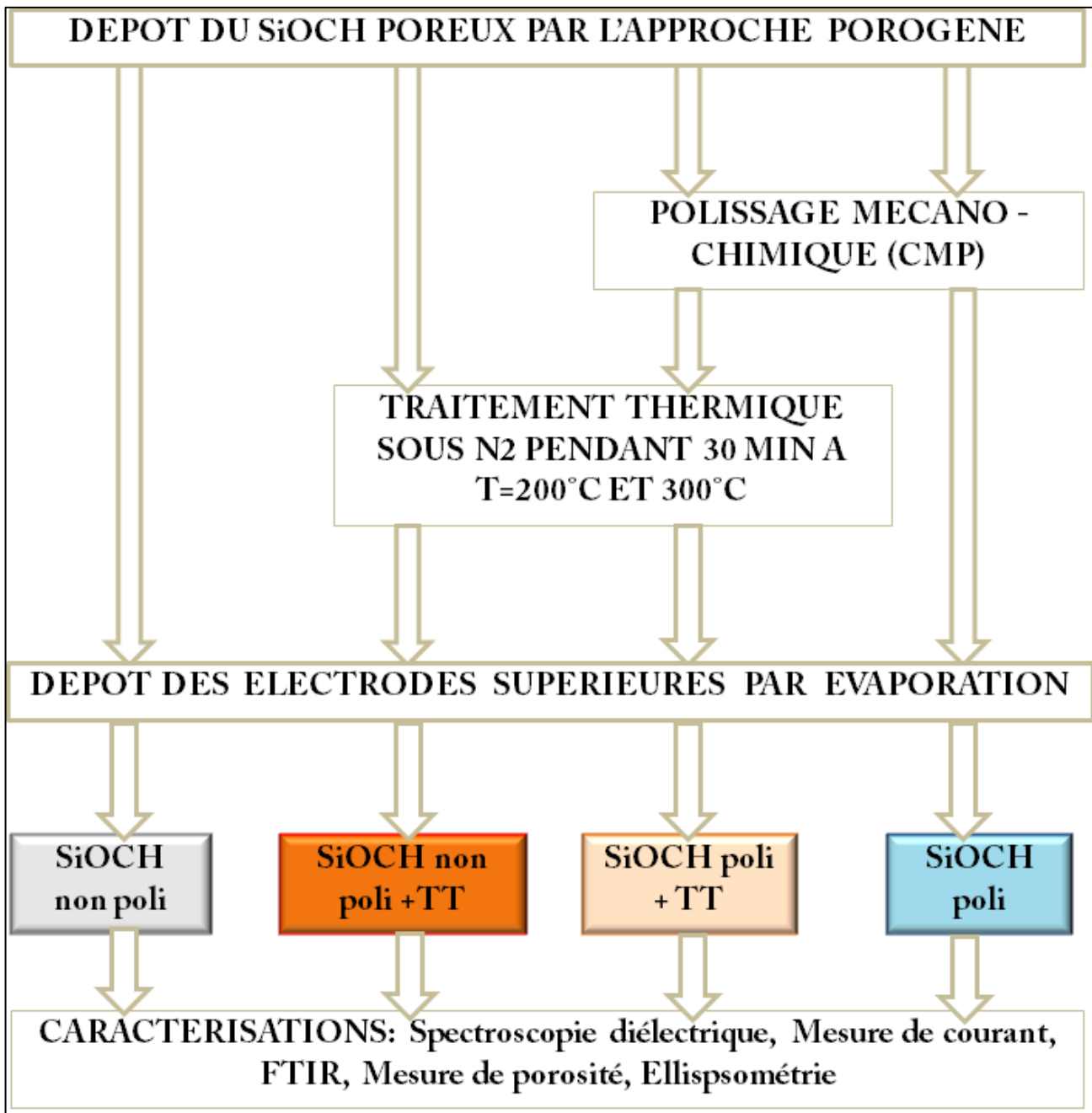


Figure II.1 – Différentes étapes subies par les échantillons de cette étude¹¹ - TT=traitement thermique.

¹¹ Le terme « non poli » qualifie les échantillons n'ayant pas subi d'étape de Direct CMP ou de traitement thermique après leur dépôt. Cependant comme il a été en contact avec l'atmosphère ambiante il est susceptible d'avoir repris de l'eau.

II.2 Techniques de dépôts, structure et propriétés du SiOCH poreux

II.2.1 Méthodes de préparation du SiOCH poreux – Approche porogène

Deux approches ont été développées pour permettre l'intégration des matériaux poreux comme isolant d'interconnexions.

Dans la première approche la porosité est auto-générée, dans la seconde la porosité est créée grâce à une phase sacrificielle. L'auto-génération de porosité qui est utilisée par *Chapelon et al* ^(CHAPELON 04) se déroule en deux étapes. Le matériau est tout d'abord déposé par PECVD (*plasma enhanced chemical vapor deposition*) à température ambiante, puis est soumis à un traitement plasma à 400°C sous hydrogène afin de créer la porosité souhaitée. Au cours de cette étape une restructuration du squelette a lieu, ainsi qu'un gonflement du matériau qui s'accompagne d'une création de porosité. Cependant, ce matériau présente une inhomogénéité d'épaisseur ce qui peut poser un problème pour son intégration.

Dans l'approche porogène ^(ZENASNI 08) la première étape est aussi un dépôt par PECVD, mais cette fois d'un matériau hybride (matrice + phase sacrificielle). Puis lors de la seconde étape, le porogène (phase sacrificielle) est retiré grâce à un post traitement pour former la porosité.

Le SiOCH poreux de notre étude a été élaboré suivant une approche porogène. Il a été déposé sur des substrats Si/SiO₂/TaN/Ta/Cu/Ta/TaN/ de 300mm de diamètre en utilisant un équipement de *Applied Materials* en salle blanche. Cet équipement est constitué d'un sas de chargement des plaques, d'une chambre intermédiaire et de plusieurs compartiments dont une chambre de dépôt (étape 1) et une chambre de traitement (étape 2). Des bras motorisés permettent d'amener les substrats jusqu'aux différentes chambres. Le sas permet l'isolation entre l'extérieur de l'équipement et l'ensemble des chambres où il règne un vide primaire.

⇒ Etape 1 : Dépôt du matériau hybride par PECVD

Le matériau hybride est déposé grâce à un réacteur PECVD utilisant un couplage capacitif, à partir d'un précurseur gazeux diethoxymethylsilane (DEMS) ^(FAVENNEC 2007) auquel on ajoute une phase organique thermiquement instable α terpinène C₁₀H₁₆ (*Figure II.2*). Le mélange des précurseurs est injecté dans une chambre à vide où il est excité avec un générateur de fréquences radio pour créer un plasma de gaz ionisés (*Figure II.3 - a*). L'électrode supérieure est reliée à une tension alternative radiofréquence (13,56 MHz) et l'électrode inférieure, qui correspond au porte-substrat, est reliée à la masse. La différence de potentiel électrique entre le plasma et le substrat permet d'accélérer les ions vers le substrat où ils réagissent pour former le film hybride.

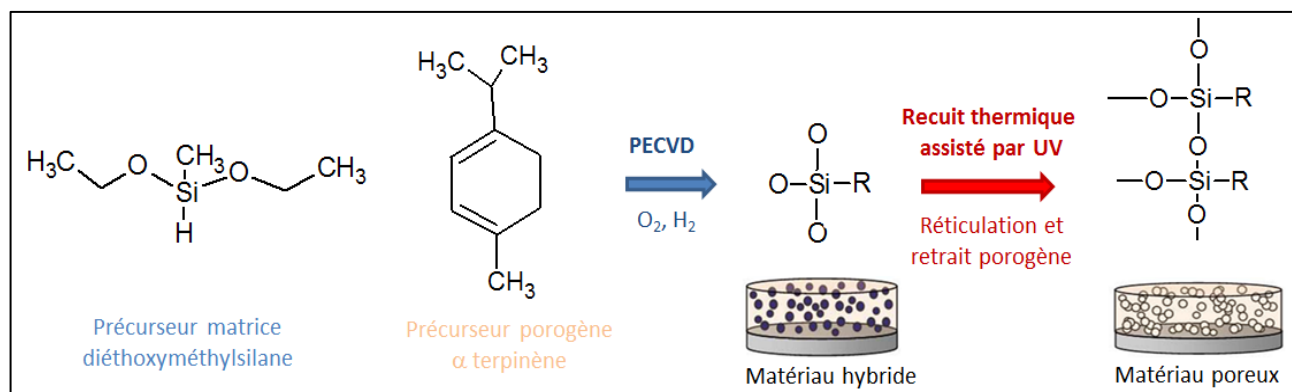


Figure II.2 - Synthèse du SiOCH poreux de notre étude.

⇒ Etape 2 : Post-traitement : Retrait de la phase porogène

Le dépôt de ce matériau hybride est immédiatement suivi d'un post-traitement correspondant à un recuit assisté par UV qui va éliminer la phase organique (le porogène) sous forme de composés volatils et ainsi créer de la porosité. Ce recuit assisté par UV se fait dans la seconde chambre (*Figure II.3 - b*), équipée d'un porte-substrat chauffé à 400°C ainsi que d'une source UV ($\lambda=190\text{nm} - 250\text{nm}$). La pression peut être réglée de quelques mTorr à 10Torr et le recuit peut être fait sous atmosphère d'hélium ou de diazote.

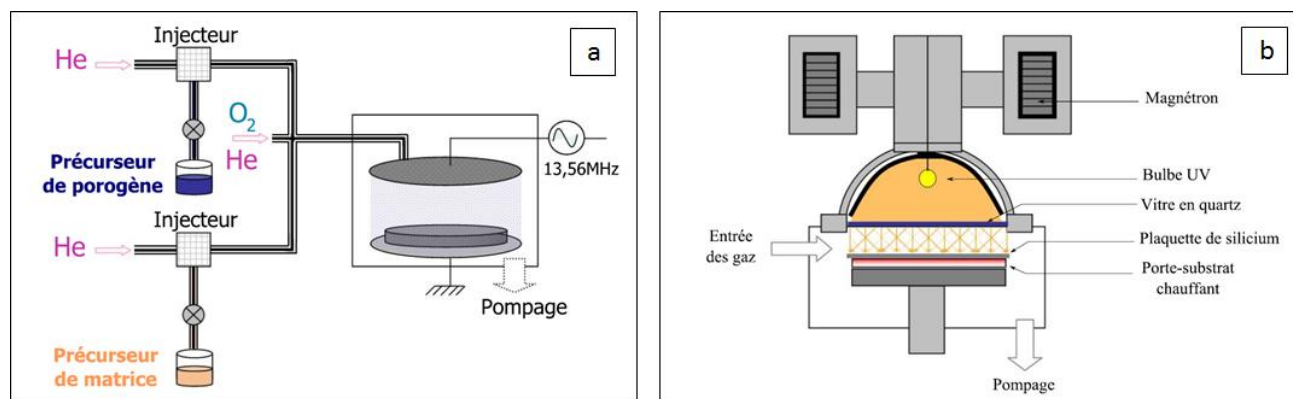


Figure II.3 – Schéma de la chambre de dépôt par PECVD et de la chambre de post-traitement permettant de faire le recuit thermique assisté par UV (GOURHANT 08).

La porosité finale du matériau dépend du taux de charge en précurseurs porogènes : plus il sera important plus la porosité sera grande. Cependant, ce taux de charge est limité à 40% dans le cas des matériaux déposés par PECVD pour éviter que le matériau ne s'effondre (JOUSSEAUME 07). A la fin de ce post-traitement, la porosité mesurée en ellipsométrie était de 26%.

II.2.2 Structure et propriétés du SiOCH poreux non poli

Le squelette est principalement composé de liaisons Si-O-Si qui peuvent exister sous différentes conformations (structures dites cages, réseaux ou sous oxydées ^(GRILL 03 a)). Cela se traduit par une large bande d'absorption entre 950 et 1200 cm^{-1} sur le spectre FTIR du "SiOCH non poli" (Figure II.4). Vers 1040 cm^{-1} un épaulement est présent, mais contrairement aux matériaux silsesquioxanes, il n'est pas attribuable à la présence de structures type cage ^(MAEX 03). Cette large bande d'absorption peut être déconvoluée en deux pics centrés à 1043 et 1130 cm^{-1} ^(ZENASNI 08). Le pic vers 1043 cm^{-1} est causé par l'élongation asymétrique des liaisons Si-O-Si. Quand à celui vers 1130 cm^{-1} , il indique que toutes les liaisons Si-O-Si n'ont pas le même environnement chimique ^(ZENASNI 07). La bande située vers 1043 cm^{-1} est plus importante que celle à 1130 cm^{-1} , suggérant que le réseau est principalement constitué de longues chaînes de Si-O-Si et que très peu de liaisons Si-O sont pendantes ^{(PADOVANI 02) (HUANG 02)}.

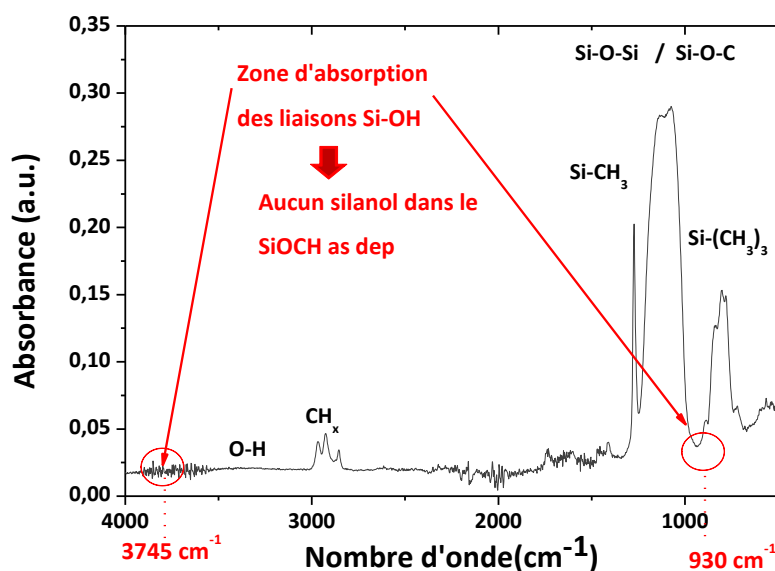


Figure II.4 - Spectre FTIR du SiOCH poreux non poli.

Sur ce réseau de liaisons Si-O-Si viennent se greffer des groupements méthyl liés à des atomes de silicium. Ce sont justement ces liaisons Si-CH₃ qui sont à l'origine du pic présent vers 1274 cm^{-1} . La bande comprise entre 760 et 845 cm^{-1} est due à la vibration des liaisons C-H et Si-C des différents groupements Si-(CH₃)_x. Parmi ce réseau de liaisons Si-O-Si, des groupements Si-O-C peuvent aussi exister. Leur présence est difficile à discerner puisque leur signature, liée à la vibration de la liaison C-O qui apparaît entre 1090 et 1165 cm^{-1} , est masquée par la forte bande d'absorption des liaisons Si-O-Si. Mais dans son étude sur les propriétés du SiOCH, Gourhant ^(GOURHANT 08) a montré l'existence des groupements Si-O-CH₂-CH₃ qui proviendraient du précurseur diéthoxymethylsilane. La matrice peut aussi comporter des liaisons Si-H ainsi que des fonctions silanols Si-OH en fonction des conditions d'élaboration ^(BURKEY 03). La présence de groupements silanols, dont les vibrations caractéristiques apparaissent vers 930 cm^{-1} (vibration de déformation) ^{(JEONG 06) (JEONG 07)} et vers 3745 cm^{-1} (vibration d'élongation) ^(SEO 09), n'est pas détectable sur le spectre FTIR de notre "SiOCH non poli". Ils ont

probablement tous été condensés par le recuit thermique assisté par UV (ZENASNI 08). Vers les grands nombres d'ondes, une bande d'absorption à 2900 cm^{-1} est détectable. Elle est due à la vibration des liaisons C-H présentes dans le porogène et des CH_3 de la matrice. La présence de ce faible pic indique que le porogène n'a pas été complètement retiré par le recuit thermique assisté par UV.

La structure du SiOCH poreux est schématisée sur la *Figure II.5*. Elle montre le squelette constitué par un réseau de Si-O-Si, la présence des différents groupements Si- CH_3 détectés par les analyses FTIR, ainsi que l'existence des groupements Si-O- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ en très faible quantité.

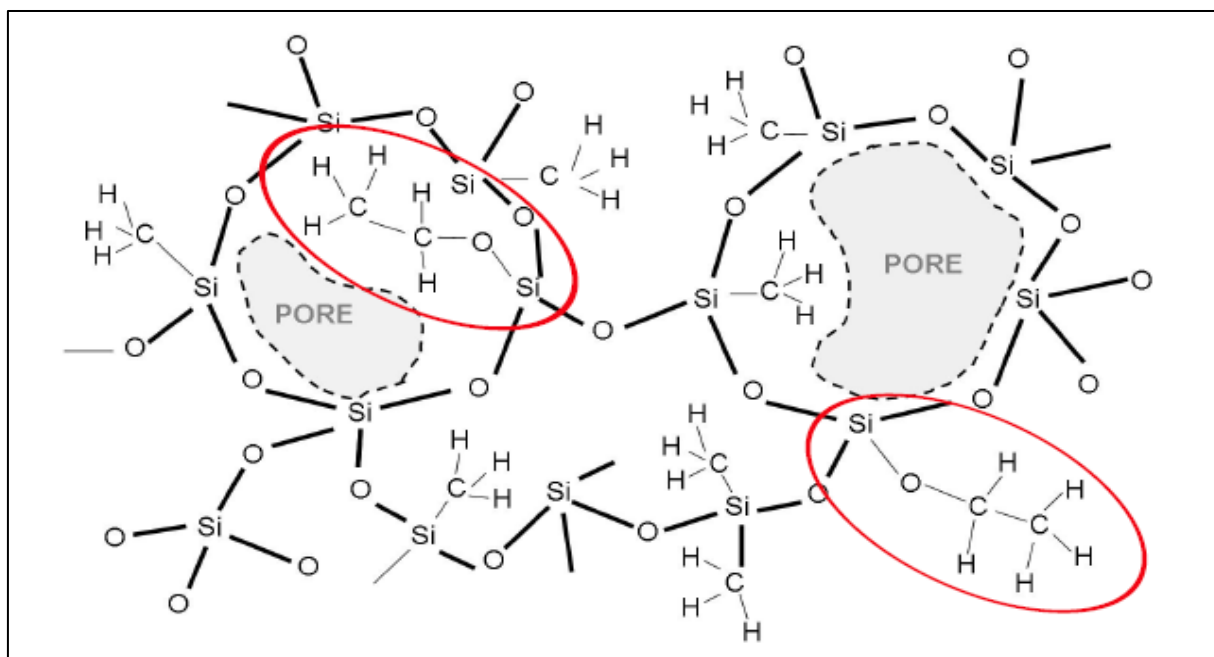


Figure II.5 – Représentation schématique du film poreux d'après (GOURHANT 08) (ZENASNI 08).

Le *Tableau II.1* référence les énergies des différentes liaisons présentes dans le matériau. Les liaisons siloxanes (Si-O-Si), qui sont des liaisons très énergétiques, confèrent au matériau d'excellentes propriétés mécaniques. La présence des groupements méthyl et la porosité de 26% permettent de diminuer la densité du matériau et ainsi d'abaisser sa permittivité.

Liaisons	Energie (eV)	Liaisons	Energie (eV)
Si-O	8,3	Si-C	4,6
C-O	11.15	O-H (silanols)	4,8
C-H	3,5	Si-H	3,0

Tableau II.1 – Energie des liaisons présentes dans le SiOCH (HANDBOOK 01).

Les principales caractéristiques du SiOCH avant qu'il ne subisse une étape de CMP et des traitements thermiques sont résumées dans le *Tableau II.2*. Les mesures de porosité et d'angle de contact ont été réalisées à STMicroelectronics en salle blanche, tout de suite après le recuit thermique assisté par UV, alors que les autres analyses ont été effectuées un peu plus tard au G2Elab et au CEA/ Leti. Entre temps les couches ont été stockées dans une enceinte climatique à 30°C et 40% d'humidité relative.

De ce tableau, il est intéressant de noter que la mesure d'angle de contact avec l'eau a donné une valeur de 90° confirmant le caractère hydrophobe du SiOCH poreux à la fin du recuit thermique assisté par UV. On relèvera également le diamètre moyen des pores qui a été estimé à 2 nm et un indice optique de 1,32.

Concernant les valeurs diélectriques, nous allons les discuter largement dans la partie suivante en regardant leur dérive induite par le polissage mécano-chimique (CMP).

Caractéristiques	Valeurs
Permittivité @25°C 100KHz**	2,7
Tan(δ) @25°C 100KHz**	<0,010
Epaisseur (ellipsométrie)**	333 nm
Porosité*	26%
Diamètre moyen des pores*	2 nm
Angle de contact*	90°

Tableau II.2 - Principales caractéristiques des films SiOCH poreux non poli

*Mesures faites à STMicroelectronics en salle blanche tout de suite après le recuit thermique assisté par UV ** Mesures faites sur les couches ayant été en contact avec l'atmosphère ambiante et stockées dans une enceinte climatique à 30°C et 40% d'humidité relative.

II.3 Mise en évidence de la dégradation du SiOCH ayant subi une étape de Direct CMP

II.3.1 Polissage mécano-chimique du SiOCH poreux

Pour étudier l'impact de l'étape de 'direct CMP' sur les caractéristiques du SiOCH poreux, ce dernier a été préparé sur un substrat Si/SiO₂/TaN/Ta/Cu/Ta/TaN/ pleine plaque de 300mm puis a subi une étape de Direct CMP.

L'équipement utilisé est une machine *Reflexion LK* de chez *Applied Materials*. Cette planarisation se déroule en deux étapes. Au cours de la première étape, le wafer (côté SiOCH) est pressé contre un disque de polissage "pad" en rotation, sur lequel une émulsion constituée d'agents chimiques et abrasifs est dispersée (*Figure II.6*).

Afin de retirer toutes ces substances chimiques, une deuxième étape a lieu dans la partie "cleaner" de la machine, où le wafer est plongé dans un bain à ultrasons, puis la surface est nettoyée à l'aide de surfactants et d'une brosse. Pour terminer, le wafer est séché dans un sécheur à alcool isopropylique (IPA) pour enlever les surfactants encore présents à la surface du matériau.

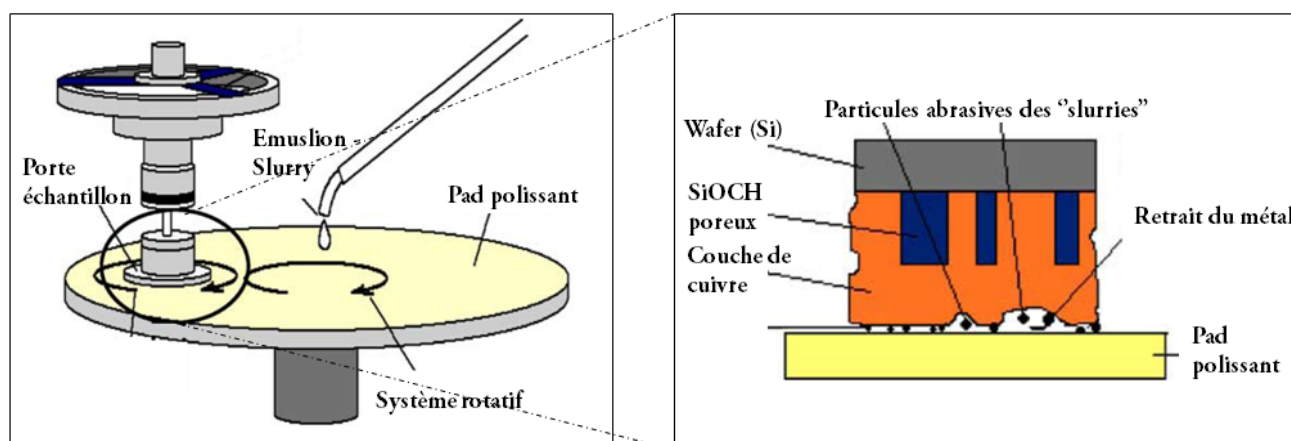


Figure II.6 – Schéma descriptif de l'étape de polissage mécano-chimique ^(ZANTYE 04).

II.3.2 Impact du polissage mécano chimique sur le SiOCH poreux

L'objectif principal de ce paragraphe est de montrer que les propriétés du matériau se retrouvent détériorées après une étape de 'direct CMP' et d'en expliquer l'origine à l'aide des différentes techniques d'analyses déjà citées.

Les mesures de courant - tension mettent en évidence une augmentation des courants de fuite, ainsi qu'une modification de leur comportement suite à l'étape de polissage mécano-chimique (*Figure II.7*). Les mécanismes de conduction responsables de ces courants de fuite seront étudiés plus en détail dans le *paragraphe II.5.3.2*.

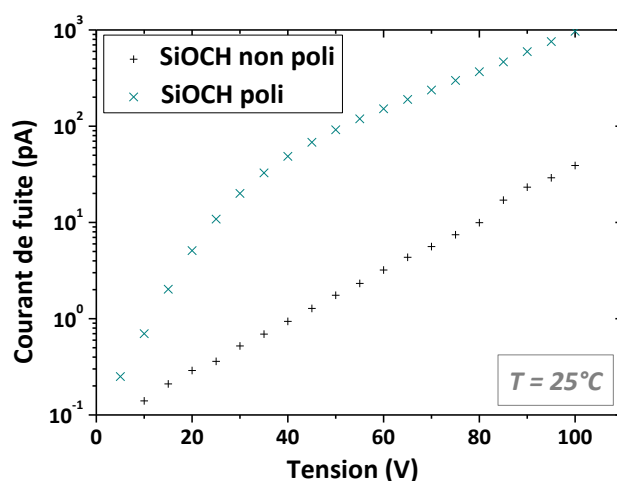


Figure II.7 – Mesure des courants de fuite à 25°C avant et après une étape de CMP.

La permittivité du matériau étudié en spectroscopie diélectrique (*Figure II.8*) passe de 2,7 ($T=25^{\circ}\text{C}$ et $F=100\text{KHz}$) à 3,25 après CMP, ce qui correspond à une augmentation de 20%. L'apparition d'un phénomène parasite de résistance de contact gêne la détermination exacte du facteur de dissipation à

haute fréquence, on voit néanmoins une augmentation significative du facteur de dissipation causée par la CMP sur l'ensemble du spectre en fréquence.

Cette dégradation des propriétés électriques du matériau suite à une étape de CMP a déjà été constatée par de nombreuses équipes (ISHIKAWA 06) (GALL 08) (KONDO 06).

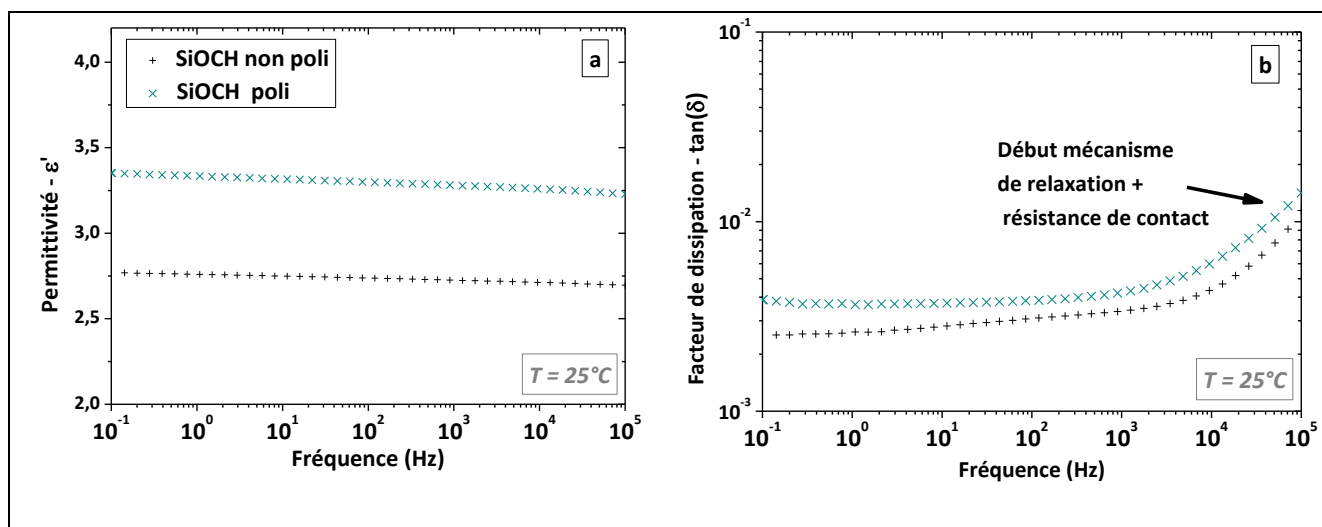


Figure II.8 – Evolution de la permittivité (a) et du facteur de dissipation (b) du SiOCH à 25°C en fonction de la fréquence avant et après CMP.

Pour compléter les mesures électriques et tenter d'expliquer les phénomènes à l'origine de cette dégradation, des mesures d'ellipsométrie (porosité et épaisseur), d'angle de contact couplées à une analyse FTIR ont été faites sur le matériau. Les résultats obtenus sont listés dans le *Tableau II.3*. Au-delà de la dégradation des propriétés diélectriques, on note également un caractère hydrophile fortement marqué (angle de contact qui diminue) et une diminution spectaculaire de la porosité.

Caractéristiques	SiOCH non poli	SiOCH poli
Permittivité @25°C 100KHz **	2,70	3,25
Tan(δ) @25°C 100KHz**	<0.010	<0.015
Epaisseur (ellipsométrie)**	333nm	311nm
Porosité*	26	3%
Diamètre moyen des pores*	2nm	—
Angle de contact*	90°	49°

Tableau II.3 – Comparaison des caractéristiques du SiOCH poreux avant et après CMP

*Mesures faites à STMicroelectronics en salle blanche tout de suite après le recuit thermique assisté par UV.

** Mesures faites sur les couches ayant été en contact avec l'atmosphère ambiante et stockées dans une enceinte climatique à 30°C et 40% d'humidité relative.

La *Figure II.9* montre l'impact d'une étape de CMP sur le spectre FTIR du matériau SiOCH poreux. Dans la région des plus faibles nombres d'ondes, la bande d'absorption située entre 950 et 1200 cm^{-1} est légèrement modifiée. Les amplitudes des pics à 1043 et 1130 cm^{-1} sont inversées par rapport au matériau "SiOCH non poli" ce qui indique une légère modification de l'environnement des liaisons Si-O après CMP.

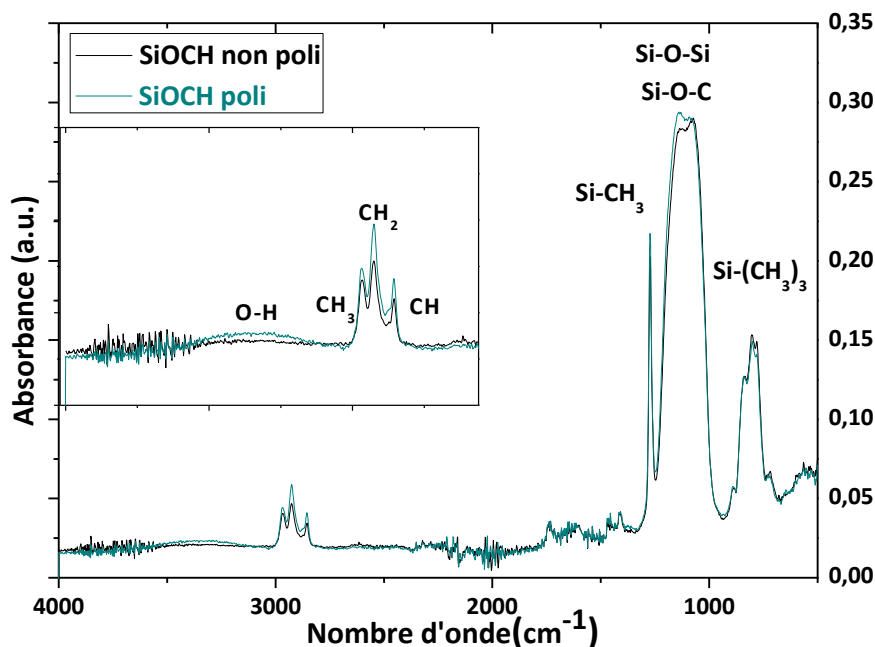


Figure II.9 - Spectre FTIR du matériau SiOCH poreux avant et après CMP.

En effet, bien que les émulsions utilisées dans cette étape de CMP soient destinées au polissage du cuivre et du SiO_2 , il est inévitable que certaines liaisons Si-O-Si situées à la surface du matériau soient cassées, laissant place à des liaisons pendantes Si-O comme l'illustre la *Figure II.10*.

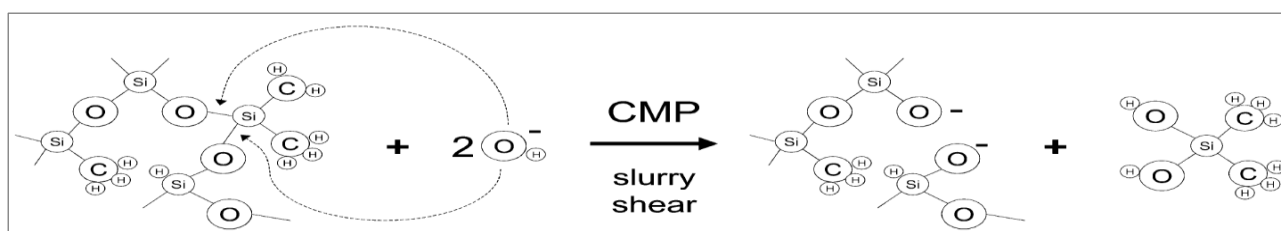


Figure II.10 – Mécanisme de polissage mécano-chimique du SiOCH proposé par Borst et al (BORST 01).

Vers les plus grands nombres d'ondes, la large bande entre 2800 et 3200 cm^{-1} est due aux vibrations des liaisons C-H comprises dans les groupements CH, CH_2 et CH_3 . L'étape de CMP n'a quasiment aucun effet sur les liaisons CH_3 appartenant à la matrice, en revanche elle est responsable d'une augmentation de la bande d'absorption caractéristiques des liaisons CH_2 et CH. Cette augmentation d'amplitude est causée par les surfactants utilisés lors du traitement de nettoyage post-CMP, mais qui sont toujours présents même après l'étape d'IPA.

D'après *Kondo et al* ^(KONDO 06) ^(KONDO 07) la présence de ces surfactants à la surface du matériau malgré le nettoyage et le séchage, est liée à leur poids moléculaire. Les surfactants de faible poids moléculaire ne peuvent pas s'adsorber à la surface du matériau et sont directement évacués avec l'eau pendant l'étape de nettoyage, tandis que ceux qui ont un poids moléculaire plus élevé (supérieur à 600) vont s'adsorber à la surface du matériau grâce à leur longue 'queue' hydrophobe. La nature hydrophile de leur 'tête' rend alors la surface du matériau hydrophile, comme le confirme la diminution de l'angle de contact lorsque $MW > 600$ (*Figure II.11 - a*), et entraîne la pénétration par capillarité de l'eau dans les pores à l'origine de la dégradation de la permittivité. (*Figure II.11 - b*).

La *Figure II.11* montre que l'utilisation de surfactants possédant un poids moléculaire inférieur à 600 permettrait de conserver le caractère hydrophobe du matériau et d'éviter l'augmentation de la permittivité.

Cependant pour que ces surfactants soient efficaces lors de l'étape de nettoyage ils doivent posséder un poids moléculaire supérieure à 600 ^(KONDO 07). En effet pour qu'un surfactant remplisse son rôle de tensioactif il est nécessaire que sa queue hydrophobe et sa tête hydrophile soient suffisamment éloignées pour ne pas interférer.

La *Figure II.12* schématise le comportement des surfactants de forts et faibles poids moléculaires vis-à-vis de la surface du matériau et de la reprise en eau.

Pour des raisons de confidentialité des fournisseurs, nous n'avons malheureusement pas eu accès au poids moléculaire des surfactants utilisés lors de l'étape de 'direct CMP' de notre étude. Ceci étant, en se référant aux travaux de *Kondo et al*, une dégradation de la constante diélectrique de 25-30% ainsi qu'une valeur d'angle de contact de 49° dans nos matériaux traduisent que les surfactants utilisés ont un poids moléculaire élevé. Ce qui ne nous surprend pas car, comme évoqué, leur efficacité en tant que tensioactif est optimale pour un poids moléculaire supérieur à 600.

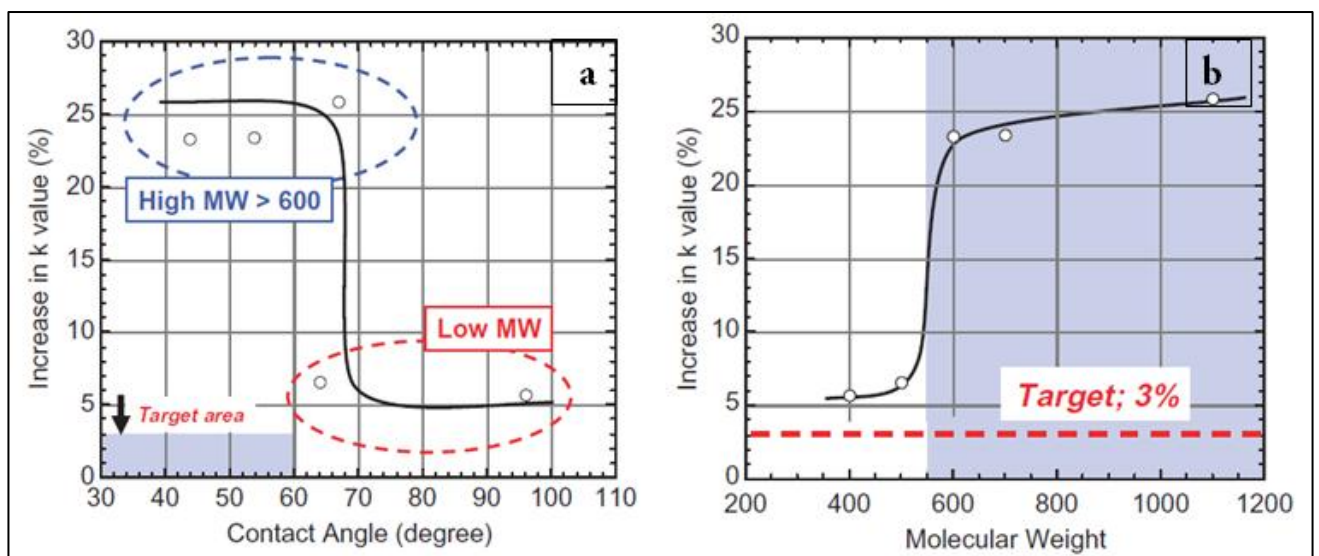


Figure II.11 – Influence du poids moléculaire (MW : Molecular Weight) des surfactants sur la valeur de la permittivité en lien avec la mesure d'angle de contact ^(KONDO 07).

Si nous revenons sur le spectre FTIR (*Figure II.9*), la large bande d'absorption entre 3100 et 3700 cm^{-1} , caractéristique de liaisons O-H, observée après CMP, confirme que de l'eau a bien pénétré dans notre SiOCH poreux.

L'eau possédant une polarisation orientationnelle bien plus élevée que celle du vide, sa présence dans les pores va entraîner une augmentation de la permittivité, des pertes diélectriques et des courants de fuite.

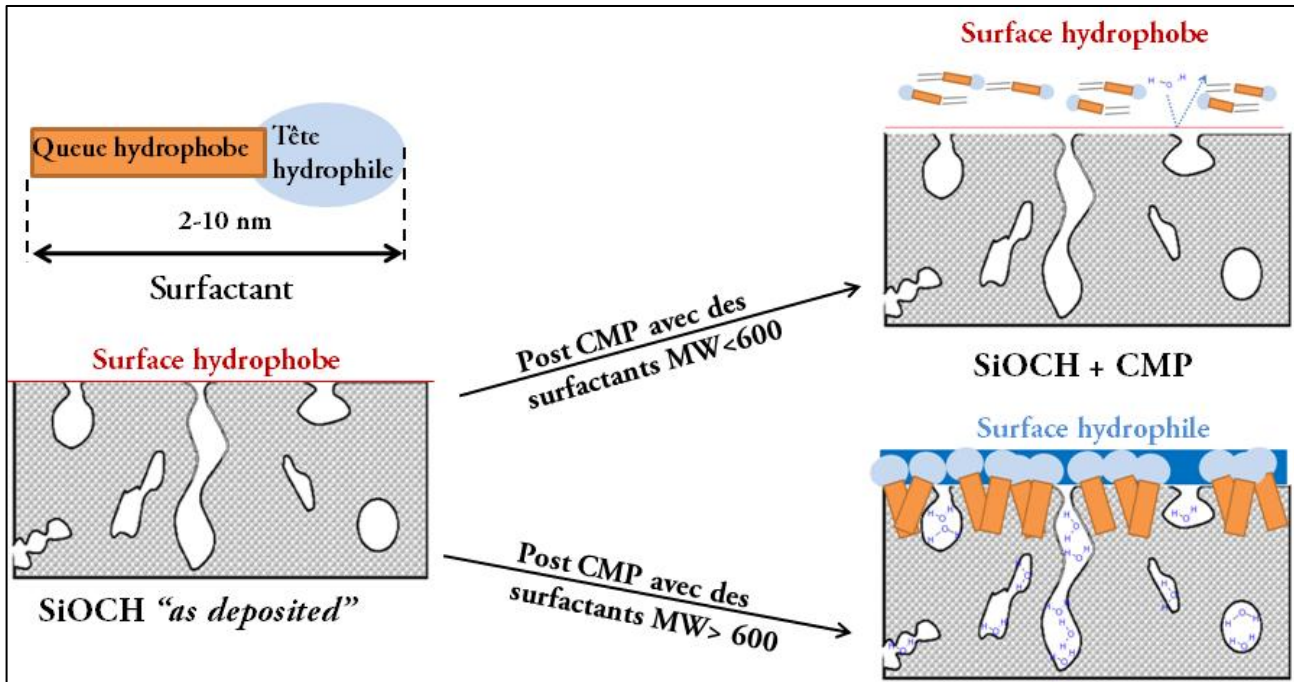


Figure II.12 - Schématisation du passage de l'état hydrophobe à l'état hydrophile au cours du procédé de CMP d'après *Kondo et al* ^{(KONDO 06) (KONDO 07)}.

A partir de calculs développés ci-après et s'appuyant sur des modèles de la littérature, nous allons analyser si le comportement diélectrique des molécules d'eau adsorbées dans les pores peut être assimilé à un comportement d'eau liquide 'volumique'.

Kikkawa et al ^(KIKKAWA 05) ont étudié plusieurs modèles capables de prédire le comportement de la permittivité en lien avec l'eau reprise par une silice poreuse. Celui qui semble le plus approprié pour calculer la permittivité du "SiOCH non poli" et du "SiOCH poli" en tenant compte de l'eau adsorbée est le modèle de Rayleigh modifié:

$$\epsilon_{r(\text{SiOCH poreux})} = \epsilon_{r(\text{SiOCH})} \frac{\epsilon_{r(\text{pore})} + \epsilon_{r(\text{SiOCH})} + x(\epsilon_{r(\text{pore})} - \epsilon_{r(\text{SiOCH})})}{\epsilon_{r(\text{pore})} + \epsilon_{r(\text{SiOCH})} - x(\epsilon_{r(\text{pore})} - \epsilon_{r(\text{SiOCH})})} \quad (\text{II-1})$$

$$\epsilon_{r(\text{pore})} = \epsilon_{r(\text{vide})} \frac{\epsilon_{r(\text{eau})} + \epsilon_{r(\text{vide})} + \frac{y}{x}(\epsilon_{r(\text{eau})} - \epsilon_{r(\text{vide})})}{\epsilon_{r(\text{eau})} + \epsilon_{r(\text{vide})} - \frac{y}{x}(\epsilon_{r(\text{eau})} - \epsilon_{r(\text{vide})})} \quad (\text{II-2})$$

En prenant comme porosité initiale 26%, $\epsilon_r(\text{SiOCH})=3,2$ pour la matrice de SiOCH et une permittivité de 1 pour les pores, la permittivité du SiOCH “*non poli*” calculée est de 2,5. Cette valeur est donc inférieure à la valeur mesurée en spectroscopie diélectrique de 2,7. Comme nous le développerons un peu plus tard, cette différence peut s'expliquer par une faible reprise en eau entre le moment où a été réalisé la mesure de porosité et le moment de la mesure de la permittivité en spectroscopie diélectrique. En prenant 78,5 pour la permittivité de l'eau ^(RUSINIAK 04), 23% comme fraction volumique d'eau et une porosité de 3%, la permittivité du “SiOCH poli” calculée est de 4,4 alors que celle mesurée est de 3,2. Cette différence s'explique probablement par l'une des deux hypothèses que nous avons faites pour réaliser ce calcul :

1^{ère} hypothèse : Nous avons considéré que la fraction volumique d'eau présente dans le matériau correspondait aux 23 % de porosité disparue suite à l'étape de CMP, les surfactants ayant un encombrement stérique trop important pour pouvoir diffuser dans les pores du matériau.

2^{ème} hypothèse : La permittivité relative de l'eau nano-confinée dans les pores a été prise égale à celle de l'eau liquide ‘volumique’ soit 78,5 à 25°C, alors que le comportement des liquides nano-confinés est différent de celui des liquides ‘volumiques’. En effet, du fait de l'espace confiné et des liaisons que forment les molécules avec la surface des pores, la dynamique des molécules polaires est altérée ^(WENDT 99). La polarisabilité orientationnelle des dipôles se retrouve fortement réduite et conduit à une permittivité bien plus faible que celle à l'état liquide ‘volumique’ ^(MADHURIMA 07).

En considérant les équations de Rayleigh et la valeur de permittivité globale que nous avons mesurée pour le SiOCH poreux, nous trouvons alors une permittivité relative de ces molécules d'eau adsorbées égale à 3.9, soit 20 fois plus faible que celle de l'eau “volumique”. Ceci nous ramène au constat évoqué par Madhurima ^(MADHURIMA 07) d'une polarisabilité orientationnelle beaucoup plus faible de l'eau nano-confinée et nous pouvons donc considérer que la deuxième hypothèse que nous avons avancée est à rejeter.

Dans la partie suivante nous nous sommes donc intéressés à l'étude de l'eau confinée dans des pores, en résumant les mécanismes associés à son adsorption.

II.3.3 Adsorption de l'eau

II.3.3.1 Adsorption physique et chimique de l'eau

Les mécanismes d'adsorption¹² peuvent être physiques ou chimiques selon la nature des forces impliquées. L'adsorption chimique couramment appelée chimisorption met en jeu des transferts d'électrons entre le solide (adsorbant) et le gaz (adsorbat). Ce processus se caractérise généralement par la formation d'un composé chimique entre l'adsorbat et la première couche d'atomes de l'adsorbant. L'adsorption physique ou physisorption est causée par des forces d'interaction moléculaires électrostatiques.

II.3.3.1.1 Chimisorption de l'eau – Formation de silanols

La capacité d'une molécule d'eau à se chimisorber à la surface du SiOCH poreux dépendra de l'angle des liaisons Si-O-Si qui sont présentes au niveau de la surface interne des pores. Lors de la chimisorption d'une molécule d'eau sur un siloxane la réaction est la suivante :



Cette réaction (II-3) est appelée hydroxylation (*Figure II.13*) et les silanols constituent l'état chimisorbé de l'eau. Ces groupements ne se forment pas uniquement par hydroxylation, ils peuvent aussi se former pendant la synthèse du matériau et sont donc encore présents dans le matériau hybride. Cependant le traitement thermique assisté par UV utilisé pour le retrait des porogènes permet aussi de retirer ces groupements hydroxyles en les dégradant suivant une réaction de déshydroxylation (ZENASNI 08).

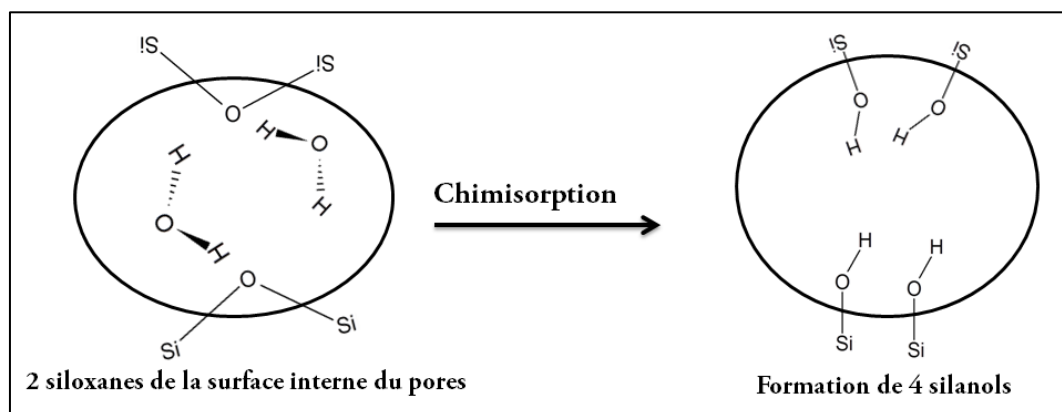


Figure II.13 – Schéma de formation de silanols: Hydroxylation d'un siloxane de la surface interne d'un pore.

¹² L'adsorption est un mécanisme qui doit être distingué de celui de l'absorption, qui se rapporte à une pénétration de molécules au sein de la structure du solide ou du liquide par un processus de diffusion.

II.3.3.1.2 Physisorption de l'eau – Liaison hydrogène

La physisorption de l'eau se fait généralement au niveau des silanols, comme le montre la *Figure II.14*.

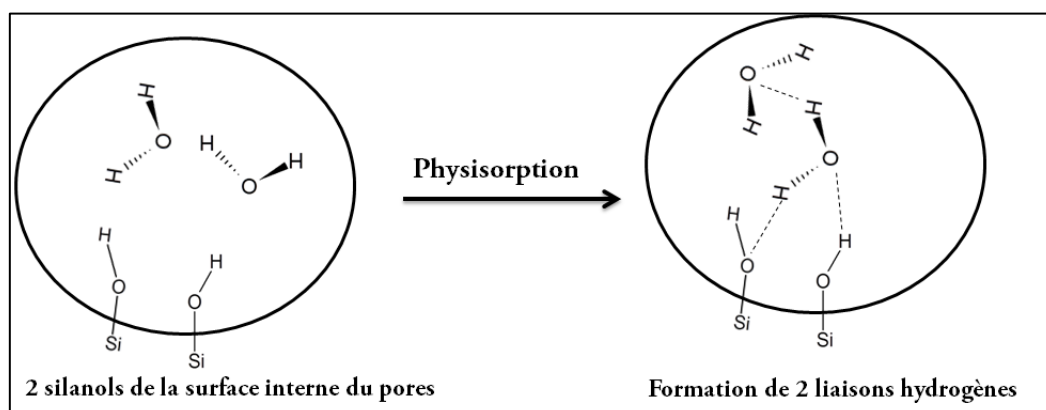


Figure II.14 – Schéma d'une réaction de physisorption d'une molécule d'eau sur les silanols de la surface interne d'un pore.

Bien que les siloxanes aient une affinité vis-à-vis des molécules d'eau beaucoup plus faible que les silanols (YOUNG 58), il est possible que de l'eau s'adsorbe en faisant une liaison hydrogène avec l'oxygène du siloxane. Cette affinité va dépendre de l'état de contrainte et de l'angle Si-O-Si (BURNEAU 97 b). Si le siloxane est fortement contraint, le site sera très facilement hydroxylé (SAUER 94) (FROLOV 92).

Curieusement, aucune bande d'absorption liée aux groupements Si-OH (vers 930 cm^{-1} et vers 3745 cm^{-1}) n'est détectable après CMP (*Figure II.9*), alors que certains des siloxanes ayant eu des molécules d'eau dans leur voisinage ont sûrement été hydroxylés.

Pour conserver les performances des circuits intégrés il est important que le SiOCH poreux possède encore d'excellentes propriétés électriques/isolantes à la fin de son intégration. C'est dans cette optique que plusieurs équipes ont étudié différentes solutions permettant d'éviter la présence des surfactants et de l'eau suite à l'étape de CMP, et ainsi de limiter la dégradation des propriétés du SiOCH. A partir de nos caractérisations (di)électriques, nous tentons d'évaluer cette présence d'eau et de surfactants tout en regardant leur influence sur les propriétés isolantes de ces matériaux.

