



**HAL**  
open science

# Dépôt et caractérisation de couches minces diélectriques poreuses à porosité ordonnée obtenues par voies sol-gel et plasma

A. Grunenwald

► **To cite this version:**

A. Grunenwald. Dépôt et caractérisation de couches minces diélectriques poreuses à porosité ordonnée obtenues par voies sol-gel et plasma. Matériaux. Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 2011. Français. NNT : . tel-00628469

**HAL Id: tel-00628469**

**<https://theses.hal.science/tel-00628469>**

Submitted on 3 Oct 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.

**Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier**

Ecole doctorale: Sciences chimiques ED 459

THESE

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

**Dépôt et caractérisation de couches minces diélectriques  
poreuses à porosité ordonnée obtenues par voies sol-gel et  
plasma**

Présentée et soutenue publiquement

Par Anthony GRUNENWALD

Le 27 Juin 2011

JURY

<b>Rapporteur :</b>	<b>Amal Chabli</b>	<b>Directeur de recherche, CEA-LETI</b>
<b>Rapporteur :</b>	<b>Makoto Ogawa</b>	<b>Professeur, Waseda University, Tokyo</b>
<b>Président:</b>	<b>Bruno Boury</b>	<b>Professeur, Université Montpellier II</b>
<b>Examineur :</b>	<b>Marc Verdier</b>	<b>Chargé de Recherche, CNRS, St Martin d'hères</b>
<b>Examineur :</b>	<b>Aziz Zenasni</b>	<b>Ingénieur de recherche, CEA LETI, LTM</b>
<b>Examineur :</b>	<b>Pierre Antoine Albouy</b>	<b>Directeur de Recherche, CNRS, Orsay</b>
<b>Directeur de thèse :</b>	<b>Vincent Rouessac</b>	<b>Chargé de Recherche, CNRS, Montpellier</b>
<b>Co-Directeur de thèse :</b>	<b>André Ayrat</b>	<b>Professeur, Université Montpellier II</b>

# Remerciements

Ce manuscrit conclut trois années de thèse effectuées à l'Institut Européen des Membranes de Montpellier dans l'équipe « Membranes céramiques et hybrides par voie Sol-Gel et Plasma ». Je remercie tout d'abord le Professeur Gérard POURCELLY, pour la chance qu'il m'a accordée en m'accueillant au sein de son laboratoire en avril 2008 et l'Agence National de la Recherche pour le financement de cette thèse.

Je tiens à remercier dr Amal CHABLI (directeur de recherche, CEA-LETI, Grenoble) et Makoto OGAWA (Professeur, Université Waseda, Tokyo) pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être les rapporteurs de ce jury et d'avoir apporté un regard éclairé sur le mémoire.

Je remercie également Bruno BOURY (Professeur, Université Montpellier II) d'avoir accepté de présider ce jury. Je tiens à remercier les examinateurs Dr Aziz ZENASNI (Ingénieur de recherche, CEA-LETI, Grenoble), Dr Marc VERDIER (Chargé de recherche, CNRS, St Martin d'Hères) et Dr Pierre-antoine ALBOUY (Directeur de recherche, CNRS, Orsay) pour leur collaboration et leurs remarques pertinentes sur ce travail. Un grand merci particulièrement au Dr Pierre Antoine ALBOUY pour toute sa disponibilité et ses compétences pour les mesures et interprétations de diffraction de rayons X (2D) à Orsay.

Je tiens ensuite à exprimer ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse, Dr Vincent ROUESSAC (Chargé de recherche, CNRS, Montpellier) et mon co-directeur de thèse Prof. André AYRAL (Professeur, Université Montpellier 2). Leur patience, leur rigueur scientifique, leur bonne humeur et leur constante disponibilité, ont largement permis à cette thèse de se réaliser dans les meilleures conditions. Je leur suis également très reconnaissant de m'avoir offert l'opportunité d'exposer mes travaux dans différents congrès internationaux. Ces quelques lignes ne suffiront sans doute pas pour leur exprimer toute ma gratitude, mais puisse le fruit de ce travail sincèrement les en remercier.