II.4 Limiter la dégradation des propriétés du SiOCH poreux par l'étape de CMP

II.4.1 Optimisation du procédé de CMP pour limiter la dégradation du SiOCH poreux

La première solution que *Chapelon et al*^(CHAPELON 04) ont envisagée, a consisté à déposer une couche de protection possédant une permittivité plus faible que celle du SiO₂ à la surface du matériau. Bien que cette approche présente des résultats prometteurs, elle nécessite une modification du schéma d'intégration, contrairement à celle développée par *Gall et al*^(GALL 08). Dans cette approche une couche superficielle plus dense est créée en exposant la surface du SiOCH poreux à un traitement plasma ; ainsi ce dernier est protégé des composants chimiques de la CMP. Des mesures électriques ont prouvé qu'en couplant cette couche de protection avec de nouvelles formulations de "slurries"¹³ il est possible de limiter la reprise de composants organiques et éviter la diffusion de l'eau.

Une autre solution est de faire un traitement de restauration une fois l'étape de CMP terminée. *Ishikawa et al*^{(ISHIKAWA 06) (ISHIKAWA 07)} ont montré qu'il était possible de restaurer les courants de fuite et la permittivité grâce à deux traitements successifs. Premièrement le matériau est rincé avec de l'alcool isopropyl (IPA) et de l'éthanol, ce qui permet de retirer une partie des surfactants. Ensuite un traitement thermique est effectué sous une atmosphère 1,3,5,7 tetraméthyl-cyclo-tétrasiloxane afin de rétablir l'hydrophobicité de la surface des pores.

II.4.2 Traitement thermique – Retrait des surfactants et désorption de l'eau

II.4.2.1 Etats de l'art des traitements thermiques utilisés pour retirer l'eau et les surfactants

La dégradation des propriétés électriques étant due à la reprise d'eau et de surfactants, l'utilisation de traitements thermiques pour les retirer paraît être une piste intéressante. Le retrait complet de ces molécules va dépendre de la température du traitement thermique.

Les mesures de désorption thermique (*Figure II.15*) sur un matériau SiOCH poreux (taille des pores $d < 2\text{nm}$) faites par *Yulong et al*^(YUNLONG 08) ont permis de mettre en évidence deux températures à partir desquelles l'eau se désorbe.

Le premier pic qui apparaît à partir de 70°C est associé à l'évaporation de l'eau physisorbée.

Le deuxième pic aux alentours de 350°C est lui dû à la désorption de l'eau chimisorbée, ce qui est en accord avec de nombreuses études^{(PENG09) (BURNEAU 97 a) (ZENASNI 08) (PAPIRER 00)}.

¹³ Emulsions utilisées lors de l'étape de CMP

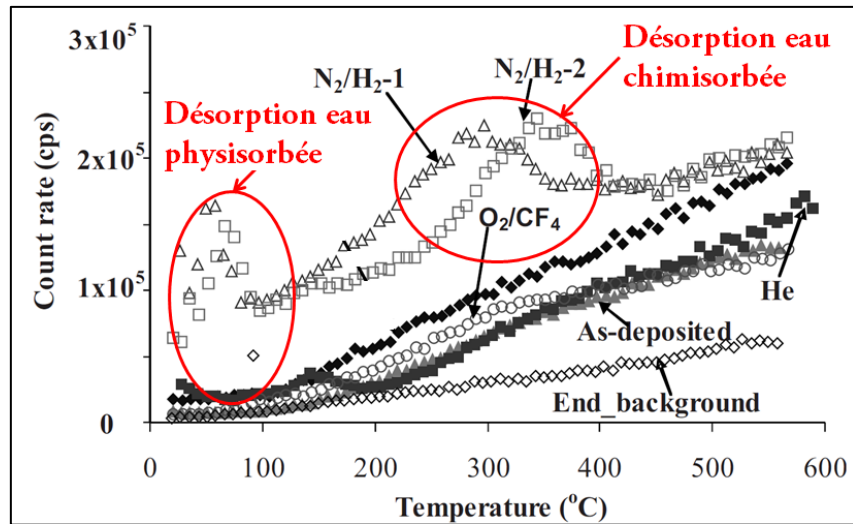


Figure II.15 – Spectre de désorption thermique du SiOCH poreux ayant repris de l'eau (YUNLONG 08).

En ce qui concerne la déshydroxylation complète (dégradation totale des Si-OH), cette dernière n'est possible qu'en faisant des traitements thermiques à des températures supérieures à 900°C, ce qui n'est absolument pas compatible avec le budget thermique des BEOL ($T_{\max} = 450^\circ\text{C}$) et qui causerait de toute manière une dégradation du matériau. Sur la *Figure II.16* toutes les températures caractéristiques de la désorption de l'eau physisorbée et chimisorbée observées dans les matériaux poreux de type SiOCH et SiO₂, sont résumées.

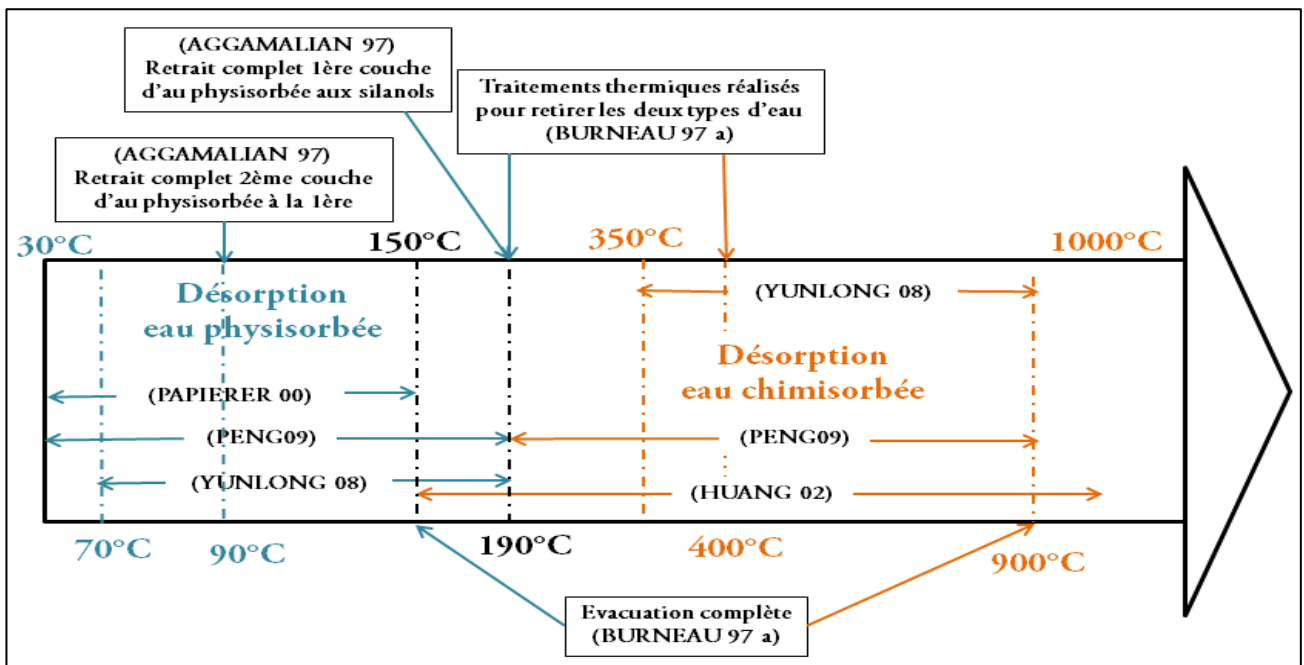


Figure II.16 – Thermogramme résumant les températures caractéristiques de désorption de l'eau dans les matériaux poreux de types SiOCH et SiO₂.

Les traitements thermiques compatibles avec le budget thermique des BEOL ne permettent pas un retrait complet de l'eau adsorbée dans le matériau, cependant plusieurs équipes ont utilisé des recuits ne

dépassant pas 400°C, pour tenter de restaurer les propriétés du matériau dégradé par la CMP (Tableau II.4). Une température de traitement de 400°C permet de retirer une plus grande quantité d'eau et par conséquent apporte une meilleure restauration du matériau. Cependant à cette température les lignes de cuivre risquent fortement d'être endommagées ^(CHAABOUNI 07), ce qui pourra causer des problèmes de fiabilité par la suite ^(KAKUHARA 09). De plus au-delà de T=350°C certaines liaisons Si-CH₃ seraient cassées ^(LUO 07).

D'après *Sinapi et al* ^(SINAPI 07) un traitement thermique à 300°C pendant 10min sous diazote permettrait de retirer l'eau ainsi que les surfactants repris lors de la CMP. Cependant le caractère hydrophobe n'est retrouvé uniquement que lorsque le recuit est suivi d'un traitement avec du trichloromethylsilane (TCMS) sous du CO₂ dense qui permet de stabiliser la surface.

Conditions de traitement thermique	Caractéristiques	Références
100°C-200°C-300°C- 400°C sous N ₂ 30 min	Traitement à 400°C plus efficace	^(CHAABOUNI 07)
300°C sous N ₂ 10min	Retrait eau et surfactant, mais hydrophobicité non restaurée	^(SINAPI 07)
300°C sur plaque chauffante	Retrait partiel des contaminants chimiques	^(GALL 08)
350°C	Retrait complet eau et surfactant	^(KONDO 07)

Tableau II.4 – Conditions des traitements thermiques effectués pour retirer l'eau adsorbée dans le SiOCH poreux.

Bien que l'hydrophobicité ne soit pas retrouvée avec un simple traitement thermique, nous avons fait subir différents traitements thermiques aux couches de SiOCH poreuses afin d'évaluer dans quelles mesures le matériau est restauré et aussi pour étudier l'impact de ces traitements thermique sur le matériau.

II.4.3 Impact des traitements thermiques sur le SiOCH poreux

II.4.3.1 Restauration partielle des propriétés électriques

L'efficacité de traitements thermiques effectués à 300°C pendant une durée de 30 min sous atmosphère d'azote a été évaluée en tant que traitement de restauration des propriétés électriques du SiOCH dégradé. Ces traitements permettent de restaurer partiellement les propriétés électriques (*Figure II.17*) et diélectriques (*Figure II.18*) du matériau dégradé par l'étape de CMP.

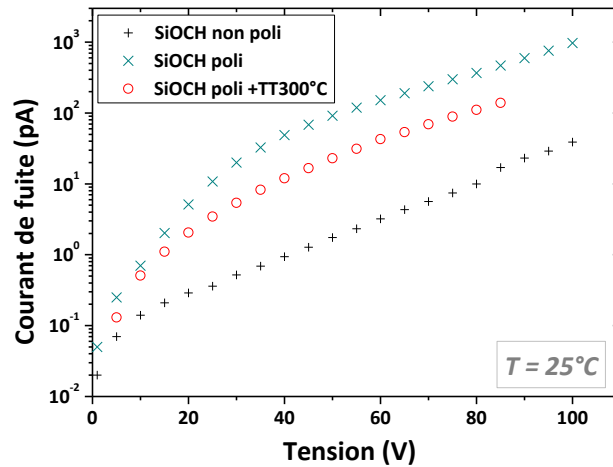


Figure II.17 – Impact du traitement thermique à 300°C sur les courants de fuites du SiOCH poreux mesurés à 25°C.

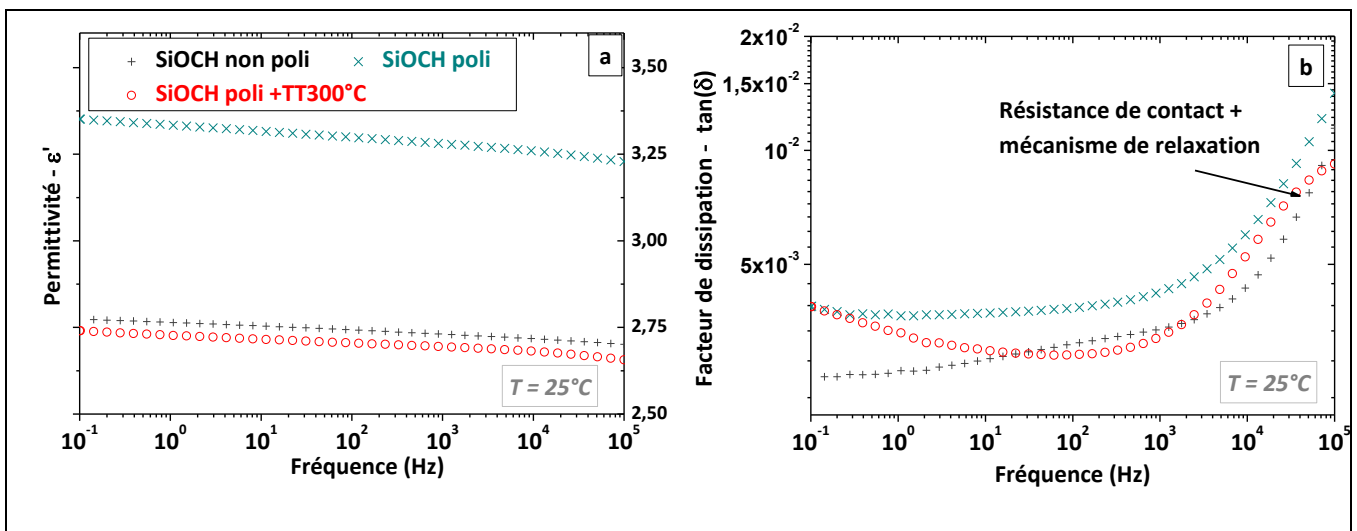


Figure II.18 – Evolution de la permittivité (a) et du facteur de dissipation (b) à 25°C en fonction de la fréquence du SiOCH ayant subi différents traitements.

Ces courbes permettent de faire les constats suivants :

- L'étape de CMP dégrade fortement la valeur du courant de fuite, la constante diélectrique ainsi que le facteur de dissipation.
- Le recuit à 300 °C consécutif à l'étape de CMP permet une diminution des courants de fuite, des propriétés diélectriques sans pour autant retrouver l'état initial non poli du SIOCH poreux. Nous parlerons alors de restauration 'partielle'.
- Curieusement la constante diélectrique du "SIOCH poli" après recuit atteint des valeurs plus basses que celle mesurée sur l'échantillon non poli.

L'abaissement de la permittivité à des valeurs inférieures à celles du "SiOCH non poli" peut s'expliquer par deux phénomènes :

- Une modification du squelette du SiOCH poreux suite au traitement thermique, comme le suggère le changement de l'allure des bandes d'absorption liées aux liaisons Si-O-Si et Si-O-C ainsi que la diminution de l'épaisseur du SiOCH qui passe de 311 nm à 304 nm. Cette densification permettrait d'abaisser ϵ' sans pour autant restaurer complètement le matériau.
- Le "SiOCH non poli" a repris de l'eau pendant le stockage.

D'après le spectre FTIR (*Figure II.19*), le retrait complet de l'eau physisorbée (à 190°C toute l'humidité adsorbée physiquement est désorbée (*Figure II.16*)), ainsi que celui des surfactants grâce au traitement thermique à 300°C seraient à l'origine de l'amélioration des propriétés électriques.

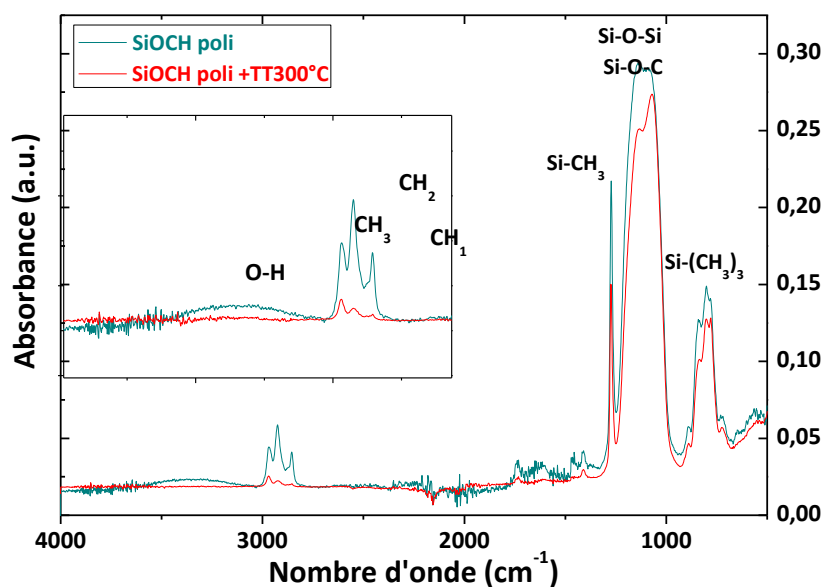


Figure II.19 - Spectre FTIR du SiOCH poreux après avoir subi une étape de CMP et un traitement thermique à 300°C.

Le *Tableau II.5* confirme que cette restauration après traitement thermique n'est que partielle car la porosité est estimée à 17,5% et que le caractère hydrophobe n'est pas complètement retrouvé (angle de contact de 70°).

Ceci dit, en s'appuyant sur les travaux de *Kondo*, la valeur de 70° correspond au seuil en dessous duquel, la constante diélectrique se dégraderait en lien avec la présence des surfactants de fort poids moléculaire. Ce résultat tend donc bien à confirmer le retrait de surfactants à l'issue du traitement thermique comme le montre l'analyse FTIR (*Figure II.19*).

Le fait que le matériau ait repris de l'eau entre l'étape de fabrication et le traitement thermique n'est pas un élément facile à confirmer ou infirmer. Afin d'analyser un peu plus en détail cet aspect, nous avons mené des caractérisations pour comprendre l'impact du traitement thermique sur le SiOCH poreux n'ayant pas subi l'étape de CMP. Ces résultats sont présentés ci-après.

Caractéristiques	SiOCH non poli	SiOCH poli	SiOCH poli +TT300°C
Permittivité @25°C 100KHz**	2,70	3,25	2,65
Tan(δ) @25°C 100KHz**	<0,010	<0,015	<0,009
Epaisseur (ellipsométrie)**	333nm	311nm	304nm
Porosité*	26%	3%	17,5%
Diamètre moyen des pores*	2nm	-	-
Angle de contact*	90°*	49°*	70°*

Tableau II.5 - Impact du recuit à 300°C sur les caractéristiques du SiOCH ayant subi une CMP.

*Mesures faites à STMicroelectronics en salle blanche tout de suite après le recuit thermique assisté par UV.

** Mesures faites sur les couches ayant été en contact avec l'atmosphère ambiante et stockées dans une enceinte climatique à 30°C et 40% d'humidité relative.

II.4.3.2 Impact du traitement thermique sur le matériau SiOCH non poli

Afin d'évaluer l'influence du traitement thermique sur la désorption de l'eau ainsi que sur la structure du matériau, le "SiOCH non poli" a lui aussi subi un traitement thermique à 300°C.

Les caractéristiques du "SiOCH non poli" avant et après traitement thermique à 300 °C sont répertoriées dans le *Tableau II.6*.

Caractéristiques	SiOCH non poli	SiOCH non poli +TT300°C
Permittivité @25°C 100KHz	2,70	2,40
Tan(δ) @25°C 100KHz	<0,010	<0,007
Epaisseur (ellipsométrie)	333nm	322nm

Tableau II.6 - Impact d'un traitement thermique à 300°C sur les principales caractéristiques du SiOCH non poli. Les mesures ont été faites sur les couches ayant été en contact avec l'atmosphère ambiante et stockées dans une enceinte climatique à 30°C et 40% d'humidité relative.

Après le traitement thermique une diminution de l'épaisseur de la couche de SiOCH d'environ 3 % est mesurée. La *Figure II.20* reporte l'effet du traitement thermique sur la valeur de la constante diélectrique ϵ' et du facteur de dissipation ($\tan(\delta)$). La constante diélectrique a diminué de presque 10 % après traitement thermique. Le comportement des pertes diélectriques a également évolué.

Nous allons nous appuyer sur une analyse FTIR (*Figure II.21*) pour tenter de donner une première explication à ces observations. Trois constats peuvent être faits à l'issue du traitement thermique :

- la diminution/disparition de la bande d'absorption liée aux liaisons O-H (3500cm^{-1})
- une forte diminution des pics d'absorption associés aux liaisons CH_x (2900cm^{-1})
- une modification de la structure du SiOCH poreux. ($1000\text{-}1200\text{cm}^{-1}$)

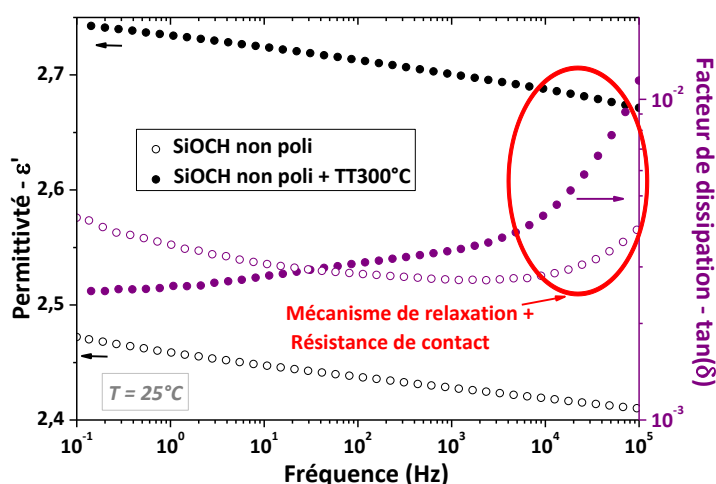


Figure II.20 - Impact du traitement thermique sur la permittivité et le facteur de dissipation du SiOCH non poli mesuré à 25°C.

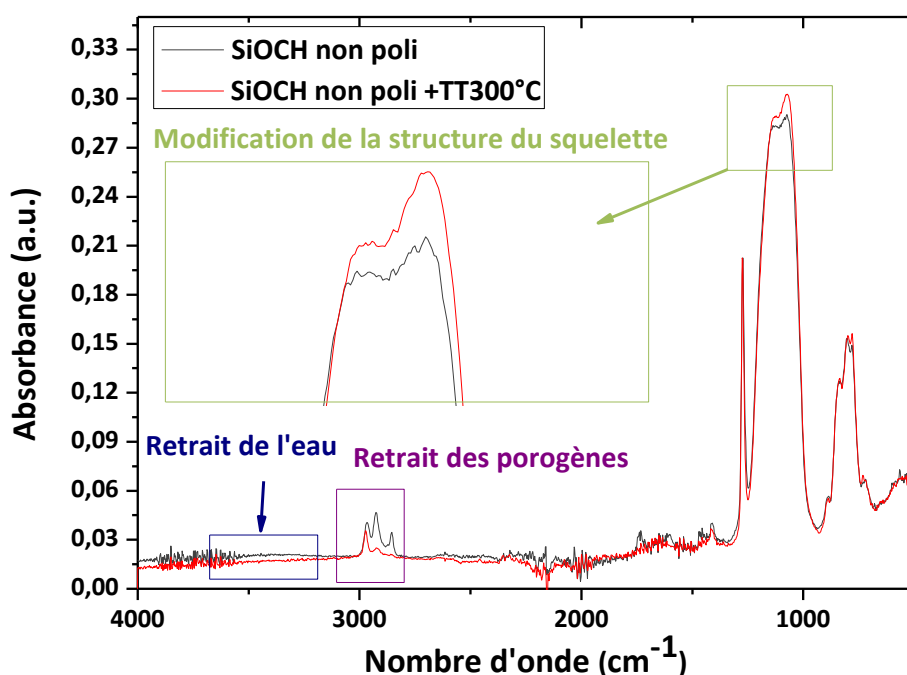


Figure II.21 - Impact d'un traitement thermique à 300°C sur le spectre FTIR du SiOCH non poli.

Discutons ces trois points :

➤ Disparition de la bande d'absorption liée aux liaisons O-H :

Ceci confirme une légère reprise d'eau du matériau entre le moment où il a été élaboré en salle blanche et le moment où sont effectuées les mesures (di)électriques.

Ceci pourrait par conséquent expliquer partiellement qu'après traitement thermique la constante diélectrique apparaisse plus faible que celle mesurée sur l'échantillon "non poli".

Remarque importante : Pour des raisons de clarté dans nos propos, nous conserverons néanmoins l'appellation "non poli" dans ce manuscrit pour décrire les mesures diélectriques du matériau n'ayant subi ni CMP ni traitement thermique.

➤ Diminution forte de la bande d'absorption associée aux liaisons CH_x:

Comme déjà discuté, ces liaisons traduisent la présence de porogènes dans le matériau dans le matériau "SiOCH non poli" ayant subi le recuit thermique assisté par UV (post-traitement permettant le retrait cette phase porogène (*Figure II.2*)). Curieusement, notre 'simple' traitement thermique sous N₂ pendant 30min non assisté par UV permettrait de retirer une partie des porogènes.

Même si l'interprétation physique nous échappe, le retrait d'une partie des porogène suite à notre 'simple' traitement thermique reste fort probable, puisque généralement la dégradation des porogènes est caractérisée par une diminution de l'épaisseur du SiOCH ([FAVENNEC 2007](#)), et que l'épaisseur de notre "SiOCH non poli +TT300°C" est diminuée de 3%. Plus de porosité entraîne nécessairement une constante diélectrique plus faible en accord avec ce que l'on a observé ici permettant de suggérer ainsi que la disparition des groupements O-H (eau physisorbée) discutée dans le point précédent n'explique pas à elle seule la diminution de la constante diélectrique après ce traitement thermique.

➤ Modification de la structure du SiOCH:

Sur le spectre FTIR, en comparant l'amplitude du pic situé vers 1140cm⁻¹ (associé aux liaisons Si-O pendantes) avec celui à 1030 cm⁻¹ (associé aux chaînes Si-O-Si) ([PADOVANI 02](#)), il ressort que suite au traitement thermique l'amplitude de celui situé au plus petit nombre d'onde augmente beaucoup plus que l'autre. Cela ne peut pas s'expliquer par la destruction des liaisons Si-O-Si ou Si-O-C, ces dernières étant trop fortes (*Tableau II.1*) pour être cassées par un simple traitement thermique à 300°C. En revanche *Franquet et al* ([FRANQUET 03](#)) ont mis en évidence qu'un traitement thermique sur le SiOCH favorisait la réticulation du matériau, ce qui se traduit justement par une augmentation du pic à 1030 cm⁻¹ de la bande d'absorption des liaisons Si-O-Si ([HUANG 02](#)). Pour résumer, la modification par le traitement thermique à 300°C de la bande d'absorption liée aux liaisons Si-O-Si (*Figure II.21*) serait donc attribuable à une légère réticulation du squelette du SiOCH, provoquant alors une diminution de la mobilité moléculaire ainsi qu'une diminution de la permittivité du film.

Remarque : Il est difficile de voir l'impact du traitement thermique sur les groupements Si-O-CH₂-CH₃ en FTIR car ils sont masqués sous la bande d'absorption des liaisons Si-O. Cependant au vu de la température du traitement et de l'énergie des liaisons il paraît peu probable que ces groupements soient dégradés.

En plus de permettre le retrait de l'eau et des surfactants, le traitement thermique à 300°C que nous utilisons comme traitement de restauration aurait un impact sur la structure du SiOCH poreux : petite augmentation de la porosité (retrait de quelques porogènes) et légère modification de la structure du squelette (densification/réticulation).

Bien qu'un traitement thermique semble globalement améliorer les propriétés du matériau, son efficacité à retirer l'eau ainsi que son impact sur le squelette du SiOCH restent encore trop flous. L'étude des mécanismes de relaxation en spectroscopie diélectrique et en courants thermo-stimulés (TSC), ainsi que les mécanismes de conduction présentés dans la suite de ce manuscrit vont apporter quelques éclaircissements sur ces points.

II.5 Etude des mécanismes de relaxation et de conduction dans le matériau SiOCH poreux

Précédemment nous avons vu que l'eau présente dans des pores avait une réponse diélectrique différente de l'eau 'volumique' du fait de son confinement dans un espace réduit. Dans la littérature, la présence de molécules nano-confinées dans les matériaux poreux est responsable de plusieurs mécanismes de relaxation présents principalement dans le domaine des basses températures. Nous avons donc décidé de scinder l'analyse des mécanismes de relaxation et de conduction dans le SiOCH poreux en deux parties correspondant respectivement à des études dans les basses températures ($T < 0^\circ\text{C}$) et dans les hautes températures ($T > 0^\circ\text{C}$). Ce découpage en température permettra également par la suite de mieux identifier les mécanismes de relaxation en lien avec l'effet des procédés de CMP et traitements thermiques appliqués au SiOCH poreux.

II.5.1 Mécanismes de relaxation dans le domaine des basses températures (BT)

Notre étude à basse température est principalement motivée par cette recherche et analyse de molécules nano-confinées dans les pores du SiOCH.

Dans la suite de ce paragraphe, les mesures de spectroscopie diélectrique et de courants thermo-stimulés faites à basses températures ($T < 0^\circ\text{C}$) sur le SiOCH poreux ayant subi différents traitements seront présentées. Mais tout d'abord un état de l'art des principales études faites sur les propriétés des molécules nano-confinées est présenté.

II.5.1.1 Etat de l'art des relaxations causées par des molécules confinées dans un milieu poreux

Le confinement perturbe considérablement la dynamique des liquides, les molécules qui sont près des parois des pores se retrouvent fortement ralenties du fait des interactions avec la surface, alors qu'au centre des pores le comportement des molécules est similaire à celui des liquides en volume. Cet effet des interfaces implique une distribution des temps de relaxation et conduit à une dynamique spatialement inhomogène en confinement.

II.5.1.1.1 Confinement de molécules de glycol

Dans leurs études sur la dynamique de molécules confinées, *Gorbatschowe et al* (GORBATSCHOWE 96) (KREMER 03) ont étudié la réponse diélectrique de molécules de glycol confinées dans trois matrices de SiO₂ poreux ayant des tailles de pores différentes (2,5nm, 5nm et 7,5 nm de rayon). Lorsque les molécules de glycol dans leur état liquide sont analysées en spectroscopie diélectrique, un mécanisme de relaxation lié à la dynamique de ces molécules est présent aux basses températures ($T < 0^{\circ}\text{C}$) (*Figure II.22 – liquide 'volumique'*). Lorsque ces mêmes molécules sont confinées dans un milieu micro-poreux, leur mobilité diffère de celle qu'elles possèdent dans leur état liquide 'volumique', impliquant un élargissement de la distribution des temps de relaxation ainsi qu'une diminution de l'amplitude et de la fréquence de relaxation (*Figure II.22 – Molécules confinées dans des pores de 2.5 nm*).

Pour expliquer cette variation de mobilité, *Gorbatschowe et al* ont proposé un arrangement en trois couches de ces molécules confinées (*Figure II.23*). La première couche est constituée de molécules immobiles du fait des liaisons hydrogènes que ces dernières forment avec les silanols de la surface interne des pores. Les molécules de la deuxième couche ont une mobilité réduite du fait de leurs interactions avec les molécules immobiles de la première couche. Les molécules situées au centre du pore, qui constituent la troisième couche, ont un comportement quasi identique à celui du liquide.

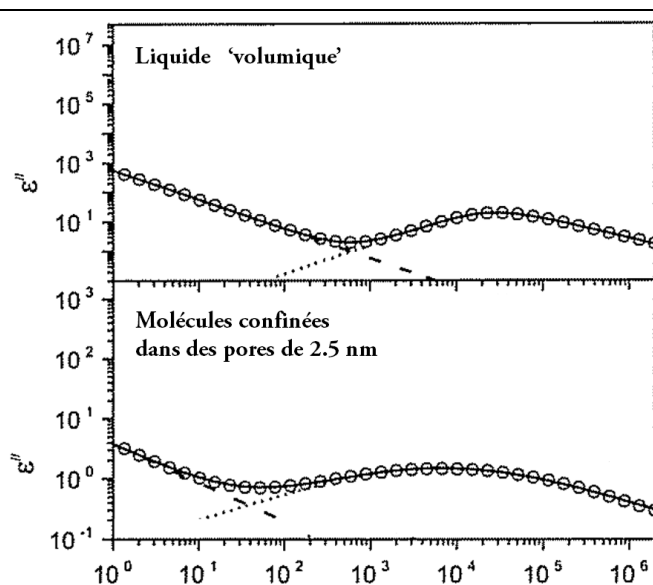


Figure II.22 – Pertes diélectriques à $T = 210\text{K}$ du glycol, à l'état liquide et confiné dans des pores de 2,5nm (GORBATSCHOWE 96).

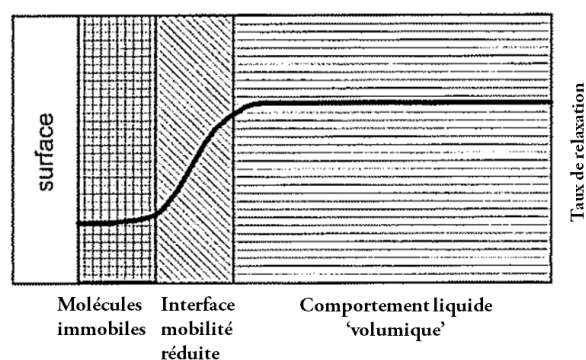


Figure II.23 – Arrangement des molécules en trois couches nano confinées (GORBATSCHOWE 96).

II.5.1.1.2 Confinement de molécules de salol

Arndt *et al* (ARNDT 96) ont étudié la mobilité des molécules de salol confinées dans un matériau sol-gel micro-poreux par spectroscopie d'impédance. Le spectre diélectrique qu'ils ont obtenu (Figure II.24), exhibe un large pic de pertes qui peut être déconvolué en deux mécanismes de relaxation. Le processus I serait causé par les molécules situées à la surface des pores (couche interfaciale) dont la mobilité serait réduite par rapport à celle du liquide. Le processus II serait, quand à lui, causé par la relaxation des molécules situées le plus au centre du pore et ayant un comportement identique à celui du liquide (Figure II.25).

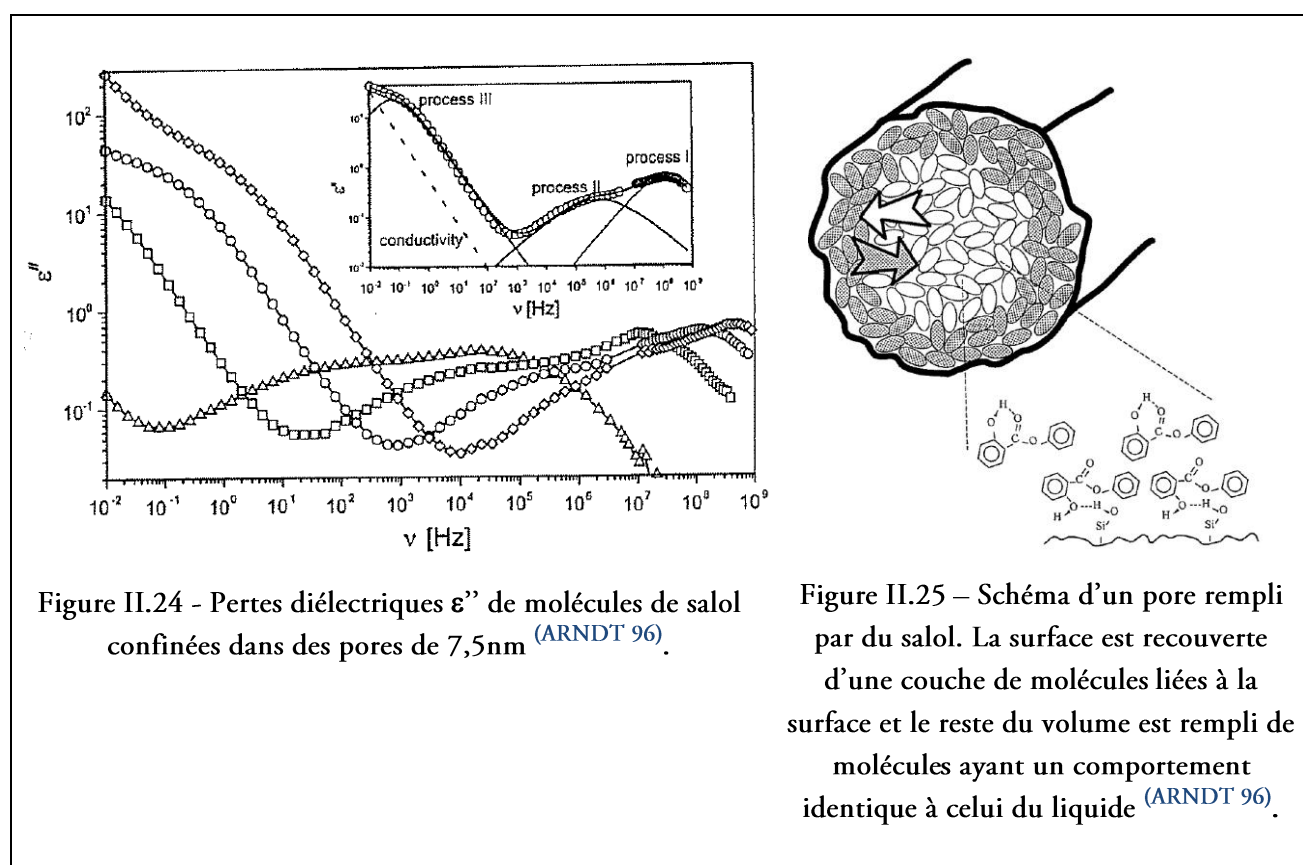


Figure II.24 - Pertes diélectriques ϵ'' de molécules de salol confinées dans des pores de 7,5nm (ARNDT 96).

Figure II.25 – Schéma d'un pore rempli par du salol. La surface est recouverte d'une couche de molécules liées à la surface et le reste du volume est rempli de molécules ayant un comportement identique à celui du liquide (ARNDT 96).

II.5.1.1.3 Confinement d'eau dans un milieu nano-poreux

L'eau confinée dans différents types de matériaux poreux exhibe des propriétés structurales et dynamiques différentes de celle de l'eau "volumique". Des analyses en RMN, diffraction des rayons X et DSC ont révélé que l'eau confinée ne cristallise que partiellement voire pas du tout selon la taille des pores, ce qui explique l'existence d'eau liquide à des températures relativement basses (200K-268K). En effet la dynamique de l'eau est sujette à des perturbations induites par la restriction géométrique et les interactions avec la surface du matériau hôte. Ces perturbations procurent un désordre additionnel et gênent la cristallisation.

Cette différence de comportement entre l'eau 'volumique' et l'eau confinée, s'explique par la présence des molécules d'eau sous différentes formes, lorsqu'elles sont à l'intérieur des pores. Certaines molécules sont liées à la surface des pores, ce qui les empêche de cristalliser. Celles présentes au centre des pores formant des liaisons hydrogène entre elles, peuvent geler, mais dans une structure amorphe, ou au mieux dans une structure cubique au lieu d'une configuration hexagonale habituelle.

C'est cette modification du comportement impliquée par le confinement, qui a motivé de nombreuses équipes à étudier la réponse diélectrique des molécules d'eau adsorbées dans des silices poreuses.

Gutina et al ([GUTINA 98](#)) ([GUTINA 03](#)) se sont intéressés à l'étude des propriétés diélectriques sur une large gamme de température [-100°C – 300°C] et de fréquence [10^1 à 10^7 Hz] de verres poreux ayant repris de l'eau (*Figure II.26*).

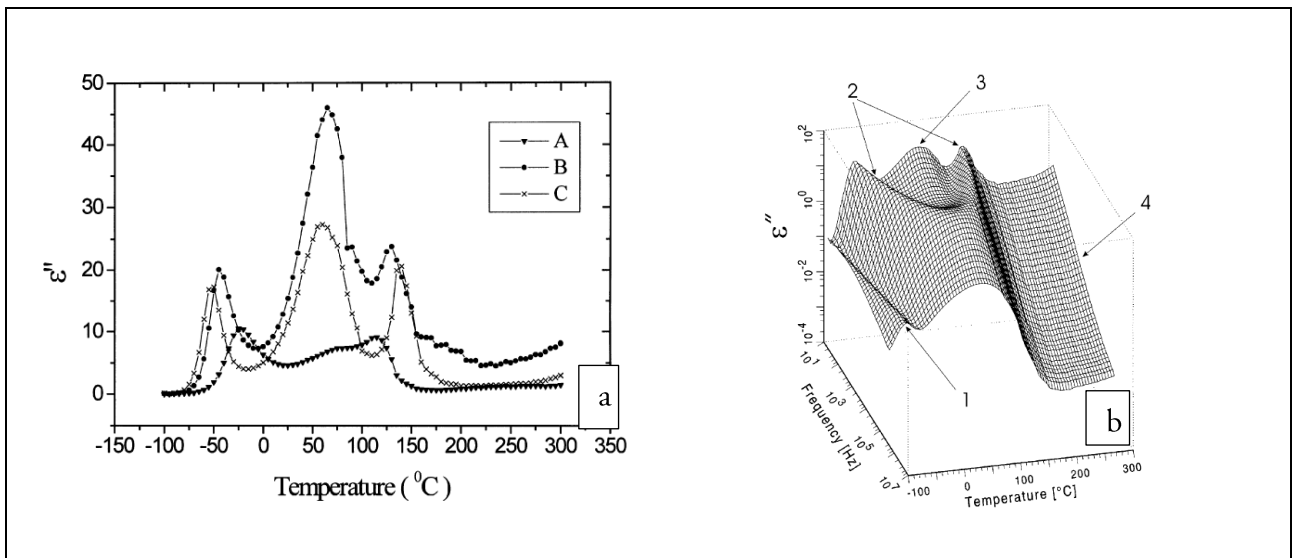


Figure II.26 - (a) Evolution des pertes diélectriques du verre poreux mesurées à 20Hz de $T=-100^{\circ}\text{C}$ à $T=300^{\circ}\text{C}$. Les trois échantillons (A, B et C) ont des caractéristiques (taille de pore, porosité, humidité) différentes qui sont résumées dans l'article de Gutina et al ([GUTINA 98](#))

(b) Graphique 3-D représentant les pertes diélectriques du verre poreux en fonction de la fréquence et de la température ([GUTINA 03](#)).

Parmi les mécanismes de relaxation mis en évidence, les trois premiers sont liés à la présence d'eau dans le matériau.

- Le mécanisme de relaxation 1, observé dans le domaine des basses températures, serait dû à la réorientation des molécules d'eau appartenant à des agrégats d'eau gelée ayant une structure proche de celle de la glace ([RYABOV 01](#)). Apparemment cette relaxation serait ralentie par la diminution de la taille des pores, phénomène causé par la présence d'une monocouche de molécules d'eau en contact avec la surface interne des pores ayant une mobilité réduite et dont l'effet deviendrait prédominant lorsque la taille des pores décroît. Autrement dit, ce mécanisme de relaxation serait lié à l'existence de deux formes d'eau dans les pores : les molécules d'eau sous formes d'agrégats et la monocouche d'eau adsorbée à la surface des pores.

- La deuxième relaxation, s'apparentant à une forme en 'selle de cheval' ("*saddle-like shape*") en fonction de la température, est visible dans la gamme de températures -50°C et 150°C . Ce mécanisme de relaxation serait lié à une réorientation des molécules d'eau dans des défauts localisés au niveau des pores.
- Le troisième mécanisme de relaxation serait quant à lui lié à un phénomène de percolation causé par la diffusion des porteurs de charges qui remplissent les pores.

Suite à un traitement thermique à 300°C pendant 1h, les trois premières dispersions diélectriques disparaissent, ce qui permet à ces auteurs d'affirmer que seule l'eau est à l'origine de ces trois relaxations. Cependant, comme nous l'avons discuté, une température de 300°C est généralement insuffisante pour retirer toutes les formes d'eau adsorbées.

Plus récemment *Banys et al* ^(BANYS 05) ont étudié la réponse diélectrique de molécules d'eau nanoconfinées dans une matrice poreuse de MCM-41¹⁴ ayant une taille de pore moyenne de 3-4 nm. Les mesures isochrones à différentes fréquences en fonction de la température mettent en évidence l'existence de trois régions de dispersion diélectrique (*Figure II.27*).

L'évolution de la permittivité imaginaire ressemble à celle de *Gutina et al* (*Figure II.26- a*) ; cependant l'interprétation qu'ils donnent de ces dispersions diffère légèrement. D'après *Banys et al*, la première dispersion ayant lieu entre 120K (-157°C) et 220K (-57°C), serait uniquement causée par les molécules d'eau formant une couche interfaciale avec la surface interne des pores. Ces molécules seraient plus fortement liées que celles appartenant à la couche d'eau intermédiaire, responsable de la deuxième dispersion entre 220K (-57°C) et 400K (123°C). La troisième dispersion serait liée aux molécules d'eau situées dans le centre du pore. D'après l'étude approfondie qu'ils ont fait de la première dispersion, la couche interfaciale aurait un comportement vitreux en dessous de $T \sim 21-26\text{K}$.

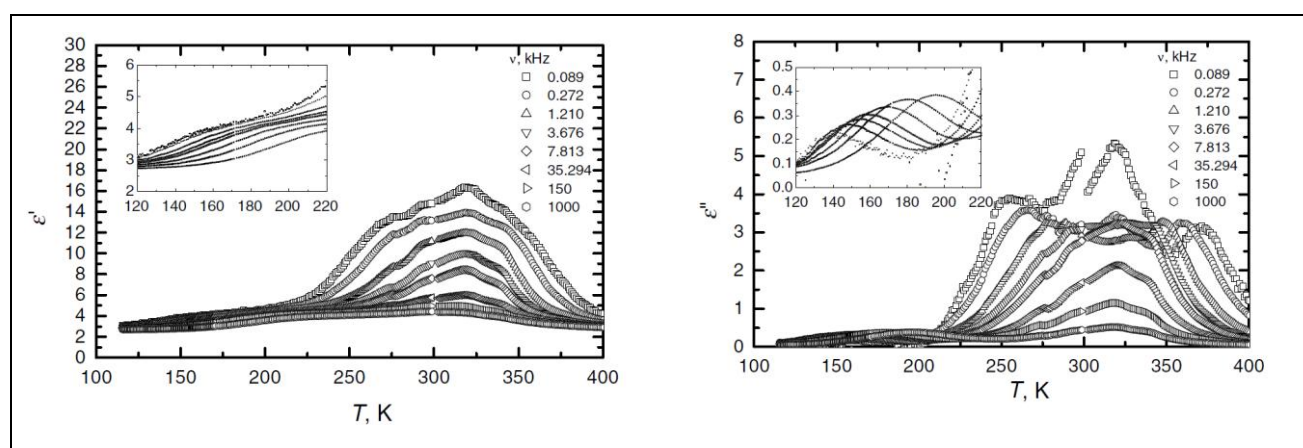


Figure II.27 – Evolution de la partie réelle et imaginaire de la permittivité d'un échantillon de MCM 41 mesurée à plusieurs fréquences de 120K à 400K ^(BANYS 05).

¹⁴ Mobil Catalyst Material 41 : silices poreuses mésostructurées

Spanoudaki et al (SPANOUDAKI 05) ont eux aussi étudié les mécanismes de relaxation diélectrique liés au nano-confinement de molécules d'eau dans des silices nano-poreuses MCM-41, ayant un diamètre de 3,2nm. Ils ont appuyé leurs interprétations sur des études faites en RMN, DSC (MORISHIGE 99) et diffraction des neutrons (TAKAHARA 99) qui avaient montré l'existence de deux types d'eau dans les pores des matériaux MCM-41.

- La première catégorie d'eau est une couche (une ou deux molécules d'épaisseur) en contact avec la surface des pores. Elle n'exhibe aucune transition caractéristique de la formation de glace avec la diminution de la température, mais un simple ralentissement de la dynamique de ses molécules. Elle est habituellement appelée 'eau non gelable'.
- La deuxième catégorie d'eau appelée 'eau libre', est située au centre du pore et gèle généralement entre -33°C et -53°C en fonction de la taille des pores.

Leur étude en spectroscopie diélectrique a permis de mettre en évidence un mécanisme de relaxation apparaissant vers -20°C aux hautes fréquences et se déplaçant vers les basses fréquences avec la diminution de la température, qui serait causé par la réorientation de ces deux types d'eau. L'amplitude et la position de ce pic de relaxation paraissent fortement influencées par le taux d'humidité. En réalité ce pic de pertes serait la combinaison de deux mécanismes de relaxation appelés processus 1 et 2 (Figure II.28), dont les amplitudes respectives dépendraient du taux d'humidité contenu dans l'échantillon. Les pertes associées à ces deux processus ont été modélisées par des fonctions : Cole-Cole.

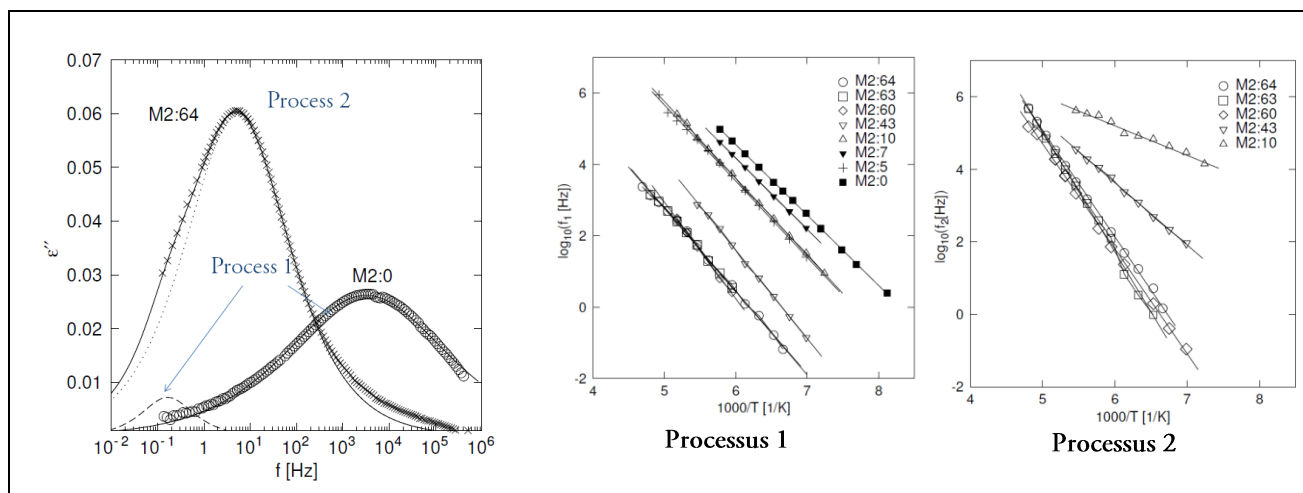


Figure II.28 - Pertes diélectriques en fonction de la fréquence à $T=-120^{\circ}\text{C}$ de deux échantillons de MCM-41 avec deux taux d'humidité (h) différents. M2 :0 h=0% et M2 :64 h=64% - Diagrammes d'Arrhenius des fréquences de relaxation en fonction de la température des processus 1 et processus 2 pour différent taux d'humidité (SPANOUDAKI 05).

Le processus 1, qui existe pour h=0 et 0,64, est causé par le mouvement des groupes OH attachés à la surface de la silice, en d'autres termes à la réorientation des silanols (Si-OH). Avec l'augmentation du taux d'humidité, ce processus ralentit et son énergie d'activation (E_a) augmente. En effet les molécules d'eau libre, présentes à l'intérieur des pores, ont tendance à former des liaisons hydrogène avec les

silanols de la surface interne des pores, ce qui entraîne inévitablement une diminution de la mobilité des groupes Si-OH ainsi qu'une chute de la force diélectrique.

Avec l'augmentation de h , le processus 1 devient de plus en plus faible en amplitude et lent, au profit du processus 2, qui lui va voir augmenter sa force diélectrique ainsi que son énergie d'activation. A partir de $h=0,1$, le processus 2 qui est causé par l'eau libre située dans le volume du pore devient détectable. Pour $h=0,1$, l'énergie d'activation du processus 2 est de $0,16\text{eV}$, ce qui est plus faible que l'énergie nécessaire pour casser les liaisons hydrogènes de la glace ($0,19\text{eV}-0,20\text{eV}$). A ce faible taux d'humidité, les molécules d'eau ne sont pas liées entre elles et peuvent s'orienter librement avec le champ. Lorsque h augmente, un réseau de molécules d'eau liées par des liaisons hydrogènes se forme progressivement, ce qui se traduit par une augmentation de l'énergie d'activation du processus 2 qui atteint $0,6\text{eV}$ pour $h=0,64$. A ce taux d'humidité, le nombre de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau approche celui trouvé dans la glace, mais le processus 2, que les auteurs attribuent au mouvement de l'eau amorphe, reste tout de même plus rapide que celui observé dans la glace.

Pour résumer les conclusions de ces auteurs, le pic de pertes diélectriques apparaissant dans le domaine des basses températures, a été séparé en deux mécanismes de relaxation : un lié aux mouvements des groupements silanols (Si-OH) et un autre à celui de l'eau amorphe (eau libre) dans le volume des pores.

Récemment, dans l'article de *Sjöström et al*^(SJÖSTRÖM 08), la dynamique de l'eau nano-confinée a aussi été étudiée en spectroscopie diélectrique à l'aide de mesures isothermes dans deux matériaux MCM-41 ayant comme diamètre de pores $d=2,1\text{nm}$ et $d=3,6\text{nm}$. L'analyse diélectrique aux basses températures met en évidence comme dans l'étude de *Spanoudaki et al*, l'existence d'un pic de relaxation déconvolué en deux mécanismes de relaxation, quelle que soit la taille des pores. Pour la matrice ayant une porosité de $2,1\text{nm}$, ce pic de relaxation a été modélisé avec deux fonctions Cole-Cole associées aux processus 1 et 2 (Figure II.29- a).

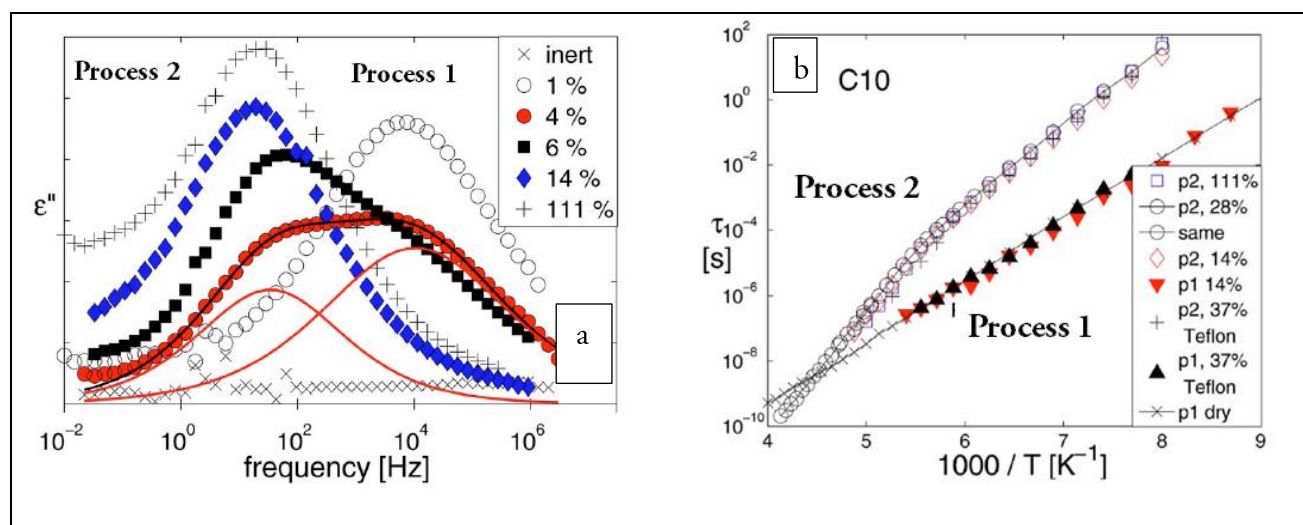


Figure II.29 – (a) Pertes diélectriques du MCM-41 ($d=2,1\text{nm}$) à $T=-118^\circ\text{C}$ pour différentes humidités. Modélisation mathématique des pertes pour $h=4\%$ avec deux fonctions Cole-Cole (lignes rouges) – (b) Diagrammes d'Arrhenius des processus 1 et 2 obtenus à partir des fits Cole-Cole de la partie imaginaire (SJÖSTRÖM 08).

Contrairement à *Spanoudaki et al* ^(SPANOUDAKI 05), les énergies d'activation ainsi que les temps de relaxation des deux processus sont indépendants de la quantité d'eau reprise par le matériau MCM -41 (*Figure II.29 - b*). Seule la force diélectrique de la relaxation semble impactée par l'humidité.

Une deuxième curieuse différence existe entre ces deux études portant pourtant sur des matériaux de même nature (MCM-41) et possédant des diamètres de pores extrêmement proches. Lorsque toutes les molécules d'eau physiquement adsorbées ont été évacuées et que seule l'eau chimisorbée reste, *Sjöström et al* ne détectent aucune relaxation associable aux mouvements des Si-OH, alors que *Spanoudaki et al* détectent un pic de pertes (processus 1) à un taux d'humidité nul, qu'ils associent à la rotation des Si-OH. Pour *Sjöström et al*, ce pic associé au processus 1 ($E_a=38-40$ kJ/mol (0,39-0,41eV)) n'étant pas présent dans l'échantillon ayant subi un traitement thermique à 300°C, il ne peut pas être causé par la rotation des groupements Si-OH, (puisque cette température est insuffisante pour retirer complètement les silanols du matériau), mais plutôt par la rotation des molécules appartenant à la première couche d'eau adsorbée à la surface du matériau.

La seule explication à cette différence, d'après nous, peut venir du taux d'humidité qui n'est pas réellement nul dans l'étude de *Spanoudaki et al* et qu'une faible quantité d'eau est présente dans le matériau, à l'origine de l'existence du processus 1.

En ce qui concerne l'énergie d'activation du processus 2, causé par le mouvement de l'eau libre au centre du pore, le diagramme d'Arrhenius exhibe un changement de pente vers -100°C (*Figure II.29 - b*), quel que soit le diamètre des pores, que *Spanoudaki et al* n'observent pas. En dessous de -100°C l'énergie d'activation du processus 2 se situe vers 45-47 kJ/mol (0,47-0,48eV) et au-delà ($T > -100^\circ\text{C}$) l'énergie d'activation atteint des valeurs de 67-74kJ/mol (0,69-0,76eV). D'après *Sjöström et al* ce changement de dépendance avec la température vers -100°C pourrait correspondre à une transition FST¹⁵ "*fragile to strong transition*".

Récemment Johari ^(JOHARI 09) s'est intéressé à l'étude des transitions thermiques liées à la présence d'eau dans un matériau MCM-41 ayant un diamètre de pore de 1,8nm. Les analyses thermiques ont mis en évidence trois relaxations thermiques.

- La première qui se situe entre -178°C et -143°C est attribuée à la réorientation des molécules d'eau appartenant à la couche d'eau liée aux silanols de la surface des pores. Cette couche d'eau appelée "*nanoshell*" ne peut pas cristalliser.
- La deuxième transition se situant entre -140°C et -100°C serait causée par un mécanisme de formation-déformation de ces liaisons H₂O – silanol.
- La troisième qui apparaît aux plus hautes températures [-90°C et - 40°C] est liée à la présence d'eau dans le volume des pores "*nanocore*". Lorsque la température augmente deux phénomènes peuvent avoir lieu et être responsables de ce troisième pic d'enthalpie. Un changement d'équilibre entre l'eau liquide ("*melt-water*") et l'eau solidifiée dans une structure distordue

¹⁵ D'après William Ansatz, la transition "strong to fragile" caractériserait le passage d'un processus lié à des mouvements locaux vers des mouvements plus coopératifs.

proche de celle de la glace (“*distorted ice like structure*”) ou alors une croissance/empilement de défauts dans le “*nanocore*”.

Il est important de noter que, dans l'interprétation que *Johari* donne de ces trois relaxations, la rotation des groupements Si-OH n'intervient nulle part. En effet, lorsque de l'eau est piégée dans les pores, leur mobilité est fortement réduite suite à la formation des liaisons hydrogène Si-OH---OH₂ rendant leur mouvement difficilement détectable DSC et leur contribution aux mécanismes de pertes probablement négligeable.

En résumé, dans toutes les études menées en spectroscopie diélectrique présentées jusqu'ici, le nano-confinement de molécules d'eau dans une matrice de MCM-41 est responsable d'une dispersion diélectrique dans le domaine des basses températures.

- Pour *Gutina et al* ^{(GUTINA 98) (GUTINA 03) (RYABOV 01)} cette dispersion serait liée à l'existence de deux formes d'eau dans les pores : les molécules d'eau sous formes d'agrégats et la monocouche d'eau adsorbée à la surface des pores.
- Pour *Banys et al* ^(BANYS 05), seulement les molécules d'eau situées dans une couche en contact avec la surface interne des pores en seraient responsables.
- D'après *Spanoudaki et* ^(SPANOUDAKI 05) *al* et *Sjöström et al* ^(SJÖSTRÖM 08), cette dispersion serait en réalité la combinaison de deux processus de relaxation. Pour l'origine du processus 2, ces auteurs sont en accord, à savoir le mouvement de l'eau libre au centre du pore. L'interprétation qu'ils font du processus 1 diffère ; l'un ^(SJÖSTRÖM 08) l'associe aux mouvements d'une couche d'eau (une ou deux molécules d'épaisseur) en contact avec la surface des pores, tandis que l'autre ^(SPANOUDAKI 05) l'associe à la rotation des groupements OH. Ces trois types d'eau sont effectivement ^{(AGAMALIAN 97) (JOHARI 09)} présents dans les pores des matériaux MCM-41 mais il est difficile de dire précisément lesquelles sont à l'origine des processus 1 et 2.

Pour résumer les différentes formes sous lesquelles se trouvent les molécules d'eau confinées dans un pore d'environ 2nm, qui peuvent être à l'origine de ces mécanismes de relaxations observées en spectroscopie diélectrique et en DSC, nous avons fait un schéma illustrant le nano-confinement (*Figure II.30*).

Une autre technique diélectrique basée sur la mesure des courants thermo-stimulés (*Thermally Stimulated Current* : TSC) a aussi été largement utilisée pour étudier les mécanismes de relaxation liés à la présence d'eau dans les matériaux poreux. *Ehrburger et al* ^(EHRBURGER 79) se sont intéressés aux mécanismes de relaxation présents dans une silice poreuse ayant repris de l'eau. Grâce à cette technique ces auteurs ont mis en évidence l'existence de quatre pics de courant. Les trois premiers, apparaissant aux températures les plus basses, seraient liés à l'orientation avec l'application du champ électrique, des

molécules d'eau adsorbées à trois types de silanols de la surface des pores. Le premier pic I avec $E_a(I)=0,165$ eV correspond à la polarisation des molécules d'eau adsorbées sur des groupes OH isolés. Le deuxième avec $E_a(II)=0,2$ eV est causé par les molécules d'eau adsorbées aux groupes OH germinaux. Le troisième avec $E_a(III)=0,265$ eV serait, quant à lui, dû à la polarisation des molécules adsorbées sur les groupes OH vicinaux. Le quatrième mécanisme avec $E_a(IV)=0,285$ eV serait dû aux mécanismes de polarisation des molécules d'eau liées les unes aux autres par des liaisons H, et organisées autour des sites d'adsorption en agrégats avec une structure proche de celle de la glace.

Des mesures de TSC couplées à de la RMN H ont permis à *Gun'ko et al* (GUNKO 09) d'étudier l'organisation des molécules lorsqu'elles sont nano-confinées dans différents matériaux poreux. Quatre types de molécules d'eau ont été mis en évidence en fonction de la force des liaisons qu'elles forment avec la surface des pores et de leur degré d'association pour les molécules situées dans le volume des pores. Certaines molécules d'eau sont fortement liées (c'est le cas de celles qui sont chimisorbées à la surface des pores), d'autres sont faiblement liées (c'est le cas de molécules physisorbées). En ce qui concerne les molécules d'eau situées dans le volume des pores, elles sont plus ou moins fortement associées selon qu'elles forment des liaisons hydrogènes en plus ou moins grande quantité.

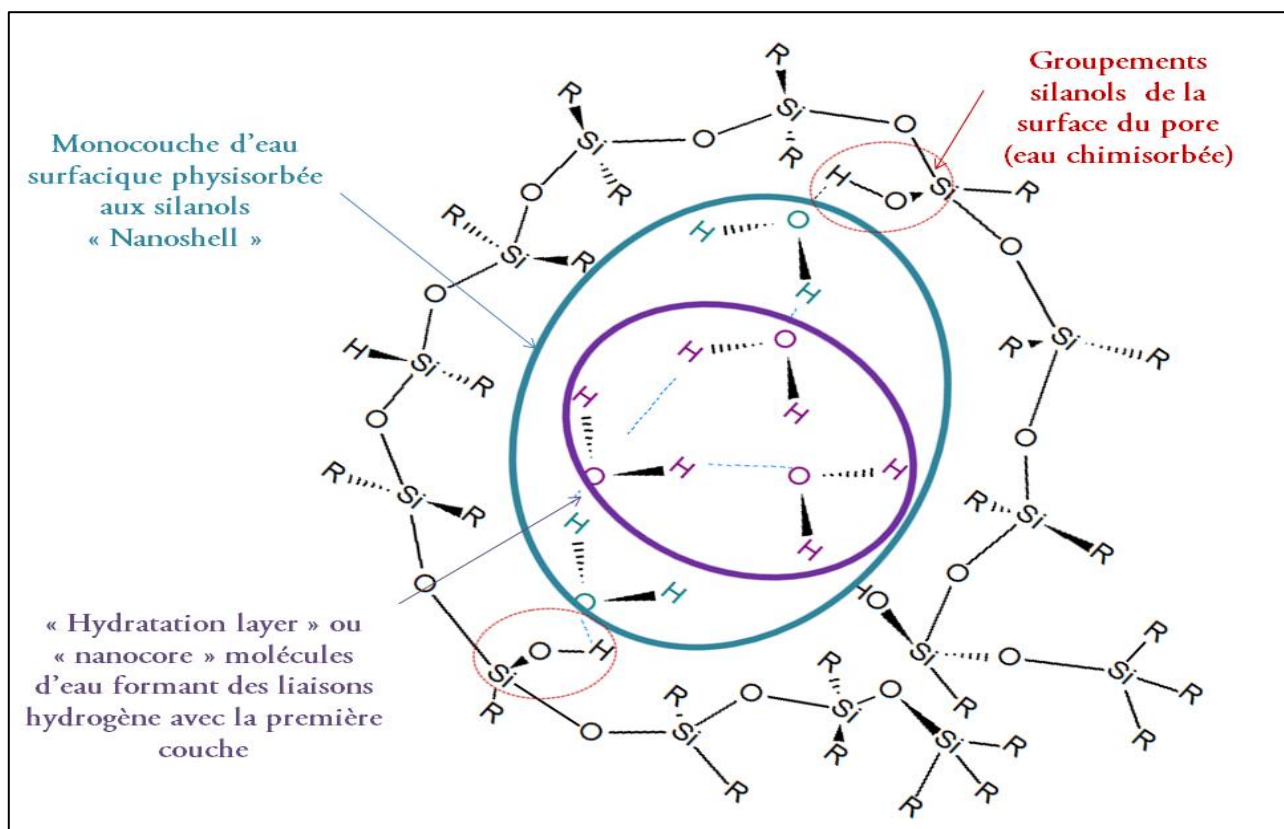


Figure II.30 - Schéma représentant le nano-confinement de molécules d'eau dans un pore ($d \approx 2$ nm).

Les deux études présentées jusqu'ici, qui se focalisaient sur des mesures faites aux basses températures, ont montré l'existence de relaxations causées par la réorientation des molécules d'eau physiquement adsorbées et par des mécanismes de polarisation liés à la présence des molécules d'eau situées au centre des pores. *Rysiakewicz* (RYSIAKIEWECZ 01) s'est lui intéressé à l'influence que l'eau pouvait avoir sur les

propriétés diélectriques à hautes températures d'un verre poreux. D'après eux l'application du champ externe serait à l'origine de deux mécanismes de polarisation liés à la présence des molécules d'eau dans le volume du matériau. Les résultats qu'ils ont obtenus seront discutés plus en détail dans le *paragraphe II.5.2.1.*

Le *Tableau II.7* permet de résumer les principales études bibliographiques décrites dans ce paragraphe ainsi que deux autres études faites en FT-NIR¹⁶ et diffraction des rayons X.

Techniques d'analyses	Matériaux	Observations liées à la présence d'eau dans les pores	Références
Spectroscopie diélectrique	MCM-41 (SiO ₂ poreux)	Existence de trois mécanismes liés à la présence d'eau : - un premier dans le domaine des basses températures qui serait dû à la réorientation des molécules d'eau piégées dans les pores - un second appelé " <i>saddle like shape</i> " présent de -50°C à 150°C serait causé par le mouvement de défauts présents dans la structure de la glace - un troisième présent dans la moitié basse fréquence de 0°C	(GUTINA 98) (GUTINA 03)
	MCM-41	Observations de trois dispersions dans les mesures iso-fréquences : - la première de 120K à 220K serait causée par les molécules d'eau appartenant à la monocouche en contact avec la surface des pores - la deuxième de 220 à 400K serait liée à la deuxième couche d'eau - la troisième serait causée par la rotation des molécules d'eau situées dans le centre du pore	(BANYS 05)
	MCM-41	Apparition d'un pic de perte aux basses températures composé en réalité de deux mécanismes de relaxation : - le processus 1 serait causé par la rotation des Si-OH. Il a une énergie d'activation $E_a=0,4\text{eV}$ à $h=0,1$ et disparaît au-delà de $h>0,1$ - le processus 2 serait causé par la rotation des molécules d'eau et aurait une énergie d'activation dépendante de taux d'humidité (noté h) $E_a=0,16\text{eV}$ à $h=0,1$ et $E_a=0,6\text{eV}$ à $h=0,64$	(SPANOUDAKI 05)

¹⁶ Fourier transform near-infrared

	MCM-41	Apparition d'un pic de perte aux basses températures composé en réalité de deux mécanismes de relaxation : - le processus 1 serait causé par la rotation des molécules d'eau appartenant à la monocouche en contact avec la surface des pores. Il a une énergie d'activation $E_a=0,4\text{eV}$, qui est indépendante de h. - le processus 2 serait causé par la rotation des molécules d'eau situées dans le centre du pore. Son énergie d'activation est indépendante de h mais exhibe une "FST" vers $T=170\text{-}180\text{K}$ - $E_a=0,48\text{eV}$ pour $T < 170\text{K}$ et $E_a=0,7\text{eV}$ pour $T > 180\text{K}$	(SJÖSTRÖM 08)
TSC	Silice poreuse	Présence de quatre pics de courant de -180°C à -140°C : - dont trois sont liés à la rotation des molécules d'eau adsorbées à différents types de silanols ($E_{aI}=0.16\text{eV}$, $E_{aII}=0.20\text{eV}$, $E_{aIII}=0.265\text{eV}$) - un pic est causé par un mécanisme de polarisation dans les clusters d'eau $E_{aIV}=0.285\text{eV}$	(EHRBURGER 79)
	SiO ₂ poreux	Existence de deux mécanismes de polarisation liés à l'eau adsorbée - le pic vers 30°C serait dû au mouvement des ions d'eau à l'intérieur des pores (polarisation courte distance) - le pic vers 80°C serait causé par le mouvement de ces mêmes ions, mais cette fois entre les pores (polarisation longue distance)	(RYSIAKIEWECZ 01)
Analyse thermique	MCM-41	Existence de trois transitions thermiques : - une première apparaissant vers $98\text{-}130\text{K}$ liée à la réorientation des molécules d'eau dans la première couche d'eau " <i>nanoshell</i> " - une seconde qui apparaît vers $127\text{-}173\text{K}$ traduisant la formation-déformation des liaisons hydrogène entre Si-OH- - H ₂ O - une troisième vers $183\text{-}233\text{K}$ liée à la réorientation des molécules d'eau dans le volume du pore " <i>nanocore</i> "	(JOHARI 09)
FTNIR	Silice poreuse	Organisation des molécules d'eau en 3 couches : - une première couche fortement liée aux silanols - une deuxième couche liée aux H ₂ O de la 1 ^{ère} couche et aux Si-OH restants - eau liquide dans le volume du pore	(KONDO 88)
Diffraction des Neutrons	Verre Vycor	Présence des molécules d'eau adsorbées sous trois formes : - une couche d'eau chimisorbée , - une deuxième couche liée aux Si-OH qui peut être retirée grâce à un traitement thermique à 190°C - une dernière couche physisorbée qui se désorbe à partir de 90°C .	(AGAMALIAN 97)

Tableau II.7 - Tableau récapitulatif des articles traitant de l'organisation des molécules d'eau reprises par de matériaux poreux et des relaxations/ transitions thermiques associées.

Comme l'a montré cette étude bibliographique, de nombreux mécanismes de relaxations imputables à de l'eau physisorbée et chimisorbée apparaissent dans l'analyse diélectrique basse température de matériaux poreux. L'origine physique profonde de ces mécanismes reste cependant incertaine même si parfois des idées générales semblent se dégager. Des résultats contradictoires apparaissent sur une même famille de matériaux poreux (MCM-41) laissant perplexe au final le lecteur. Il n'en reste pas moins vrai que la spectroscopie diélectrique constitue un outil sensible à l'identification de ces mécanismes.

Bien que les applications du SiOCH poreux ne se situent pas dans des basses températures, analyser leur réponse diélectrique dans cette région de températures permet de détecter l'impact de l'étape de CMP et l'efficacité des recuits thermiques. En effet, il est *a priori* fort probable que ces étapes d'intégration aient un impact sur ces mécanismes de relaxation. Ces derniers pourront alors être vus comme des "marqueurs" de l'état du matériau ayant subi ces différentes étapes.

II.5.1.2 Apport de l'analyse (di)électrique aux basses températures pour diagnostiquer l'état du SIOCH poreux non poli et après l'étape de CMP

L'objectif de cette partie est d'analyser à partir d'outils de caractérisation (di)électrique (spectroscopie diélectrique et courants thermo-stimulés) dans quelle mesure l'étape du polissage mécano-chimique (CMP) et un recuit consécutif à cette étape de CMP dégradent puis améliorent le SiOCH poreux. Au préalable, et en accord avec les résultats déjà discutés dans ce chapitre, il apparaît important d'analyser plus en profondeur l'état du SiOCH poreux avant l'étape de CMP en terme de reprise d'eau et plus particulièrement au niveau des pores.

⇒ Analyse en spectroscopie diélectrique

Les mesures de spectroscopie diélectrique ont été menées suivant deux protocoles :

- Un protocole **isotherme** dans lequel pour une température fixée (tous les 5°C lors de la descente en température de 0°C à -125°C) un balayage en fréquence sur la gamme [10⁻¹-10⁵Hz] est effectué.
- Un protocole **isochrone** dans lequel une rampe de température de 2°C/min est appliquée depuis -125°C jusqu'à 0°C (300°C pour les mesures à hautes températures) pour une fréquence prédéfinie.

Pour des questions de clarté des graphiques, seules certaines températures sont représentées.

Sur la *Figure II.31* le facteur de dissipation du "SiOCH non poli" est représenté en fonction de la fréquence sur la gamme de température -120°C à -25°C. Trois mécanismes de relaxation, que nous avons nommés "Dispersion BT₁" "Dispersion BT_{1bis}" et "Dispersion BT₂", sont identifiés.

- La dispersion BT_1 s'étend sur une large gamme de fréquences (trois à quatre décades) et se déplace vers les basses fréquences lorsque la température diminue. Elle est visible à partir d'environ 0°C sur la plage de fréquence étudiée.
- Vers -45°C , la dispersion $BT_{1\text{bis}}$ vient se combiner avec la dispersion BT_1 , jusqu'à -60°C , température à laquelle elle semble disparaître.
- Avec la diminution de la température, la dispersion BT_2 apparaît sur notre spectre vers -35°C . Lorsque la température décroît, son temps de relaxation se déplace vers des temps plus longs. (fréquences plus basses) et son amplitude augmente jusqu'à ce qu'il disparaisse de notre fenêtre d'étude aux alentours de -70°C .

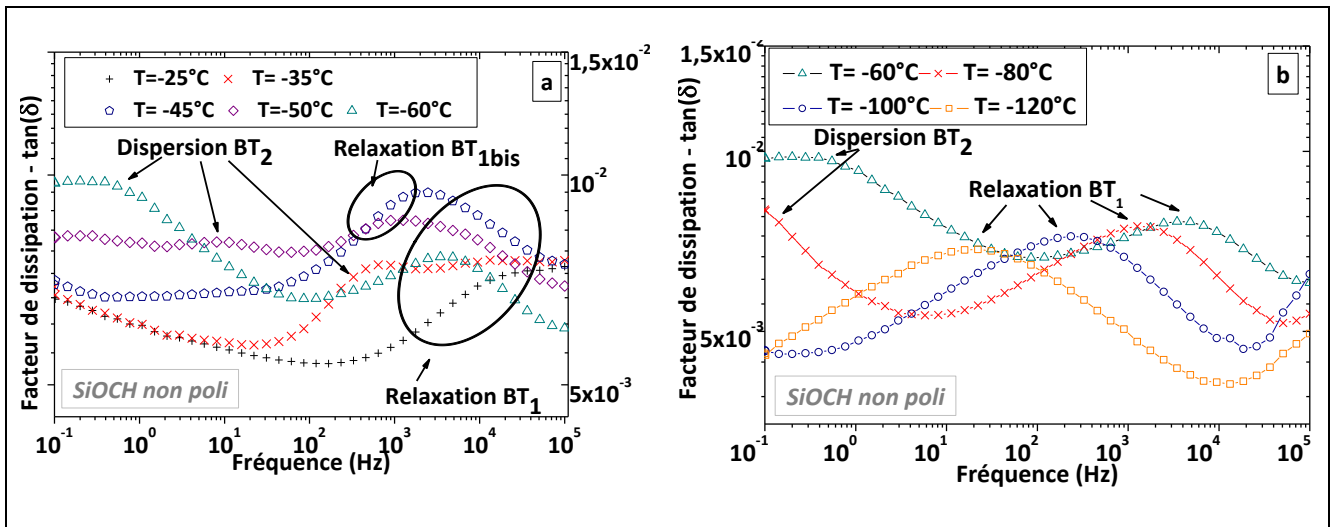


Figure II.31 – Evolution fréquentielle des pertes diélectriques du SiOCH “non poli” (a) de -25°C à -60°C et (b) de -60°C à -120°C .

L'influence de l'étape de CMP sur ces pics de relaxation est observée sur la *Figure II.32*. L'amplitude de la dispersion BT_1 décroît avec la diminution de la température, phénomène qui est beaucoup moins marqué dans le matériau “SiOCH non poli”. Nous reviendrons sur ce point dans le *paragraphe II.5.1.2.2*.

- Aux alentours de -45°C , la dispersion $BT_{1\text{bis}}$ vient aussi ‘perturber’ la dispersion BT_1 , mais dans un moindre effet que pour le “SiOCH non poli”.
- La dispersion BT_2 semble s'être décalée vers les plus faibles fréquences suite à l'étape de CMP. En effet l'amorce du pic observée en dessous de 1Hz pour l'échantillon non poli, n'est plus observable sur la *Figure II.32- a*. Ceci étant, l'augmentation de la température après CMP (*Figure II.32 – b*) ne laisse toujours pas apparaître l'amorce du pic de relaxation. Il peut donc être envisagé que d'autres phénomènes soient mis en jeu dans la zone d'observation de cette relaxation.

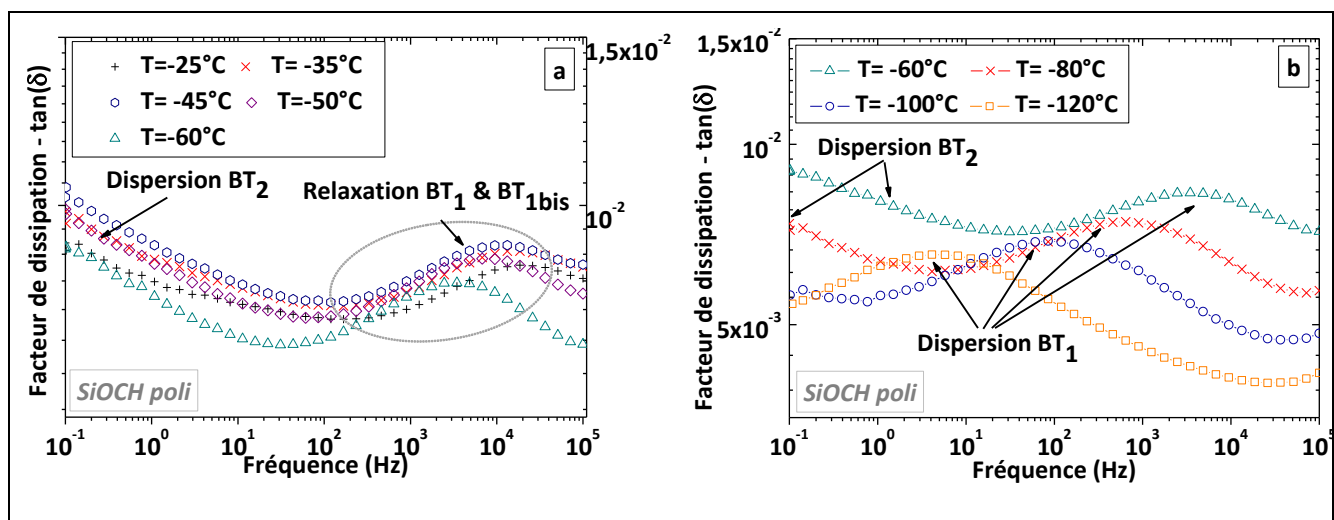


Figure II.32 - Evolution fréquentielle des pertes diélectriques du SIOCH POLI (a) de -25°C à -60°C et (b) de -60°C à -120°C.

⇒ Mesure de courants thermo-stimulés

Pour déterminer le nombre de mécanismes de relaxations qui ont lieu aux basses températures ainsi que leur température caractéristique et identifier avec certitude celles relatives à la présence d'eau, des analyses thermiques en DSC (*differential scanning calorimetry*) auraient pu être utiles. Cependant pour des raisons pratiques (quantité de matière insuffisante) les échantillons n'ont pu être étudiés par cette technique. Pour essayer de pallier ce manque, des mesures de courants thermo-stimulés (TSC) ont été faites. Nous rappelons qu'en plus de posséder une sensibilité très élevée, cette technique offre la possibilité de résoudre expérimentalement des spectres complexes mais aussi d'étudier les mécanismes de relaxation des molécules d'eau nano-confinées. Avec les mesures de courants thermo-stimulés fractionnés et des protocoles adéquats il est possible de montrer l'existence de plusieurs relaxations.

Les mesures de TSC réalisées en suivant le protocole A (*Tableau II.8*) laissent apparaître, dans un premier temps, un pic de courant très large dans le domaine des basses températures (*Figure II.33*). L'effet de l'étape de CMP, constaté lors des analyses diélectriques est aussi confirmé par ces mesures de TSC qui mettent en évidence l'évolution de ce large pic de courant. Son allure étalée sur une grande plage de température suggère qu'il résulte de la combinaison de plusieurs mécanismes de relaxation. Ceci n'est pas surprenant, puisque dans ce domaine de température plusieurs pics de relaxation ont été observés en spectroscopie diélectrique.

En utilisant des protocoles spécifiques (*Tableau II.8*), les mesures de TSC permettent de mettre en évidence l'existence de plusieurs pics de courants (*Figure II.34*). Il y aurait au minimum 5 mécanismes de relaxation cachés sous ces pics de courants. Cependant les trois protocoles que nous avons utilisés ne permettent pas de tous les isoler les uns des autres.

L'étape de CMP semble avoir un impact sur au moins trois de ces pics de courant. L'amplitude des pics III, IV et V est plus importante, comme si l'étape de CMP provoquait l'augmentation des espèces qui en sont responsables. De plus un nouveau mécanisme associé au pic VI semble apparaître.

Protocole	T_p	t_p	U_p	T_0	t_{s1}	T_d	t_{s2}
Protocole A	25°C	10min	50V	-150°C	5min	-	-
Protocole B	-70°C	10min	50V	-150°C	5min	-	-
Protocole C	-45°C	10min	50V	-150°C	5min	-60°C	1min

Tableau II.8 – Valeurs caractéristiques des protocoles de TSC utilisées pour les mesures aux basses températures – Le protocole général est schématisé dans le *paragraphe 1.4.3.1*.

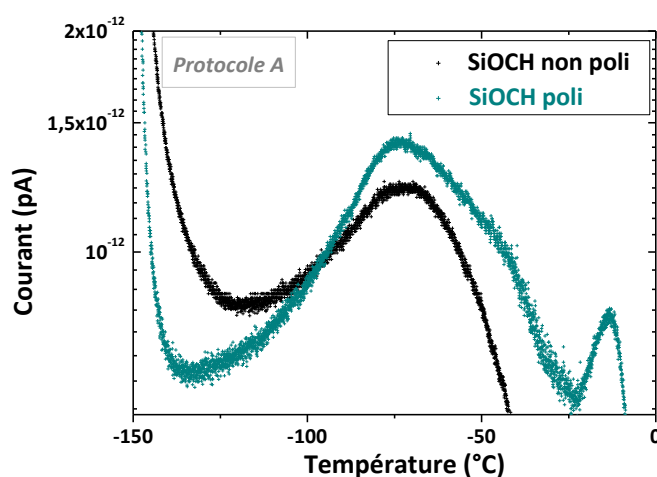


Figure II.33 – Mesure de TSC du SiOCH non poli et du SiOCH poli suivant le protocole A.

Le recuit à 300°C modifie fortement l'allure des courants. Plus aucune trace des pics II et III, dont nous avons supposé l'existence dans le "SiOCH non poli". Néanmoins, les pics I, IV et V sont toujours présents après ce traitement et exhibent une amplitude fortement diminuée.

Le pic I dont l'amplitude paraissait légèrement diminuée suite à l'étape de CMP (*Figure II.34 a et c*), exhibe une diminution d'amplitude bien plus importante dans le cas du "SiOCH non poli".

Les mesures de spectroscopie diélectrique et de TSC ont mise en évidence l'existence de plusieurs mécanismes de relaxations dans le domaine des basses températures sur le "SiOCH non poli". Ces relaxations sont impactées par l'étape de CMP. Nous ne sommes pas en mesure pour le moment de dire quelles espèces (molécules d'eau, porogènes, surfactants, groupements Si-O-CH₂-CH₃...) sont à l'origine de ces relaxations et encore moins de donner une interprétation exacte des modifications causées par l'étape de CMP sur ces mécanismes. Il paraît donc important de décomposer la suite de cette étude en plages de températures et de fréquences plus resserrées, pour justement mieux comprendre l'impact de l'étape de CMP, et par la suite celui du traitement de restauration thermique.

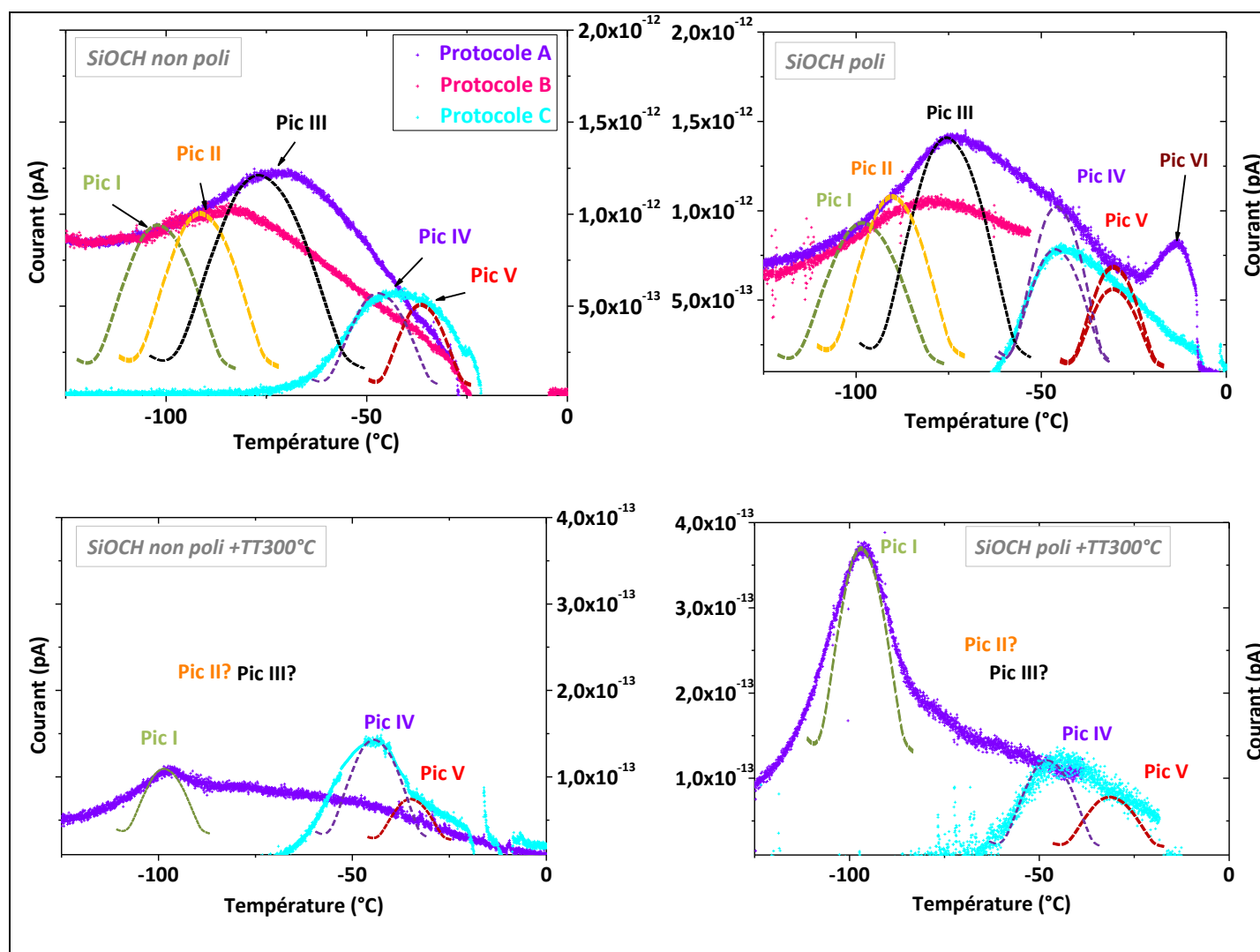


Figure II.34 - Impact de l'étape de CMP et du recuit à 300°C sur les mesures de TSC fractionnées suivant plusieurs protocoles. Les pointillés représentent les pics dont nous supposons l'existence.

II.5.1.2.1 Impact de l'étape de CMP et de recuits thermiques sur la dispersion BT1

La dispersion BT_1 , visible jusqu'à 0°C-25°C sur la plage de fréquence étudiée, est cependant perturbée sur la gamme de températures [-60°C ; -45°C] par la présence de la dispersion BT_{1bis} vers $10^3 - 10^4$ Hz. Le phénomène associé à BT_{1bis} sera discuté dans la suite de ce paragraphe, mais pour l'étude de la dispersion BT_1 seules les mesures obtenues de -125°C à -60°C seront utilisées.

Comme le montre la *Figure II.35*, la dispersion BT_1 s'étend sur une large gamme de fréquence, et se déplace vers des fréquences plus basses lorsque la température diminue. Le matériau SiOCH poreux n'ayant encore jamais été étudié en spectroscopie diélectrique, il est pour le moment difficile de donner une origine du ou de phénomènes physiques à l'origine de ce mécanisme. Par contre en s'inspirant des études portant sur la dynamique de molécules confinées dans des silices poreuses présentées précédemment, il est possible de proposer des interprétations.

L'allure ainsi que le domaine de température et de fréquence sur lesquels le pic de dispersion BT_1 apparaît, laissent fortement penser que des molécules d'eau nano-confinées dans les pores du matériau puissent être à l'origine de cette relaxation. Bien que les mesures d'angles de contact montrent le caractère hydrophobe du SiOCH à la sortie du recuit thermique assisté par UV, la présence d'humidité dans le "SiOCH non poli", stocké dans une enceinte climatique à 30°C et 40% d'humidité relative, a été mise en évidence (cf. § II.4.3). De l'eau nano-confinée comme origine de la dispersion BT_1 ne peut donc pas être exclue. Mais d'autres types de molécules comme les porogènes (incomplètement retirés de la matrice) ou encore les groupements Si-O-CH₂-CH₃ pourraient aussi en être la cause. Pour tenter de trouver l'origine de ce mécanisme de relaxation, la dispersion BT_1 a été déconvoluée en plusieurs relaxations suivant l'approche proposée par *Sjöström et al* (SJÖSTRÖM 08) et *Spanoudaki et al* (SPANOUDAKI 05). Ainsi, l'impact de l'étape de CMP et de traitements thermiques à 200°C et 300°C a pu être discuté.

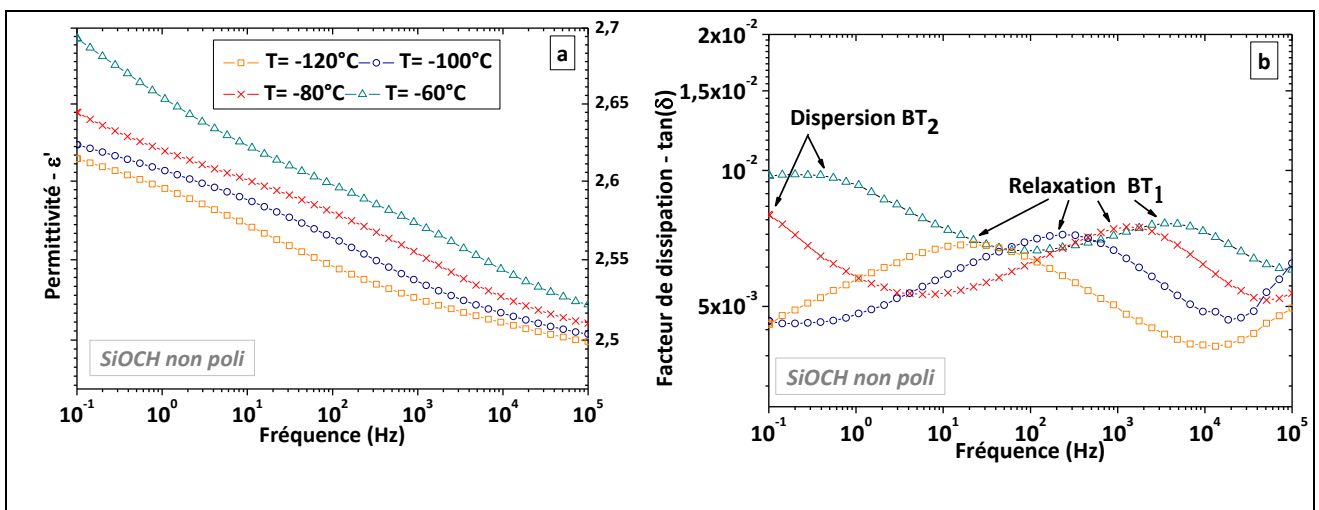


Figure II.35 - Evolution fréquentielle de la permittivité (a) et des pertes diélectriques (b) du SiOCH non poli à une température qui varie de -120°C à -60°C

⇒ Déconvolution de la dispersion BT_1 en plusieurs processus

La dispersion BT_1 est représentée avant et après une étape de CMP à deux températures sur la *Figure II.36*. A -100°C, il est évident que suite à l'étape de CMP la dispersion BT_1 est modifiée : l'amplitude du pic diminue et la fréquence de relaxation est décalée vers les plus basses fréquences (*Figure II.36- b*). En comparant avec la mesure faite à -125°C (*Figure II.36- a*), il semblerait que la diminution de l'amplitude et du temps de relaxation causées par la CMP soient moins marquées qu'à -100°C. Un tel comportement pourrait bien être causé par la combinaison de deux ou trois mécanismes évoluant de manière différente avec l'abaissement de la température.

Sur la *Figure II.37*, sont représentés trois fits de ε'' obtenus à l'aide du logiciel WINFIT¹⁷ et de plusieurs fonctions Cole-Cole (II-4), comme l'ont fait *Sjöström et al* et *Spanoudaki et al*.

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i\omega\tau)^\alpha)} \quad (\text{II-4})$$

Avec $\Delta\varepsilon$ qui représente l'intensité de la relaxation, τ son temps de relaxation, α un facteur de forme et ε_∞ la permittivité lorsque les espèces responsables de cette relaxation sont bloquées.

En comparant les *Figure II.37 a* et *b*, on note qu'il est possible d'obtenir un résultat en apparence acceptable en utilisant un modèle à deux ou trois modes de relaxation, alors que l'un des deux modèles est forcément inadapté. Maintenant si l'on s'intéresse plus spécifiquement au modèle avec trois modes de relaxation (*Figure II.37- b, c*), là encore il y a plusieurs solutions : en effet les paramètres des fit *b* et *c* sont très différents (cf. tableau de la *Figure II.37*).

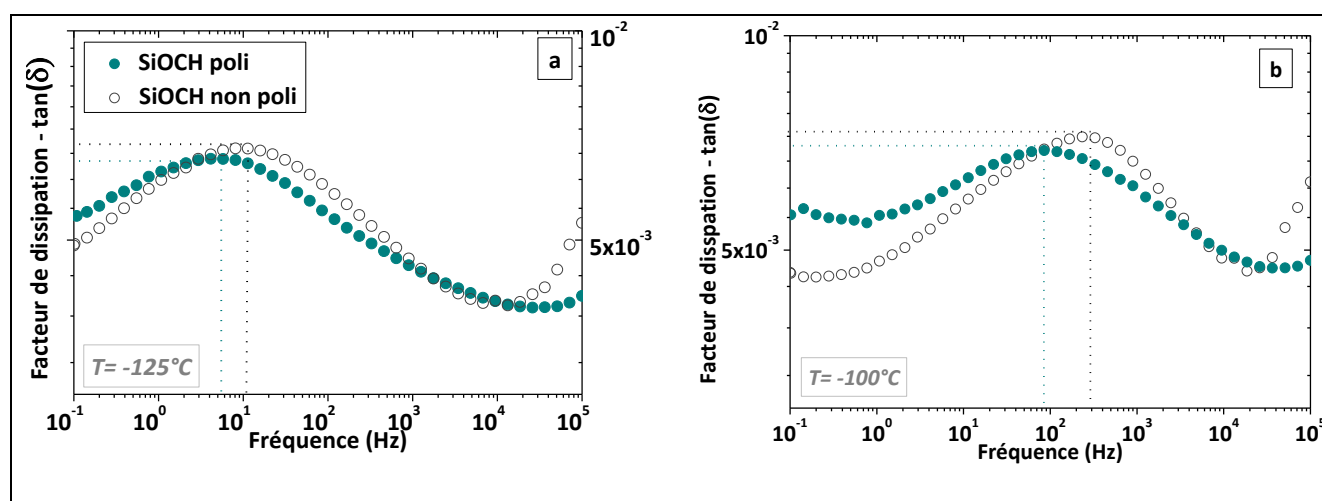


Figure II.36 – Impact du procédé de CMP sur la dispersion BT_1 à deux températures $T = -125^\circ\text{C}$ (a) et $T = -100^\circ\text{C}$ (b).

Ces résultats montrent avec quelle prudence le nombre de relaxations et les paramètres caractéristiques des modèles de ces relaxations doivent être considérés lorsque des mécanismes de relaxation inconnus sont présents dans les matériaux. Ce problème se pose moins par exemple dans les polymères où les mécanismes de relaxation sont dans l'ensemble bien identifiés aujourd'hui. L'obtention d'une telle diversité de réponses diélectriques mathématiques vient du fait que le logiciel WINFIT utilise une technique classique d'estimation des paramètres, basée sur la minimisation d'un critère quadratique liant les mesures et la sortie théorique du modèle. Le résultat dépend de l'initialisation de l'algorithme et parfois la solution retournée correspond à un minimum local et non pas à la solution réelle (RAÏSSI). Ce constat permet de mettre en exergue les travaux issus de la littérature que nous avons présentés et la

¹⁷ Logiciel fourni avec l'analyseur d'impédance pour modéliser les pics de relaxation présents sur les spectres diélectriques

prudence à avoir quant aux conclusions peut-être un peu hâtives pour expliquer le nombre et l'origine des relaxations diélectriques observées.

Nous avons bien essayé de calculer les énergies d'activation des trois processus, cependant vu le grand nombre de fits possibles, l'incertitude sur la valeur du temps caractéristique τ est trop importante pour conclure sur une valeur d'énergie d'activation, les valeurs varient de 0,2eV à 0,6eV pour les trois processus.

L'étape de CMP semble bien avoir un effet sur ces différents mécanismes de relaxation. Cependant discuter de l'origine de cet effet est pour le moment difficile, dans la mesure où nous ne connaissons pas le nombre de relaxations présentes sous ce pic de pertes, et qu'il nous apparaît impossible de les modéliser sans cette information.

Dans le *paragraphe II.4.3*, nous avons montré qu'un traitement thermique à 300°C permettait de restaurer en partie les propriétés diélectriques grâce au retrait des surfactants et d'une partie des molécules d'eau adsorbées. L'impact de traitements thermiques sur ces mécanismes de relaxation, présenté dans le paragraphe suivant, nous renseignera un peu plus sur leur origine.

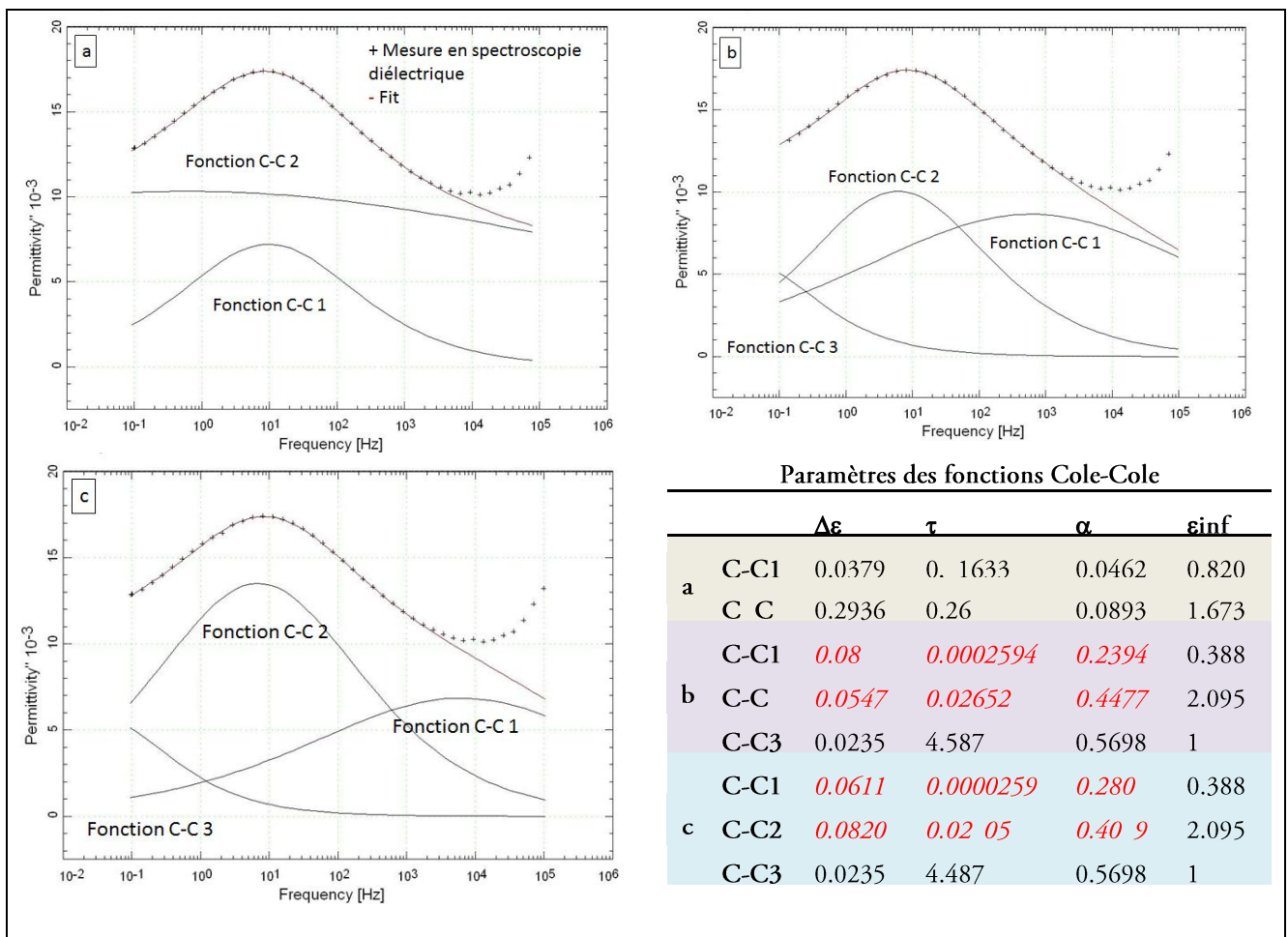


Figure II.37 – Modélisation avec les logiciel WINFIT de la partie imaginaire de la permittivité (ϵ'') du SiOCH “ non poli” mesurée à $T=-125^\circ\text{C}$. Les fits ont été faits avec deux ou trois fonctions Cole-Cole dont les paramètres sont répertoriés dans le tableau ci-dessus.

⇒ Impact de traitements thermiques sur la dispersion BT₁

Sur la *Figure II.38*, le facteur de dissipation du “SiOCH non poli” ayant subi deux traitements thermiques à 200°C et 300°C, est représenté à -100°C. Ces traitements thermiques entraînent une modification importante du pic de pertes BT₁, dont l'allure est directement liée à la température du traitement.

Nous avons modélisé la dispersion BT₁ à l'aide plusieurs fonctions Cole-Cole (*Figure II.39*). Pour les SiOCH poreux non polis et recuits à 200 °C trois fonctions Cole-Cole nommées C-C1 (processus 1), C-C2 (processus 2) et C-C3 (processus 3) ont été utilisées. Concernant le matériau recuit à 300 °C, nous avons noté que seules les deux fonctions Cole-Cole C-C1 et C-C3 étaient nécessaires pour représenter finement le comportement diélectrique du matériau. La prudence évoquée précédemment dans l'approche de la modélisation reste de mise ici. Notre choix entre deux ou trois fonctions pour chacun des trois ‘types’ de matériaux a été validé par la plage de température étendue de nos mesures sur laquelle nous avons approximée mathématiquement nos points expérimentaux. Par exemple, deux fonctions C-C sont suffisantes pour approximer les points expérimentaux du matériau “SiOCH non poli” mesuré à -125 °C ; cependant l'utilisation de deux fonctions pour des mesures faites à des températures inférieures ou supérieures amène à des résultats incohérents. Au final, cette approche par deux fonctions n'apparaît donc pas pertinente.

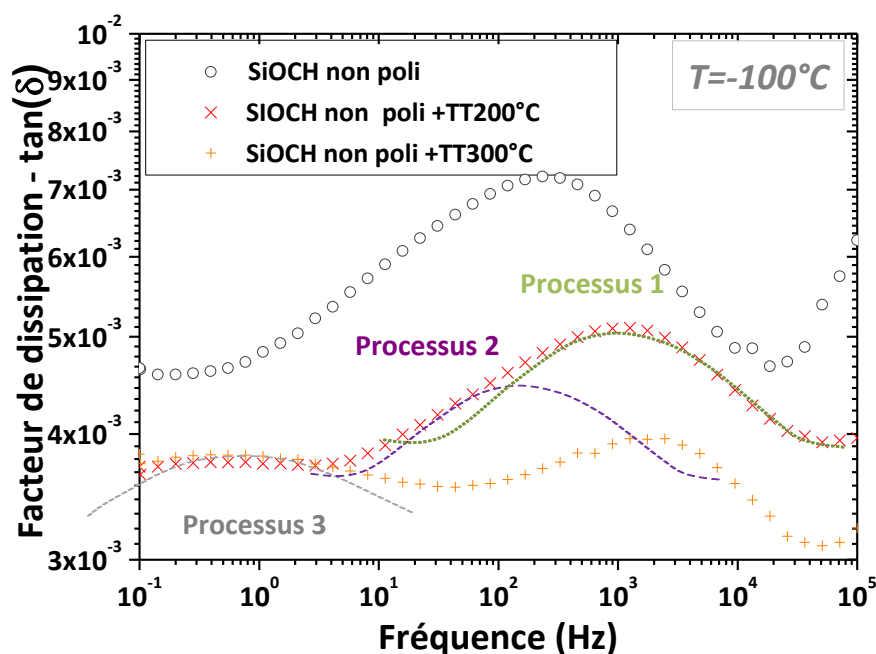


Figure II.38 – Impact des traitements thermiques effectués à 200°C ou 300°C sur le pic BT₁ du SiOCH “non poli” Les traits en pointillé représentent les trois processus de relaxation que nous supposons cachés et responsables du pic BT₁.

➤ Discussion sur le processus 2 (fonction mathématique C-C2) :

Bien que fortement modifié par un traitement à 200°C, la disparition du processus 2 n'est possible que grâce à un traitement à 300°C.

La modification du processus 2 suite au traitement à 200°C s'explique par le retrait 'normalement' complet de l'eau physisorbée, puisque ce sont les seules espèces présentes dans le matériau "SiOCH non poli" pouvant être retirées à cette température. Cependant le fait qu'il soit toujours présent suggère qu'une seconde espèce en est aussi responsable. Il pourrait alors être causé par des mécanismes de polarisation liés à la présence des molécules situées dans le centre des pores ("nanocore"). Une partie de ces molécules correspondraient aux molécules d'eau physisorbées tandis que l'autre partie serait constituée par le reste de porogène (α terpinène mis en évidence par FTIR dans le matériau "non poli") associable aux molécules de glycol ou de salol confinées de l'étude bibliographique (cf. § II.5.1.1.1). Le porogène étant totalement dégradé par un traitement à 300°C, cela expliquerait bien la disparition complète du processus 2 suite au recuit à 300°C.

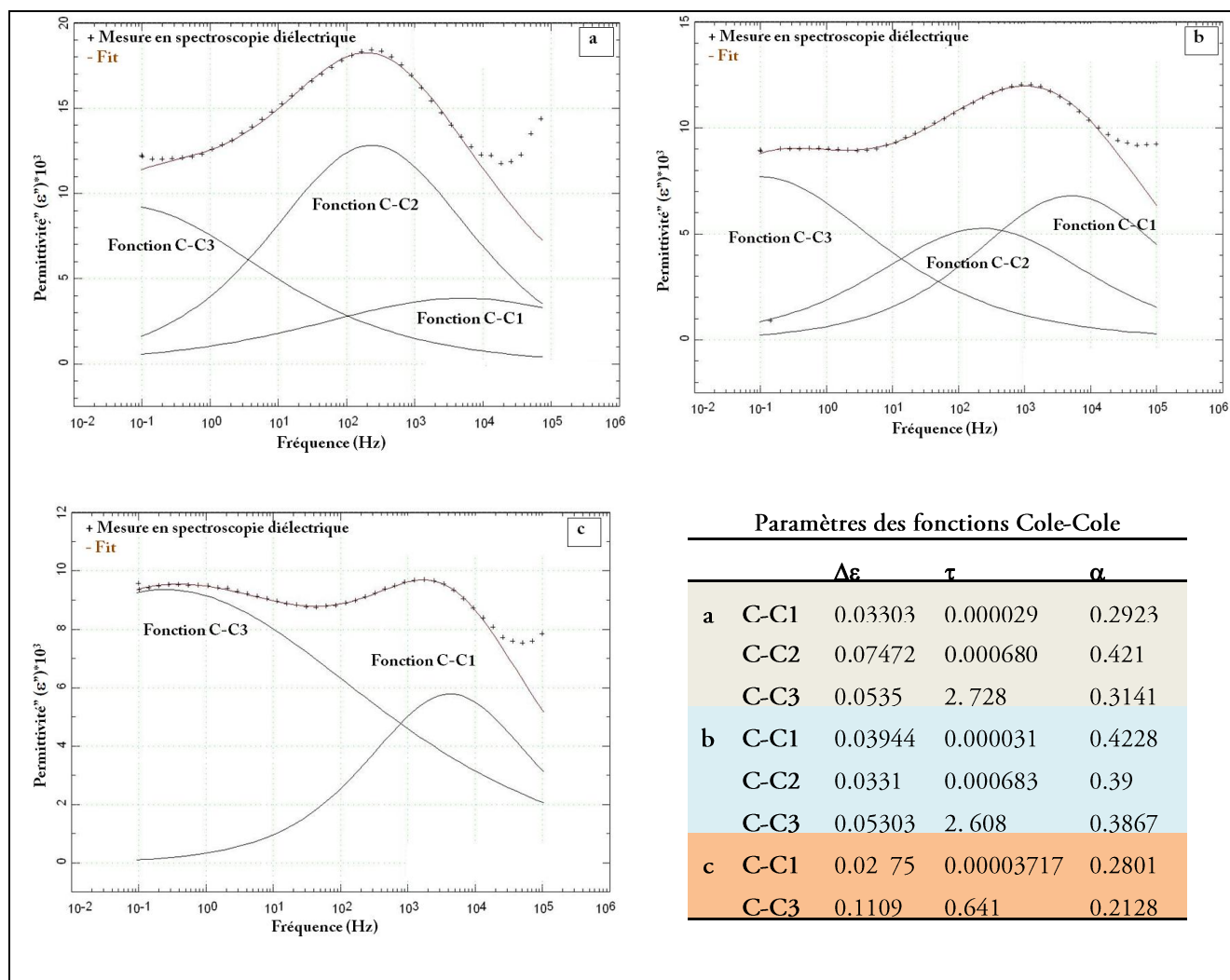


Figure II.39 - Modélisation avec le logiciel WINFIT de la partie imaginaire de la permittivité (ϵ'') du SiOCH mesurée à $T=-100^\circ\text{C}$ – (a) non poli - (b) non poli + traitements thermiques à $T=200^\circ\text{C}$ - (c) non poli + traitements thermiques à $T=300^\circ\text{C}$. Les fits ont été faits avec deux ou trois fonctions Cole-Cole dont les paramètres sont répertoriés dans le tableau ci-dessus.

➤ Discussion sur le processus 1 (fonction mathématique C-C1).

La diminution du processus 2 est accompagnée d'une augmentation de l'amplitude du processus 1. *Spanoudaki et al* ^(SPANOUDAKI 05) ainsi que *Sjöström et al* ^(SJÖSTRÖM 08) ont observé un comportement similaire lorsque le taux d'humidité variait dans les matériaux poreux MCM-41. En s'appuyant sur leur raisonnement, le retrait des molécules appartenant au "nanocore" à l'origine de la diminution puis de la disparition du processus 2, permettrait aux molécules en contact avec la surface interne des pores que nous avons appelées "nanoshell" d'être beaucoup plus mobiles. L'amplitude d'un processus étant liée à la mobilité des espèces qui en sont à l'origine, il paraît logique de lier le processus 1 à des mécanismes de polarisation des molécules présentes dans les "nanoshell".

➤ Discussion sur le processus 3 (fonction mathématique C-C3).

Grâce à la diminution/disparition du processus 2 suite aux traitements thermiques, le processus 3 devient alors plus visible, et son amplitude ne semble pratiquement pas impactée. En revanche son temps de relaxation semble diminuer, traduisant que le retrait complet des molécules du "nanocore", permet aux espèces responsables du troisième processus de gagner aussi en mobilité.

Les traitements thermiques effectués sur le "SiOCH non poli", ont permis de montrer l'existence de trois mécanismes de relaxations liées à différentes espèces présentes dans les pores du SiOCH. L'objectif de ces traitements étant de restaurer les propriétés du matériau suite à l'étape de CMP, il serait très intéressant de discuter de l'évolution de ces trois processus dans le SiOCH ayant subi une étape de CMP puis un traitement thermique. Nous nous intéressons à ce point en comparant ces mesures à celles d'échantillons ayant subi un recuit à 300°C mais sans passage par l'étape de CMP (*Figure II.40*). Avant traitement thermique, on peut noter que lors de la mesure à -125 °C la dispersion BT_1 du "SiOCH poli" est décalée vers des fréquences plus faibles suggérant que la dynamique des mécanismes de polarisation n'est pas la même. Cet effet est accentué par le traitement thermique à 300°C, où on relève un comportement très différent selon que le matériau ait subi ou non l'étape de CMP.

Les temps de relaxation des processus 1 et 3 ont pu être calculés par approximation mathématique pour les matériaux ayant subi le traitement thermique. Ces résultats sont reportés sur la *Figure II.41* à l'exception du résultat concernant le temps de relaxation du processus 3 pour le matériau ayant subi consécutivement l'étape de CMP et le traitement thermique "SiOCH poli+TT300°C" du fait de la présence d'un autre mécanisme de relaxation venant se combiner avec lui.

Les énergies d'activation de ces deux processus sont très proches : 0,28eV pour le processus 1 et 0,32eV pour le processus 3. L'énergie du processus 1 n'est pas influencée par l'étape de CMP comme le montre la *Figure II.41*. On notera cependant que le temps de relaxation τ associé au processus 1 est plus rapide pour le matériau recuit ayant subi l'étape de CMP. Une explication physique de ce constat est difficile à donner.

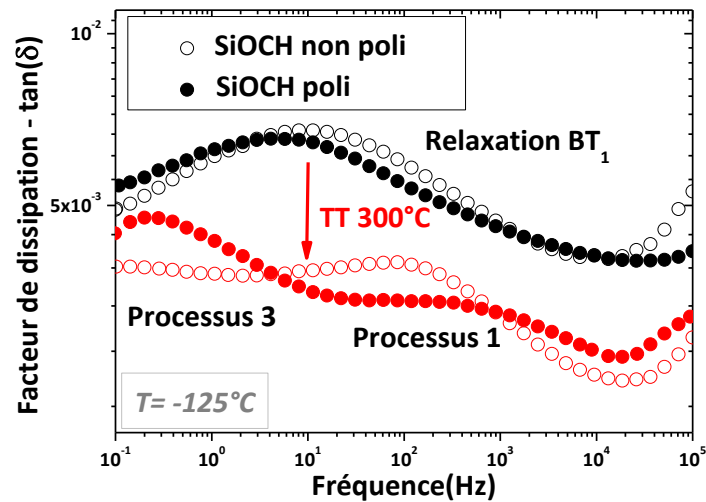


Figure II.40 - Comparaison de l'impact du traitement thermique à 300°C sur la dispersion BT_1 du "SiOCH non poli" et "SiOCH poli" à $T=-125^\circ\text{C}$.

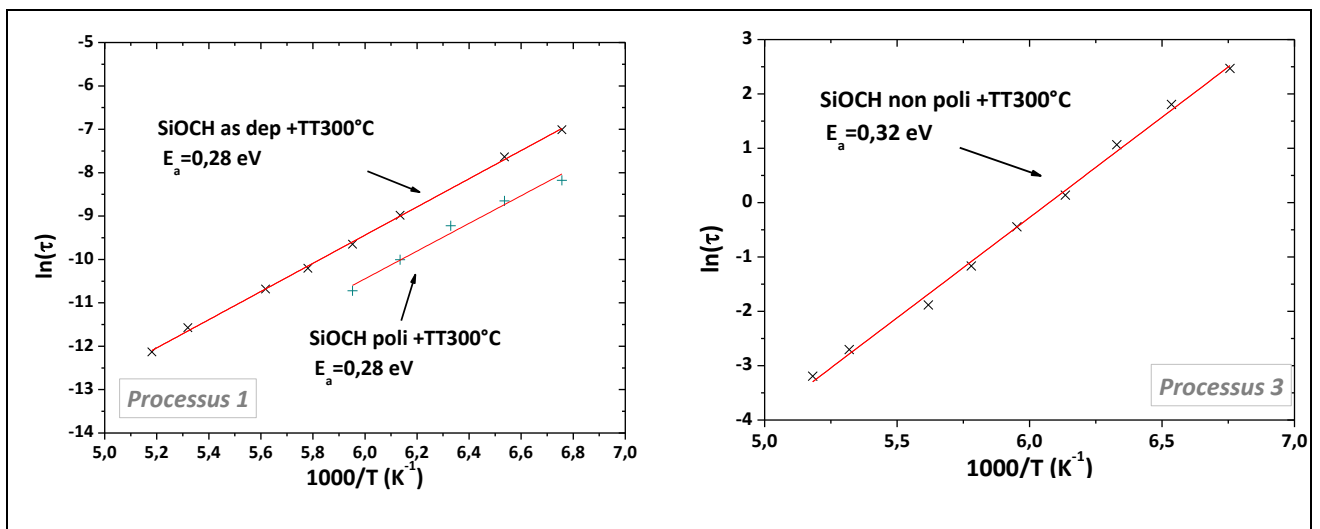


Figure II.41 – Diagramme d'Arrhenius des processus 1 et 3 après un traitement thermique à 300°C sur les SiOCH non poli et SiOCH poli.

Les valeurs des énergies d'activation de ces processus sont à rapprocher des énergies d'activation des mécanismes de relaxation β observés dans les polymères (RUNT 97). La relaxation β est liée aux mouvements de chaînes polymères courtes. Ces mécanismes de relaxation sont généralement étalés sur plusieurs ordres de grandeur en fréquence et sont en fait la combinaison de plusieurs processus de relaxation. Ramené à notre cas, les processus 1 et 3 seraient deux (parmi un certain nombre) mécanismes participant au pic de relaxation observé avant le traitement thermique. L'origine du processus 1 a déjà été discutée. Nous pensons que le mécanisme de relaxation associé au processus 3 pourrait provenir du mouvement des groupements $\text{Si-O-CH}_2\text{-CH}_3$ mais cette hypothèse est difficilement vérifiable.

En résumé la dispersion BT_1 serait la conséquence de trois processus principaux.

- Le processus 1, apparaissant aux plus basses températures, serait lié à des mécanismes de polarisation des molécules d'eau en contact avec la surface des pores, appartenant aux "nanoshell". Son énergie d'activation est d'environ 0,28eV, ce qui est bien dans la gamme de valeur déterminée par *Erhburger et al* (EHRBURGER 79) et *Sjöström et al* (SJÖSTRÖM 08) pour les mécanismes de polarisation causés par les molécules d'eau adsorbées aux silanols.
- Le processus 2 est causé par des mécanismes de polarisation des molécules (eau et porogène) présentes dans le centre des pores ("nanocore").
- Le processus 3, apparaissant aux plus hautes températures, pourrait être lié aux mouvements des groupements Si-O-CH₂-CH₃.

Vers -45°C, un autre phénomène, que nous avons appelé "dispersion BT_{1bis}" apparaît dans la gamme de fréquence où ces trois processus se combinent (*Figure II.42*). Son amplitude semble diminuer jusqu'à -55°C, température à partir de laquelle il n'est plus détectable sur nos spectres.

Ce 'nouveau' mécanisme est en réalité le processus 2, dont l'amplitude augmente, lorsque les molécules d'eau appartenant aux "nanocore" commencent à geler dans une structure proche de celle de glace. Puis lorsque la solidification est complète, la perturbation disparaît. Selon *Spanoudaki et al* (SPANOUDAKI 05) l'eau libre confinée dans un matériau poreux gèle entre -33°C et -53°C en fonction de la taille des pores et nous nous situons bien dans cette gamme de température.

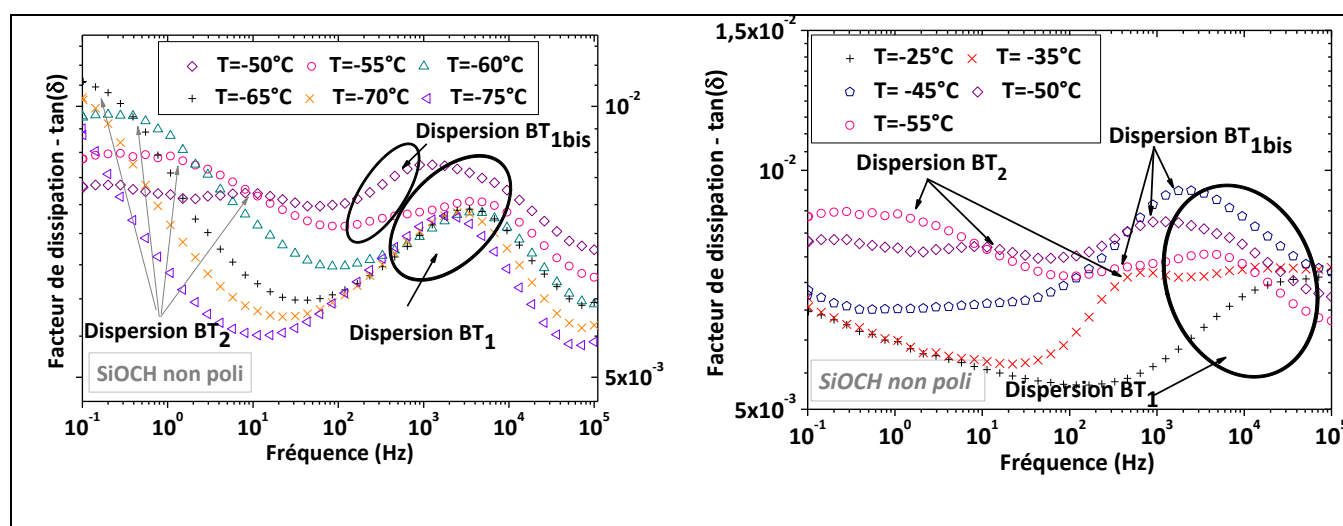


Figure II.42 – Evolution du facteur de dissipation du SiOCH "non poli" de -75°C à -25°C.

Remarque: Suite au traitement thermique à 300°C (*Figure II.43*) ce phénomène disparaît, ce qui confirme que ce mécanisme est lié à la fusion des agrégats de molécules d'eau. Bien que moins visible, cette perturbation de la dispersion BT₁ est aussi présent dans le "SiOCH poli" (*Figure II.44 – a*).

II.5.1.2.2 Etude des dispersions BT2 et BT3

Avec l'augmentation de la température la dispersion BT₂ apparaît dans notre fenêtre d'étude. Son temps de relaxation se déplace vers des fréquences plus élevées et son amplitude diminue. (Figure II.42- a) On l'identifie bien à -60 °C (Figure II.42- a et Figure II.43) et à -55 °C. Pour des températures plus élevées, cette relaxation se combine avec la relaxation BT₁ d'amplitude plus importante.

En modélisant cette relaxation avec une fonction Cole-Cole, nous avons pu montrer qu'elle suivait une loi de type Arrhenius et que son énergie d'activation était de l'ordre de 133 kJ/mol (1,37eV).

Le traitement thermique à 300°C permet de faire disparaître ce mécanisme de relaxation du SiOCH “non poli” (Figure II.43) alors que l'étape de CMP semble la décaler vers les plus basses fréquences pour la mesure faite à T=-60°C (Figure II.44 – a).

Il est difficile de déterminer l'impact réel que cette étape de CMP a sur le pic de dispersion BT₂, puisqu'un nouveau mécanisme que nous avons nommé “dispersion BT₃” apparaît dans les mêmes gammes de fréquences et de températures venant encore perturber les pertes diélectriques du SiOCH poreux.

L'origine de la dispersion BT₃ est liée à la CMP, mais ne peut pas être retirée par un simple traitement à 300°C (Figure II.45). La remontée du facteur de dissipation aux basses fréquences (liée à la dispersion BT₃) a une pente qui augmente jusqu'à -45°C (Figure II.44 - b), puis diminue lorsque la température continue à décroître. Cependant aucun signe d'un maximum caractéristique de cette relaxation n'apparaît sur le spectre.

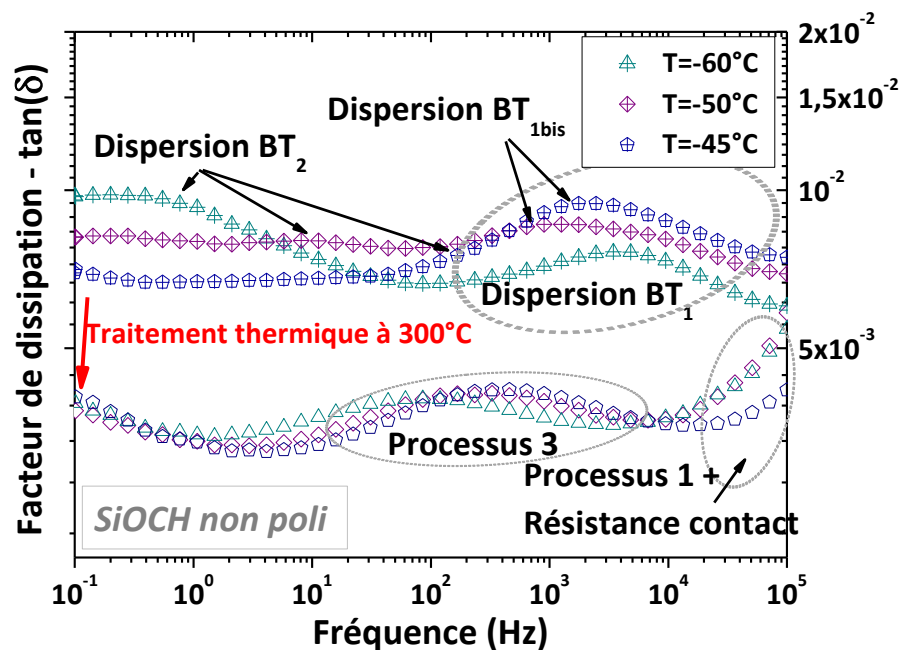


Figure II.43 - Impact du traitement thermique 300°C sur le facteur de dissipation du “SiOCH non poli”. Mesures de -60°C à -45°C.

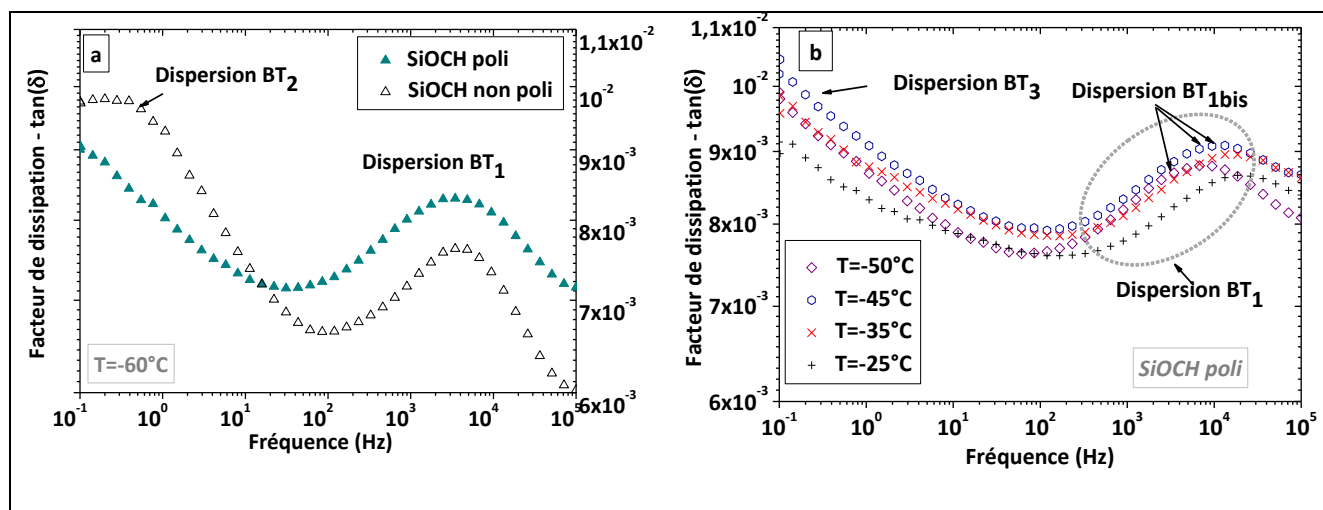


Figure II.44 – Impact de l'étape de CMP sur l'évolution du facteur de dissipation.

Le traitement thermique permet de faire diminuer l'amplitude du facteur de dissipation dans la zone où les dispersions BT_2 et BT_3 se combinent, mais la valeur du facteur de dissipation est plus importante que dans le "SiOCH non poli" suggérant que la relaxation BT_3 est toujours présente même après le traitement thermique. Ce pic ne peut pas être dû aux surfactants car un traitement à 300°C permet de les retirer complètement comme le confirme les spectres FTIR. À part le fait qu'il est lié au procédé de CMP, l'origine physique de ce pic est pour le moment inconnue.

Ce nouveau mécanisme BT_3 est responsable du déplacement de la dispersion BT_1 vers des valeurs de $\tan(\delta)$ plus élevées lorsque la température augmente. En effet la dispersion BT_1 voit son amplitude augmenter vers -100°C à 95°C , température à partir de laquelle la dispersion BT_3 apparaît dans notre fenêtre d'analyse.

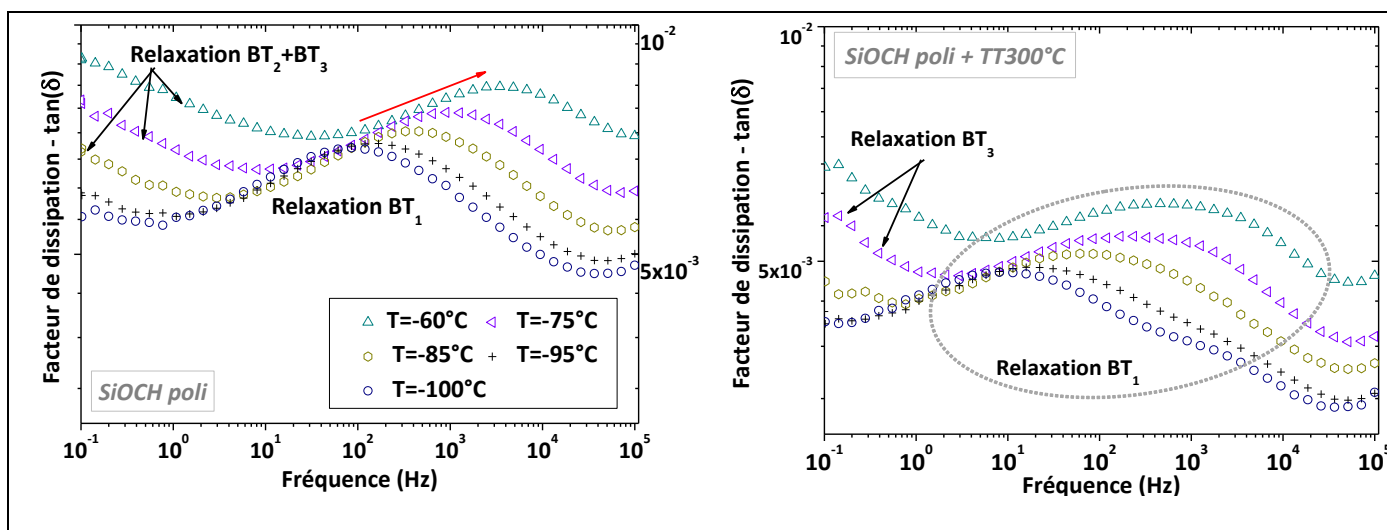


Figure II.45 – Evolution du facteur de dissipation du SiOCH ayant subi une étape de CMP puis un traitement thermique à 300°C . Mesures de -100°C à -60°C .

II.5.2 Mécanismes de conduction et de relaxation présents dans le domaine des moyennes températures (MT)

Sur la *Figure II.46*, l'évolution du facteur de dissipation des couches de SiOCH poreux ayant subi différents traitements et mesurée à 0,2Hz est reportée sur une plage allant de 25°C à 300°C.

Dans la plage de température [25°C -200°C] que nous avons appelé MT, trois zones de dispersion du facteur de dissipation sont identifiées.

- Une première appelée "dispersion MT_1 " qui est présente de 40°C à 100°C dont l'amplitude est exacerbée par l'étape de CMP et qui diminue fortement grâce à un traitement thermique à 300°C.
- Une seconde appelée "dispersion MT_2 " présente sur la gamme de température [100°C-160°C] dont le maximum se situe aux alentours de 130°C. Elle est amplifiée et légèrement décalée vers les plus basses températures par la CMP, et elle est supprimée suite au traitement thermique.
- Une troisième appelée "dispersion MT_3 ", apparaît dans la continuité de la chute du facteur de dissipation de la dispersion 2 et est présente sur une gamme de température beaucoup plus restreinte [160-180°C] que les autres. L'étape de CMP n'a pas d'effet sur son existence ; en revanche le traitement thermique à 300°C entraîne sa disparition dans le matériau "non poli".

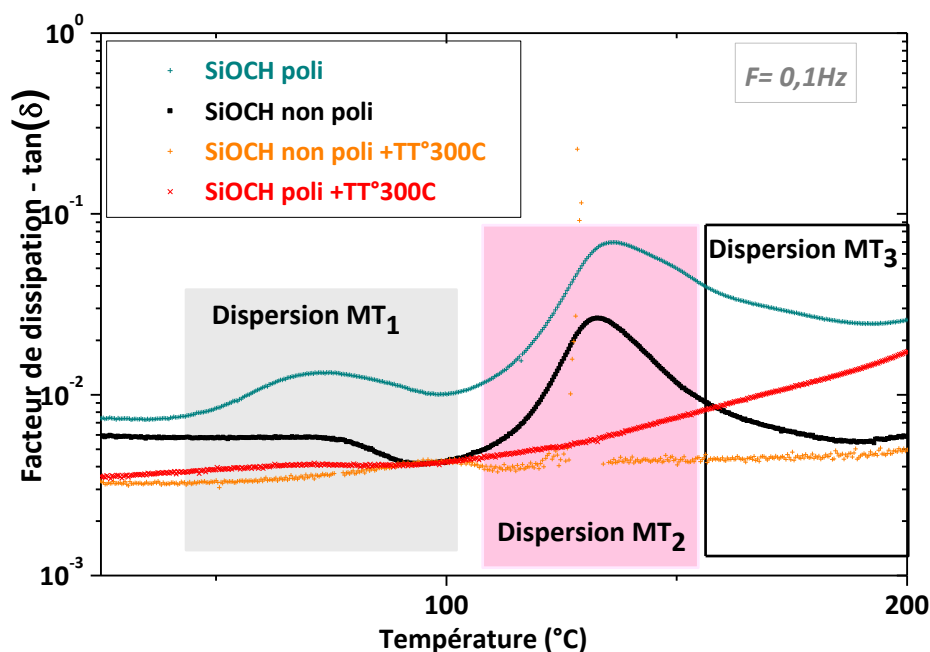


Figure II.46 – Evolution du facteur de dissipation à 0.2Hz de 25°C à 200°C du SiOCH poreux ayant subi différents traitements.

Les mesures de TSC faites sur le "SiOCH non poli" dans la gamme de température [25°C-200°C], en utilisant des protocoles de polarisation adaptés, ont permis de mettre en évidence l'existence de trois pics de courants numérotés de VII à IX (*Figure II.47*).

Lors de ces différents protocoles de polarisation (*Figure I.23*), les échantillons ont été polarisés pendant 10 min à une température de polarisation T_p par un champ électrique E_p . Après cette étape de polarisation, les échantillons ont subi une trempe de $30^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à $T_0 = -100^\circ\text{C}$, température à laquelle le champ a été coupé.

- Le pic VII situé vers 50°C , exhibe une dépendance significative avec la tension de polarisation. En effet, plus cette dernière est élevée, plus l'amplitude du pic est importante. mais surtout son existence n'est détectable qu'au-delà d'une certaine tension de polarisation.
- Le pic VIII, situé entre $[80^\circ\text{C} - 120^\circ\text{C}]$, semble moins sensible à la tension de polarisation. Le plus remarquable sur la *Figure II.47* est que sa présence est conditionnée par la température de polarisation. Si cette dernière est trop basse aucun pic n'apparaîtra sur le courant de dépolarisation dans la gamme $[80^\circ\text{C} - 120^\circ\text{C}]$ (*Figure II.47 - b*).
- Le pic IX situé entre $[125^\circ - 170^\circ\text{C}]$ existe quel que soit la température de polarisation (*Figure II.47 - a*) contrairement aux deux pics précédents, son amplitude n'est pas liée à la tension de polarisation.

L'influence des étapes de CMP et de recuit thermique à 300°C sur ces différents pics de courant est représentée sur la *Figure II.48*.

- Le pic VII est amplifié par l'étape de CMP et diminue (voire disparaît) suite au traitement thermique à 300°C .
- L'amplitude du pic VIII est aussi influencée par l'étape de CMP et de recuit. Cependant il se peut que les variations du pic VII soient à l'origine de cette impression, plus qu'un réel impact de ces étapes. Cela dit le pic VIII semble tout de même légèrement plus important dans le "SiOCH poli +TT300°C".
- Le pic IX augmente clairement suite à l'étape de CMP et semble légèrement décalé vers les plus basses températures. Il disparaît grâce au traitement thermique Le manque de reproductibilité de son amplitude (*Figure II.49*) laisse penser que ce pic est lié à des mécanismes de conduction ^(GUN'KO 09).

II.5.2.1 Phénomènes liés à la présence d'eau

L'impact de la CMP et du traitement thermique à 300°C sur les pics VII et IX et les dispersions 1 et 2 suggère qu'ils sont liés à la présence d'eau physisorbée dans les pores du SiOCH.

La discussion qui va suivre sur l'origine de ces pics s'appuie sur les interprétations faites par *Rysiakiewicz (RYSIAKIEWECZ 01)*; nous avons donc brièvement présenté ses résultats.

Dans son étude sur les courants thermo-stimulés mesurés dans des verres poreux (taille moyenne de pore de 16nm ou 28nm) il met en évidence deux pics de courants qu'il attribue à la présence de l'eau dans ses matériaux (*Figure II.50*).

- Le pic 1 vers 35°C dont l'amplitude dépend de la température de polarisation T_p (Figure II.50 - a) et qui n'est pas supprimé par un traitement de restauration de type HMDS¹⁸ (Figure II.50 - b). Cet auteur l'a attribué aux mouvements au niveau des pores des molécules d'eau fortement adsorbées. Ce mécanisme qualifié de polarisation courte distance est peu sensible au champ appliqué.
- Le pic 2 vers 85-90°C, dont l'amplitude dépend aussi de T_p mais qui disparaît suite au traitement HMDS. D'après lui ce pic est causé par le déplacement des molécules d'eau/ions d'un pore à un autre. Ce mécanisme, qualifié de polarisation longue distance, est fortement dépendant du champ appliqué.

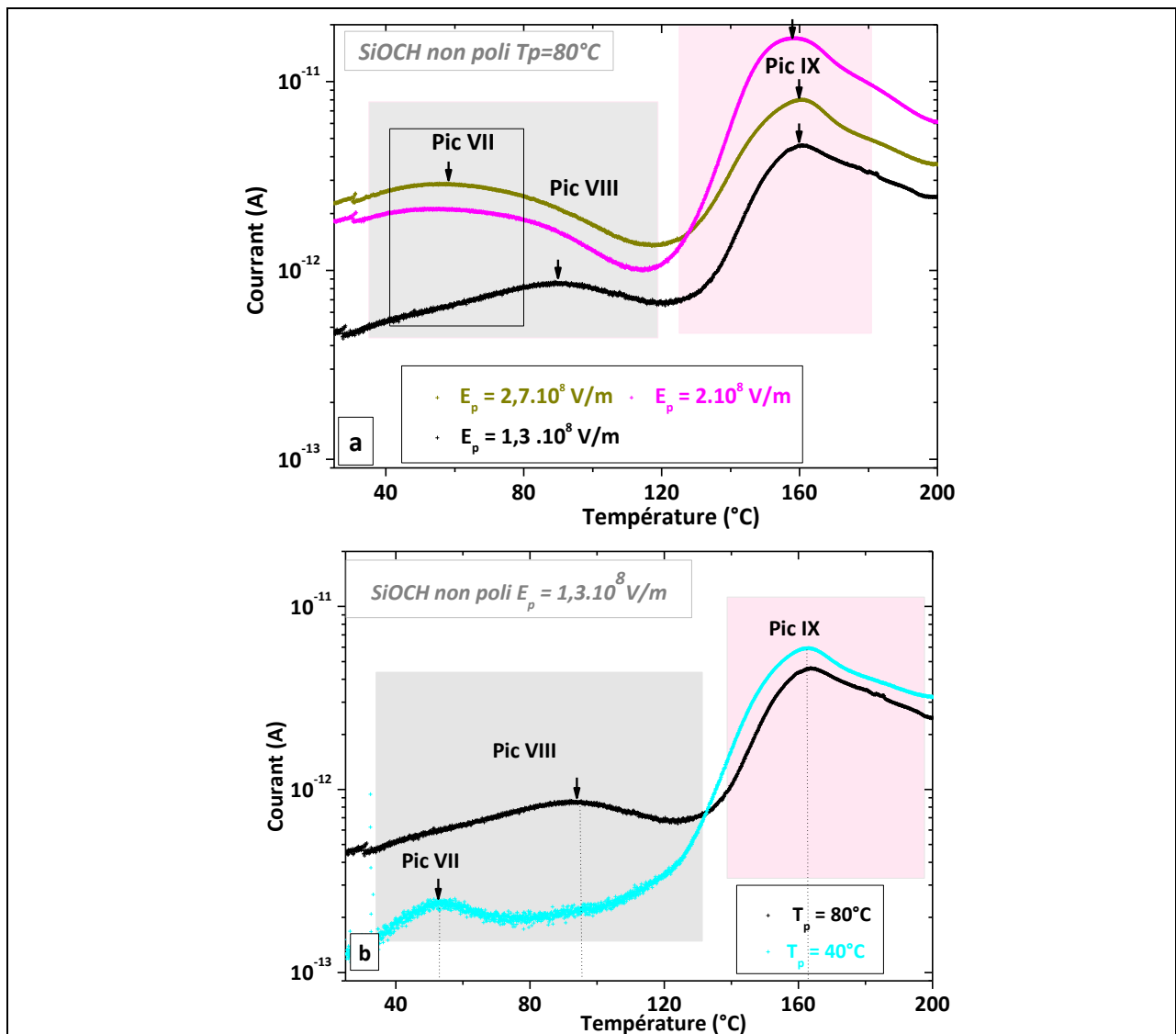


Figure II.47 – Effet de la tension de polarisation U_p (a) et de la température de polarisation T_p (b) sur les courants thermostimulés mesurés dans le “SiOCH non poli” dans la zone MT.

¹⁸ Le traitement HMDS est un traitement qui permet de rendre une surface hydrophobe de manière à éviter la reprise en eau.

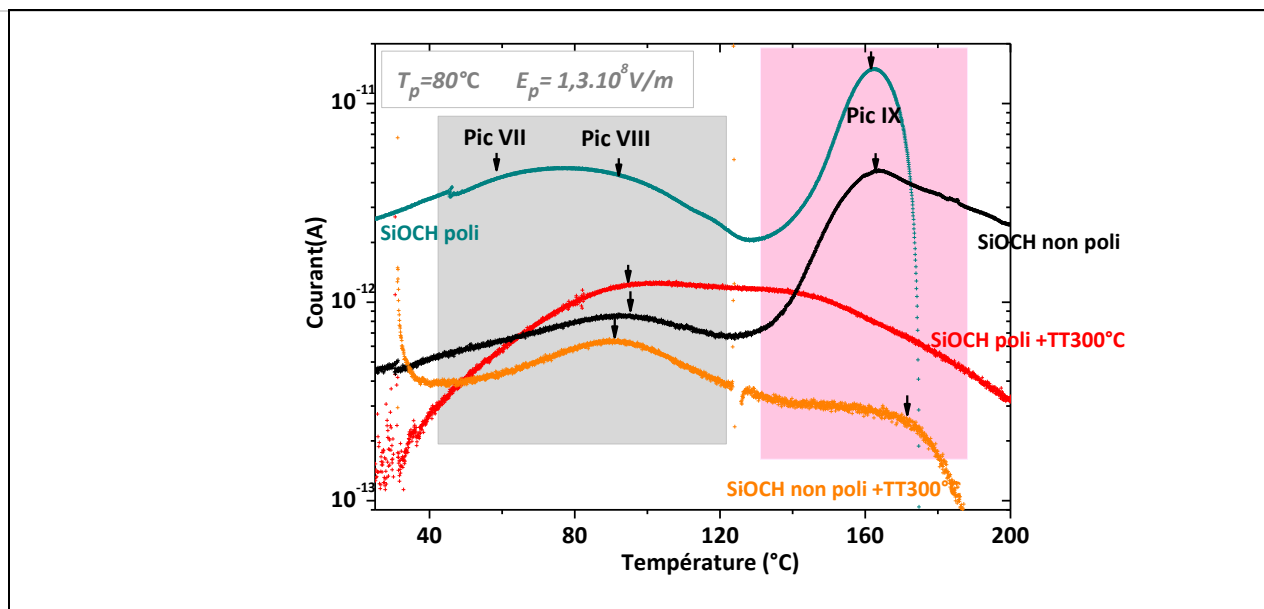


Figure II.48 – Impact des étapes de CMP et de traitements thermiques à 300°C sur les pics de courants présents dans la zone MT. Les échantillons ont été polarisés à une température $T_p = 80^\circ\text{C}$ par un champ électrique $E_p = 1,3 \cdot 10^8 \text{V/m}$.

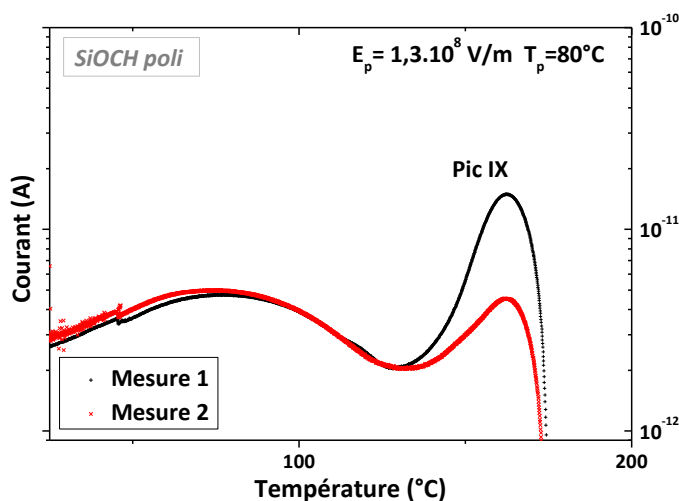


Figure II.49 – Reproductibilité des mesures faites sur deux échantillons distincts de “SiOCH poli”.

II.5.2.1.1 Discussion sur les pics VII et VIII et la dispersion MT_1 – Mesure de TSC vs analyse diélectrique

Sur la gamme de température [25°C - 120°C] le facteur de dissipation exhibe la dispersion MT_1 , tandis que les mesures de TSC mettent en évidence l'existence des pics VII et VIII.

La dispersion MT_1 et le pic VII sont influencés par l'étape de CMP et de recuit thermique laissant penser qu'une fois encore l'eau en est l'origine. Contrairement au pic VII qui disparaît complètement suite au traitement thermique à 300°C, une trace de la dispersion 1 est toujours présente vers les

températures où le pic VIII est présent. Il se pourrait bien que la dispersion 1 soit en réalité la combinaison de deux mécanismes : un lié à l'eau physisorbée qui se manifeste en TSC par le pic VII et un deuxième mécanisme associé au pic VIII.

Le comportement de notre pic VIII est très proche du pic 1 de *Rysiakiewicz*. En effet il est toujours présent après un traitement thermique à 300°C, sa présence est conditionnée par la température de polarisation et il est de plus peu sensible au champ appliqué. Tout ceci suggère que le pic VIII est causé par des mécanismes de polarisation courte distance probablement en relation avec des espèces (molécules d'eau) fortement adsorbées à la surface interne des pores.

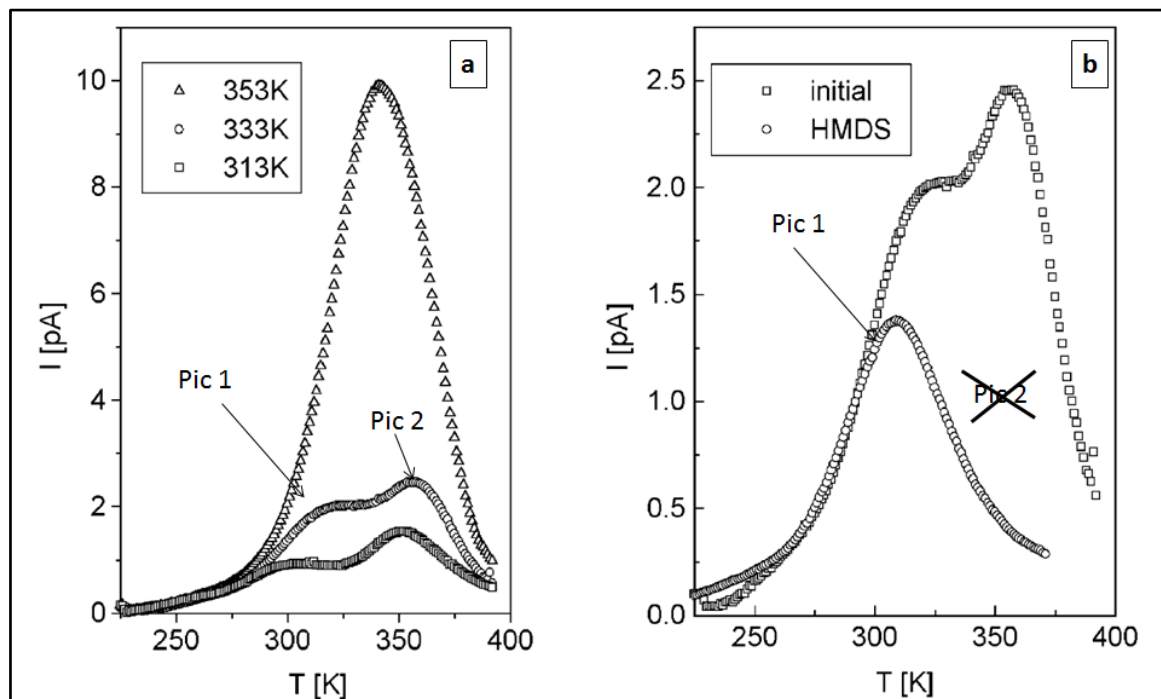


Figure II.50 – Mesure des courants thermo-stimulés dans un verre poreux ayant une taille de pore de 16nm.

a – Influence de la température de polarisation T_p sur les pics 1 et 2.

b – Influence du traitement HMDS sur l'existence des pics de courants.

II.5.2.1.2 Discussion sur le pic IX et la dispersion MT_2 – Mesure de TSC vs analyse diélectrique

Sur la gamme de température [120°C - 170°C] le facteur de dissipation exhibe la dispersion MT_2 , tandis que les mesures de TSC mettent en évidence l'existence du pic IX.

L'influence des conditions de polarisations ainsi que celle des traitements subis par le SiOCH poreux sur le pic IX, permettent d'affirmer que ce pic est causé par un mécanisme de polarisation longue distance associé au déplacement des molécules d'eau à travers la porosité.

Afin de confirmer que la dispersion 2 est bien causée par un mécanisme de conduction basse fréquence, les mesures isothermes effectuées de 0,1Hz à 100 kHz sur le "SiOCH poli" sont présentées sur la *Figure II.51*. A partir de 125°C un plateau de conductivité accompagné d'une remontée du facteur de dissipation apparaissent dans la fenêtre d'étude. Le plateau ainsi que la remontée continue à croître jusqu'aux alentours d'une température de 150°C appelée T_{max} . Au-delà la pente du facteur de dissipation et le plateau de conductivité décroissent.

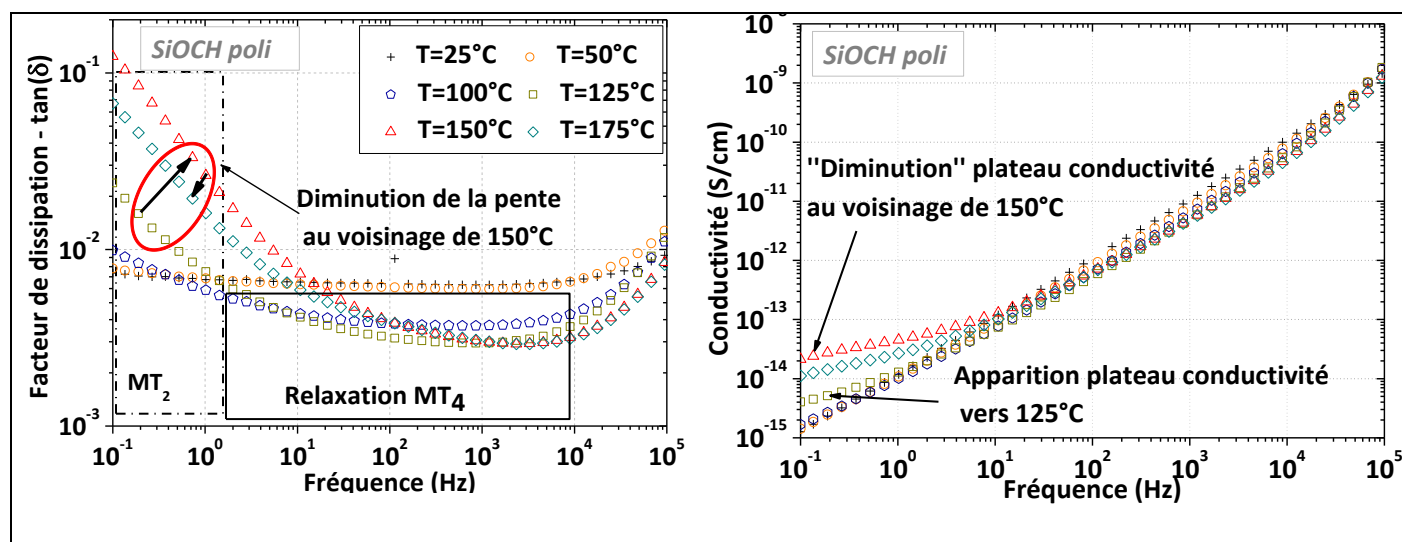


Figure II.51 – Evolution du facteur de dissipation et de la conductivité du SiOCH poli en fonction de la fréquence de 25°C à 175°C.

Ce comportement très atypique, suggère que l'espèce (ou les espèces) à l'origine de cette conductivité basse fréquence, est retirée lors de la montée en température. La température T_{max} , qui correspond approximativement à la température du pic de dispersion MT_2 , se situe dans la zone de désorption de l'eau physisorbée. Ceci nous permet d'affirmer que l'augmentation du facteur de dissipation au niveau de la dispersion MT_2 est liée à un mécanisme de conductivité basse fréquence causé par le mouvement des molécules physisorbées à travers la porosité ouverte du matériau. Lorsque la température de désorption est atteinte, ce phénomène de conduction basse fréquence tend à disparaître.

Le même comportement est observé dans le "SiOCH non poli" (*Figure II.52*), pour une température T_{max} un peu plus basse et la conductivité est une décade plus faible. Cela est cohérent avec le fait que le "SiOCH non poli" a repris beaucoup moins d'eau que celui ayant subi une étape de CMP.

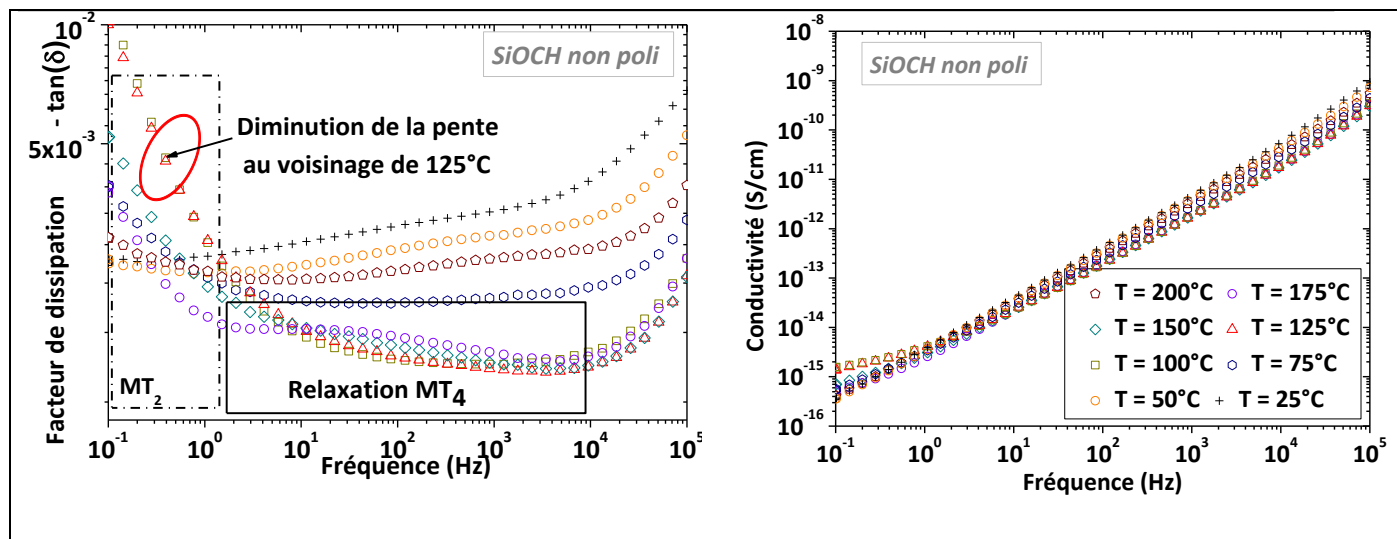


Figure II.52 - Evolution du facteur de dissipation et de la conductivité du SiOCH non poli en fonction de la fréquence de 25°C à 200°C.

Finalement, cette dispersion MT_2 constitue une marque de la désorption des molécules d'eau faiblement liées.

Remarque : Suite à un traitement thermique à 300°C, le plateau de conductivité correspondant à la dispersion MT_2 a lui aussi disparu.

II.5.2.2 Dispersion MT_4

Sur la *Figure II.53* le comportement du facteur diélectrique du SiOCH ayant subi les différentes étapes est représenté à 200°C de 0,1 Hz à 10⁵Hz.

Dans le matériau SiOCH non poli avant et après un traitement thermique à 300°C, la dispersion MT_4 est présente, ce qui laisse penser que ce mécanisme est lié à la structure du matériau.

En effet notre matériau SiOCH poreux est un matériau hétérogène constitué de deux phases : la matrice (75% environ) et les pores (25%) contenant majoritairement du vide dans cette gamme de température, quelques porogènes et une faible quantité d'eau. Il va donc y avoir un nombre important d'interfaces au niveau desquelles des charges électriques peuvent s'accumuler suite à l'application du champ. Contrairement au SiOCH ayant subi une étape de CMP, la remontée des pertes aux basses fréquences est faible, mais nous ne pouvons pas exclure que des charges se déplacent sur des courtes distance (taille d'un pore par exemple) et qui en s'accumulant au niveau des interfaces, soit responsable d'un mécanisme de relaxation de type MWS.

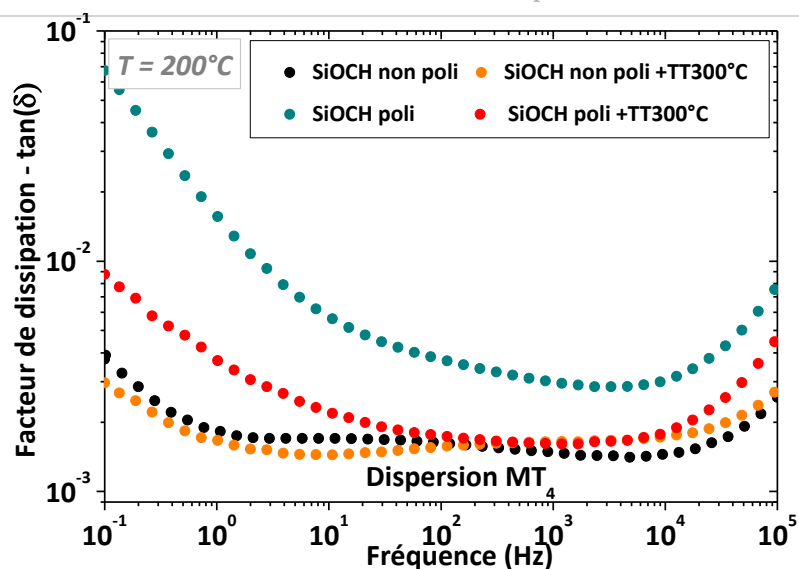


Figure II.53 – Impact de l'étape de CMP et des traitements thermiques sur la dispersion MT_4 .

Dans les matériaux ayant subi une étape de CMP ce phénomène est caché par un comportement similaire à une réponse de type 'puissance fractionnelle' (FPR) proposée par Dissado pour modéliser le comportement anormal des systèmes où il y a eu percolation ^(DISSADO 88) (Figure II.54).

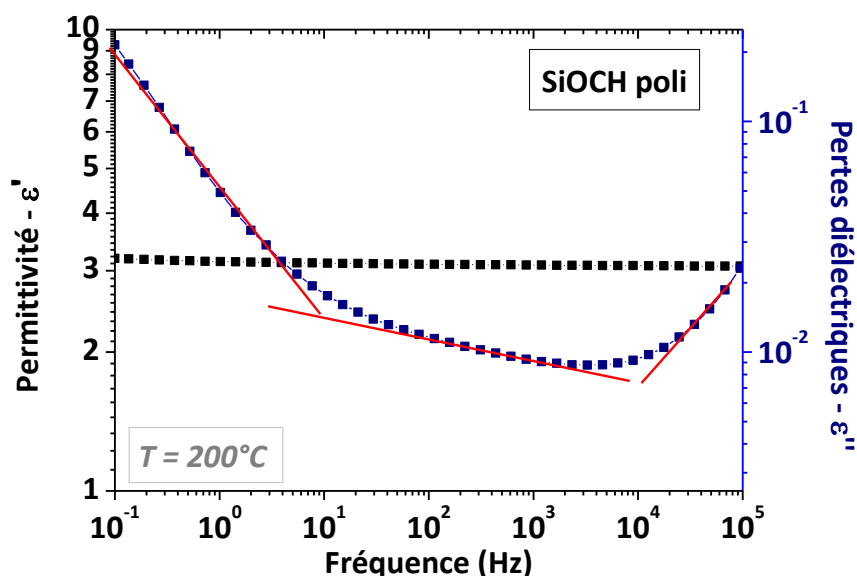


Figure II.54 – Comportement de type FPR de la réponse diélectrique du SiOCH après une étape de CMP.

En terme de conductivité, à $T=200^{\circ}\text{C}$ nous sommes bien sur un plateau de conductivité quasi dc, ce qui explique la forte remontée des pertes dont la pente tend vers -1, probablement causé par un phénomène de percolation. Il est cependant difficile d'aller plus loin avec les mesures que nous avons faites.

Le traitement thermique à 300°C permet d'amoindrir ce comportement de type FPR causé par l'étape de CMP. Le mécanisme MWS est à nouveau visible, mais accompagné par une remontée du facteur de dissipation aux basses fréquences.

Ceci confirme bien qu'un traitement thermique à 300°C permet d'améliorer les propriétés du matériau dégradé par la CMP mais n'est absolument pas suffisant pour retrouver l'état initial.

Une étude dans le domaine des très hautes températures à $T > 200^\circ\text{C}$ permettrait d'en savoir beaucoup plus sur l'existence réelle d'un comportement de type FRP, car comme le montre le SiOCH poli +TT300°C dans lequel la dispersion MT_2 n'est plus présente, une remontée du facteur de dissipation est présente dans la zone de dispersion MT_3 , suggérant que des phénomènes de conduction basses fréquences sont présents au-delà de 200°C.

II.5.3 Performances (di)électriques du SiOCH : constante diélectrique et courants de fuite

Indépendamment des nombreux mécanismes de relaxation mis en évidence dans les paragraphes précédents, il est important d'un point de vue plus applicatif d'analyser les performances (di)électriques au niveau des deux paramètres cruciaux pour l'intégration du SiOCH poreux : la constante diélectrique et les courants de fuite.

II.5.3.1 La constante diélectrique

La *Figure II.55* montre l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour différents matériaux de type SiOCH lorsque la température augmente de 20°C à 200°C. Ces travaux reportent nos travaux et ceux d'autres auteurs.

Les principales observations qui peuvent être faites sont les suivantes:

A température donnée, l'évolution de la permittivité du SiOCH avec la fréquence est influencée par les traitements que ce dernier a subis ainsi que par la présence de porosité.

A fréquence donnée (100 kHz par exemple), la permittivité mesurée décroît lorsque la température augmente, mais une fois encore cette diminution dépend des traitements subis par le matériau. Pour le SiOCH non poli et SiOCH poli, la diminution de la permittivité avec la température est beaucoup plus importante que pour les autres échantillons.

La dilatation du film SiOCH ne peut pas à elle seule expliquer cette diminution de la capacité de l'échantillon (et donc de la constante diélectrique). En effet le coefficient de dilatation thermique du SiOCH poreux étant de l'ordre de 10-20ppm/°C ^(GRILL 03 b), la variation d'épaisseur liée à l'élévation de

la température de 25°C à 200°C ne contribue uniquement qu'à hauteur de 0.4% dans la diminution de la capacité.

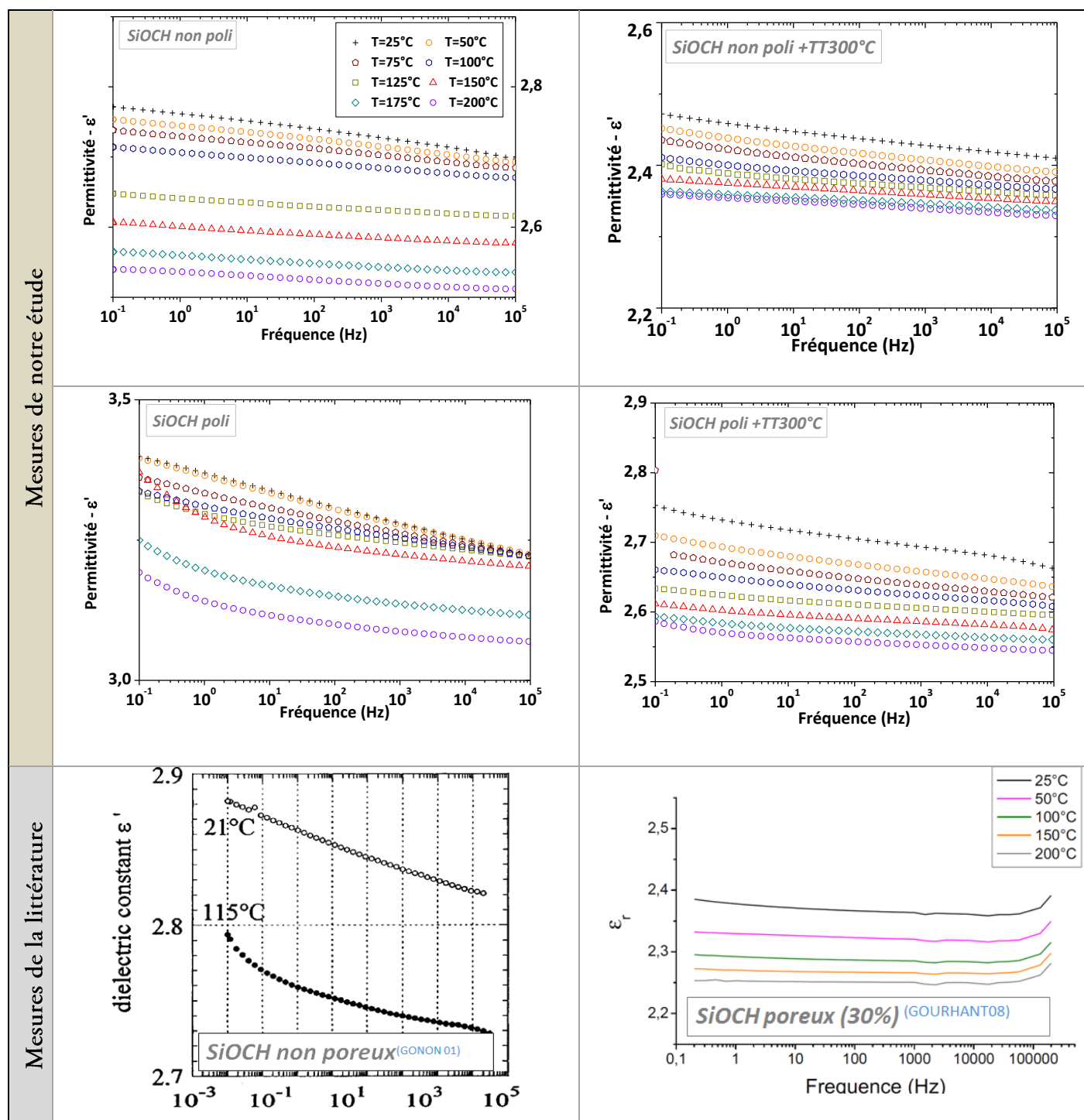


Figure II.55 – Evolution de la permittivité de plusieurs matériaux SiOCH en fonction de la fréquence avec l'augmentation de la température de 20°C à 200°C.

Nous nous sommes donc intéressés à l'évolution de la permittivité en fonction de l'inverse de la température pour chacun des matériaux. La *Figure II.56* montre deux types de comportements.

- Les échantillons "SiOCH non poli" et "SiOCH poli" qui exhibent une chute importante de la permittivité à haute température, présentent en plus deux comportements linéaires avec une cassure de pente.

Pour le "SiOCH non poli" (respectivement le "SiOCH poli"), la permittivité est quasiment indépendante de la température jusqu' à la cassure vers 95°C (resp 140°C). Au-delà la permittivité chute fortement.

Précédemment nous avons montré que de l'eau était physisorbée dans les pores de ces matériaux et que la désorption de cette eau se faisait dans une gamme de température pouvant aller de 50°C à 190°C. La cassure dans la permittivité traduit bien ici ce retrait de molécules d'eau physisorbée.

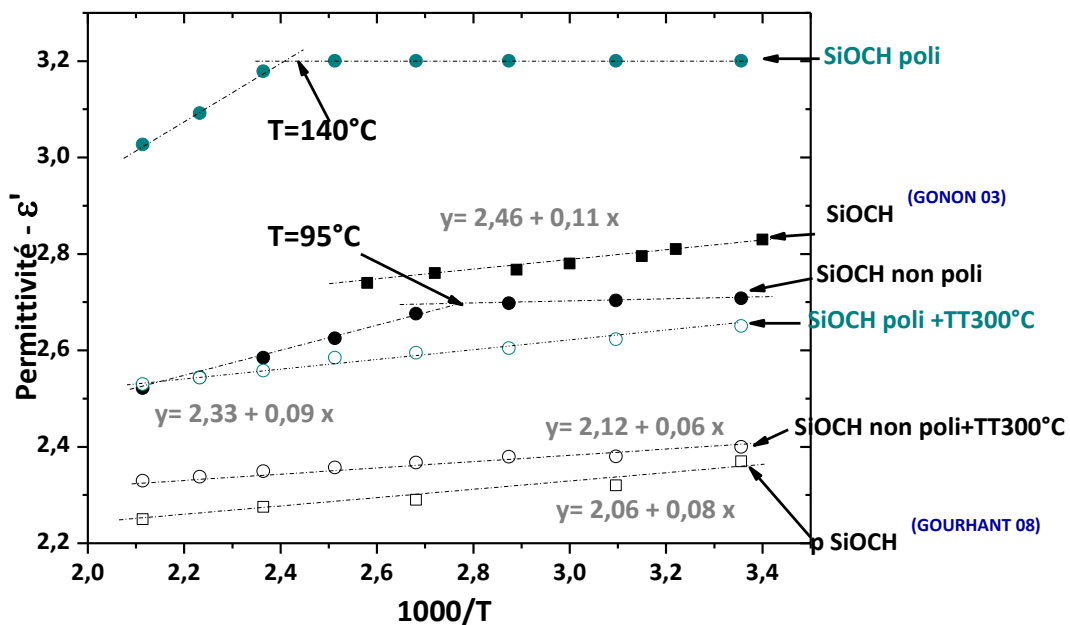


Figure II.56 - Evolution de la permittivité avec l'inverse de la température pour plusieurs types de SiOCH poreux ou non poreux ayant subi différents traitements.

- Pour les autres échantillons, l'évolution de la permittivité avec la température peut se représenter par un simple modèle de Debye :

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{N\mu^2}{3\epsilon_0 kT} \quad \text{II-5}$$

Où N est la densité de dipôles, μ est le moment dipolaire, k est la constante de Boltzmann, ϵ_∞ est la permittivité 'haute fréquence' du mécanisme considéré, ϵ_0 est la constante diélectrique du vide et T est la température absolue.

L'application de ce modèle permet de calculer la densité de dipôles ainsi que la contribution de la composante dipolaire (Tableau II.9).

	$\Delta\epsilon$ (25°C à 200°C)	Porosité	ϵ à 25°C à 100kHz	Densité de dipôles	ϵ_∞	ϵ dip
SiOCH non poli	0.18 (6.5 %)	>26%	2.7			
SiOCH poli	0.2 (6%)	>3%	3.2			
SiOCH non poli +TT300°C	0.08 (3.5%)	26-28%	2.4	2.10^{27} m^{-3}	2.12	0.20
SiOCH poli + TT300°C	0.13 (5 %)	17.5%	2.65	$3.6 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$	2.33	0.32
SiOCH (GOURHANT 08)	0.11 (5 %)	30%	2.32	$2.6 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$	2.06	0.24
SiOCH non poreux (GONON 03)	1.13 (21°C-115°C)	0%	2.83 (21°C)	$3.6 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$	2.46	0.37

Tableau II.9 – Principales caractéristiques des SiOCH étudiés.

Ces résultats montrent que le matériau a un comportement diélectrique spécifique en présence 'd'eau' et que suite à un traitement thermique à 300°C après l'étape de CMP, on se rapproche des propriétés du matériau "SiOCH non poli" sans pour autant retrouver intégralement ces propriétés. Nous avons déjà fait ce constat au niveau des pertes et de la conductivité. Nous pouvons notamment constater une densité de dipôles deux fois plus importante pour le matériau 'restauré' ayant subi 'étape de CMP (cf. *tableau II.9*: 2.10^{27} m^{-3} pour le "SiOCH non poli + TT" et $3.6 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$ pour le "SiOCH poli+TT"). Dans le cas du SiOCH ayant subi une étape de CMP, le traitement thermique permet cependant un abaissement non négligeable de sa permittivité bien qu'elle n'atteigne pas la permittivité initiale qui était d'environ 2,5. En effet les résultats de l'analyse diélectrique présentés auparavant ont montré que certaines molécules d'eau fortement liées sont toujours présentes dans les pores même après un traitement thermique à 300°C. Ceci explique également la densité de dipôles plus importante énoncée précédemment.

II.5.3.2 Lien avec les courants de fuites – Mesure I-V

Dans ce paragraphe, nous analysons le courant de fuite dans des régimes de fonctionnement nominal continu des "SiOCH non poli" et ceux ayant subi l'étape de CMP à travers des mesures courant-tension (I-V) faites de 25°C à 100°C.

L'évolution de la densité de courant du "SiOCH non poli" en fonction du champ électrique à des températures variant de 25°C à 100°C met en évidence l'existence de 2 zones de conduction (*Figure II.57*). Ces mesures ont été réalisées en appliquant la tension sur l'électrode supérieure (or) et en mesurant le courant par l'électrode inférieure (TaN/Ta) une minute après l'application de la tension.

Aux champs électriques les plus faibles ($E < 7 \cdot 10^7 \text{ V/m}$), le courant présente un comportement ohmique (pente proche de l'unité) pour toute la gamme de températures. Dans cette région, la caractéristique courant-tension peut être exprimée par l'équation suivante :

$$J = e n_0 \mu E$$

Où n_0 est la densité des porteurs de charge intrinsèques et μ leur mobilité.

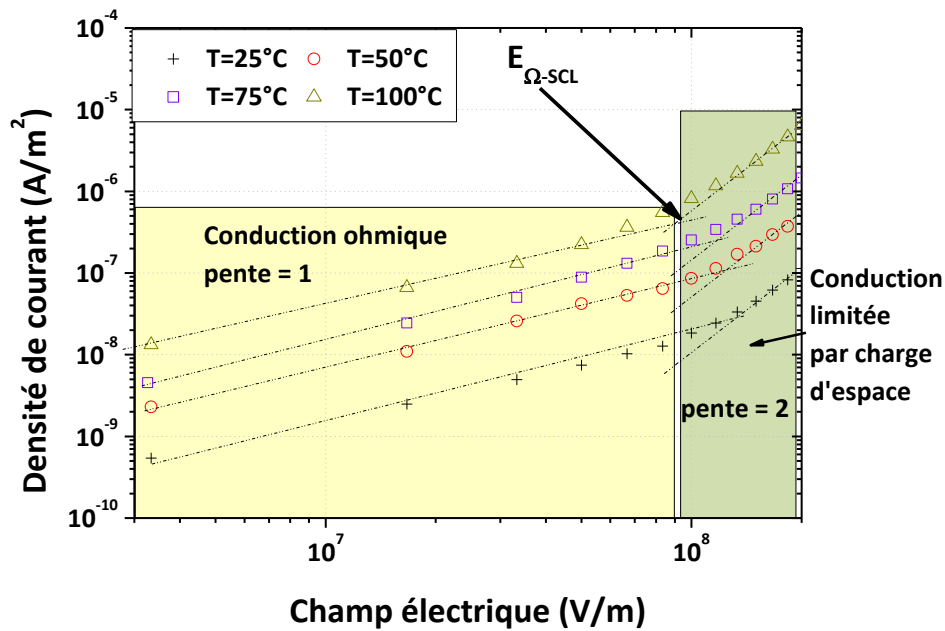


Figure II.57 – Variation de la caractéristique J-E du SiOCH “non poli” en fonction de la température qui varie de 25°C à 100°C.

Afin de déterminer l'énergie d'activation du mécanisme qui gouverne le phénomène de transport dans le “SiOCH non poli” au champ faible, la densité de courant obtenue à champ fixe ($1,6 \cdot 10^7$ V/m) a été tracée en fonction de $1000/T$. D'après le diagramme d'Arrhenius (Figure II.58), le phénomène responsable de ce comportement ohmique aurait une énergie d'activation de 0,42eV.

L'augmentation du champ électrique entraîne une transition vers une deuxième région (région SCLC : *Space Charge Limited Current*), dans laquelle la caractéristique J-E suit une loi quadratique. Un tel comportement peut être modélisé dans le cadre de la théorie du courant limité par charges d'espace, qui prévoit l'existence d'une répartition discrète de niveaux pièges à faible profondeur dans la bande interdite du diélectrique. Dans ce régime, il est souvent admis que la mobilité des porteurs injectés est trop faible pour qu'ils puissent tous migrer vers l'anode. Ceci favorise alors la formation d'une charge d'espace au voisinage de la cathode responsable de la réduction du champ électrique au niveau de l'interface. Le processus d'injection est alors limité et la densité de courant se retrouve réduite (KAMELO8).

Pour étudier le processus de conduction dans le régime SCLC, la densité de courant obtenue à champ fixe a été tracée en fonction de $1000/T$. Le diagramme d'Arrhenius (Figure II.58) montre un comportement linéaire avec une énergie d'activation de 0,49eV.

Dans la littérature, aucune des études portant sur les courants de fuites présents dans le SIOCH n'a mis en évidence ce type de comportement ohmique ou de conduction limitée par charges d'espace. Contrairement au “SIOCH non poli” de notre étude, le SiOCH présenté dans les travaux de la

littérature était intégré suivant un schéma « *copper dual damascene* ». Dans ces travaux, les courants de fuite du SiOCH intégré ont été décrits principalement par deux mécanismes :

- un processus d'émission électronique de type Schottky lorsque le courant est contrôlé par l'interface film électrode, qui résulte de l'abaissement de la barrière sous l'effet du champ et de la force image. Le courant correspondant à l'émission thermoélectronique est :

$$J_{\text{thermoélec}} = \beta_{ES} T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_0}{k_B T}\right) \quad \text{II-6}$$

$$\text{avec } \beta_{ES} = \sqrt{\frac{e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}} \quad \text{(II-7)}$$

Avec Φ_0 hauteur de barrière, k_B la constante de Boltzmann, ϵ_0 la permittivité du vide.

- un mécanisme de type Poole-Frenkel contrôlé par le volume du matériau diélectrique, associé à une émission électronique, thermostimulé et assisté par le champ électrique, à partir des pièges en volume. Le courant correspondant présente donc la dépendance suivante avec le champ :

$$J_{PF}(E_{\text{élec}}) \propto E_{\text{élec}} \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\beta_{PF} \sqrt{E_{\text{élec}}}}{k_B T}\right) \quad \text{II-8}$$

$$\text{avec } \beta_{PF} = \sqrt{\frac{e}{\pi\epsilon_0\epsilon_r}} \quad \text{II-9}$$

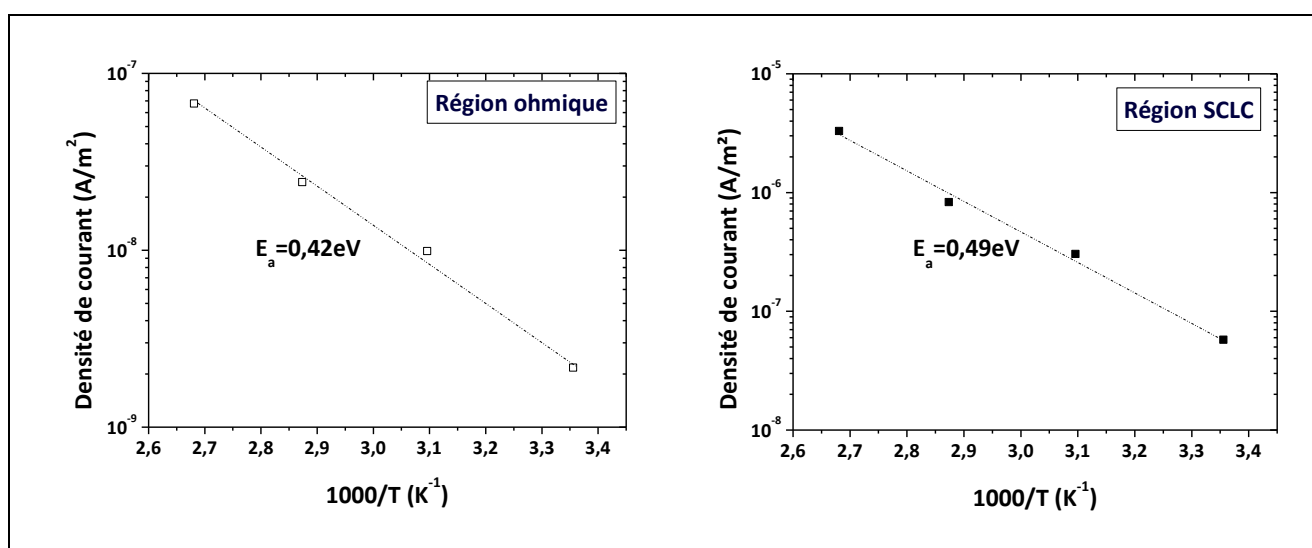


Figure II.58 – Diagramme d'Arrhenius des mécanismes de conduction présents dans le SiOCH « *non poli* » dans le régime ohmique et non linéaire.

D'après *Yang et al* et *Tsai et al* ^{(YIANG 03) (TSAI 06)}, l'émission électronique Schottky est le mécanisme de conduction dominant aux faibles champs ($E < 1,25 \text{ MV/cm}$ - $1,4 \text{ MV/cm}$), et Poole-Frenkel est celui qui domine aux champs plus élevés ($E > 1,5 \text{ MV/cm}$). *Aimadeddine et al* ^(AIMADEDLINE 05) ont montré que les mécanismes de conduction présents dans le SiOCH poreux sont liés à la chimie du plasma. Avec un plasma CO/O_2 l'émission Schottky sera dominante alors qu'avec un plasma NH_3 , Poole-Frenkel sera le mécanisme de conduction privilégié. *Vilmay et al* ^(VILMAY 08) ont montré que dans un SiOCH poreux (20% de pores et $\epsilon' = 2,5$) le mécanisme dominant est un mécanisme de Poole-Frenkel.

Comme précisé, tous ces résultats issus de la littérature ont été menés pour le SiOCH intégré dans une technologie 'dual-damascène' ; autrement dit, ces matériaux ont subi les étapes de plasma et de CMP. Il n'est donc pas surprenant que nos matériaux présentent un comportement différent. L'intérêt de nos mesures aura été de donner le comportement réel de couches SiOCH poreuses. Etudier l'impact de l'étape de CMP constitue cependant un point important à analyser. C'est ce que nous faisons maintenant.

Pour le SiOCH ayant subi une étape de CMP, les mécanismes de conduction ohmique et limités par charges d'espaces ont disparu. D'après l'allure de la caractéristique $J=f(E)$, un mécanisme de conduction de type Schottky ou Poole-Frenkel semble présent jusqu'à 100 MV/m , champ à partir duquel un nouveau mécanisme devient prédominant (*Figure II.59- a*).

Les données expérimentales, présentées sur cette figure, sont retracées sur la *Figure II.59 – b* en se basant sur le modèle d'une émission de type Schottky, $\log(J/T^2)$ en fonction de $E^{1/2}$. Les lignes en pointillés représentent la modélisation des résultats expérimentaux suivant l'équation (II.6) permettant de remonter à la valeur de β_{ES} ($\beta_{ES} = \text{pente} * K_B * T$) à chaque température (*Tableau II.10*).

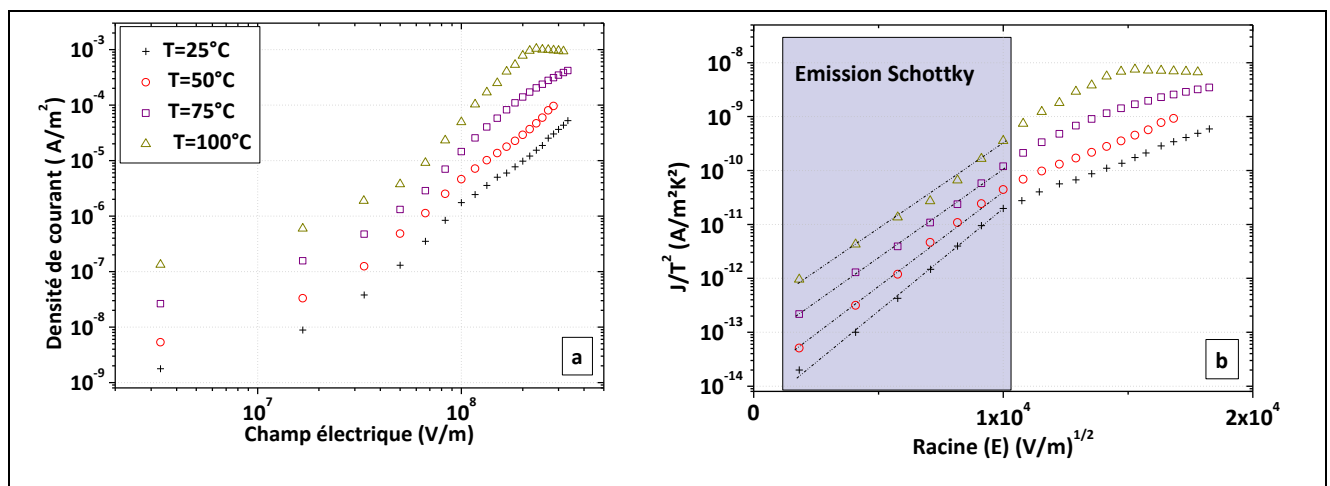


Figure II.59 – Evolution des courants de fuite du SiOCH poli avec le champ électrique à différentes températures.

La permittivité relative a pu être extraite à partir de la valeur de β_{ES} (II-7). Lorsque la température augmente de 25°C à 100°C , la valeur de la permittivité relative diminue de 2,95 à 2,70. Cette

diminution lorsque la température augmente est aussi observée pour la permittivité relative mesurée en spectroscopie diélectrique.

T(K)	β_{ES}	Permittivité relative
298	$2,26 \cdot 10^{-12}$	2,95
323	$2,14 \cdot 10^{-12}$	2,81
348	$2,02 \cdot 10^{-12}$	2,75
373	$1.89 \cdot 10^{-12}$	2,70

Tableau II.10 – Variation du coefficient de Schottky, de la permittivité relative en fonction de la température dans le cadre du modèle Schottky.

Afin d'extraire la hauteur de la barrière à franchir pour qu'un électron soit injecté dans l'isolant, l'évolution à champ électrique constant, de la densité de courant en fonction de l'inverse de la température a été tracée (diagramme d'Arrhenius *Figure II.60*).

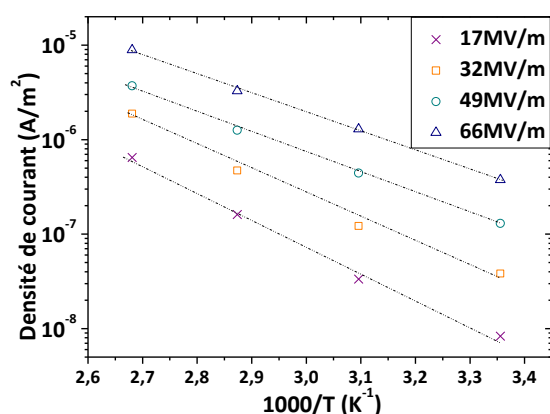


Figure II.60 – Evolution à champ électrique constant, de la densité de courant en fonction de l'inverse de la température.

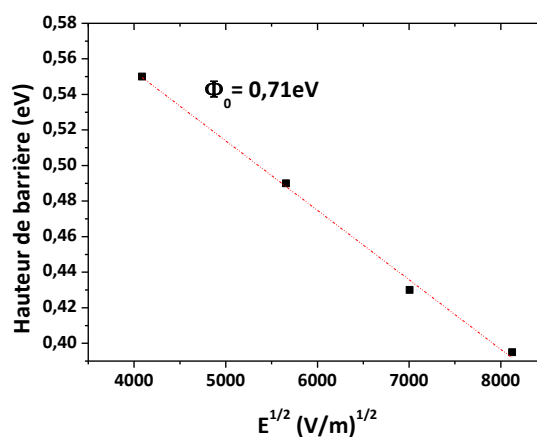


Figure II.61 – Variation de la hauteur de barrière effective en fonction de la racine du champ électrique.

Toutes les caractéristiques de $\log(J)$ en fonction de $1000/T$ montrent un comportement linéaire avec une pente négative. Ces pentes nous ont permis de remonter à la hauteur de barrière effective pour chaque valeur de champ et ainsi de remonter à la hauteur de barrière réelle $\Phi_0 = 0,71\text{eV}$ (*Figure II.61*) à partir de l'équation (II-6).

Cette valeur est très éloignée de la valeur de 4.5eV donnée par *Shamuilia et al* (SHAMUILIA 06) pour l'émission Schottky du SiOCH ayant comme électrode du TaN. Cependant deux différences importantes existent entre nos deux études :

- notre SiOCH est déposé sur du TaN comme eux mais l'électrode supérieure est en or, donc l'interface sur laquelle nous appliquons la tension est différente de la leur.
 - de plus l'interface or/SiOCH est modifiée par la présence des surfactants issus de la CMP,
- Il n'est donc pas absurde de trouver une barrière énergétique différente. Des mesures en appliquant la tension sur l'électrode inférieure seraient très intéressantes à prévoir pour la suite.

Sur la *figure II.62* les courants de fuite en fonction du champ appliqué sont représentés à 25°C à l'issue de chaque procédé et à 100°C uniquement pour le matériau ayant subi l'étape de CMP suivi d'un traitement thermique. Plusieurs constats peuvent être faits sur l'impact du traitement à 300°C :

- L'émission Schottky a disparu, probablement grâce au retrait des surfactants adsorbés à la surface du SiOCH et des molécules d'eau très mobiles dans le volume des pores. Leur présence causait un abaissement de la barrière énergétique à franchir, permettant l'injection de charge dans le matériau.
- Les courants de fuite sont toujours plus élevés que ceux présents dans le "SiOCH non poli". leur évolution avec la température ne nous a pas permis de conclure sur l'origine du ou des mécanismes qui étaient à leur origine.

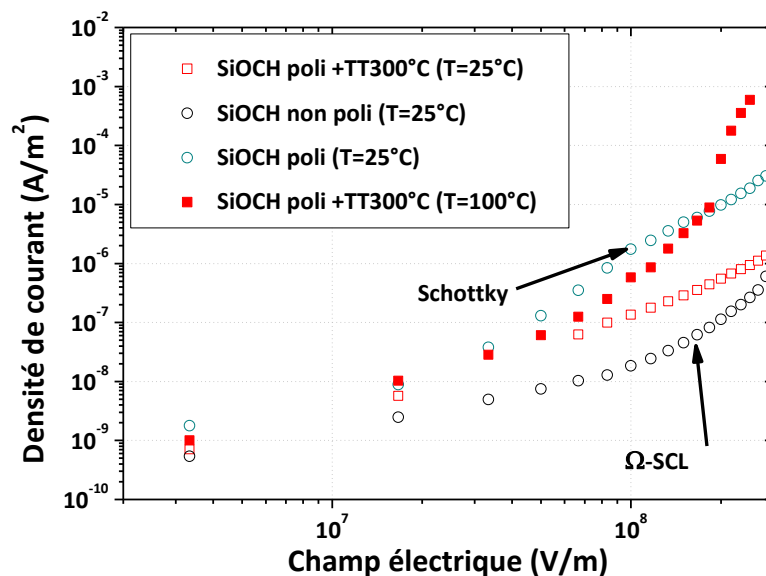


Figure II.62 – Impact d'un traitement thermique à 300°C sur les courants de fuite présents après une étape de CMP.

Un traitement thermique à 300°C permet donc de supprimer le processus de conduction de type Schottky causé par la reprise de surfactants et d'eau, mais n'est pas suffisant pour annihiler tous les effets néfastes causés par l'étape de CMP. Peu importe les traitements que le SiOCH ait subis, aucune des mesures de courants de fuite n'a pu être modélisée par un mécanisme de type Poole-Frenkel, mécanisme pourtant mis en évidence dans le SiOCH par de nombreuses études. Ceci suggère que ce sont peut-être les traitements plasma, auxquels nos échantillons n'ont pas été soumis, qui favorisent un mécanisme de

conduction de type Poole-Frenkel. Il serait ainsi intéressant d'étudier des couches de SiOCH poreuses ayant subi des traitements plasma pour confirmer ou infirmer cette suggestion.

II.6 Conclusion et synthèse

Cette étude avait deux principaux objectifs : tout d'abord étudier l'impact du polissage mécano-chimique (CMP) sur les propriétés diélectriques et expliquer l'origine de leur dégradation, pour ensuite trouver un traitement capable de les restaurer au mieux, et enfin évaluer l'efficacité de ce traitement ainsi que son impact sur le matériau en lui-même.

La dégradation des propriétés électriques a été associée à la reprise de surfactants qui rendent le matériau hydrophile suite à l'étape de CMP. Cette perte d'hydrophobicité se traduit par une adsorption de l'eau : le SiOCH étant poreux, les molécules d'eau se retrouvent alors confinées dans les pores de taille nanométrique. L'état de l'art fait sur la réponse diélectrique de matériaux poreux ayant repris de l'eau met en évidence l'existence de plusieurs mécanismes de relaxation liés à la dynamique des molécules d'eau confinées ainsi qu'à des mécanismes de conduction longue distance causés par les molécules les plus faiblement adsorbées.

L'analyse en spectroscopie diélectrique couplée à de la TSC du matériau SiOCH poreux ayant subi différentes étapes, a mis en évidence un nombre important de dispersions diélectriques. Tous ces mécanismes sont répertoriés dans leur ordre d'apparition des plus basses températures (-125°C) aux plus hautes (200°C) sur la *Figure II.63*. L'impact d'un traitement thermique à 300°C sur leur existence ainsi que celui de l'étape de CMP est aussi précisé.

La majorité de ces dispersions sont associées à la présence d'eau dans le matériau. Concernant le SiOCH ayant subi une étape de CMP, cette présence d'eau n'est pas surprenante. En effet comme nous l'avons discuté dans la première partie de ce travail, les surfactants utilisés lors de l'étape de nettoyage ont tendance à s'adsorber à la surface du SiOCH poreux, le rendant hydrophile et favorisant la diffusion des molécules d'eau dans les pores. En revanche dans le cas du "SiOCH non poli" considéré comme hydrophobe à la sortie du procédé de dépôt, la présence d'eau pourrait paraître étonnante. Il faut cependant rester très prudent sur toute conclusion hâtive et nous privilégions plutôt une reprise en eau pendant le transfert des plaques depuis la salle blanche et leur stockage dans une enceinte climatique au sein du G2Elab. Les traitements thermiques réalisés à 200°C et 300°C sur le matériau "non poli" ont montré une diminution (voire une disparition) des processus 2 de la dispersion BT_1 , de la dispersion BT_2 et de la dispersion MT_2 confirmant bien que le matériau "non poli" avait repris de l'eau. Bien que

présente en plus faible quantité qu'après une étape de CMP, cette eau est responsable d'une légère augmentation de la permittivité.

L'étude de ces différentes dispersions en lien avec l'étape de CMP subie par le matériau a permis aussi de mettre en évidence qu'un traitement thermique à 300°C n'était pas suffisant pour restaurer les propriétés du matériau. En effet la présence de la dispersion BT₃ à l'issue du traitement à 300°C, montre bien que le matériau ne retrouve pas son état initial. Nous n'avons pas été en mesure de trouver l'origine de cette dispersion mais nous pouvons dire avec certitude qu'elle est causée par la CMP.

Cette étude a montré l'importance de l'analyse diélectrique et des courants thermo-stimulés pour étudier en profondeur la dérive des propriétés isolantes de ces matériaux poreux en lien avec les procédés technologiques inhérents à leur intégration. Nous avons vu notamment qu'une analyse diélectrique et TSC de ces matériaux dans des températures aussi basses que -120 °C apparaît utile pour diagnostiquer l'adsorption d'eau dans les pores du SiOCH à l'issue d'une étape de CMP. Alors que cette analyse dans des températures aussi basses pourrait *a priori* paraître saugrenue en regard de l'application.

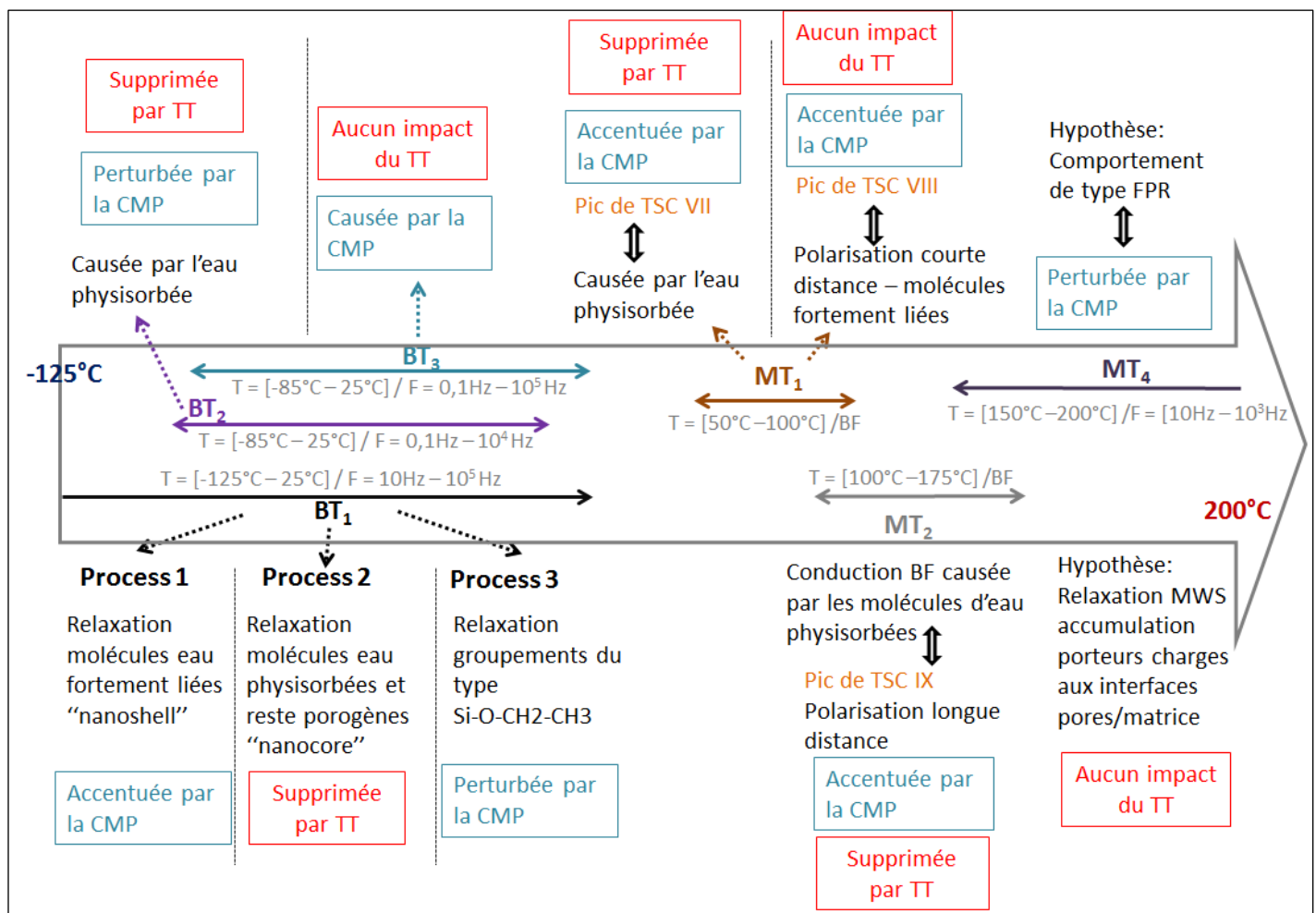


Figure II.63 – Schéma résumant les différentes dispersions observées dans le SiOCH poreux en lien avec les étapes qu'il a subies.

Dans la continuité de ces travaux, il serait maintenant utile de pouvoir mener des caractérisations diélectriques directement *in situ* en salle blanche pour évaluer et s'affranchir d'une possible 'contamination' du matériau par des molécules d'eau.

Pour finir, les deux facteurs clés de l'intégration du SiOCH poreux, à savoir la valeur de sa constante diélectrique et du courant de fuite ont été évalués sur des plages étendues de température [25 °C - 200 °C] pour l'échantillon non poli, après CMP et restauration par traitement thermique. En particulier, l'analyse du courant de fuite a montré qu'avant CMP, le SiOCH poreux avait le comportement conventionnel de tout matériau isolant en caractéristique courant-tension, ce qui à notre connaissance n'avait pas encore fait à ce jour l'objet d'une étude. L'étape de CMP a montré un comportement de type Schottky, couramment observé dans la littérature et suggérant que cet effet Schottky est induit par ce procédé CMP direct. Pour conclure ce chapitre, on pourra cependant noter que le recuit à 300 °C appliqué à l'issue de l'étape de CMP ne permet pas de retrouver les propriétés initiales du matériau avant cette étape même si elles sont fortement corrigées, en particulier au niveau de la valeur de la constante diélectrique.

Chapitre III : Caractérisations de résines époxy chargées avec des nanoparticules de silice

III.1 Introduction

Les propriétés diélectriques des matériaux utilisés pour le packaging influencent fortement les performances des composants microélectroniques fonctionnant aux très hautes fréquences. Ainsi l'intégration de matériaux possédant une constante diélectrique et un facteur de pertes aussi faibles que possible a permis de répondre en grande partie aux exigences de l'industrie microélectronique.

Depuis plus d'une trentaine d'années de nombreux articles se sont intéressés à l'utilisation des résines époxy pures et chargées avec des particules de silice comme "*underfill*" pour l'assemblage des puces suivant le concept "*flip-chip*" (NAKANO 87) (MATTHEW 96) (ZHANG 04) (KOOI 04) (SUN 06). En effet, ces polymères de la famille des thermodurcissables, sont utilisés dans de nombreuses applications, du fait de leur remarquable résistance aux agents chimiques et à la corrosion, de leurs excellentes propriétés mécaniques et de leur très bon comportement diélectrique. L'ajout de particules de silice permet d'augmenter leur conductivité thermique et/ou électrique, mais surtout d'améliorer leurs propriétés mécaniques (module élastique) et de contrôler le coefficient d'expansion thermique.

Pour pouvoir améliorer la qualité et la fiabilité de ces matériaux, il est indispensable de comprendre l'impact des conditions d'élaboration (durée du recuit de réticulation, vitesse de refroidissement) ainsi que celui des caractéristiques de la zone interfaciale (polymère/nanoparticules) sur les propriétés et la structure du matériau. L'influence de ces différents paramètres sur les propriétés mécaniques et thermiques a déjà fait l'objet d'un nombre important de publications, (WEITSMAN 79) (WANG 95) mais moins d'études se sont intéressées à leur impact sur les propriétés diélectriques (GONON 01).

Notre étude s'est donc focalisée sur des analyses en spectroscopie diélectrique, complétées par des mesures de courants thermostimulés (TSC) et plus ponctuellement de diffraction des rayons X. L'étude de la variation des propriétés diélectriques en fonction de la température et de la fréquence, permet

d'évaluer l'impact des nanoparticules de silice sur la dynamique des chaînes polymères, ainsi que celui de l'histoire thermique sur les propriétés finales de la résine.

En plus de donner des informations intéressantes sur le comportement en fréquence et en température du matériau, grâce à l'étude des mécanismes de polarisation dipolaire, cette technique permet de mettre en évidence des mécanismes causés par la relaxation de la contrainte interne et par le phénomène de polarisation interfaciale. L'analyse diélectrique est d'autant plus sensible à l'effet de cette polarisation que les particules incorporées sont de taille nanométrique et qu'elles engendrent des surfaces spécifiques de contact très grandes avec la résine.

L'étude de toutes ces caractéristiques permettront à terme, d'optimiser les conditions des traitements thermiques (température, durée, rampe) subies par les résines pour leur intégration en tant que "*wafer level underfill*" dans l'approche "*flip-chip*".

III.2 Résine époxy et les procédures expérimentales

Les résines époxy de cette étude, développées par Henkel¹⁹ pour être utilisées en tant que "*wafer level underfill*", sont fournies dans des seringues sous la forme de mélanges liquides contenant un prépolymère, un durcisseur et des nanoparticules de silice pour certaines.

Ces mélanges sont déposés par "*spin coating*" sur de simples substrats (Si/SiO₂/Cu) sans micro bump²⁰. Les wafers subissent ensuite un pré-recuit appelé "*B-stage*" à 125°C pendant 30 min dans une étuve sous l'atmosphère de la salle blanche. Au cours de ce pré-recuit le durcisseur sulfoné (formule confidentielle du fournisseur) commence à réagir avec un prépolymère de type époxyde (formule confidentielle du fournisseur), mais ce n'est que suite au recuit à 175°C pendant une durée de 2h que la réticulation sera complète. A l'issue de ce traitement thermique le matériau est refroidi, soit par une rampe de température, soit par une trempe. La *Figure III.1* présente les différents traitements thermiques réalisés sur les résines. Nous rappelons que le procédé de collage par "*wafer level underfill*" a été présenté sur la *Figure I.13*.

Remarque importante : Tous les résultats qui sont présentés dans le *paragraphe III.3*, ont été obtenus sur des résines ayant subi une trempe à la fin du recuit de réticulation, ce n'est que dans le *paragraphe III.4* que nous présenterons les résultats des résines refroidies avec une rampe et que nous discuterons de l'impact de la vitesse de refroidissement.

Ne connaissant pas les formules chimiques du durcisseur et du prépolymère, mais dans un souci d'illustrer la réaction de polycondensation conduisant à la formation du réseau tridimensionnel, nous

¹⁹ <http://www.henkel.com>

²⁰ Piliers métalliques qui permettent d'avoir la connexion électrique

avons choisi pour la *Figure III.2* les deux composants chimiques utilisées habituellement dans ce type d'application.

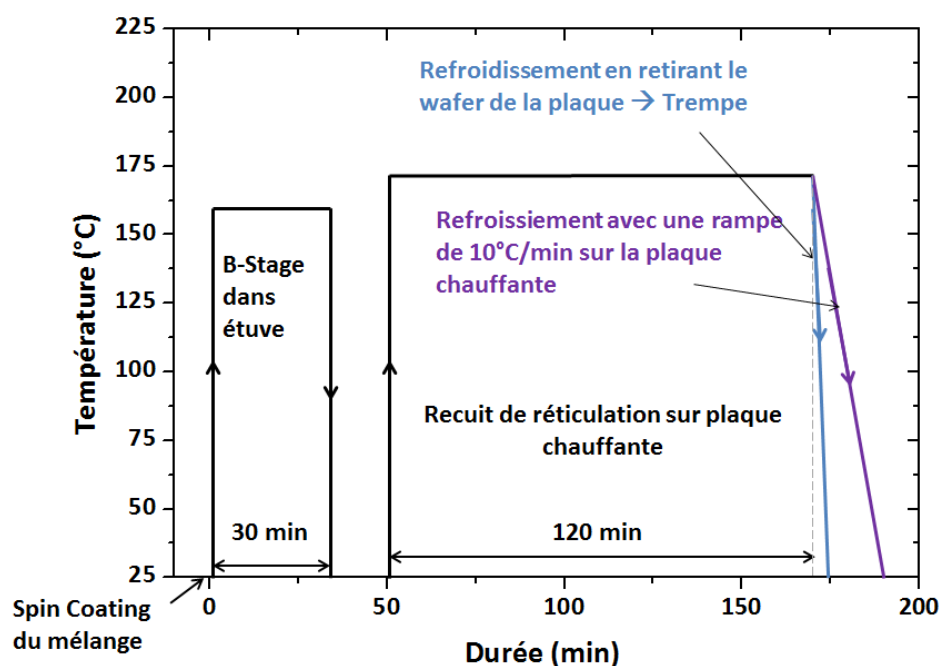


Figure III.1 – Protocole de préparation des résines de cette étude.

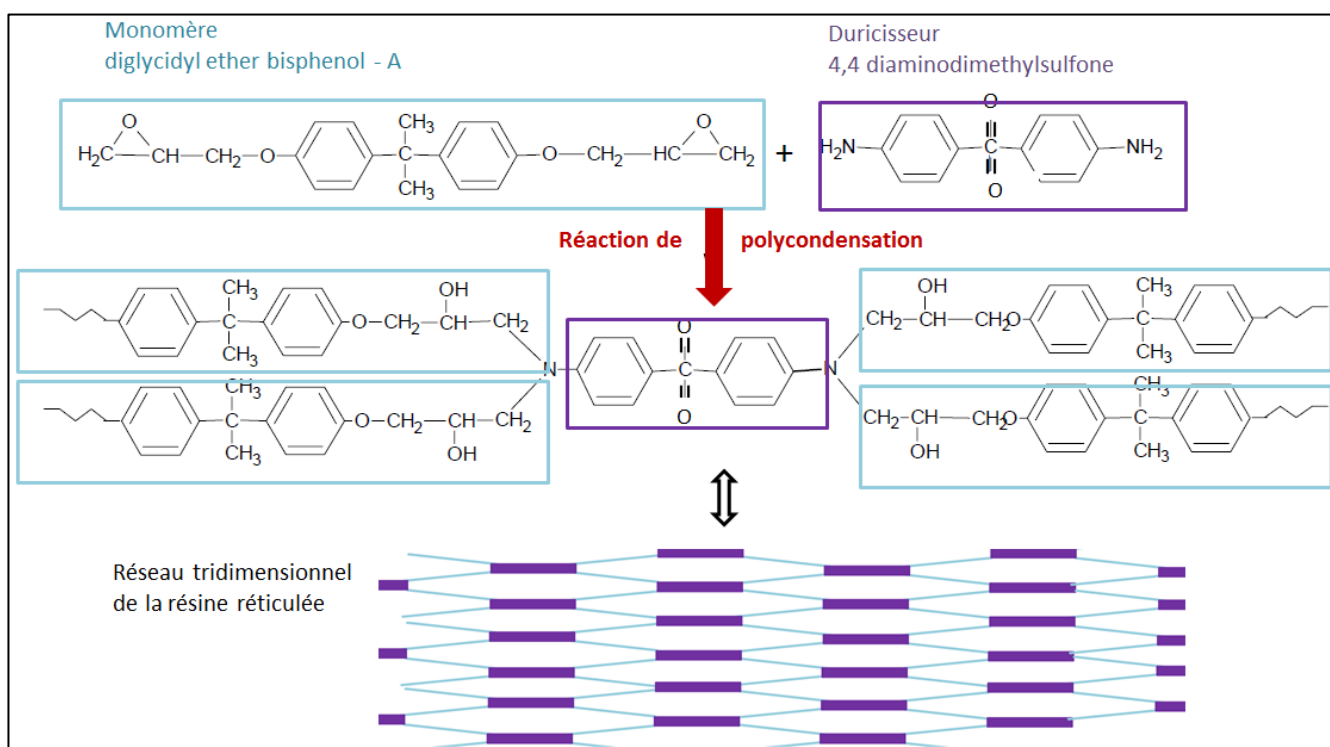


Figure III.2 – Réaction de polycondensation entre le durcisseur et le prépolymère conduisant à la formation du réseau tridimensionnel de la résine époxy.

La résine époxy chargée contient entre 20 et 30% de nanoparticules de silice ayant une taille moyenne de 50 nm. Les propriétés du composite dépendent fortement des caractéristiques de la zone interfaciale

(époxy/silice), les particules de silice utilisées ont été silanisées²¹ de manière à améliorer les interactions entre la surface des nanoparticules et la matrice, et ainsi éviter la reprise en eau^(TODD 03).

III.2.1 Polymère amorphe – Structure et propriétés

Pour éclaircir l'effet des conditions de recuit ainsi que celui des nanoparticules de silice sur les propriétés des résines époxy, il est impératif de connaître les propriétés physiques des polymères amorphes qui sont directement liées à la position de la température de transition vitreuse (T_g).

III.2.2 L'état amorphe et la transition vitreuse

La transition vitreuse, caractéristique des systèmes amorphes, ne s'apparente pas à une transition de phase classique du type fusion ou cristallisation d'un liquide.

En effet lorsque le matériau est refroidi depuis son état liquide, les propriétés thermodynamiques, à savoir le volume V et l'enthalpie H (Figure III.3) ne présentent pas de discontinuité au voisinage de la température de cristallisation (T_c), le matériau ne cristallise pas et se retrouve ainsi dans un état surfondu au-dessous de T_c . Avec la décroissance de la température, la viscosité du liquide surfondu augmente et la mobilité moléculaire diminue jusqu'à la zone de transition vitreuse où le système tend à se figer. Le solide est alors dans un état désordonné hors d'équilibre appelé état vitreux.

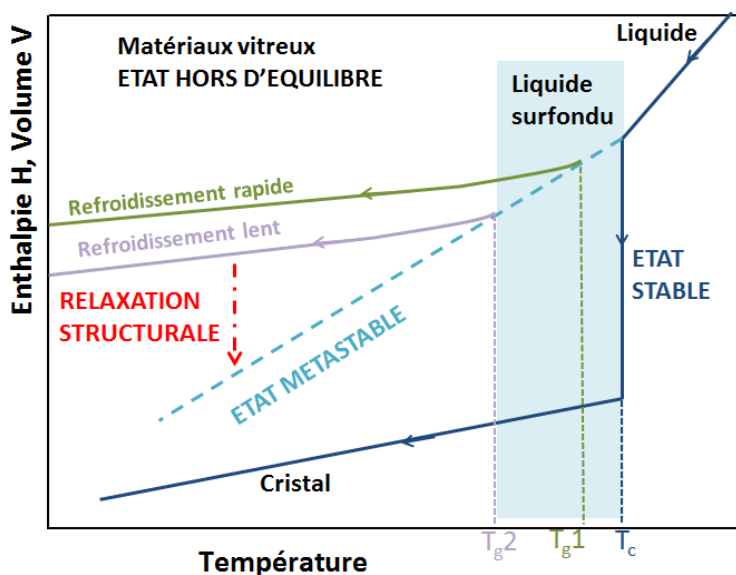


Figure III.3 – Evolution des grandeurs thermodynamiques (H et V) de systèmes amorphes et cristallins avec la diminution de la température

²¹ Modification de la surface des particules de silices permettant la formation de liaisons chimiques entre les nanoparticules et la matrice,

La température de transition vitreuse (T_g) qui peut être définie comme l'intersection des limites liquide et vitreuse, dépend de la vitesse de refroidissement. Elle croît lorsque la vitesse de refroidissement du système depuis l'état liquide jusqu'à l'état vitreux augmente. L'état vitreux dépend ainsi de l'histoire thermique du matériau et reflète la configuration macroscopique figée au cours du passage de T_g .

Lorsque la température d'utilisation du matériau est telle que $T_{\text{utilisation}} < T_g$, l'enthalpie du système va évoluer dans le temps vers l'état correspondant au liquide surfondu. Au cours de ce phénomène communément appelé relaxation structurale ou encore vieillissement physique, les unités structurales des chaînes moléculaires bougent pour atteindre des configurations de plus basse énergie. Ce phénomène de vieillissement physique peut être supprimé en chauffant le matériau au-dessus de T_g .

III.2.3 Phénomènes de relaxation dans les polymères amorphes

La présence de nombreuses molécules de taille variable comme les chaînes macromoléculaires, les bouts de chaîne ou encore les groupements de type CH_3 , $\text{C}=\text{O}$ qui possèdent un moment dipolaire, sont responsables des mécanismes de polarisation d'orientation présents dans les matériaux macromoléculaires (Figure III.4).

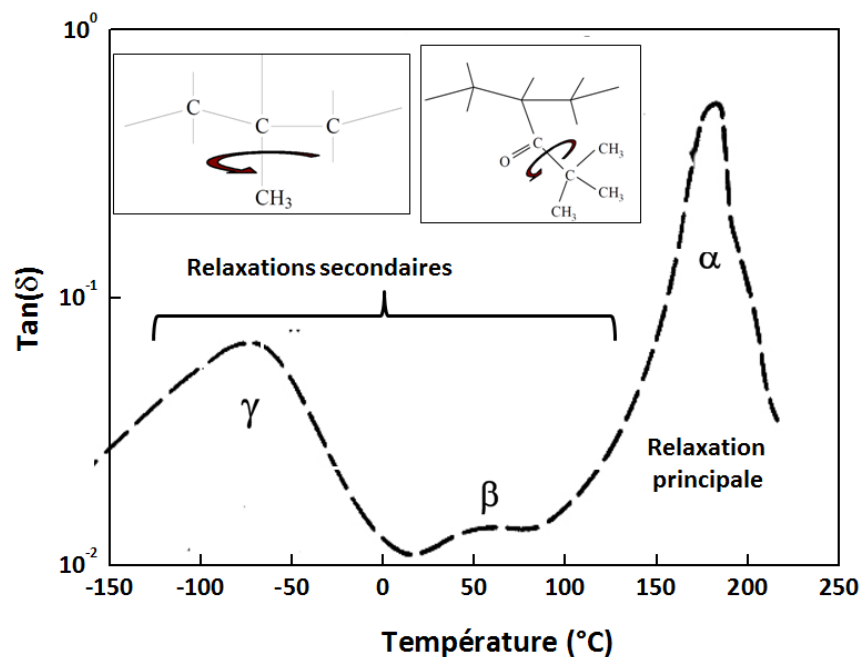


Figure III.4 – Mécanismes de relaxation présents dans une résine époxy (BABAYEVSKY 73).

L'étude approfondie de ces mécanismes de relaxation en fonction de la fréquence et de la température permet de corréler les propriétés macroscopiques avec la structure moléculaire du matériau.

⇒ Relaxation principale α

La relaxation principale α , détectée par des analyses de spectroscopie diélectrique ou mécanique, est liée au ralentissement [accélération] de la dynamique des chaînes macromoléculaires lors du refroidissement

[élévation de T]. La température à laquelle est observée la relaxation α dépend de la fréquence d'étude. Pour une mesure isochrone réalisée à 0,01Hz, la T_α est égale à la température de transition vitreuse T_g détectée par des techniques calorimétriques. L'évolution du temps de relaxation de la relaxation principale avec la température suit une loi de type Arrhenius jusqu'à T_g , et au-delà une loi de Vogel - Fulcher - Tamman VFT (III-1) comme l'illustre la *Figure III.5*. Lorsque $T > T_g$ l'énergie d'activation apparente E_{av} (III-2) est très élevée, mais décroît lorsque la température augmente.

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left[\frac{B}{(T - T_v)}\right] \quad (III-1)$$

$$E_{av} = RB\left(\frac{T}{T - T_v}\right)^2 \quad (\text{SMAOUI } 10) \quad (III-2)$$

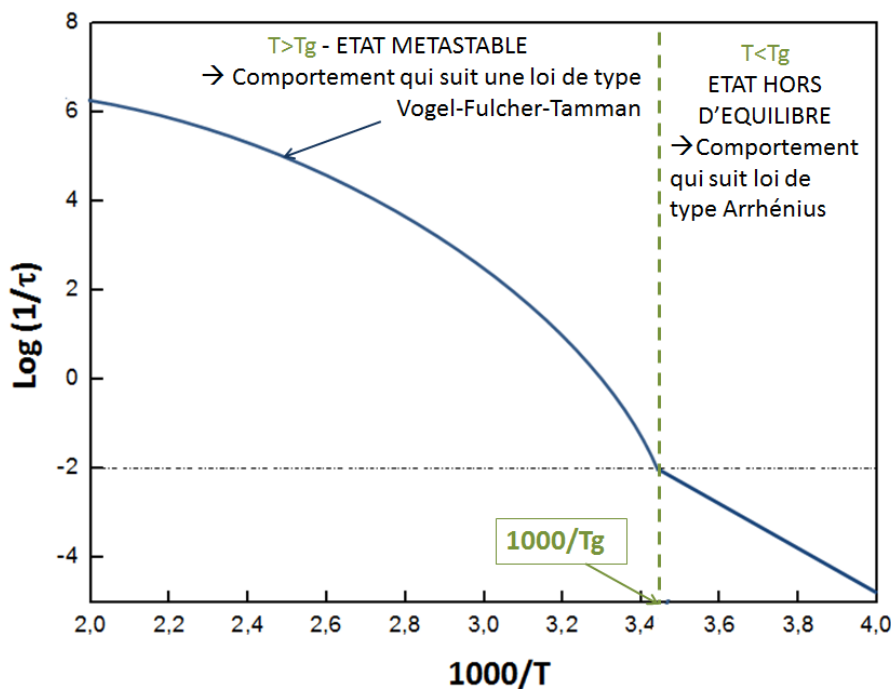


Figure III.5 – Evolution de l'inverse du temps de relaxation en fonction de la température ($1=2F\pi\tau_\alpha$).

⇒ Relaxations secondaires ou sous vitreuses (β, γ)

Les relaxations secondaires liées aux mouvements locaux sont très bien décrites par une loi d'Arrhenius. L'énergie d'activation de la relaxation β dans les résines époxy varie généralement de 50 à 70KJ/mol (0,5eV-0,7eV).

Le comportement fréquentiel de ces pics de pertes peut être décrit par les modèles empiriques présentés dans le *paragraphe I.3.2*, mais le plus adapté pour les polymères est généralement le modèle d'Havriliak-Negami (HN) dont nous rappelons l'équation ci-dessous :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + (i\omega\tau)^{\alpha_{HN}})^{\beta_{HN}}} \quad (III-3)$$

Les polymères sont généralement caractérisés par la présence de plusieurs unités dipolaires ayant des environnements différents, ce qui conduit à une large distribution des temps de relaxation. La fonction H-N permet de prendre en compte l'élargissement de la distribution grâce au coefficient α_{HN} et β_{HN} . Les spectres de relaxation diélectrique permettent de déterminer la température de transition vitreuse et sous vitreuse en corrélation avec des analyses d'enthalpie.

III.3 Impact des nanoparticules de silice sur les propriétés de la résine époxy

III.3.1 Modification des propriétés du polymère par l'ajout de nanoparticules

Dans les polymères, la permittivité est un paramètre qui dépend fortement de la fréquence. Dans le cas d'une résine époxy comme celle étudiée dans cette partie, la permittivité est gouvernée par le nombre de dipôles présents et leur capacité à s'orienter sous l'effet du champ. Le degré de réticulation doit donc avoir un impact sur la valeur de la permittivité, ce que nous discuterons dans le *paragraphe III.4.2*. L'ajout de nanoparticules possédant une permittivité différente de la matrice intervient aussi dans la valeur de la permittivité globale du polymère composite.

La permittivité de la résine pure mesurée à 25°C et 100 kHz est de 3,6, valeur supérieure à celle proposée par *Sun et al* (SUN 05) qui se situe vers 3 pour ces mêmes conditions. L'incorporation de nanoparticules de silice ayant une constante diélectrique supérieure ($\epsilon_r=3,8 - 4,5$ (SENKEVICH 98)) à celle de notre matrice est accompagnée d'une augmentation de la permittivité qui devient alors égale à 3,8 (Figure III.6).

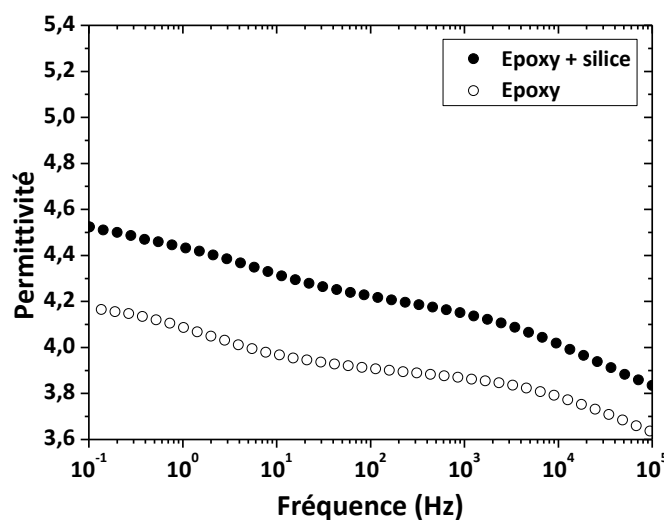


Figure III.6 – Impact des nanoparticules de silice sur l'évolution de la permittivité relative en fonction de la fréquence à 25°C.

En revanche, il arrive que l'ajout de particules ayant une permittivité plus élevée que celle de la matrice soit accompagné par une diminution de la permittivité globale du composite ainsi réalisé. Par exemple *Nelson et al*^(NELSON 04) ont constaté une diminution de la permittivité suite à l'incorporation de 10% de nanoparticules de TiO₂. *Shingha et al*^(SHINGHA 08 a) ont eux aussi détecté une diminution de la permittivité avec l'ajout de nanoparticules de SiO₂, mais seulement pour des fractions volumiques de particules inférieures à 0,5%. Le même comportement a été observé par *Wang et al*^(WANG 10) dans des résines époxy chargées avec des nanoparticules de SiO₂ et Al₂O₃ pour des taux de charges allant jusqu'à 3%. D'après tous ces auteurs, la restriction du mouvement des chaînes polymères situées au voisinage des nanoparticules serait à l'origine de ce phénomène plutôt inattendu.

En effet, dans les régions interfaciales, les fortes interactions existant entre le polymère et la nanoparticule de silice perturbent la dynamique des chaînes polymériques ainsi que leur organisation. Pour expliquer le comportement des chaînes situées au voisinage des nanoparticules, un modèle en trois couches (*Figure III.7*) appelé "multi core model" a été proposé^{(KIRST 93) (TANAKA05)}.

Dans la première couche, les chaînes polymériques en interaction avec les particules de silice sont complètement immobiles et ne participent pas à la transition vitreuse. Dans la seconde couche (plusieurs nanomètres) les chaînes sont faiblement liées à la couche précédente et possèdent donc une mobilité réduite par rapport au polymère "bulk". Le reste du polymère, dont les propriétés ne sont pas affectées par la présence des particules, constitue la troisième couche.

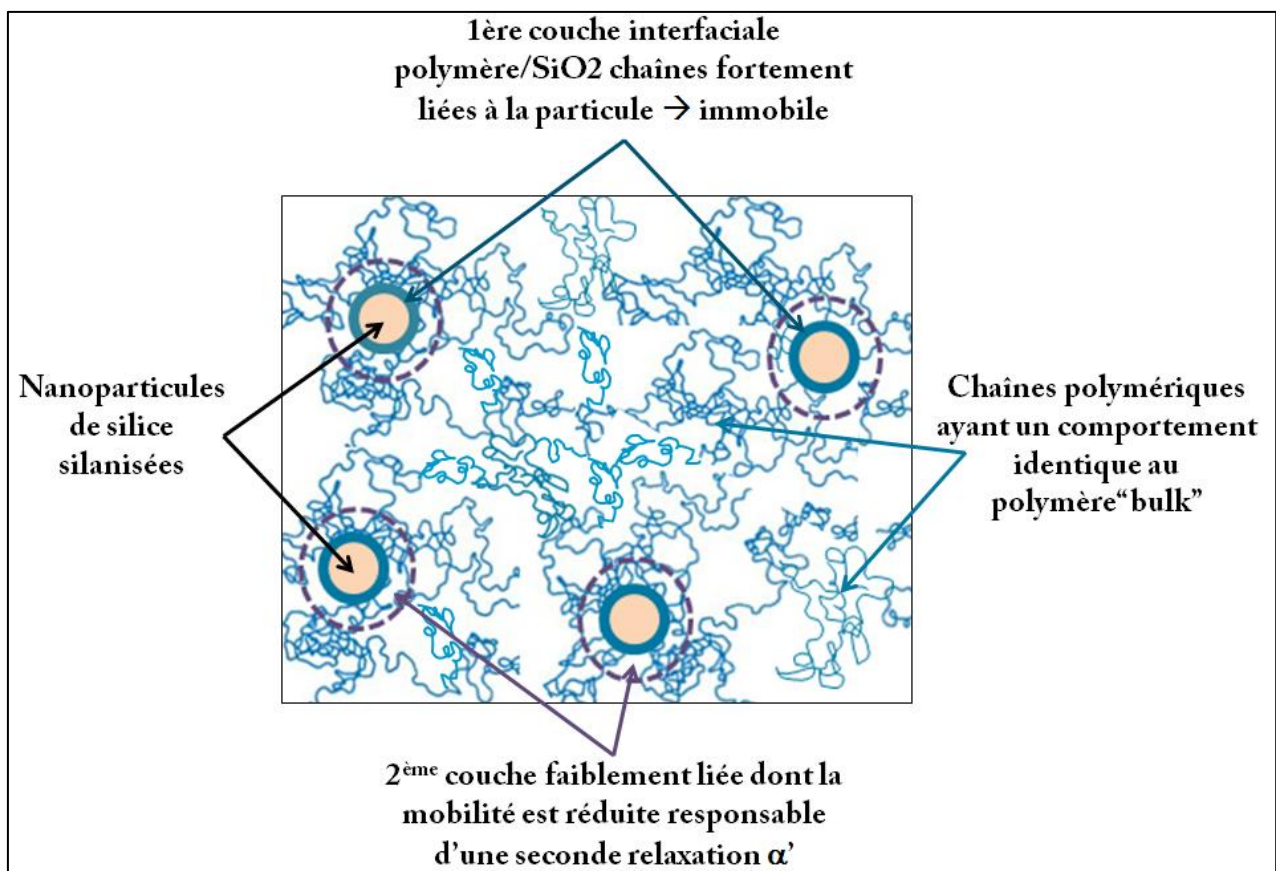


Figure III.7 – Schéma illustrant l'organisation en trois couches au voisinage des nanoparticules de silice.

Ce confinement à l'échelle nanométrique autour des nanoparticules de silice a un effet important sur le comportement diélectrique du matériau.

- La permittivité de la zone interfaciale se retrouve modifiée et sa contribution dans la valeur de la permittivité du composite n'est pas négligeable. *Vo et al* et *Todd et al*^{(TODD 03) (VO 02)} ont justement développé un modèle basé sur ceux de Brugman et de Maxwell, pour prédire la permittivité des mélanges, en tenant compte de la permittivité de la zone interfaciale. Cependant ne connaissant ni la valeur de permittivité de la zone interfaciale, ni son volume, nous n'avons pas pu utiliser leur modèle pour remonter à la fraction volumique exacte de nanoparticules dans le matériau.
- L'apparition d'un mécanisme de relaxation additionnel un peu plus lent que celui caractéristique de la relaxation α ^{(ALCOUTALBI 05) (FRAGIADAKIS 07)}, ainsi qu'un léger décalage de cette dernière vers les plus basses fréquences sont généralement constatés. Cette modification de la dynamique de la relaxation α sera étudiée plus en détail dans le *paragraphe III.3.2.2.1*.

III.3.2 Effet des nanoparticules de silice sur les mécanismes de relaxation présents dans la résine

Dans les résines pures et chargées ayant été refroidies par une trempe à la fin du recuit de réticulation, quatre mécanismes de relaxation sont présents dans les gammes de fréquence et de température étudiées (*Figure III.8*). L'incorporation des nanoparticules n'a aucun effet sur le nombre de relaxations. En revanche une modification de l'allure de la partie imaginaire de la permittivité relative en plus de l'augmentation de la partie réelle, est constatée.

Nous avons choisie de représenter le facteur de dissipation ($\tan(\delta)$) et non les pertes diélectriques, car lorsque la température dépasse 100°C la conductivité présente dans le matériau, vient cacher certains mécanismes de relaxation.

La mesure à 25°C (*Figure III.8*) met en évidence une légère augmentation de la valeur du facteur de dissipation, ainsi qu'une modification des fréquences maximales des deux mécanismes de relaxation présents. Contrairement à la relaxation β dont la fréquence de relaxation diminue suite à l'ajout des nanoparticules de silices la relaxation I se décale vers les plus hautes fréquences. La cause de ce mécanisme de relaxation ainsi que l'origine jouée par les nanoparticules sur sa modification seront discutées ultérieurement (*paragraphe III.4.1*).

Les mesures faites aux plus hautes températures exhibent deux autres mécanismes de relaxation : la relaxation principale α , ainsi que la relaxation II causée par des mécanismes de polarisation interfaciale.

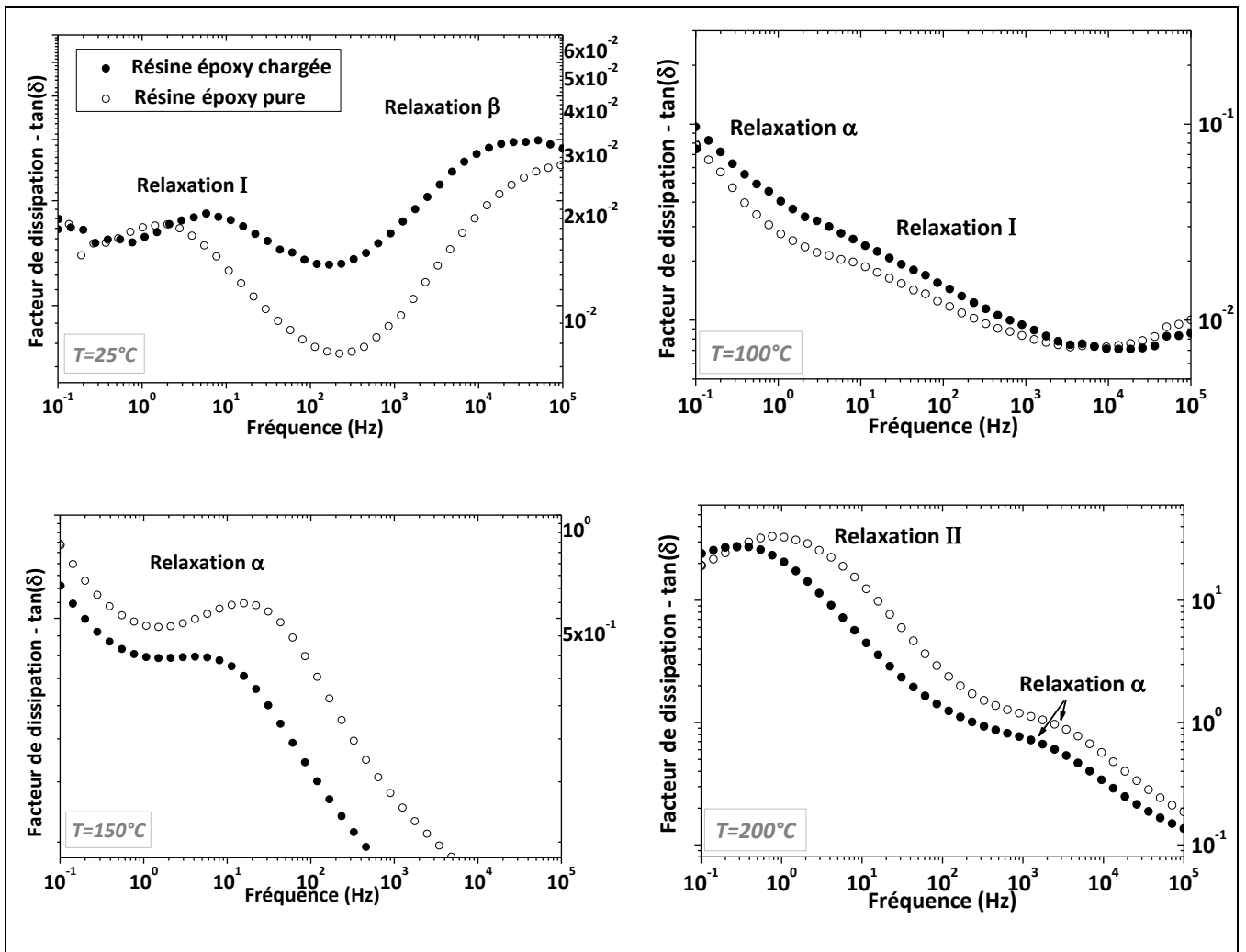


Figure III.8 - Évolution du facteur de dissipation de la résine époxy pure et chargée en fonction de la fréquence pour une température variant de 25°C à 200°C.

III.3.2.1 Etude des mécanismes de polarisation interfaciale

III.3.2.1.1 Mécanismes de polarisation interfaciale dans la résine époxy pure

Le comportement des parties réelle et imaginaire de la permittivité, de la conductivité et du facteur de perte de la résine époxy pure en fonction de la fréquence, est représenté pour des températures allant de 155°C à 200°C sur la *Figure III.9*.

Les valeurs de ε' et ε'' augmentent fortement avec la diminution de la fréquence et la croissance de la température. La permittivité devient supérieure à 10^3 , ce qui ne peut s'expliquer par les seules propriétés volumique de la résine époxy. La pente de $\varepsilon''(f)$ dans les basses fréquences tend vers -1, ce qui est caractéristique des effets de conductivité dc. Le facteur de dissipation ($\tan(\delta)$) exhibe quant à lui un pic qui se déplace vers les hautes fréquences.

L'apparition de cette relaxation dans le domaine des basses fréquences, est accompagnée d'un plateau où la conductivité AC ($\sigma_{ac} = \omega \varepsilon_0 \varepsilon''$) est indépendante de la fréquence. Des phénomènes similaires ont été

observés dans des matériaux comme le polyéthylène téréphtalate (PET) (NEAGU 00a) le nylon (LU 06) ou encore dans une résine époxy contenant des fibres PZT (HAMMAMI 07). Ces auteurs ont attribué la valeur élevée de ε' à une accumulation de porteurs de charges aux interfaces présentes dans le volume du matériau (polarisation interfaciale de type Maxwell Wagner Sillars) et/ ou à l'interface entre le polymère et les électrodes (polarisation d'électrode ou par charges d'espaces).

Lorsque $T > T_g$, l'évolution avec la variation de la température de la conductivité quasi dc (σ_0) est très bien décrite par une loi de type Vogel – Fulcher – Tamman (Figure III.10). Comme l'ont déjà constaté de nombreux auteurs dans différents types de matériaux vitrifiables, les mécanismes de conductivité présents dans notre résine sont gouvernés par les mouvements coopératifs des segments de chaînes polymères (PISSIS 98) (NEAGU 00b) (BENDLER 01) (SMAOUI 10).

Les valeurs que nous déterminons pour T_v , B et σ_0 , sont très éloignées de celle calculée par Smaoui *et al* dans leur résine époxy pure. Cela dit la température à laquelle leur relaxation α apparaît suggère que la résine n'est pas complètement réticulée. Il n'est donc pas surprenant de trouver des valeurs éloignées.

A partir du facteur B et de la relation (III-2) il est possible de remonter à la valeur de l'énergie d'activation de la conductivité dc. A $T=200^\circ\text{C}$ E_{av} est égale à 196 kJ/mol (2eV).

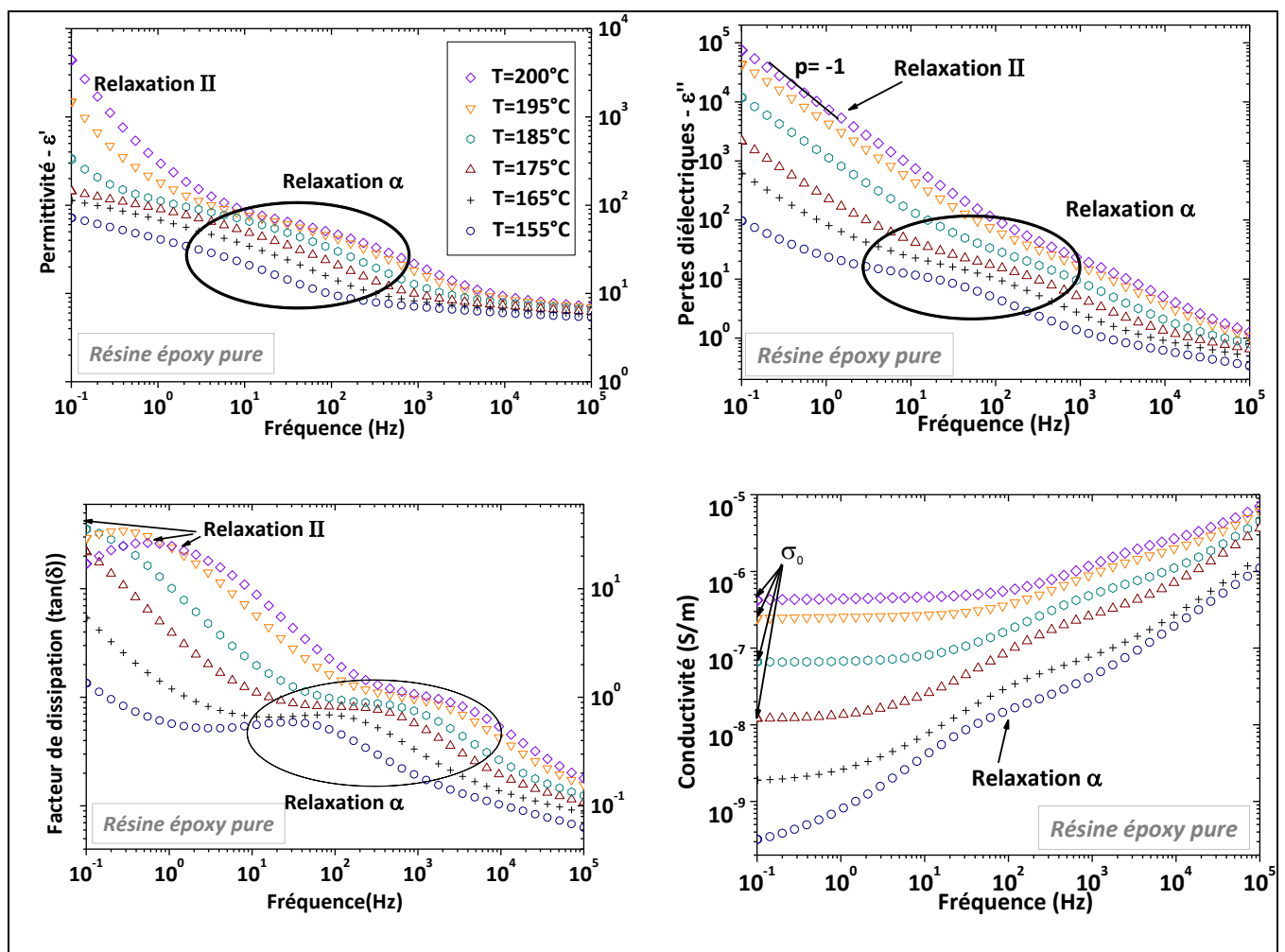


Figure III.9 – Evolution des propriétés diélectriques de la résine époxy pure de 155°C à 200°C.

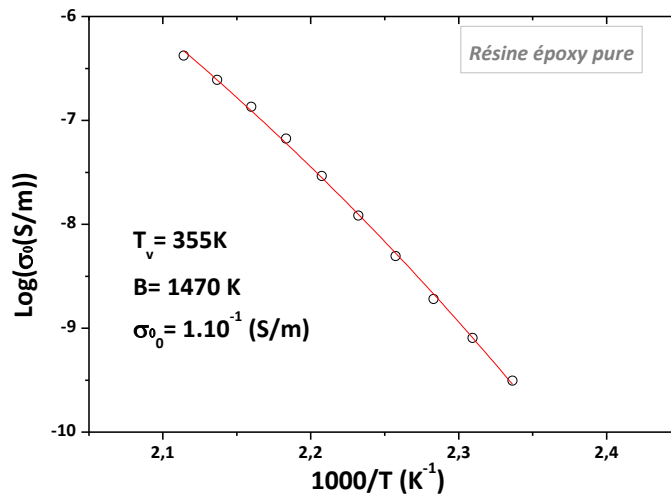


Figure III.10 – Evolution de σ_0 sur le plateau de conductivité à 0,1Hz en fonction de la température.

Dans notre résine, lorsque la température atteint des valeurs supérieures à T_g , les défauts/porteurs de charges peuvent se déplacer dans le volume du matériau et ainsi participer à la conduction basse fréquence. Certains porteurs de charges se retrouvant piégés aux interfaces causent des mécanismes de polarisation interfaciale.

La relaxation II est la conséquence directe de ce phénomène de transport de porteurs de charges et de leur accumulation au niveau des zones interfaciales.

La suite de ce paragraphe a pour objectif de déterminer si il s'agit de polarisation par charges d'espaces ou plutôt de type Maxwell-Wagner-Sillars ou encore d'une combinaison des deux.

Des mesures isochrones à 1Hz avec deux types d'électrodes (argent et or) ont mis en évidence l'impact de la nature de l'électrode sur la relaxation II (*Figure III.11*). L'argent a été choisi suite à l'étude d'Adamec ^(ADAMEC 74) dans laquelle il avait utilisé ce métal pour discuter de la polarisation d'électrode dans son étude sur les effets de la polarisation dans une résine époxy aux températures élevées. La différence d'allure de notre relaxation II selon la nature de l'électrode, confirme que la polarisation d'électrode contribue bien à ce pic de perte. Cela n'exclue pas pour autant l'intervention de la polarisation interfaciale de type MWS.

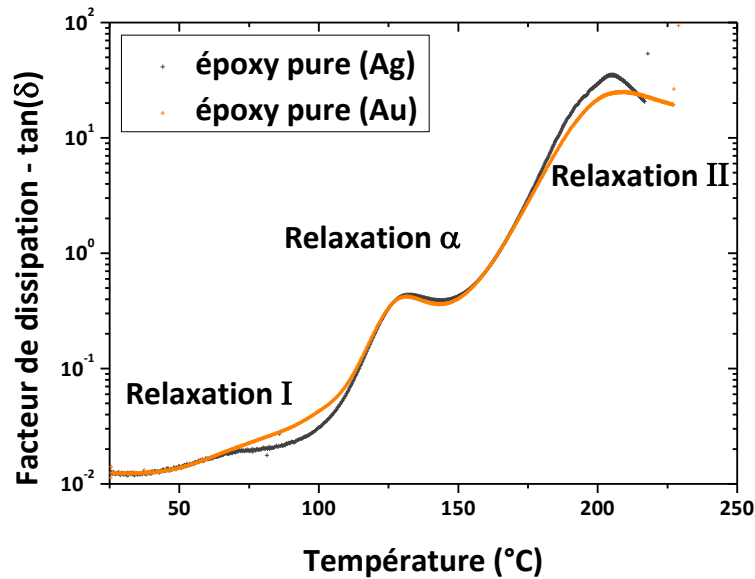


Figure III.11 – Impact de la nature de l'électrode sur la mesure isochrone faite à 1Hz et $dT/dt= 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sur la résine époxy pure de 25°C à 225°C .

Les mesures de TSC réalisées sur la résine époxy pure (Figure III.12) suivant deux protocoles (Tableau III.1) ont permis de mettre en évidence l'existence de plusieurs pics de courant dans le domaine des températures positives correspondant aux mécanismes de relaxation étudiés en spectroscopie diélectrique pour des fréquences équivalentes à 10^{-3} - 10^{-4}Hz (RUNT 97). Le premier pic de courant apparaissant vers 40°C est sûrement lié à la relaxation I observée en spectroscopie diélectrique. Le deuxième pic dont le maximum se situe vers 100°C est fort probablement causé par la relaxation α qui apparaît sur les mesures isochrones à 1Hz vers 130°C . Lorsque la température devient supérieure à T_g une forte augmentation du courant liée à la libération des charges d'espace présentes dans la résine époxy (KAWAMOTO 91) est détectée. Ce phénomène qui semble être l'homologue de la relaxation II en spectroscopie diélectrique, est en réalité la combinaison de deux pics de courants, un premier vers 135°C – 140°C sûrement lié à des mécanismes de polarisation interfaciale de types MWS et un deuxième vers 160°C - 165°C probablement causé par de la polarisation d'électrode.

Protocole	T_p	t_p	U_p	T_0	t_{s1}
Protocole A	80°C	10min	80V	-100°C	5min
Protocole B	40°C	10min	80V	-100°C	5min

Tableau III.1 – Protocoles de TSC effectués sur la résine pure.

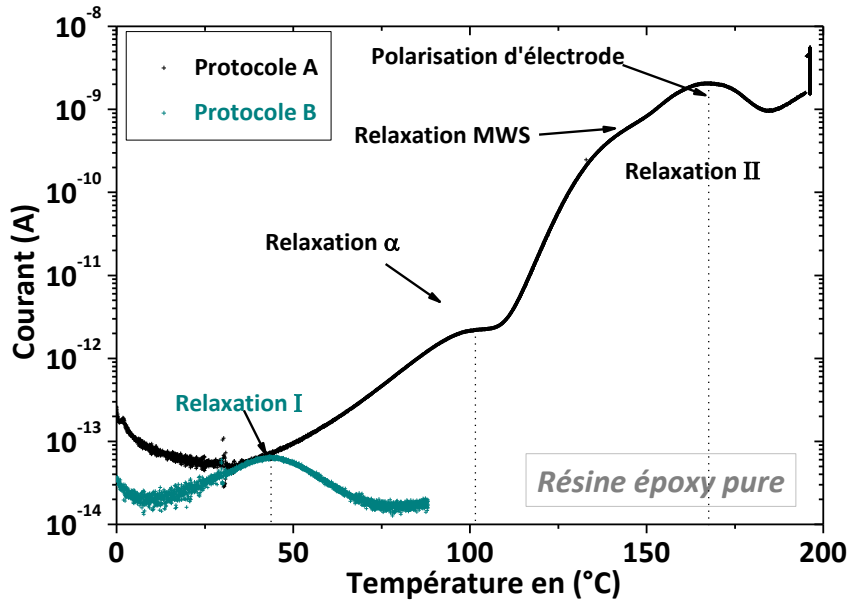


Figure III.12 – Mesure de TSC dans la résine époxy pure suivant deux protocoles (tableau III.1).

Pour distinguer les effets volumiques des effets de surface, le formalisme de l'impédance complexe Z^* est souvent utilisé. La polarisation d'électrode étant un phénomène fortement capacitif, son temps de relaxation est bien plus important que celui des mécanismes de polarisation ayant lieu dans le volume du matériau. L'impédance complexe Z^* est obtenue en transformant les données de la Figure III.9, en utilisant la formule suivante :

$$Z^* = Z' - iZ'' \quad (\text{III-4})$$

$$Z^* = \frac{1}{i\omega C_0 \epsilon^*} \quad (\text{III-5})$$

$$Z^* = \frac{\epsilon''}{\omega C_0 (\epsilon'^2 + \epsilon''^2)} - i \frac{\epsilon'}{\omega C_0 (\epsilon'^2 + \epsilon''^2)} \quad (\text{III-6})$$

Où C_0 est la capacité de l'échantillon lorsque l'espace entre les deux électrodes est vide.

Le diagramme de Nyquist ($Z''-Z'$) basé sur ce formalisme est représenté à 200°C pour la résine époxy pure avec deux types d'électrodes et à 195°C simplement avec une électrode en or (Figure III.13).

Dans le domaine des basses fréquences, la fréquence où $Z''=f(Z')$ présente un minimum (f_{\min}) se situe vers des valeurs plus faibles lorsque l'électrode supérieure est en argent. Cette dépendance de f_{\min} avec la nature de l'électrode suggère que f_{\min} est la fréquence qui sépare les effets volumiques des effets surfaciques et qu'en deçà de f_{\min} les phénomènes de transport au niveau des interfaces deviennent prédominants. Avec la diminution de la température, la fréquence séparant les phénomènes volumiques des effets surfaciques se décale vers les plus basses fréquences. Nous pouvons noter que la zone fréquentielle d'existence des effets surfaciques déterminé par le diagramme de Nyquist en dessous de

$f_{\min} = 1,1$ Hz à $T=200^{\circ}\text{C}$, correspond à la zone de fréquence où la permittivité réelle ϵ' augmente fortement (Figure III.9). Ceci confirme bien la forte contribution de la polarisation d'électrode à la valeur de ϵ' lorsque la fréquence devient inférieure à f_{\min} . Avec l'interface polymère/argent, f_{\min} est décalé vers les plus basses fréquences, comme si l'utilisation de l'argent retardait l'apparition de ce processus de transport aux interfaces, suggérant que l'électrode d'argent avait un caractère moins bloquant que celle en or.

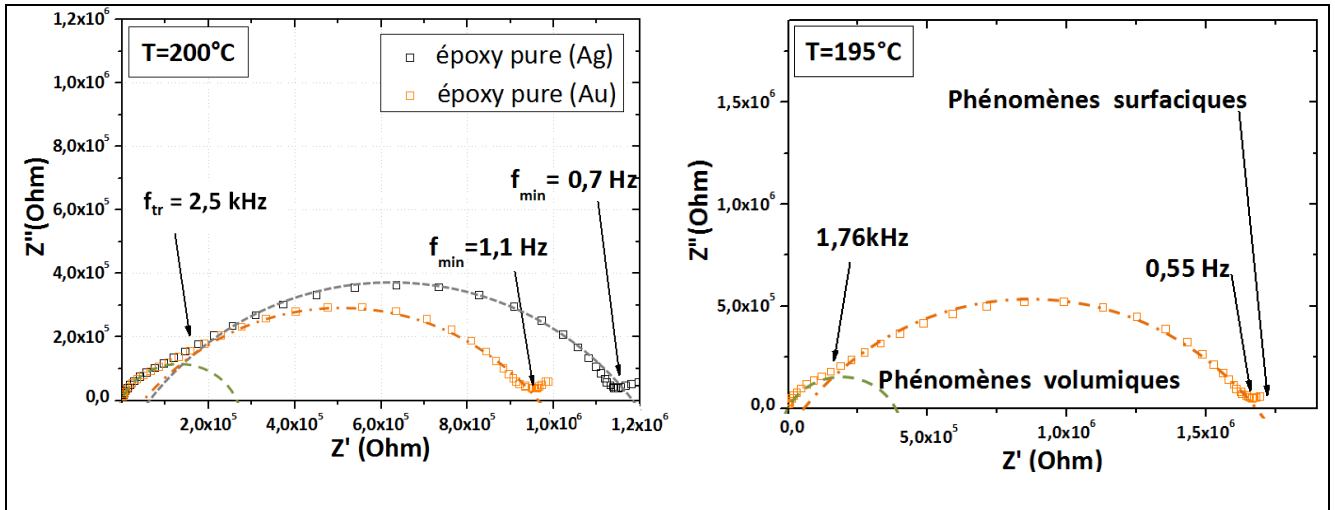


Figure III.13 – Diagrammes de Nyquist à $T=200^{\circ}\text{C}$ et 195°C de la résine époxy pure.

Au-delà de 1,1 Hz (Figure III.13) le comportement diélectrique du matériau présente deux arcs de cercles consécutifs relatifs à des phénomènes présents dans le volume. L'arc de cercle (trait vert) apparaissant dans le domaine des fréquences les plus élevées, est identique pour les deux types d'électrodes utilisées. La fréquence (f_{tr}) à laquelle il croise le deuxième arc de cercle (trait orange) est indépendante de la nature de l'électrode et tend à se décaler vers les plus basses fréquences avec la diminution de la température (à $T=200^{\circ}\text{C}$ $f_{tr}=2,5$ kHz et à $T=195^{\circ}\text{C}$ $f_{tr}=1,76$ kHz). Ces fréquences de transition correspondent approximativement au début de la contribution de la relaxation α à la permittivité (Figure III.9) et au module électrique (Figure III.14). Le second arc de cercle est probablement lié à une relaxation interfaciale de type MWS.

L'utilisation du module électrique (III-7) permet de minimiser les variations importantes de la permittivité et de la conductivité aux basses fréquences ce qui est très utile pour interpréter les relaxations présentes dans le volume du matériau. En effet les problèmes causés par la nature de l'électrode, les phénomènes d'injection de charges d'espace ou encore la conduction liée aux impuretés, qui gênent l'étude de ces relaxations volumiques sur les spectres de la permittivité complexe, peuvent être résolus voire même ignorés grâce à ce formalisme (BAKR 77).

$$M^* = \frac{1}{\epsilon^*} = M' + iM'' \quad (\text{III-7})$$

$$M^* = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + i \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \quad (\text{III-8})$$

Comme le montre la *Figure III.14*, le mécanisme de polarisation présent aux basses fréquences et hautes températures, responsable de la forte augmentation de la permittivité complexe (*Figure III.9*), n'est pas présent sur le spectre représentant la partie imaginaire du module M^* . Cette représentation permet d'observer un autre mécanisme, la relaxation MWS dont nous suspicions l'existence suite aux mesures de TSC et confirmée grâce au diagramme de Nyquist, mais qui était cachée par la polarisation d'électrode sur la *Figure III.9*.

Remarque : Ce mécanisme de relaxation MWS est causé par un arrangement local dont nous discutons dans le paragraphe qui suit.

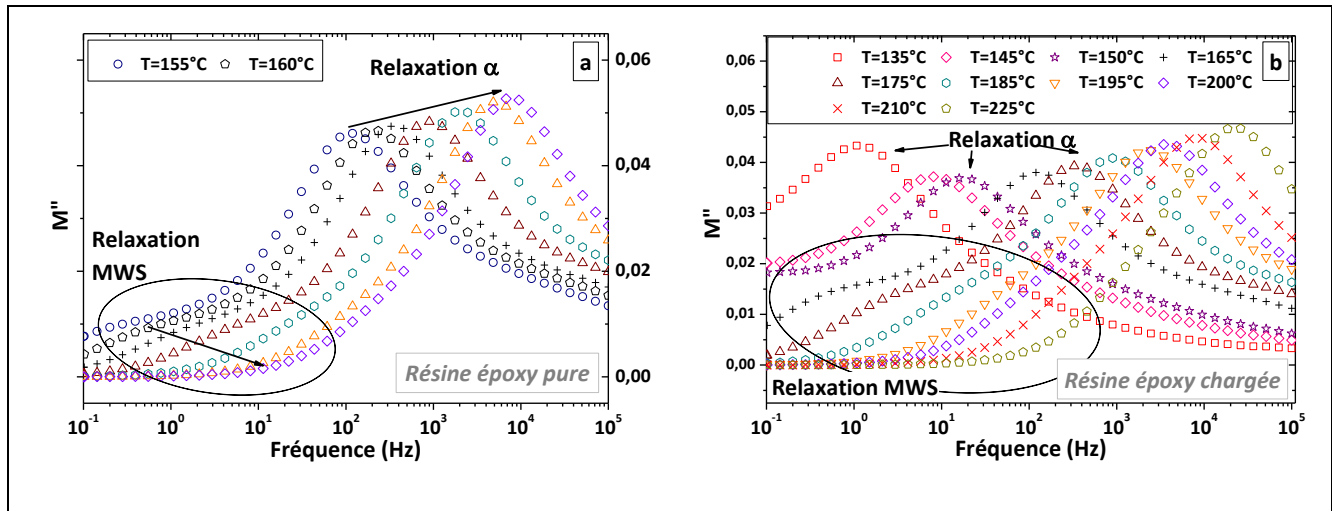


Figure III.14 - Evolution des pic de relaxation MWS et α avec l'augmentation de la température de (a) $T= 155^{\circ}\text{C}$ à 200°C pour la résine époxy - (b) $T= 135^{\circ}\text{C}$ à 225°C pour la résine époxy chargée.

III.3.2.1.2 Impact des nanoparticules sur les mécanismes de polarisation interfaciale

Dans la résine chargée comme pour la résine pure, l'apparition de la polarisation interfaciale de type Maxwell-Wagner-Sillars est accompagnée par l'amorce d'un plateau de conductivité (*Figure III.15*) dont nous avons déjà discuté l'origine au début du paragraphe.

⇒ Mécanisme de conduction

L'évolution de la conductivité basse fréquence de la résine chargée en fonction de la température est reportée sur la *Figure III.16* avec celle de la résine époxy pure.

Comme le montrait déjà la *Figure III.15*, la valeur de la conductivité basse fréquence est plus élevée dans la résine pure que dans le composite. L'ajout de nanoparticules est généralement accompagnée d'une augmentation de la concentration en impuretés et donc en porteurs de charges. Nous aurions ainsi pu nous attendre à une conductivité plus forte dans le cas de la résine époxy chargée par comparaison avec la résine pure. Plusieurs explications peuvent être envisagées pour interpréter cette observation.

- Une première explication pourrait venir du fait que l'ajout de nanoparticules diminue la mobilité des chaînes polymères Zhang et al, (ZHANG 05) ont justement démontré que la

température de transition vitreuse jouait un rôle dans la conductivité ionique en influençant la mobilité des ions.

- Une deuxième explication a été proposée par Perez ^(PEREZ 08) dans son étude diélectrique de nanocomposites silicones, où il observait aussi une diminution de la conductivité lorsque des nanoparticules de silices étaient ajoutées à des élastomères silicones. D'après ses travaux, la présence de ces particules constitueraient 'des barrières' à la conduction, autrement dit le chemin de conduction pour que les charges traversent le matériau sera plus 'sinueux'.

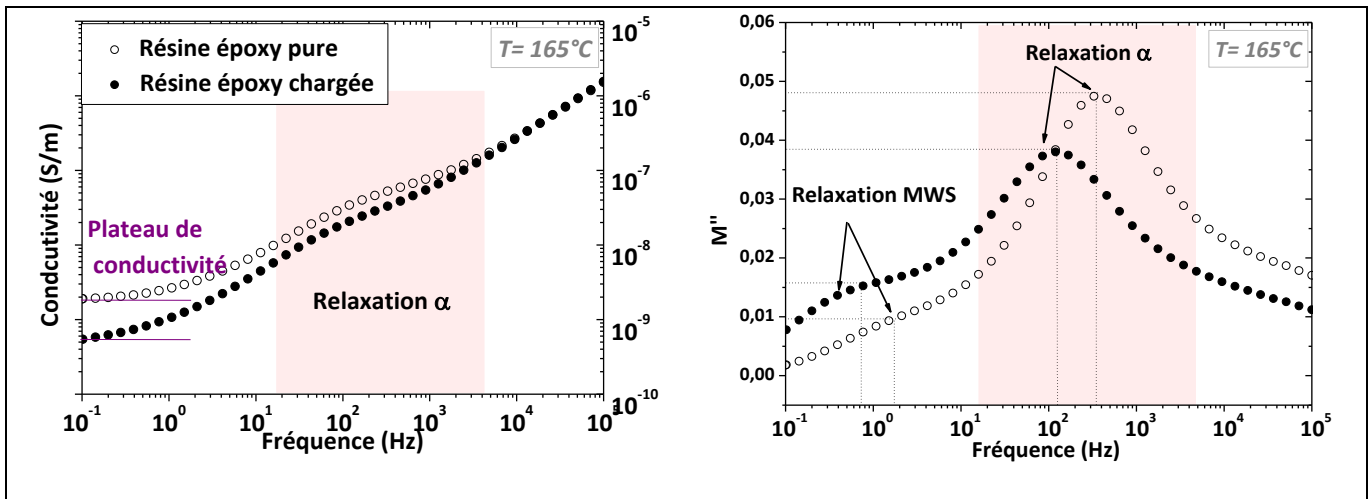


Figure III.15 – Impact de l'ajout des nanoparticules sur la conductivité et le module électrique M'' mesurés à 165°C.

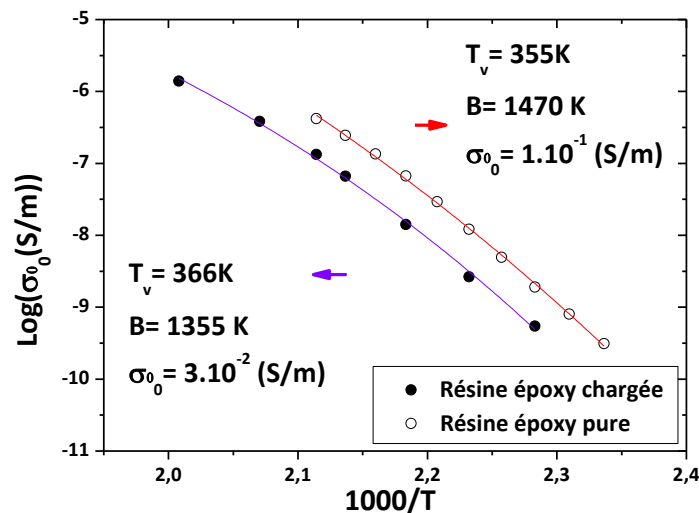


Figure III.16 – Evolution de la conductivité basse fréquence en fonction de la température.

⇒ Polarisation MWS

L'évolution avec la fréquence du module électrique et de la conductivité, de nos résines pures et chargées, a une allure très proche de celle de Hammami et al ^(HAMMAMI 07) obtenue sur des résines époxy chargées avec des fibres de PZT. Cependant dans leur étude aucun mécanisme de polarisation

interfaciale MWS n'est détectable sur les spectres diélectriques de leur résine pure, alors que dans nos matériaux ces mécanismes MWS sont présents que des nanoparticules soient présentes ou non.

Ce type de polarisation étant liée à la présence d'interfaces, elle est généralement observée dans le volume des polymères chargés (FRAGIADAKIS 07) (GONON 01) (RAMAJO 05). Cependant Nelson *et al* (NELSON 04) ainsi que Smaoui *et al* (SMAOUI 10) ont eux aussi mis en évidence de la polarisation interfaciale de type MWS dans leur résine époxy non chargée. En effet, dans certaines résines époxy l'existence d'un arrangement périodique local a été mise en évidence grâce à des mesures de diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS – *Small Angle X-Ray Scattering*) (MEDHIOUB 07). Cette organisation locale crée des interfaces dans le volume de la résine époxy où l'accumulation de charges est favorisée, ce qui se traduit par une relaxation de type MWS sur les spectres diélectriques.

Sur la *Figure III.15* la relaxation MWS a lieu pour des fréquences plus élevées et paraît plus faible en amplitude dans la résine époxy pure. La présence des nanoparticules de silice augmentant la quantité d'interfaces, il est tout à fait logique que la force diélectrique de cette relaxation soit plus importante dans la résine chargée. Le décalage vers les plus basses fréquences est lié à l'élévation de la T_g dans la résine chargée, retardant l'apparition des phénomènes de conduction et par là même l'apparition de la polarisation MWS.

D'après le diagramme de Nyquist (*Figure III.17*), les phénomènes surfaciques apparaissent plus tard dans la résine chargée. Comme évoqué, du fait du plus grand nombre d'interfaces, le chemin emprunté par les charges électriques pour atteindre les électrodes est plus 'sinueux', il leur faut plus de temps pour atteindre les électrodes et provoquer le mécanisme de polarisation d'électrode.

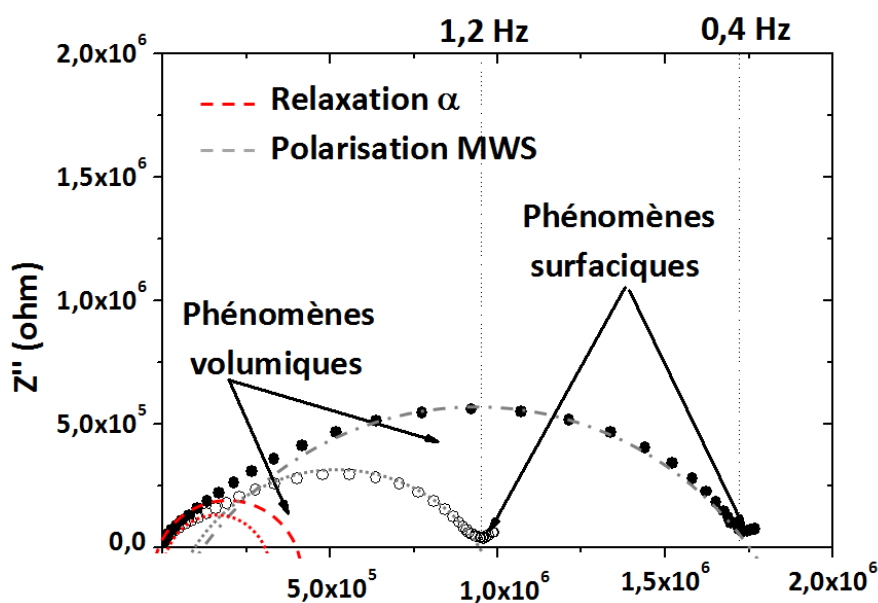


Figure III.17 – Diagramme de Nyquist à $T=200^\circ\text{C}$ pour la résine époxy pure (cercle vide) et la résine époxy chargée (cercle plein).

En résumé lorsque la température de transition vitreuse est dépassée les chaînes gagnent en mobilité ce qui permet aux porteurs de charges (impuretés, molécules n'ayant pas complètement réagi) de se déplacer beaucoup plus facilement que dans l'état vitreux. Ce mouvement des porteurs de charges est responsable de la conductivité basse fréquence présente dans la résine époxy. Cependant ces charges sont susceptibles de s'accumuler au niveau des interfaces, causant ainsi deux types de phénomènes de polarisation interfaciale responsables de la forte augmentation de la permittivité et des pertes diélectriques aux basses fréquences:

- La polarisation de type MWS liée à la présence d'un arrangement local et des nanoparticules de silice.
- La polarisation d'électrode liée au caractère plus au moins bloquant de l'interface polymère/électrode.

Le fait que la présence des nanoparticules ralentisse la conductivité constitue un point particulièrement intéressant pour l'utilisation en tant que "*wafer level underfill*" puisque ces résines, en plus de posséder une CTE adéquate et d'excellentes propriétés mécaniques pour assurer la fiabilité de l'empilement, doivent également être d'excellents isolants.

III.3.2.2 Relaxation sous vitreuse et vitreuse de la matrice polymère

III.3.2.2.1 Relaxation α

Dans le domaine des hautes températures, en plus de la polarisation Maxwell-Wagner-Sillars et de la polarisation d'électrode, une autre relaxation est présente, la relaxation α qui apparaît au voisinage de 130°C pour une mesure faite à 1Hz (*Figure III.18*).

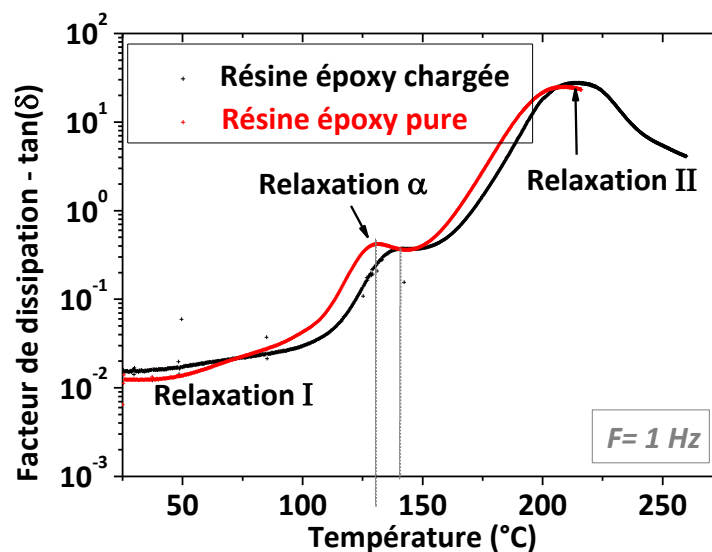


Figure III.18 – Evolution du facteur de dissipation ($\tan(\delta)$) mesuré à 1Hz et $dT/dt=2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, en fonction de la température de 25°C à 250°C pour le résine pure et celle chargée.

L'ajout des nanoparticules de silice est responsable d'une diminution de l'amplitude de la relaxation α et de son décalage vers les plus basses fréquences dans le cas des mesures isothermes (Figure III.15) ou vers les plus hautes températures dans le cas des mesures isochrones (Figure III.18).

Dans la littérature, l'impact des nanoparticules sur la dynamique des chaînes dans les polymères nanocomposites apparaît être très controversé. En effet, dans l'étude de *Fragiadakis et al*^(FRAGIADAKIS 07), la présence des nanoparticules ne semble pas avoir d'impact sur la valeur de la transition vitreuse. Cependant une relaxation additionnelle est présente sur les spectres de TSC vers des températures plus élevées, montrant que la mobilité des chaînes macromoléculaires au voisinage des nanoparticules est réduite. Dans la majorité des cas, l'ajout de nanoparticules est aussi responsable d'une modification de la température de transition vitreuse : une augmentation^(CAO 02) ou une diminution^{(SUN 04) (RAMAJO 05)}. Dans les études de *Sun et al*^(SUN 05), l'ajout de charges de silice de taille nanométrique s'accompagne d'une diminution de la température de transition vitreuse (T_g) (Figure III.19). Selon eux, l'augmentation du volume libre, suite à l'addition des nanoparticules de silice, permettrait aux chaînes macromoléculaires de gagner en mobilité causant ainsi la chute de la T_g et le décalage de la relaxation α vers les plus basses températures.

A l'inverse, lorsque des liaisons chimiques sont créées à l'interface nanoparticules / polymère, les chaînes macromoléculaires perdent en mobilité et une augmentation de la T_g est constatée^(CAO 02) comme nous l'observons dans notre étude. La diminution de l'amplitude du pic de relaxation est probablement liée à la présence d'une couche immobile comme l'explique le modèle en trois couches (Figure III.7).

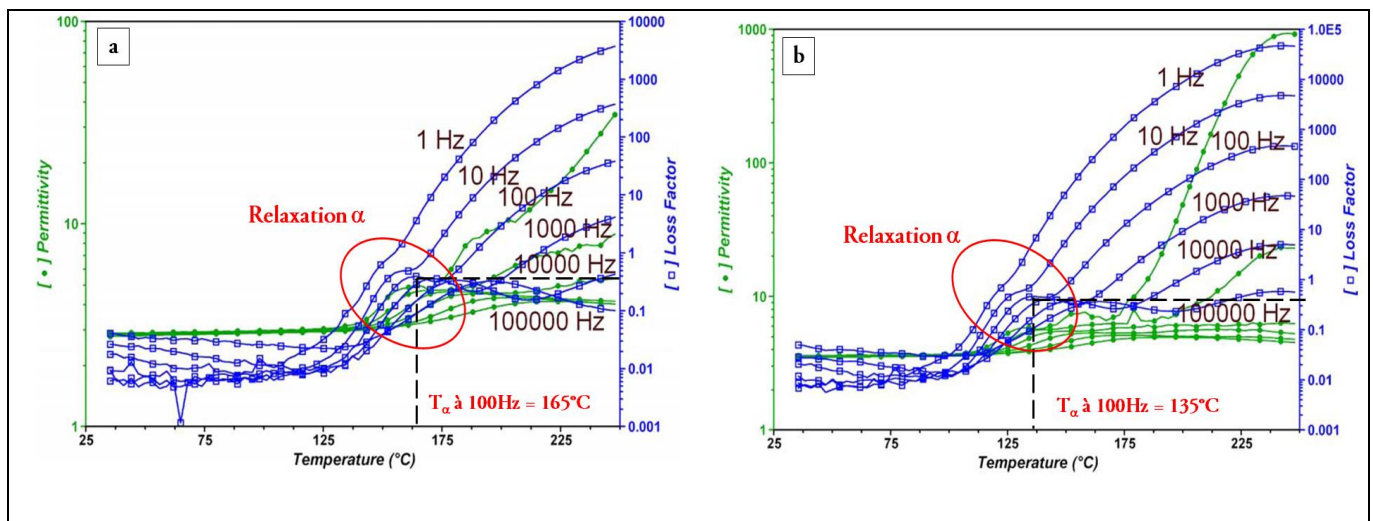


Figure III.19 - Mesures isochrones de la résine époxy pure (a) et de la résine époxy chargée (b) présentées dans l'étude de *Sun et al*^(SUN 05).

En modélisant le comportement de la relaxation α par la loi empirique de Vogel Fulcher Tamman VFT (Figure III.20), il est possible d'extraire B, ainsi que T_v et τ_0 . Il ressort que l'ajout de nanoparticules est accompagné d'une diminution du facteur B, d'une augmentation de T_v et du temps de relaxation τ_0 . En extrapolant la dépendance VFT, il est possible de déterminer la valeur de T_g , qui, comme nous l'attendions suite aux mesures isochrones à 1 Hz, augmente bien avec l'ajout des nanoparticules. Les

températures T_v déterminées à partir de ce modèle sont environ 40-45K en dessous de la température de transition vitreuse, comme c'est le cas dans la majorité des matériaux vitrifiables (HEDVIG 77).

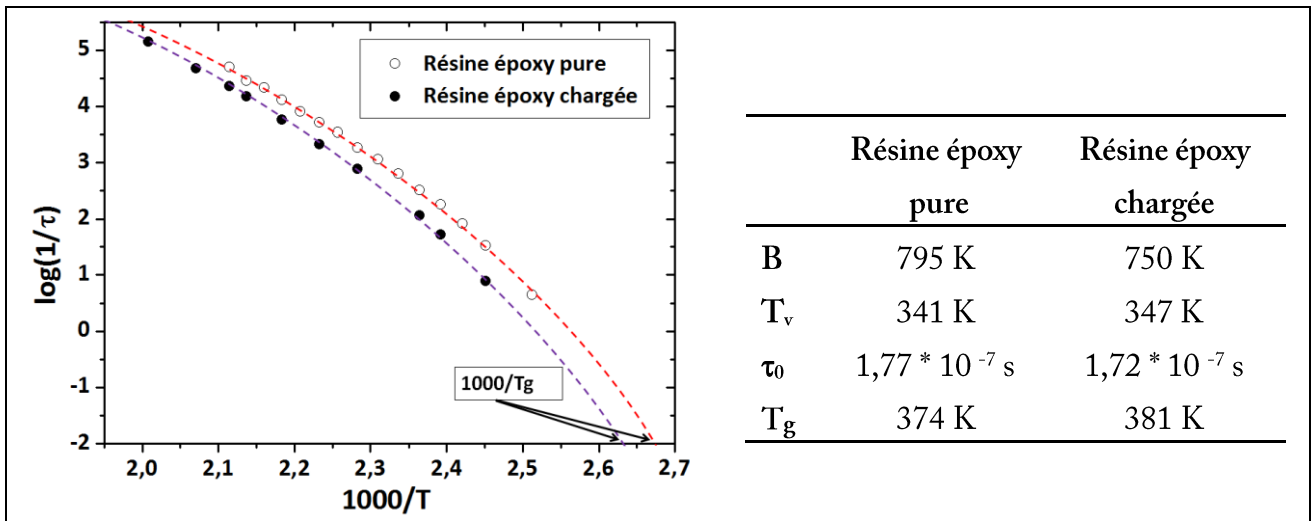


Figure III.20 - Evolution de l'inverse du temps de relaxation de la relaxation α avec l'augmentation de la température. Les traits continus représentent la modélisation à l'aide d'une loi VFT dont les paramètres sont répertoriés dans le tableau.

Dans le paragraphe précédent nous avons montré que la conductivité basse fréquence suivait aussi une loi VFT. Cependant les valeurs de T_v déterminées sont supérieures à celles obtenues pour la relaxation α . Cette différence des températures de Vogel du mécanisme de relaxation α et de celle de la conductivité quasi dc a déjà été constatée par *Pissis et al* (PISSIS 98).

III.3.2.2.2 Relaxation β

Afin d'étudier plus en détail le mécanisme de relaxation β visible dans les hautes fréquences à température ambiante, des mesures dans le domaine des températures négatives jusqu'à -50°C ont été faites. En effet, on rappelle que les mécanismes de polarisation activés thermiquement se décalent vers des plus basses fréquences avec l'abaissement de la température, les ramenant ainsi dans les plages d'analyse de notre dispositif de spectroscopie diélectrique. Ces mesures représentées sur la *Figure III.21*, montrent que le mécanisme β s'étend sur une large gamme de fréquence (3 décades) et que son amplitude diminue avec l'augmentation de la température. L'évolution de sa fréquence de relaxation avec l'élévation de la température est très bien décrite par une loi de type Arrhenius. L'énergie d'activation extraite du diagramme d'Arrhenius est de 0,72eV (70kJ/mol) pour la résine pure (*Figure III.22*). L'allure du pic de pertes ainsi que sa dépendance avec la température confirment bien que ce mécanisme de relaxation est causé par la transition sous vitreuse (relaxation β) liée aux mouvements des bouts de chaînes. Dans les résines époxy la relaxation β est souvent attribuée aux groupements hydroxyl ou hydroxyl ether (MANGION 92). Cependant la présence de ces groupements dépend du durcisseur utilisé (SHIMBO 84) et les analyses FTIR menées sur nos résines ne semblent pas mettre en évidence de bande d'absorption liée à ce type de groupements.

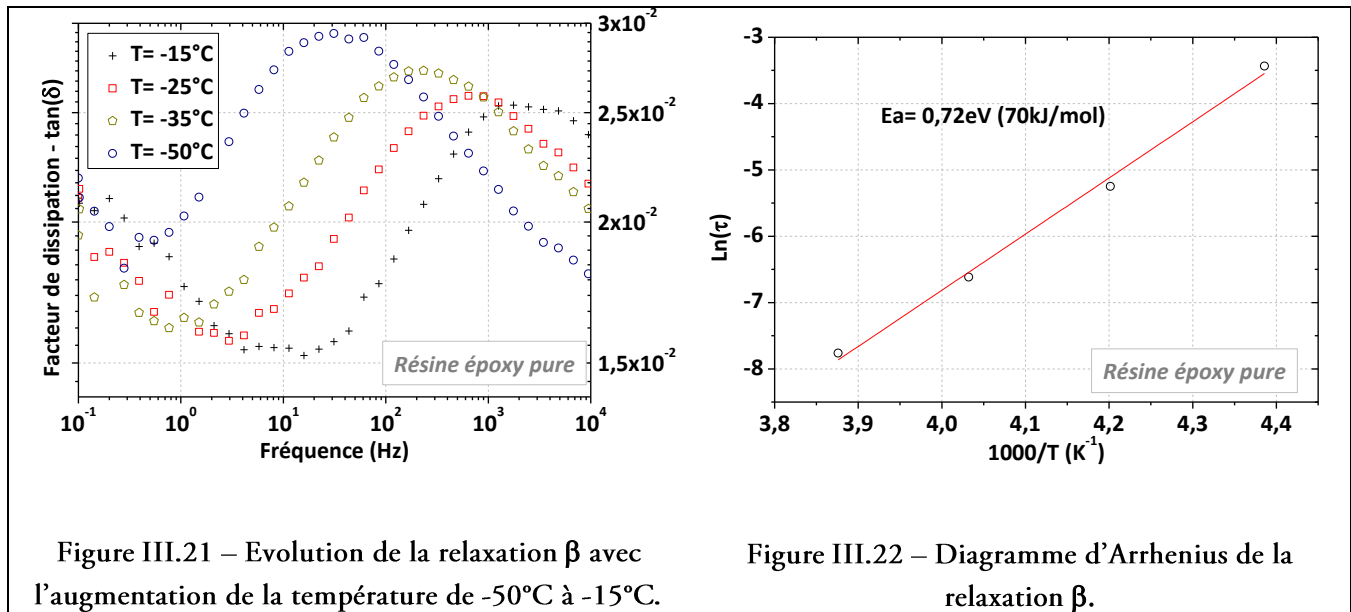


Figure III.21 – Evolution de la relaxation β avec l'augmentation de la température de -50°C à -15°C .

Figure III.22 – Diagramme d'Arrhenius de la relaxation β .

III.4 Impact des conditions du recuit de réticulation

III.4.1 Impact de la vitesse de refroidissement

III.4.1.1 Diffraction des rayons X en incidence rasante (“*Small Angle X-Ray Scattering*” : SAXS)

Les polymères thermodurcissables sont généralement amorphes, mais ils peuvent dans certains cas présenter une périodicité locale. Le spectre de diffraction des rayons X en incidence rasante (Figure III.23) présente deux pics : un premier pic vers $1,12^{\circ}$ présent quelle que soient les conditions de refroidissement, et un deuxième vers $1,85^{\circ}$ existant seulement dans l'échantillon ayant subi une trempe.

La présence de ces pics suggère l'existence d'une structure particulière (couches de différentes natures et de différentes épaisseurs, espacement entre les molécules quasi-régulier, plan réticulaire) en lien avec les conditions de refroidissement. La résine époxy qui a subi une rampe présente un arrangement périodique avec un espacement de $7,6\text{nm}$, alors que celle ayant subi une trempe présente un arrangement périodique avec deux espacements $7,6\text{nm}$ et $4,5\text{nm}$. En refroidissant plus lentement, la résine a plus de temps pour s'organiser et ainsi présenter un arrangement périodique avec un unique espacement.

La présence de ces arrangements périodiques crée des zones interfaciales dans le volume de la résine où les porteurs de charges sont susceptibles de s'accumuler, et ainsi de causer les mécanismes de polarisation de type MWS que nous avons mis en évidence dans le paragraphe III.3.2.1.

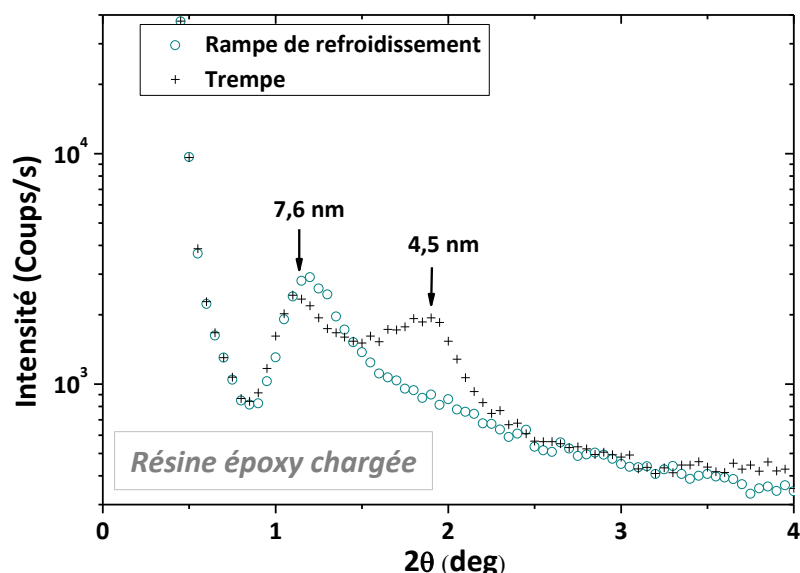


Figure III.23 – Diffraction des rayons X en incidence rasante d'une résine époxy chargée ayant subi deux refroidissements : une trempe ou un refroidissement contrôlé par une rampe.

Le calcul du stress résiduel, à partir de ces analyses de diffraction des rayons X, met en évidence l'existence d'une contrainte interne plus importante dans l'échantillon ayant subi une trempe (18,8 MPa) que dans la résine ayant subi une rampe de refroidissement (10,7 MPa). En effet, lorsque la résine époxy est refroidie depuis sa T_g jusqu'à la température ambiante, son réseau moléculaire se fige dans un état hors équilibre avec une contrainte interne plus importante que s'il était dans son état d'équilibre. *Brahatheeswaran et al* ^(BRAHATHEESWARAN 93) expliquent que plus le refroidissement est rapide, plus la résine époxy est éloignée de son état d'équilibre et plus la contrainte interne résiduelle est importante. La présence de cette contrainte interne, probablement liée à la présence d'un deuxième espacement dans l'arrangement périodique de la résine ayant subi une rampe, peut aussi entraîner de nombreux défauts, comme des fissures, des vides ainsi que la dégradation/ réduction de nombreuses propriétés importantes pour l'adhésion, ou encore comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant, une modification des propriétés diélectriques.

III.4.1.2 Analyse diélectrique – Etude des mécanismes de relaxation

III.4.1.2.1 Relaxation de la contrainte interne

L'impact de la vitesse de refroidissement sur le facteur de dissipation mesuré à 25°C est mis en évidence sur la *Figure III.24*. La résine époxy chargée ayant subi une rampe de refroidissement de 10°C/min à la fin du recuit de réticulation n'exhibe pas la relaxation I présente dans la résine ayant subi une trempe sous atmosphère ambiante.

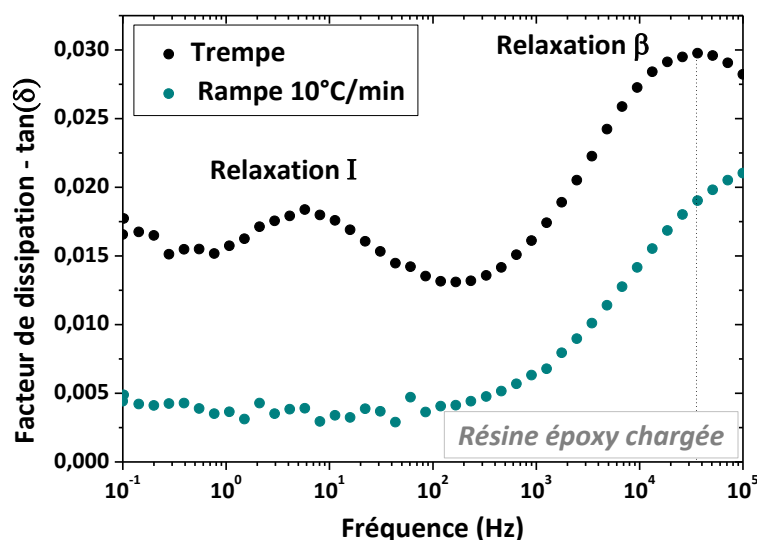


Figure III.24 - Impact des conditions de refroidissement sur les relaxations I et β présents dans la résine chargée à $T=25^{\circ}\text{C}$.

L'étude du facteur de dissipation de 25°C à 200°C , sur chacune des deux résines ayant subi soit une trempe soit une rampe, permet d'analyser l'impact des conditions de refroidissement sur les différents mécanismes de relaxation présents dans le matériau (Figure III.25).

Plusieurs observations peuvent être faites :

- La relaxation I ne semble pas se décaler vers les plus hautes fréquences lorsque la température augmente. De plus, elle disparaît lorsque la température avoisine la T_g .
- La relaxation α est décalée vers les plus hautes fréquences suite à un refroidissement lent.
- La relaxation II est aussi décalée vers les plus basses fréquences, et son amplitude augmente très légèrement.

Les analyses en diffraction des rayons X, présentées dans le paragraphe précédent ont mis en évidence un arrangement périodique suivant deux espacements dans la résine ayant subi une trempe, ainsi qu'une contrainte interne plus élevée que dans la résine refroidie suivant une rampe. L'identification de ces deux espacements uniquement présents dans la résine ayant subi une trempe, est représentative de la contrainte interne significative qui apparaît dans le matériau suite à un refroidissement trop rapide.

Lors des mesures, l'élévation de la température permet à la contrainte interne de relaxer. Cette relaxation s'accompagne naturellement d'un mouvement de dipôles liés aux chaînes polymères, mouvement à l'origine de la relaxation I.

Sa disparition au voisinage de T_g confirme bien que la relaxation de la contrainte interne est à l'origine de la relaxation I ; ce phénomène a déjà été observé dans des résines époxy à température ambiante vers 14 Hz par Smaoui et al^(SMAOUI 09).

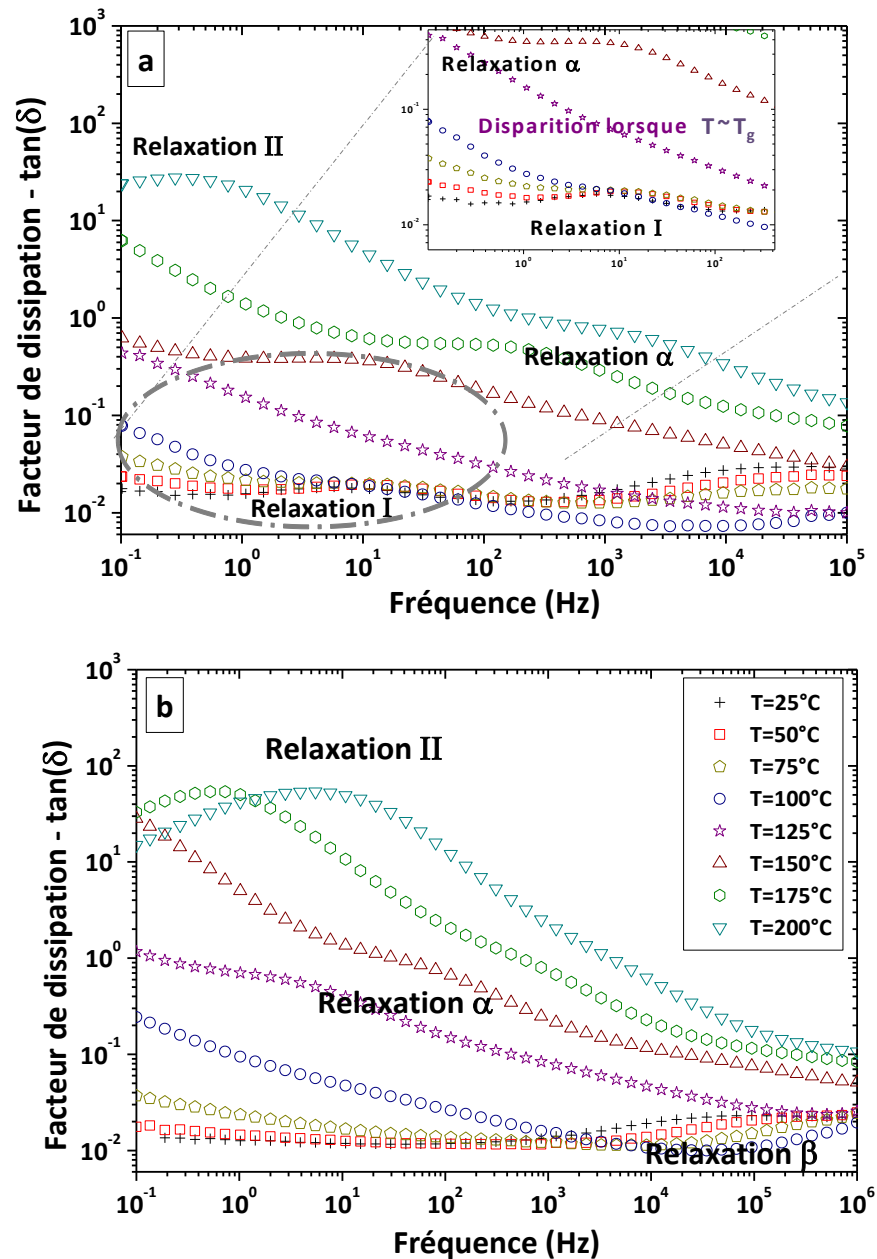


Figure III.25 - Impact des conditions de refroidissement sur l'évolution du facteur de dissipation des résines chargées avec la fréquence. Matériau ayant subi une trempe (a) et un refroidissement avec une de 10°C/min (b).

Sur les mesures de TSC (Figure III.26), la relaxation de cette contrainte interne est sûrement à l'origine du pic de courant vers 42°C. Lorsque la résine est refroidie en suivant une rampe de 10°C/min, ce pic de courant existe toujours, mais son amplitude est trois fois plus faible que pour la résine ayant subi une trempe. Cependant la présence de ce pic dans la résine ayant subi une rampe est discutable, car il pourrait très bien être causé par la trempe imposée par le protocole de mesure des courants thermo-stimulés.

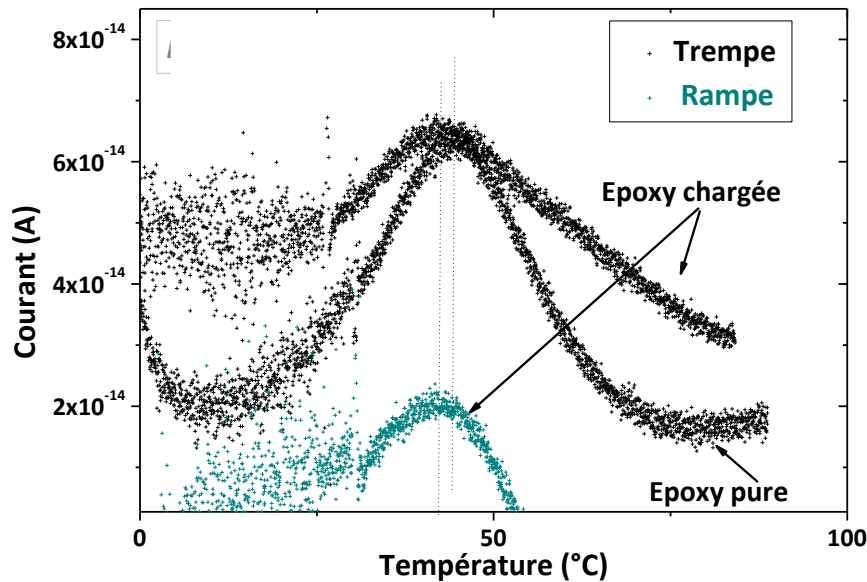


Figure III.26 – Pic de courant thermo-stimulé lié à la relaxation de la contrainte interne dans la résine époxy pure et chargée obtenu suite au protocole 2. (cf. tableau III.1).

L'identification par spectroscopie diélectrique et TSC de la relaxation I met en exergue de possibles problèmes de fiabilité qui pourront être rencontrés dans le collage de puces à travers l'utilisation de cette résine comme "*wafer level underfill*". En effet la relaxation de cette contrainte interne pourrait amener à une fragilisation mécanique du polymère ainsi que des problèmes d'adhésion au niveau des interfaces avec les piliers métalliques "*micro-bumps*" et la surface de la puce. Le développement de micro-fissures constituera également un terrain favorable au piégeage ou à la conduction de charges électriques avec des renforcements locaux du champ électrique et par conséquent des échauffements.

III.4.1.2.2 Effet des nanoparticules sur la relaxation de la contrainte interne

La présence des nanoparticules a une incidence sur la relaxation de la contrainte interne. En effet le pic de courant est plus étendu en température ; quant à la relaxation diélectrique, elle est décalée vers les plus hautes fréquences et son amplitude est légèrement plus élevée.

D'une part la différence entre les coefficients d'expansion thermique (CTE) de la matrice et des particules de silice, est responsable d'une contrainte interne plus élevée dans la résine chargée que dans la résine pure (BENEDIKT 02).

D'autre part, *Brahatheeswaran et al* (BRAHATHEESWARAN 93) ont montré que plus la T_g est élevée plus la contrainte interne est importante. L'ajout des nanoparticules de silice causant une élévation de la transition vitreuse, renforce l'idée que la contrainte interne soit plus importante dans les nanocomposites que dans la résine pure.

III.4.1.2.3 Effet de la contrainte interne sur les autres mécanismes de relaxation

L'apparition de la relaxation I n'est pas la seule différence observée entre les réponses diélectriques des deux résines ayant été refroidi différemment. Les conditions de refroidissement ont également un impact important sur les relaxations structurelles α et β , ainsi que sur la relaxation interfaciale II, puisque suite à un refroidissement plus lent, chacune de ces relaxations est décalée en fréquence et en amplitude (Figure III.27).

⇒ Relaxation α et MWS

Le décalage de la relaxation α (Figure III.27) vers des fréquences plus élevées n'est pas surprenant. En effet la transition vitreuse étant une transition de nature cinétique, il est normal que la température de cette transition varie avec la vitesse de refroidissement. Plus la vitesse de refroidissement est lente [rapide], plus grand [petit] est le domaine du liquide surfondu donc plus basse [élevée] est la valeur de T_g . Cette élévation de T_g , à l'origine du déplacement de la relaxation α vers des températures plus élevées de la résine époxy avec l'augmentation de la cinétique de refroidissement, a déjà été constatée par *Chen et al* (CHEN 99).

L'amplitude de la relaxation α a fortement augmenté et le mécanisme de polarisation MWS a disparu des courbes représentant le module électrique M'' pour la résine époxy ayant été refroidie à 10 °C/min. La disparition apparente de la relaxation MWS est intéressante à noter pour le refroidissement à 10 °C/min (Figure III.27 b). Il semble cependant surprenant que cette polarisation, à l'interface de la résine et des nanoparticules de silice disparaisse. On peut aisément envisager que cette relaxation interfaciale ne disparaît pas mais se décale vers de plus faibles températures, se combinant ainsi avec la relaxation α et participant par là même à l'augmentation du pic associé à la relaxation α .

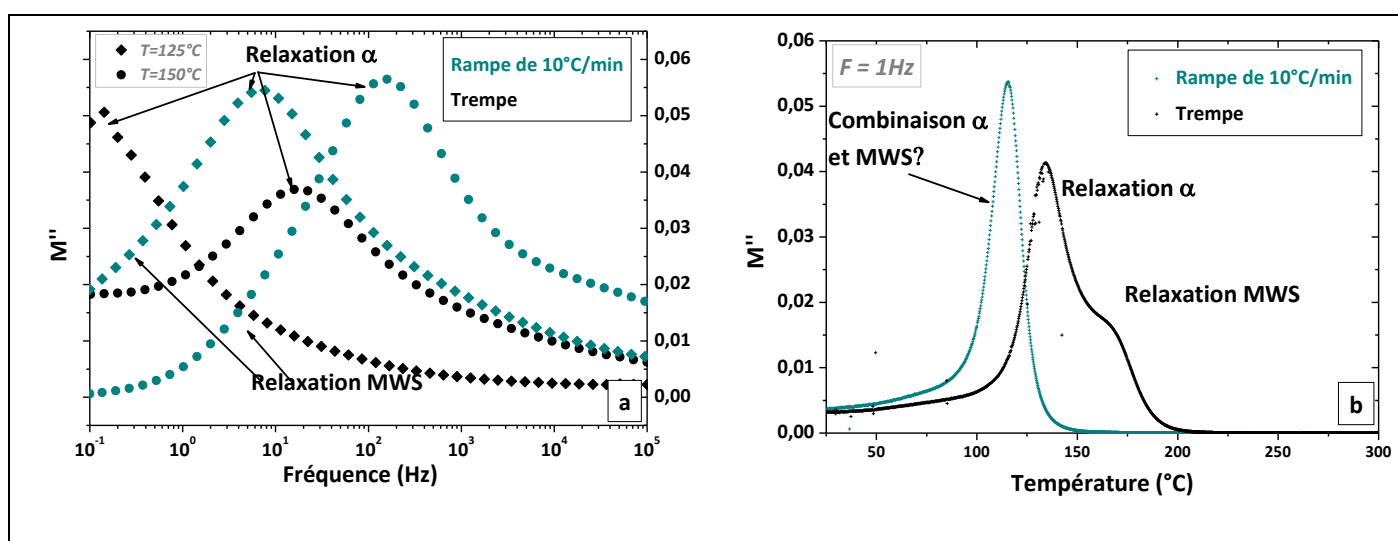


Figure III.27 - Impact des conditions de refroidissement sur les mesures isothermes à 125°C et 150°C et isochrones $F=1\text{Hz}$.

Une étude plus approfondie est à prévoir, mais suite au refroidissement lent, le décalage de la transition vitreuse observé vers des températures plus basses permet aux porteurs de charges d'être mobiles plus tôt et de participer ainsi à des mécanismes de polarisation interfaciale à plus basses températures.

De plus dans la résine ayant subi une rampe, la pseudo-organisation locale présente un unique espacement, ce qui influe très probablement sur les mécanismes de relaxation interfaciale. Il est donc tout à fait possible que la relaxation MWS se décale suffisamment pour être combinée avec la relaxation α .

⇒ Relaxation β

La relaxation β est fortement influencée par la vitesse de refroidissement ainsi que par la présence des nanoparticules. *A priori* l'organisation des chaînes polymères ne devrait pas avoir d'impact sur cette relaxation, puisque seuls les mouvements locaux des bouts de chaînes interviennent.

Cependant il n'est pas exclu que l'existence d'une contrainte interne plus ou moins importante suivant les conditions de refroidissement ainsi que la diminution de mobilité des chaînes polymères situées au voisinage des charges de silice modifient les mouvements locaux des dipôles (*Figure III.7*).

Des mesures aux basses températures pour les résines chargées ayant subi une trempe et une rampe permettraient de discuter de l'impact sur l'énergie d'activation de la relaxation β . D'après *Tagami et al*, (TAGAMI 08) l'ajout de charges ne devrait pas entraîner de modification de l'énergie d'activation.

Remarque : La cinétique de refroidissement a un impact important sur la structure du matériau ainsi que sur les mécanismes de relaxation et sur les propriétés thermiques, par contre aucun impact notable sur la valeur de la permittivité n'a été mis en évidence.

III.4.2 Impact de la durée du recuit de réticulation

La durée du recuit de réticulation constitue un paramètre important dans le procédé d'intégration 3D à l'étape du collage thermo compressif utilisant un '*wafer level underfill*'. Comme les propriétés de la résine dépendent directement du degré d'avancement de la réaction de polycondensation nous avons ainsi voulu regarder l'influence de la durée du recuit sur les propriétés diélectriques.

Sur la *Figure III.28* l'évolution du facteur de dissipation avec la température est représentée pour plusieurs temps de recuit. La mesure faite après une réticulation d'une heure exhibe une forte augmentation du facteur de dissipation à partir de 80°C attribuable à la réticulation de la résine lors de la montée en température. Il est donc évident qu'un recuit d'une heure est insuffisant pour réticuler complètement la résine.

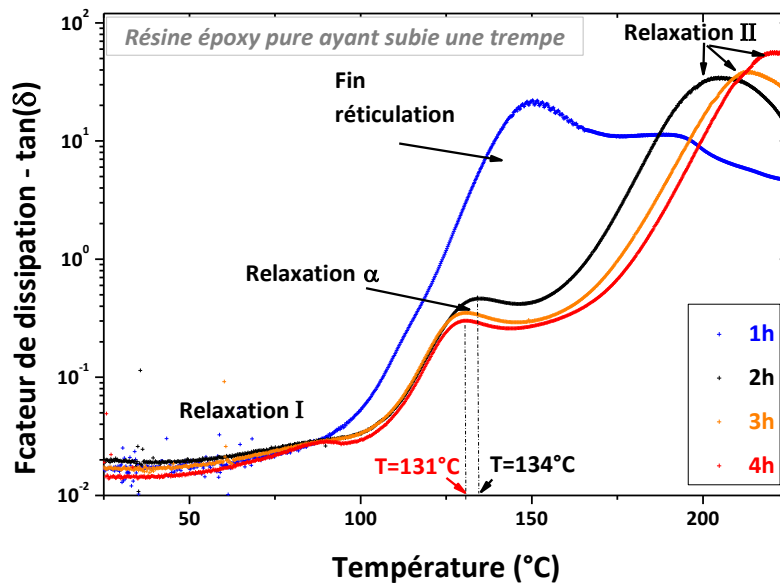


Figure III.28 – Impact de la durée de réticulation à 175°C sur l'évolution du facteur de dissipation avec l'augmentation de la température (2°C/min) de 25°C à 250°C de la résine pure ayant subi une trempe à la fin du recuit de réticulation.

En ce qui concerne la permittivité (*Figure III.29*) cette dernière diminue lorsque le temps de réticulation augmente de une à deux heures, ce qui est plutôt normal puisque la concentration d'espèces n'ayant pas encore réagi et susceptible de s'orienter avec le champ est bien plus faible après un recuit de deux heures. D'après les recommandations de la société Henkel qui nous a fourni ces résines, pour que la réticulation soit complète un recuit de deux heures à 175°C est nécessaire. Pour voir si un recuit plus long permettait d'améliorer les propriétés de la résine, nous lui avons fait subir un recuit de trois et quatre heures.

⇒ Relaxation α

Au-delà de deux heures de réticulation, la relaxation α se décale vers les températures plus faibles et son amplitude diminue légèrement. Ce qui pourrait signifier que le polymère se dégrade lorsqu'il reste trop longtemps à 175°C.

⇒ Relaxation II

Dans le même temps, la relaxation II se décale vers les plus hautes températures, et son amplitude augmente légèrement.

Cette tendance est complètement l'inverse de celle observée par *Ademec* (^{ADAMEC 74}) lorsqu'il fait subir des post traitements à ces résines époxy. Il observe que cette relaxation interfaciale se décale vers les basses températures et présente une amplitude plus importante suite à un post recuit. Cette tendance est d'autant plus marquée que la durée de post recuit est importante. D'après lui le caractère bloquant de l'électrode deviendrait plus important suite au recuit. Il est cependant important de noter que lors de ses recuits, les deux électrodes (supérieure et inférieure) sont déjà présentes, alors que dans notre cas uniquement l'électrode inférieure est présente.

Les mesures de la permittivité et du facteur de dissipation présentées à 25°C pour la résine époxy pure ayant subi une trempe (*figure II.30*), mettent en évidence l'impact de la durée du recuit de réticulation sur la permittivité, la relaxation I et β . Au-delà de deux heures de recuit, c'est-à-dire lorsque la réticulation est complète d'après le fournisseur Henkel, la permittivité croît lorsque la durée de recuit augmente. Les relaxations I et β sont peu impactées entre 2h et 4h de recuit.

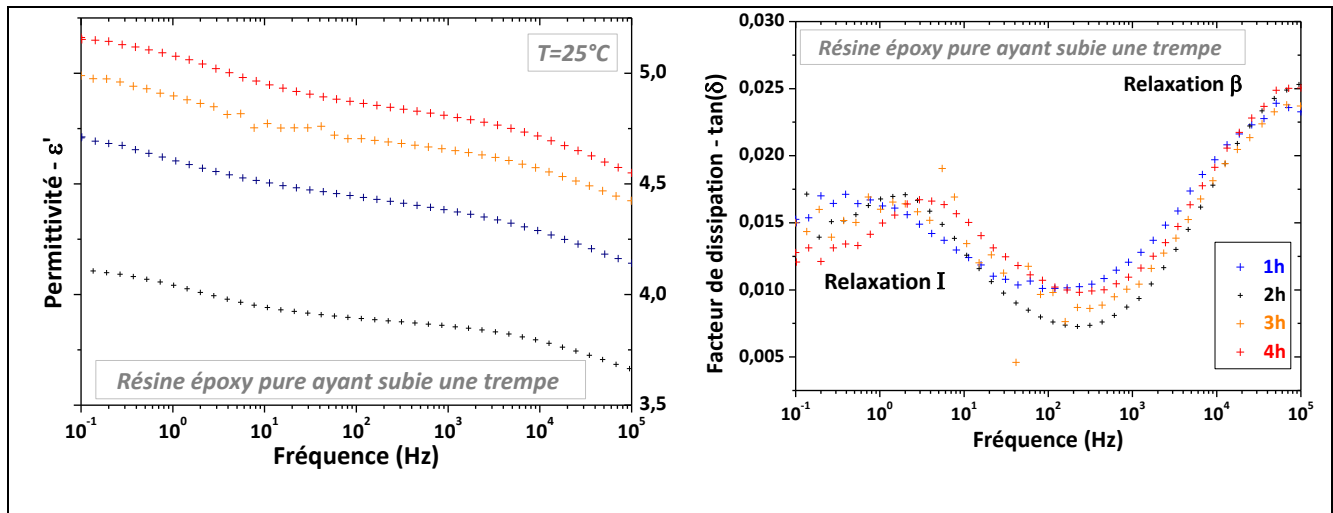


Figure III.29 – Impact de la durée du recuit de réticulation sur la permittivité, la relaxation I et la relaxation β de la résine époxy pure ayant subi une trempe.

Les valeurs de la température de relaxation α , et de la permittivité sont suffisamment modifiées pour se poser la question du gain (ou de la perte) à augmenter la durée du recuit pour l'application visée. Dans ce contexte, il faudrait poursuivre cette étude par des tests de fiabilité (de type TDDDB par exemple : *Time-Dependent Dielectric Breakdown*) qui sortent du cadre des travaux de cette thèse.

III.5 Conclusion

L'étude en spectroscopie diélectrique, a permis de mettre en évidence l'existence de cinq mécanismes de relaxation dont deux sont directement liés à la conduction basse fréquence et haute température. Couplée à quelques mesures de courants thermo-stimulés et de diffraction des rayons X, cette étude a aussi permis de montrer que chacun de ces mécanismes est impacté à la fois par les conditions de réticulation et par l'incorporation de nanoparticules.

La relaxation principale (α) ainsi que la relaxation secondaire (β) liées à la structure de la résine ont été clairement identifiées. La conductivité électrique mesurée dans le domaine des basses fréquences s'est avérée suivre une loi de type VFT dans la gamme de températures étudiée, montrant que le transport des porteurs de charges est gouverné par la mobilité des chaînes polymères. La présence d'interfaces couplées à cette conductivité basse fréquence, s'est traduite par l'apparition de deux mécanismes de polarisation interfaciale ; un premier correspondant à un mécanisme par charges d'espaces et un second de type Maxwell-Wagner-Sillars.

Un refroidissement trop rapide est responsable de l'apparition d'une contrainte interne plus importante se manifestant sur le spectre diélectrique par une relaxation de cette contrainte (relaxation I) dans la gamme de fréquence 0,1Hz-10Hz.

L'apparition de la relaxation I suite à la trempe est accompagnée d'un décalage des quatre mécanismes de relaxation (β , α , polarisation MWS et de charges d'espace), vers les plus hautes fréquences. Bien que ce refroidissement rapide se traduise par une augmentation de la température de transition vitreuse, ce qui est toujours intéressant d'un point de vue de la stabilité thermique du matériau, la contrainte interne qui l'accompagne causera fort probablement des problèmes de fiabilité pour son intégration en tant que *"wafer level underfill"*.

L'incorporation des nanoparticules de silice provoque un décalage vers les plus hautes températures de la relaxation α et de la Tg, causé par la diminution de la mobilité des chaînes polymères. La conductivité étant liée à cette relaxation principale, cette dernière se retrouve décalée vers les plus hautes températures, ainsi que les deux mécanismes de polarisations interfaciales. La relaxation de la contrainte se trouve elle aussi modifiée suite à l'ajout des nanoparticules.

En ce qui concerne la durée du recuit de réticulation, deux heures semble être l'optimum en terme de permittivité et de température de transition vitreuse. Cette durée est en bon accord avec les recommandations du fournisseur de résine et confirme que la spectroscopie diélectrique peut constituer un outil d'analyse fiable de vérification et d'ajustement de cette durée de réticulation pour les résines destinées aux applications de *"wafer level underfill"*.

Conclusion générale

Afin de minimiser le délai de propagation des signaux dans les interconnexions, de nouveaux matériaux et de nouvelles architectures sont en développement. Ainsi le matériau de type SiOCH poreux (*ultra low κ*) est utilisé pour l'isolation intermétallique de lignes de cuivre (*interlevel metal dielectric*). Dans ces procédés technologiques avancés, la planarisation d'un niveau de métal donné est possible grâce à une étape de polissage mécano-chimique (*chemical-mechanical polishing : CMP*) qui s'arrête directement sur le SiOCH poreux (étape nommée 'Direct CMP').

Le **premier objectif** de ce travail de thèse aura été d'analyser l'impact de l'étape de 'Direct CMP' sur l'évolution des propriétés diélectriques et électriques de couches de SiOCH poreuses élaborées par la société STMicroelectronics et ensuite d'évaluer l'apport de recuits thermiques en tant que traitement de restauration. Dans son état non poli, le SiOCH poreux possède une porosité moyenne de 26%, avec un diamètre de pore moyen de 2 nm. Après une étape de CMP, cette porosité tombe à 3 % et remonte à 17 % après un traitement thermique à 300 °C.

Une originalité du travail a porté sur l'utilisation, non conventionnelle pour ces applications, d'outils de caractérisation en spectroscopie diélectrique 'basse' fréquence (0,01 Hz – 0,1 MHz) sur une plage de température étendue [-125 °C - 200 °C] et de mesures en régime statique de courants thermo-stimulés (*Thermally Stimulated Currents : TSC*). Des analyses en spectroscopie infrarouge (FTIR) ont complété ces caractérisations.

Les principaux résultats que nous avons obtenus sont les suivants :

- Malgré le caractère hydrophobe des couches de SiOCH poreux à la sortie du procédé d'élaboration, ces dernières reprennent de l'eau, dont une partie (eau physisorbée) peut facilement être désorbée par un recuit thermique supérieur à 150 °C.
- L'étape de CMP entraîne une dégradation des propriétés isolantes : les pertes diélectriques ainsi que la permittivité augmentent et les courants de fuite sont modifiés.
- De nombreux mécanismes de relaxation diélectrique ont été mis en évidence et constituent la principale originalité de cette étude sur les SiOCH poreux. Les deux figures ci-dessous résument les nombreuses relaxations qui existent sur une large gamme de fréquence et de température. Cependant leur coexistence sur les mêmes plages de températures rend difficile toute conclusion définitive sur leur origine. Nous avons tout de même identifié que certaines de ces relaxations pouvaient être attribuées à de l'eau physisorbée dans le volume des pores "*nanocore*" ou sur leur surface interne "*nanoshell*". Les caractérisations dans les très basses températures, *a priori* sans intérêt pour l'application à laquelle se destinent ces matériaux, ont révélé au contraire leur importance pour diagnostiquer l'impact de l'étape de CMP et de traitements thermiques. Des

protocoles expérimentaux thermoélectriques spécifiques ont mis en évidence plusieurs mécanismes de relaxations initialement cachés sous l'apparence d'un seul mécanisme (mécanisme BT₁). La combinaison d'étapes de CMP et/ou de recuits a également permis de dissocier des mécanismes de relaxation non attribués *a priori* à de l'eau (relaxation BT₃, processus 3 de la relaxation BT₁, relaxation MT₄).

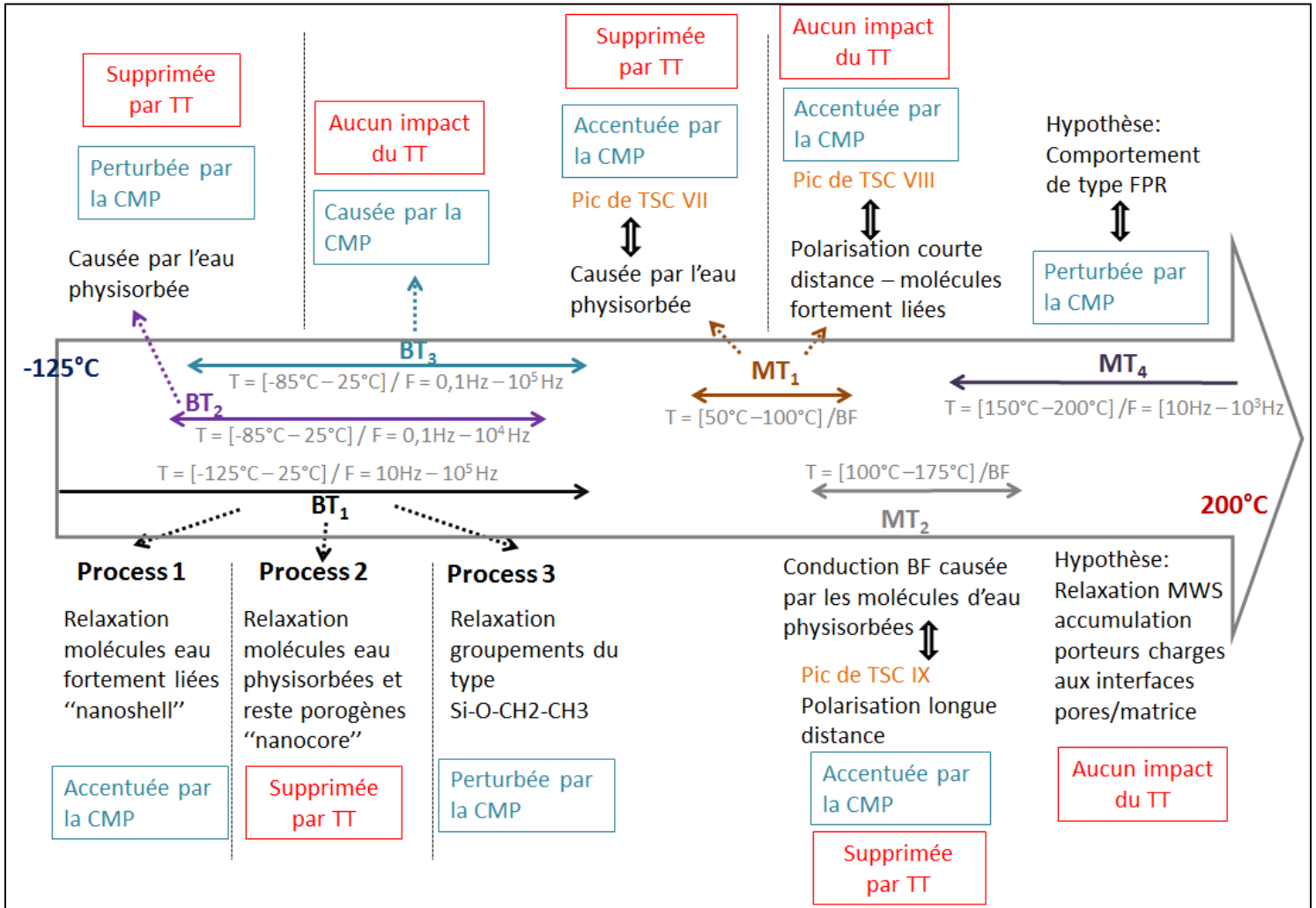


Schéma résumant les différentes dispersions observées dans le SiOCH poreux en lien avec les étapes qu'il a subies

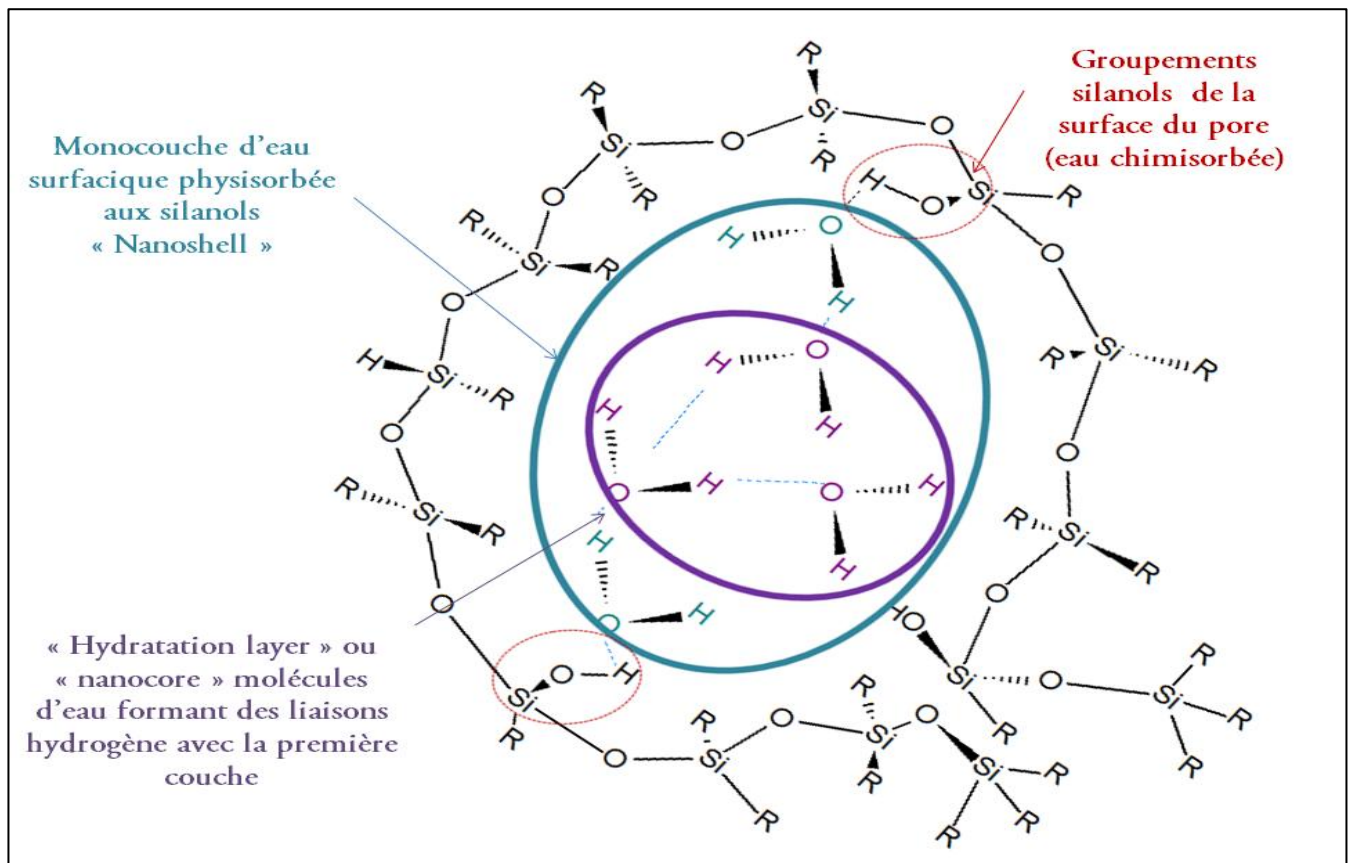
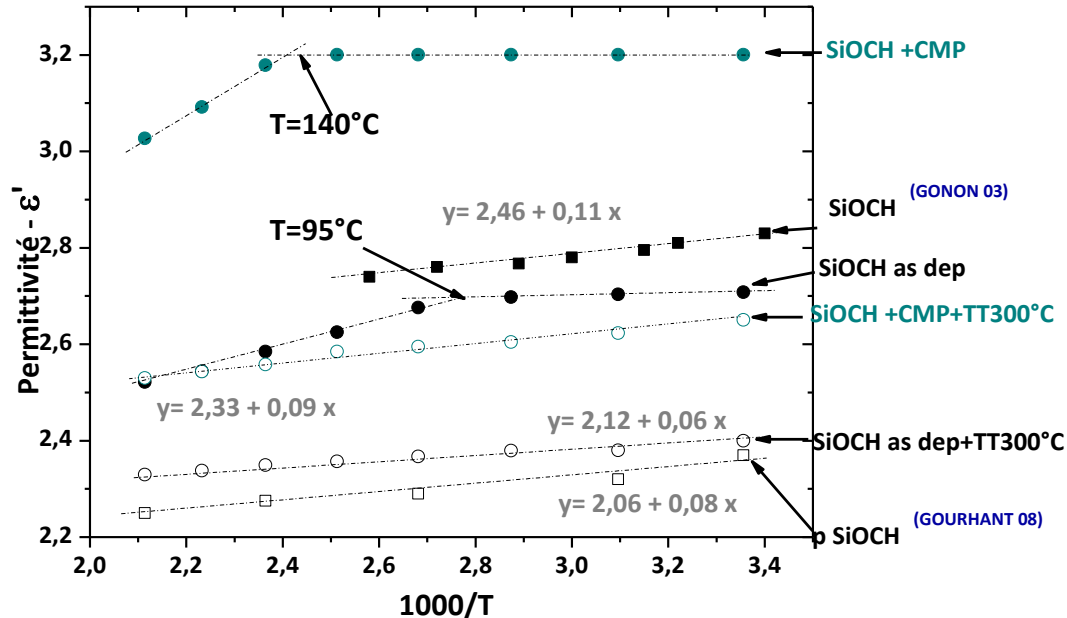


Schéma représentant le nano-confinement de molécules d'eau dans un pore ($d \approx 2\text{nm}$).

- Les mesures à haute température ont permis d'identifier des mécanismes de conduction accompagnés d'un mécanisme de polarisation interfaciale de type Maxwell-Wagner-Sillars causé par le blocage de charges au niveau des interfaces avec les pores. L'étape de CMP accentue la conductivité basse fréquence, tandis qu'un traitement thermique à 300°C permet de la faire diminuer fortement, en revanche aucun effet sur la polarisation MWS n'a été constaté.
- L'analyse des courants de fuite sur le "SiOCH non poli" a montré un comportement courant-tension (I-V) classiquement observé dans les matériaux isolants (mais jamais évoqué dans le SiOCH) à savoir un comportement linéaire jusqu'à un champ seuil au-delà duquel le courant est limité par charges d'espace (*Space Charge Limited Current : SCLC*). Le champ seuil déterminé est supérieur à 100 MV/m à température ambiante. Après l'étape de CMP, la densité de courant augmente d'environ deux décades pour passer à environ $1\ \mu\text{A/m}^2$. Nous avons identifié que ce courant obéissait alors au modèle de Schottky, comportement observé dans la littérature pour le SiOCH intégré.
- Pour finir, nous rappelons ci-après les performances obtenues en ce qui concerne la constante diélectrique en fonction de la température pour les échantillons non poli, après CMP et après avoir effectué des traitements thermiques.

Ces caractéristiques sont intéressantes notamment pour identifier aisément la dégradation de la valeur de la constante diélectrique causée par la présence d'eau, ainsi que la température à partir de laquelle l'eau physisorbée va pouvoir être évacuée. Ce type de caractéristique pourrait par exemple être utilisée en sortie de procédé de fabrication pour qualifier ces matériaux.



Evolution de la permittivité avec l'inverse de la température pour plusieurs types de SiOCH poreux ou non poreux ayant subi différents traitements

Pour atteindre les performances et les coûts souhaités des futures générations de circuits intégrés une nouvelle architecture consistant à empiler et interconnecter verticalement les puces a été proposée. Les outils de caractérisation (di)électriques que nous avons mis en place pour l'étude du SiOCH poreux ont été utilisés dans l'analyse de polymères développés pour ces technologies d'intégration 3D. Les premiers tests ayant montré des résultats intéressants, nous avons approfondi ces analyses durant la dernière année de thèse à travers la caractérisation de résines époxy utilisées en tant que "*wafer level underfill*". Ces travaux ont constitué le **second objectif** de la thèse.

Au-delà de l'application elle-même, l'autre motivation de cette étude réside dans les polymères étudiés. En effet, la disponibilité aujourd'hui de nanocomposites constitués d'une matrice polymère dans laquelle des charges nanométriques sont incorporées amène aux questions de gain réel apporté par ces particules nanométriques. Ainsi l'impact des nanoparticules de silice dans des résines époxy sur les propriétés diélectriques (constante diélectrique et pertes) et électriques (conductivité) a été discuté. Durant leur intégration en tant que "*wafer level underfill*", les résines subissent un recuit de réticulation suivi d'un refroidissement très rapide associable à une trempe. L'effet de la vitesse de refroidissement sur les propriétés diélectriques de ces résines a donc été étudié.

Les principaux résultats que nous avons obtenus sont les suivants :

- Cinq mécanismes de relaxation ont été mis en évidence. Ils sont impactés à la fois par les conditions de réticulation et par l'ajout des nanoparticules de silice.
- Au passage de la transition vitreuse T_g du matériau ($T_g \approx 130$ °C) la relaxation principale (relaxation α) qui est liée à la mobilité des chaînes principales, obéit à une loi de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT). L'incorporation des nanoparticules de silice entraîne un décalage vers les plus hautes températures de cette relaxation (une élévation de la T_g), provoquée par une diminution de la mobilité des chaînes polymères.
- Le plateau de conductivité apparaît pour des températures plus élevées dans la résine contenant des nanoparticules, ce qui est logique puisque les mécanismes de conduction basse fréquence sont contrôlés par le mouvement des chaînes polymères.
- La présence d'interfaces couplées à cette conductivité basse fréquence s'est traduite par l'apparition d'un mécanisme de polarisation par charges d'espaces et d'un mécanisme de Maxwell-Wagner-Sillars.
- Un refroidissement trop rapide est responsable de l'apparition d'une contrainte interne plus importante dont la relaxation se manifeste sur le spectre diélectrique par un pic de pertes dans la gamme de fréquence 0,1Hz-10Hz pour des températures comprises entre [25°C – 100°C].
- L'analyse diélectrique menée suivant différentes durées de recuit de réticulation a montré que deux heures semblaient être l'optimum en termes de permittivité et de température de transition vitreuse. Cette durée est en bon accord avec les recommandations du fournisseur de résine et confirme que la spectroscopie diélectrique constitue un outil d'analyse fiable de vérification et d'ajustement de cette durée de réticulation pour les résines destinées aux applications de "*wafer level underfill*".

Au niveau des perspectives, nous pouvons les situer dans l'utilisation des outils d'analyse de spectroscopie diélectrique et de courants thermo-stimulés comme équipements de qualification de matériaux "*ultra low κ* " pour les interconnexions et la recherche de meilleurs candidats polymères pour l'intégration 3D.

Concernant la première application "*ultra low κ* ", il faudrait tout d'abord réaliser des caractérisations diélectriques *in situ* en salle blanche juste après l'élaboration des couches de SiOCH poreux et au cours de différentes étapes d'intégration.

Une solution consistant à ajouter une couche de SiOCH dense au-dessus du SiOCH poreux, afin d'éviter que les propriétés de ce dernier soient dégradées par le 'Direct CMP', a été proposée par *Hamed et al* ^(CHAABOUNI 10). Effectuer une étude similaire sur un tel empilement après une étape de 'Direct

CMP' permettrait de vérifier que la couche de SiOCH dense protège efficacement la couche de SiOCH poreuse et qu'aucune trace d'eau n'est présente dans le volume des pores.

Il serait également intéressant de faire les mêmes caractérisations sur des couches qui auraient subi des étapes de gravure plasma. En effet, les mesures de courant de fuite issues de la littérature montrent qu'après intégration, les courants de fuite des SiOCH obéissent à des lois Schottky ou Fowler Nordheim. Durant cette intégration, le matériau a vu les étapes CMP et plasma. L'étude séparée de l'effet plasma sur ces propriétés (di)électriques montre ainsi son intérêt.

Concernant la seconde application (polymères pour l'intégration 3D), la spectroscopie diélectrique permettrait d'apporter des éléments de qualification dans le choix des matériaux polymères, extrêmement nombreux, pour ce type d'applications. C'est justement dans ce contexte qu'un nouveau travail de thèse relatif à l'étude de nouveaux polymères '*wafér level underfill*' s'appuyant sur des analyses diélectriques en spectroscopie d'impédance pour étudier leur fiabilité, a débuté en novembre 2010.

Bibliographie

- ADAMEC 74, V. Adamec. «Polarization effect in an epoxy resin at elevated temperatures.» Polymer, vol. 15 (1974): pp. 496-498.
- ADAMEC 78, V. Adamec et al. «Electrical Conduction and Polarization Phenomena in Polymeric Dielectrics at Low Fields.» Journal of physics D: Applied Physics, vol. 11 (1978): p. 781.
- ADAMEC 89, V. Adamec et al. «Electrode Polarization in Polymeric Dielectrics.» IEEE Transactions on Electrical Insulation, vol. 24 (1989): p. 205.
- AGAMALIAN 97, M. Agamalian et al. «Neutron diffraction study of the pore surface layer of Vycor Glass.» Physical Review E, vol. 55 (1997): p. 3021.
- AIMADEDLINE 05, M. Aimadeddine et al. «Impact of patterning and ashing on electrical properties and reliability of interconnects in a porous SiOCH ultra low ϵ dielectric material.» Microelectronics Engineering, vol. 82 (2005): p. 341.
- ALCOUTLABI 05, M. Alcoutlabi et al. «Effects of confinement on material behavior at the nanometre size scale.» Journal of physics: Condensed Matter, vol 17 (2005): R461.
- AMOR 10, L.B. Amor et al. «Experimental study of relaxation processus in unidirectional (epoxy/palm tree fiber) composite.» Journal of molecular liquids, vol. 154 (2010): p. 61.
- ARAKAGULD 08, S. Arkaguld. «SEMATECH 3-D TSV Technology Development.» Proc. International 3D System Integration Conference 3D-SIC Tokyo (2008).
- ARNDT 96, M. Arndt et al. «Dielectric investigation of the dynamic glass transition in nanopores.» Physical Review E, vol. 54 (1996): p. 5377.
- BABAYEVSKY 73, P.G. Babayevsky et al. «Epoxy thermosetting systems: dynamic mechanical analysis of the reactions of aromatic diamines with the Diglycidyl Ether of Bisphenol A.» Journal of Applied Polymer Science, vol.17 (1973): p. 2067.
- BAK 99, G.W. Bak et al. «Low frequency dispersion in hopping electronic systems.» Journal of material science, vol. 34 (1999): p. 5505 .
- BAKR 77, A. A. Bakr et al. «Charge carrier hopping in poly(arylene vinylenes).» European Polymer journal, vol. 13 (1977): p. 799.
- BANYS 05, J. Banys et al. «Broadband dielectric spectroscopy of water confined in MCM-41 molecular sieve materials - low temperature freezing phenomena.» Journal of Physics Condensed Matter, vol. 17 (2005): p.2843.

- BARDEEN 48, J. Bardeen and W. Brattain. «The Transistor, a semiconductor triode.» Physical Review Letters, vol. 74 (1948): p. 230.
- BEAUDOIN 05, S. Beaudoin et al. «An update on low-k dielectrics.» Electrochemical Society Interface, vol. 14 (2005): p.35.
- BENDLER 01, J. T Bendler et al. «A New Vogel-Like Law: Ionic Conductivity, Dielectric Relaxation, and Viscosity near the Glass Transition.» Physical Review Letters, vol. 87 (2001): p. 195503-1.
- BENEDIKT 02, B. Benedikt et al. «Measurement of residual stress in fiber reinforced composites based on X-Ray Diffraction.» International centre for Diffraction Data 2002, Advances in X-Ray Analysis, vol.45 (2002): p. 218.
- BERSHTEIN 02, V. A. Bershtein et al. «Molecular dynamics in nanostructured polyimide–silica hybrid materials and their thermal stability.» Journal of Polymer Science B, vol .40 (2002): p. 1056.
- BORST 01, C. L. Borst, et al. «Chemical-mechanical polishing of SiOC organosilicate glasses: the effect of film carbon content.» Thin Solid Films, vol. 385 (2001): p. 281.
- BORST 02, C.L. Borst et al. Chemical–Mechanical Polishing of Low Dielectric Constant Polymers and Organosilicate Glasses: Fundamental Mechanisms and Application to IC Interconnect Technology. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2002.
- BRAHATHEESWARAN 93, C. Brahatheeswaran et al. «Internal stress in a cured epoxy resin system.» Polymer, vol. 34 (1993): p. 289.
- BUNCH 04, Bryan H. Bunch, Alexander Hellemans. The History of science and technology, p 592. Harcourt: Houghton Mifflin, 2004.
- BURKEY 03, D. Burkey et al. «Temperature-Resolved Fourier Transform Infrared Study of Condensation Reactions and Porogen Decomposition in Hybrid Organosilicon Porogens Films.» Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces and Films, vol.22 (2003): p.61.
- BURNEAU 97 a, A. Burneau et al. «Porous silica-water interactions. I. Structural and dimensional changes induced by water adsorption.» Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 217 (1997): p. 1.
- BURNEAU 97 b, A. Burneau et al. «Porous silica-water interactions. II. Mechanical and dielectric effects.» Journal of Non Crystalline Solids, vol. 217 (1997): p. 11.
- CAO 02, Y. M. Cao et al. «Preparation and properties of nano-Al₂O₃ particles/polyester/epoxy resin ternary composites.» Journal of Applied Polymer Scienc, vol. 83 (2002): p.70.

- CASTEX 07, A. Castex et al. «Investigation of chemical diffusion in porous ultra low k material during CMP and post CMP cleaning steps.» C.M.P. PLANARIZATION FOR ULSI MULTILEVEL INTERCONNECTION CONFERENCE (2007).
- CHAABOUNI 07, H. Chaabouni et al. «Dielectrics recoveries on direct CMP damaged SiOCH ultra low k materials.» Conference Proceeding AMC XXIV - Material Research Society Conference (2008).
- CHAABOUNI 10, H. Chaabouni «Etude de traitements de restauration et d'architectures alternatives pour l'intégration des matériaux diélectriques SiOCH poreux dans les interconnexions en microelectronique.» Thèse de doctorat. (2010).
- CHANCHANI 09, R. Chanchani. Chapitre 1: 3D Intgegration Technologies - An Overview. Materials for Advanced Packaging. New York: Springer, 2009.
- CHAPELON 04, L. L. Chapelon et al. «Characterization and integration of a CVD porous SiOCH ($k < 2,5$) with enhanced mechanical properties for 65 nm CMOS interconnects and below.» Microelectronics Engineering, vol. 76 (2004): p. 1.
- CHEN 99, X. Chen et al. «Effects of Prior Cooling Rates on Tg and Sub Tg Heat Flow Transitions of Cured Epoxy Resin.» Macromolecules, vol. 32 (1999): p. 2387.
- CHENG 08, L. Cheng et al. «Influence of particule surface properties on the dielectric behavior of silica/ epoxy nanocomposites.» Physica B, vol 403 (2008): p. 2584.
- DISSADO 88, L. A. Dissado et al. «Constant-phase-angle and power-law regimes in the frequency response of a general fractal circuit.» Phy. Rev. B, vol. 37 (1988): p. 3434.
- EHRBURGER 79, F. Ehrburger et al. «Thermally stimulated depolarization (TSD) curenrs in adsorbed phases on silica.» Journal of applied physics, vol.50 (1979): p. 1478.
- FAVENNEC 07, L. Favennec et al. «Ultralow k using plasma enhanced chemical vapor deposition porogen approach: Matrix structure and porogen loading influences.» Journal of applied physics, vol. 102 (2007): p. 064107.
- FRAGIADAKIS 07, D. Fragiadakis et al. «Glass transition and segmental dynamics in poly(diethylsiloxane)/silica nanocomposites studied by various techniques.» Journal of Non Crystallibe Solids, vol. 353 (2007): p. 4344 .
- FRANQUET 03, A. Franquet et al. «IRSE study effect of thermal curing on the chemisrty and thickness of organosilane films coated on aluminium.» Applied Surface Science, vol. 211 (2003): p. 259.

- FROLOV 92, Y. L. Frolov et al. «Hydrogen bonding involving the siloxane group.» Journal of Molecular Structure, vol. 270 (1992): p. 205.
- GALL 08, S. Gall et al. «Investigation of ULK (k=2,5) damage by direct CMP process for 45nm technology Node.» Conference Proceedings AMC XXIII- Materials Research Society (2008).
- GONON 01, P. Gonon et al. «Dielectric properties of epoxy/silica composites used for microelectronic packaging, and their dependence on post-curing.» Journal of Materials Science: Materials in Electronics, vol.12 (2001): p.81.
- GONON 03, P. Gonon et al. «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): F47.
- GORBATSCHOW 96, W Gorbatschow et al. «Dynamics of H bonded liquids confined to nanopores.» Europhysics letters, vol.35 (1996): p. 719.
- GOURHANT 08, O. Gourhant. «Elaboration et caractérisation de matériaux à très faible constante diélectrique de type a-SiOCH élaborés par PECVD: applications aux interconnexions des circuits intégrés.» Thèse de doctorat. 2008.
- GRILL 03a, A. Grill et al. «Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiOCH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization.» Journal of Applied Physics, vol. 94 (10) (2003): p. 6697.
- GRILL 03b, A. Grill. «Plasma enhanced chemical-vapor deposited SiOCH dielectrics: from low k to extreme low k interconnect materials,» Journal of Applied Physics, vol. 93 (2003): p. 1785.
- GRILL 07, A. Grill. Chapitre 1: Low and Ultralow Dielectric Constant Films Prepared by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition. Dielectric films for advanced microelectronics. . John Wiley & Sons, 2007.
- GUN'KO 09, V. M. Gun'ko et al. «Regularities in the behaviour of water confined in adsorbents and bioobjects studied by H NMR spectroscopy and TSDC methods at low temperature.» Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, vol.336 (2009): p. 147.
- GUTINA 03, A. Gutina et al. «Dielectric relaxation in porous glass.» Microporous and Mesoporous Materials, vol. 58 (2003): p. 237.
- GUTINA 98, A. Gutina et al. «Dielectric relaxation of porous glass.» Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 235 (1998): p. 302.

- HAMMAMI 07, H. Hammami et al. «Study of the interfacial MWS relaxation by dielectric spectroscopy in unidirectional PZT fibres/epoxy resin composites.» Journal of alloys and compounds, vol. 430 (2007): p. 1.
- HEDVIG 77, P. Hedvig. Dielectric spectroscopy of polymers. Bristol: Hilger, 1977.
- HUANG 02, Q. R. Huang et al. «Structure and interaction of organic/inorganic hybrid nanocomposites for microelectronic applications.» Chemistry of Materials, vol.14 (2002): p. 3676.
- ISHIKAWA 06, A. Ishikawa et al. «Influence of CMP chemical on the properties of porous silica low-k films.» Journal of The Electrochemical Society, vol. 153 (2006): p. 692.
- ISHIKAWA 07, A. Ishikawa et al. «Recovery processus of CMP-induced damages for copper/porous silica damascene interconnects.» Journal of The Electrochemical Society, vol. 154 (2007): H400.
- ITRS 07. «International Technology Roadmap for Semiconductors.» (2007): <http://www.public.itrs.net>.
- JEONG 06, S. Jeong et al. «Organic - inorganic hybrid dielectrics with low leakage current for organic thin film transistors.» Applied Physics letters, vol.89 (2006): p. 092101.
- JEONG 07, S. Jeong et al. «Influence of silanol groups on the electrical performance of organic thin film transistors utilizing organosiloxane based organic - inorganic hybrid dielectrics .» Nanotechnology, vol. 18 (2007): p. 025204.
- JOHARI 09, G.P. Johari. «Thermal relaxation of water due to interfacial processus and phase equilibria in 1,8nm pores of MCM-41.» Thermochimica Acta, vol. 492 (2009): p. 29.
- JONSHER 83, A.K. Jonscher., Dielectrics relaxation in solids. London: Chelsea Dielectrics Press, 1983.
- JOUSSEAUME 07, V. Jousseume et al. "Porous ultra low k deposited by PECVD: From deposition to material properties." Surface & Coatings Technology, vol. 201 201 (2007): p. 9248.
- KAKUHARA 09, Y. Kakuhara et al. «Degradation of electromigration ifetime of Cu/ Low k interconnects by post annealing.» Japanese Journal of Applied Physics, vol. 48 (2009): p. 046507.
- KAMEL08, F. El-Kamel. «Elaboration et caractérisation des couches minces de titanat de baryum en d'application dans le domaine du "packaging".» Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences de Bizerte. 2008.
- KAO 04, K. C. Kao. Dielectric phenomena in solids with emphasis on physical concepts of electronic processus. USA: Elsevier Academic Press, 2004.

- KAWAMOTO 91, A. Kawamoto et al. «Effects of interface on electrical conduction in epoxy resin composites.» Proceedings of the 3rd International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials (1991): p. 619.
- KIKKAWA 05, T. Kikkawa et al. «Influence of humidity on electrical characteristics of self assembled porous silica low-k films.» Journal of The Electrochemical Society, vol. 152 (2005): p. 560.
- KIRST 93, K. Kirst et al. «Broad-Band dielectric spectroscopy on the molecular dynamics of bulk and adsorbed PDMS.» Macromolecules, vol.26 (1993): p. 975.
- KONDO 06, S. Kondo et al. «Direct CMP on porous low-k film for damage-less Cu integration.» IITC (2006): p.164.
- KONDO 07, S. Kondo et al. «Damageless Cu chemical mechanical polishing for porous SiOC/ Cu interconnects.» Microelectronic Engineering, vol.84 (2007): p. 2615.
- KONDO 69, S. Kondo et al. Bull Chem Soc Jpn, vol.42 (1969): p.1165.
- KONDO 88, S. Kondo et al. «The structure of water and methanol adsorbed on silica gel by FT-NIR spectroscopy.» Colloid and Polymer Science, vol. 266 (1988): p. 855.
- KOOI 04, C .C. Kooi et al. «Underfilling Flip Chip with Transfer Molding Technologies.» Proceeding of Electronics Packaging Technology Conference (2004): p. 196.
- KOSMIDOU 08, T. V. Kosmidou et al. «Structural, mechanical and electrical characterization of epoxy-amine/carbon black nanocomposites.» Express Polymer letters (2008): p. 364.
- KREMER 03, F. Kremer et al. Broadband dielectric spectroscopy- Chapitre 6: Molecular dynamics in confining space. London: Springerlinker, 2003.
- LI 04, C. Li et al. «Effect of inorganic phase on polymeric relaxation dynamics in PMMA/silica hybrids studied by dielectric analysis.» European Polymer Journal, vol.40 (2004): p. 1807.
- LIDE 01. Handbook of Chemistry and Physics, 81st ed. CRC, Boca Raton, FL: D. R. Lide, 2001.
- LU 06, H. Lu et al. «Influence of the relaxation of Maxwell-Wagners-Sillars polarization and dc conductivity on the dielectric behaviors of nylon 1010.» Journal of applied physics, vol.100 (2006): p. 054104.
- LUO 07, J-T. Luo et al. «The role of hydrophobic group on the surface of ultra low dielectric constant porous silica film during thermal treatment.» Thin Solids Film, vol. 515 (2007): p. 7275.
- MADHURIMA 07, V. Madhurima et al. «Dielectric studies of some nano-confined liquid thin films.» Journal of molecular liquids, vol. 133 (2007): p. 28.

- MAEX 03, K. Maex et al. «Low dielectric constant materials for microelectronics.» Journal of Applied Physics, vol.93 (2003): p.8793.
- MANGION 92, M. B. M. Mangion et al. «Relaxations in thermosets. XIII. Effects of post-cure and aging on the sub-Tg relaxations of nonstoichiometric epoxide-based thermosets.» Journal of Polymer Science: Part B vol. 30 (1992): p. 445.
- MATTHEW 96, K. Matthew et al. «Underfill Flow as Viscous Flow Between Parallel Plates Driven by Capillary Action.» IEEE Transactions on components, Packaging and Manufacturing Technology, vol. 19 (1996): p. 133.
- MCCOY 00, M. Mccoy. «Completing the circuit.» Chemical Engineering & News, vol. 78 (2000): p. 17.
- MEDHIOUB 07, H. Medhioub et al. «Towards a structural characterization of an epoxy based polymer using small-angle x-ray scattering.» Journal of Applied Physics, vol.101 (2007): p. 043509-1.
- MILLER 69, L. F. Miller. «Controlled Collaps Reflow Chip Joining.» IBM Journal of Research and Development, vol. 13, (1969): p. 239.
- MOOR 07, P. D. Moore et al. «Recent Advances in 3D Integration at IMEC.» Material Research Society Symposium Proceeding, vol. 970 (2007).
- MORISHIGE 99, A. Morishige et al. «Freezing and melting of water in a single cylindrical pore: The pore-size dependence of freezing and melting behavior.» Journal of Chemical Physics, vol. 110 (1999): p.4867.
- NAKANO 87, F. Nakano et al. «Resin - Inserting Effect on thermal Cycle Resistivity of Flip - Chip Mounted LSI Devices.» Proceeding of the International Society of Hybrid Microelectronics Conference (1987).
- NEAGU 00a, E. Neagu et al. «Electrical conductivity effects in polyethylene terephthalate films.» Journal of Applied Physics, vol. 87 (2000): p. 2914.
- NEAGU 00b, R. M. Neagu et al. «Electrical conductivity studies in nylon 11.» Journal of Applied Physics, vol. 89 (2000): p. 6669.
- NELSON 04, J. K. Neslon et al. «Internal charge behaviour of nanocomposites.» Nanotechnology, vol. 15 (2004): p. 586 .
- ORLOWSKA 03, S. Orłowska. «Conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale.» Thèse de doctorat - Ecole centrale de Lyon. 2003.

- PADOVANI 02, A.M. Padovani et al. «Chemically bonded Porogens in Methylsilsesquioxane.» Journal of The Electrochemical Society, vol. 149 (12) (2002): p.161.
- PAPIRER 00, E. Papirer. Adsorption on silica surfaces. US: Marcel Dekker Inc, 2000.
- PENG 09, L. Peng et al. «Investigation of the states of water and OH groups on the surface of silica.» Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 334 (2009): p. 112.
- PEREZ 08, N. Perez. «Etude Calorimétrique et Diélectrique de Nanocomposites Silicones .» Thèse de Doctorat - INPG. 2008.
- PISSIS 98, P. Pissis et al. «Influence of chain extenders and chain end groups on properties of segmented polyurethanes, II. Dielectric study.» Polymer, vol. 39 (1998): p. 3431.
- PLESA 10, I. Plesa et al. «Dielectric Spectroscopy of Epoxy Resin with and without Inorganic Nanofillers.» Journal of advanced Research in Physics, vol. 1 (2010): p.1.
- RAÏSSI, T. Raïssi et al. «Analyse de spectres de relaxation diélectrique par inversion ensembliste: une première approche.» Revue Internationale de Génie Electrique (s.d.).
- RAMAJO 05, L. Ramajo. «Dielectric response and relaxation phenomena in composites of epoxy resin with BaTiO₃ particles.» Composites: Part A, vol. 36 (2005): p. 1267.
- ROUSSEAU 09, M. Rousseau. «Impact des technologies d'intégration 3D sur les performances des composants CMOS.» Thèse de Doctorat - Université de Toulouse. 2009. Université de Toulouse.
- RUNT 97, J. P Runt et J. J Fitzgerald. Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials. Washington DC: American Chemical Society, 1997.
- RUSINIAK 04, L. Rusiniak. «Electric properties of water. New experimental data in the 5Hz - 13MHz frequency range.» Acta geophysica polonica, vol. 52 (2004): p. 63.
- RYABOV 01, Y. Ryabov et al. «Dielectric relaxationj of water adsorbed in porous glass.» J. Phys. Chem B, vol.105 (2001): p. 1845.
- RYSIKIEWECZ 01, E. Rysikiewicz-Pasek. «Studies of water adsorbed in porous glasses by thermally stimulated current method.» Journal of Electrostatics, Vol.51 (2001): p. 173.
- SAUER 94, J. Sauer et al. «Theoretical study of Van der Waals complexes at surface sites in comparison with the experiment.» Chemical Reviews, vol. 94 (1994): p. 2095.
- SCHÖNHALS 03, A. Schönhals et F. Kremer. Chapitre 3 - Analysis of Dielectric Spectra. Broadband dielectric spectroscopy. 2003.

- SENKEVICH 98, J.J. Senkevich et al. «Poly(chloro-p-xylylene)/SiO₂ multilayer thin films deposited near-room temperature by thermal CVD.» Thin solid film, vol. 332 (1998): p. 148.
- SEO 09, T. Seo et al. «Effect of Silylation Hardening on the Electrical Characteristics of Mesoporous Pure Silica Zeolite.» Journal of The Electrochemical Society, vol. 156 (2009): H98 - H105.
- SHAMUILIA 06, S. Shamuilia et al. «Internal photoemission of electrons at interface of metals with low k insulators.» Applied Physics Letters, vol. 89 (2006): p. 202909.
- SHIMBO 84, M. Shimbo et al. «Mechanical relaxation mechanism of epoxide resins cured with acid anhydrides.» Polymer Physics, Edn, vol. 22 (1984): p. 1461.
- SHINGHA 08, Shingha et al. «Dielectric properties of Epoxy Nanocomposites.» IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 15 (2008): p. 12.
- SINAPI 07, F. Sinapi et al. «Surface properties restoration and passivation of high porosity ultra low k dielectric (k=2,3) after direct CMP.» Microelectronic Engineering, vol. 84 (2007): p. 2620.
- SJÖSTRÖM 08, J. Sjöström et al. «Investigation hydration dependence of dynamics confined water: Monolayer, hydration water and Maxwell -Wagner process.» The Journal Of Chemical Physics (2008): p-154503.
- SKLARI 01, S. Sklari et al. Microporous Mesoporous materials, vol. 49 (2001): p. 1.
- SMAOUI 09, H. Smaoui et al. «Study of dielectric relaxations in zinc oxide-epoxy resin nanocomposites.» Journal of Alloys and Compounds, vol. 477 (2009): p. 316.
- SMAOUI 10, H. Smaoui et al. «Study of relaxations in epoxy polymer by thermally stimulated depolarization current (TSDC) and dielectric relaxation spectroscopy (DRS).» Journal of Alloys and Compounds, vol. 489 (2010): p. 429.
- SPANOUDAKI 05, A. Spanoudaki et al. «The dynamics of water in nanoporous silica studied by dielectric spectroscopy.» The European Physical Journal E, vol.17 (2005): p. 21.
- STICKEL 96, F. Stickel et al. «Dynamics of glass-forming liquids. II. Detailed comparison of dielectric relaxation, dc-conductivity, and viscosity data.» Journal of Chemical Physics, vol. 104 (1996): p. 2043.
- SUN 04, Y. Sun et al. «Glass transition and relaxation behavior of epoxy nanocomposites.» Journal of Polymer Science B, vol. 42 (2004): p. 3849.
- SUN 05, Y. Sun et al. «Influence of interphase and moisture on the dielectric spectroscopy of epoxy/silica composites.» Polymer, vol. 46 (2005): p. 2297.

- SUN 06, Y. Sun. «Study on the nanocomposite underfill for flip-chip application.» Georgia Institute of Technology (2006).
- TAGAMI 08, N. Tagami et al. «Interface between Filler and Resin in Epoxy Nanocomposites.» Proceeding of the International Conference on Electrical Engineering, No. O-135 (2008).
- TAKAHARA 99, S. Takahara et al. «Structural Relaxations of Glassy Polystyrene and o-Terphenyl Studied by Simultaneous Measurement of Enthalpy and Volume under High Pressure.» Journal of Physics and Chemistry B, vol. 103 (1999): p. 5814.
- TANAKA05, T. Tanaka et al. «Proposal of a multi core model for polymer nanocomposites dielectrics.» IEEE (2005): p. 669.
- TODD 03, M. G. Todd et al. «Characterizing the interphase dielectric constant of polymer composite materials: effect of chemical coupling agent.» Journal of Applied Physics, vol. 94 (2003): p. 4551.
- TSAI 06, K. C. Tsai et al. «Influence of bias temperature stressing on the electrical characteristics of SiOCH film with Cu/TaN/Ta - Gated capacitor.» Journal of electronic materials, vol. 35 (2006): p.1523.
- VILMAY 08, M. Vilmay et al. «Characterization of low k SiOCH dielectric for 45 nm technology and link between the dominant leakage path and the breakdown localization.» Microelectronic Engineering, vol. 85 (2008): p. 2075.
- VO 02, H. T. Vo et al. «Towards model - based engineering of optoelectronic packaging materials dielectric constant modeling.» Microelectronics Journal, vol. 33 (2002): p.409.
- WANG 10, Q. Wang et al. «Influence of Nanofillers on Electrical Characteristics of Epoxy Resins Insulation.» IEEE, Proceeding International Conference on Solids Dielectrics, vol. 978 (2010): p. 1.
- WANG 95, H. B. Wang et al. «Assesment of Residual Stresses During Cure and Cooling of Epoxy Resin.» Polymer Engineering and Science, vol. 35 (1995): p. 1895.
- WEITSMAN 79, Y. Weitsman. «Residual Stresses Due to Cool-Down of Epoxy-Resin Composites.» Journal of Applied Mechanics, vol. 46 (1979): p. 563.
- WENDT 99, H. Richert et al. «Cooperativity and heterogeneity of the dynamics in nano-confined liquids.» J. Phys.: Condens. Matter 11 (1999): A199.
- XU 02, W.B. Xu et al. «Intercalation and exfoliation behavior of epoxy resin/curing agent/montmorillonite nanocomposite.» Journal of Applied Polymer Science, vol.84 (2002): p. 842.

- YIANG 03, K.Y. Yiang et al. «Investigation of electrical conduction in carbon doped silicon oxide using a voltage ramp method.» Applied Physics Letters, vol. 83 (2003): p. 524.
- YOUNG 58, G. J. Young. «Interaction of water vapor with silica surfaces.» Journal of Colloid Sciences, vol. 13 (1958): p. 67.
- YUNLONG 08, L. Yunlong et al. «Influence of absorbed water components on SiOCH low k reliability.» Journal of Applied Physics, vol. 104 (2008): p. 034113.
- ZANTYE 04, P. B. Zantye et al. «Chemical mechanical planarization for microelectronics applications.» Materials Science and Engineering, vol. 45 (2004): p. 89.
- ZENASNI 07, A. Zenasni et al. «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.
- ZENASNI 08, A. Zenasni et al. «Thermal furnace and ultraviolet assisted curing impact on SiOCH spin on ultra low dielectric constant materials.» Thin Solids films, vol. 516 (2007): p. 1097.
- ZHANG 04, Z. Zhang et al. «Recent Advances in Flip-Chip Underfill: Materials, Processus, and Reliability.» IEEE Transactions on Advanced Packaging, vol. 27 (2004): No. 3.
- ZHANG 05, S. Zhang et al. «Glass transition and ionic conduction in plasticized and doped ionomers.» Journal of Non-Crystalline Solides, vol. 351 (2005): p. 2825.

Résumé

L'objectif de ce travail de thèse a été d'évaluer, à partir d'outils de caractérisation électrique (spectroscopie d'impédance basse fréquence et courants thermo-stimulés), l'impact des étapes de polissage mécano-chimique (CMP) et de recuits thermiques sur les propriétés diélectriques de matériaux utilisés pour les dernières générations de circuits intégrés.

Une première partie est focalisée sur le matériau SiOCH poreux déposé par voie chimique « en phase vapeur » assisté par plasma (PECVD) suivant une approche porogène ($p=26\%$, $d=2\text{nm}$ et $\epsilon_r=2,5$). Son intégration dans les technologies 45nm nécessite l'utilisation d'un procédé de 'Direct CMP' qui induit une dégradation des propriétés isolantes attribuée à l'adsorption de surfactants et de molécules d'eau. L'analyse diélectrique sur une large gamme de fréquence (10^{-1}Hz - 10^5Hz) et de température (-120°C - 200°C) a mis en évidence plusieurs mécanismes de relaxation diélectrique et de conduction liés à la présence de molécules nanoconfinées (eau et porogène) dans les pores du matériau. L'étude de ces mécanismes a permis d'illustrer le phénomène de reprise en eau du SiOCH poreux ainsi que d'évaluer la capacité de traitements thermiques à en restaurer les performances.

Une seconde partie concerne l'étude d'une résine époxy chargée avec des nanoparticules de silice, utilisée en tant que '*wafer level underfill*' dans les technologies d'intégration 3D. Les analyses en spectroscopie d'impédance ont montré que l'ajout de nanoparticules de silice s'accompagne d'une élévation de la température de transition vitreuse et de la permittivité diélectrique, ainsi que d'une diminution de la conductivité basse fréquence. L'autre contribution majeure des mesures diélectriques a été de montrer qu'un refroidissement trop rapide de la résine à l'issue de la réticulation était responsable d'une contrainte interne qui pourra occasionner des problèmes de fiabilité pour l'application.

Mots clés: *SiOCH poreux, polissage mécano-chimique (CMP), traitement thermique, résine époxy, wafer level underfill, intégration 3D, spectroscopie diélectrique, courants thermo-stimulés*

Abstract

The aim of the thesis was to investigate, by electrical means (dielectric spectroscopy and thermally stimulated current), the impact of the chemical-mechanical polishing process and of thermal treatments on the dielectric properties of materials used in state-of-the-art Integrated Circuit (IC) technologies.

A first part focuses on the nanoporous SiOCH ($p=26\%$, $e=2\text{ nm}$ and $\epsilon_r=2,5$) thin films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) using a porogen approach. After undergoing a processus of direct CMP for its integration in the 45 nm node technology and beyond, those films experience a degradation of the insulating properties due to the adsorption of water and surfactants. A dielectric analysis performed on a wide range of frequency (10^{-1}Hz - 10^5Hz) and temperature (-120°C - 200°C) exhibited many dielectric relaxation and conduction mechanisms due to molecules (water and porogen) nano-confined in pores. The phenomenon of water uptake of the porous SiOCH has been enlightened and the efficiency of thermal treatment to restore its performances has been evaluated through the study of these mechanisms.

A second part deals with an epoxy resin filled with nano-particles of silica used as '*wafer level underfill*' for the 3D integration. Impedance spectroscopy showed that the addition of nano-particles induces an increase in the glass transition temperature and dielectric permittivity, as well as a decrease of the low frequency conductivity. Furthermore, the dielectric measurements showed that a fast cool down of the resin after the cross-linking stage give rise to internal stresses which could potentially lead to reliability issues.

Key words : *porous SiOCH, chemical mechanical polishing (CMP), thermal treatment, epoxy resin, wafer level underfill, 3D integration, dielectric spectroscopy, thermally stimulated current*