Merci au Dr Rémy DENDIEVEL (Maître de conférences, SIMAP, Grenoble) et Dr David JAUFFRES pour les mesures et modélisations de nanoindentation, Lucien DATAS (CIRIMAT, Toulouse) pour les analyses de microscopie à transmission, Karine Parra pour la RMN du solide, michel Ramonda pour les observations AFM, Alexis Bourgeois, Jean-Philippe PIEL et Jean-Louis Stehle de l'entreprise SOPRALAB pour les mesures d'Ellipsométrie-Porosimétrie. Une pensée me vient également pour toutes les personnes avec lesquelles j'ai eu l'occasion de travailler au CEA-LETI, Vincent JOUSSEAUME, Frédéric GAILLARD, Christophe LICITRA, Thierry BILLON, Patrice GERGAUD, Denis MARIOLLE, Sylvie FAVIER et biens d'autres.

Mes remerciements s'adressent également à toutes les personnes avec lesquelles j'ai pu interagir à l'IEM. Je pense particulièrement à Jean Durand, Anne Julbe, Stéphanie Roualdès, Cathy Scognamiglio, Didier Cot, Jean-pierre Ravier, Nathalie Bonneval, Arie Van der Lee, Eddy Petit.

Je salue aussi tous mes compagnons de route du labo: Emilie, Martin, Julius, romain, Jérémy, Guilhem, Yves-Marie, Simona, Yann, Marie, Sawsen, Yohan, Hafedh, Marleny, Bastien, Hélène, Loïc, Son, Farida, Wenjiang, Thomas, Mohammad, Lahcène, Anna, Vincent, Arnaud, Andreea, Alina, Christiana, j'en oublie bien d'autres qui, je l'espère, me pardonneront. Merci à mes nombreux amis, en particulier xavier et romain qui sont venus spécialement, et mon unique compagne de m'avoir toujours encouragé et supporté ces dernières années malgré mes nombreuses absences.

Enfin, pour leurs encouragements et leurs soutiens sans faille, je suis éternellement reconnaissant à ma famille : mes parents et mon frère.

# Table des matières

Liste des abréviations.....	i
Nomenclature.....	ii
Introduction Générale.....	1

## PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

### Chapitre I : Les circuits microélectroniques, enjeux et conception

<b>I.1) Conception et prévisions des circuits intégrés .....</b>	<b>5</b>
I.1.1) Naissance de la microélectronique .....	5
I.1.2) Les circuits intégrés dans la microélectronique.....	5
I.1.3) Prévisions de la miniaturisation.....	9
<b>I.2) Retard de propagation du signal dans les microprocesseurs .....</b>	<b>10</b>
I.2.1) Les interconnexions responsables .....	10
I.2.2) Retard dans les interconnexions : le produit RC .....	11
<b>I.3) Solutions technologiques .....</b>	<b>12</b>
I.3.1) Diminution de la résistivité des lignes.....	12
I.3.2) Diminution de la capacité des matériaux diélectriques .....	13
<b>I.4) La constante diélectrique .....</b>	<b>13</b>
I.4.1) Définition générale .....	13
I.4.2) Permittivité diélectrique à l'échelle macroscopique.....	14
I.4.3) Polarisabilité à l'échelle microscopique .....	15
I.4.4) Mesure de la constante diélectrique avec la fréquence.....	17
I.4.5) Paramètres influant sur la constante diélectrique .....	19
<b>I.5) Conditions d'intégration des matériaux low k.....</b>	<b>21</b>
I.5.1) Propriétés mécaniques .....	21
I.5.2) Propriétés chimiques et physiques.....	22

I.5.3) Propriétés thermiques .....	23
<b>I.6) Perspectives de la microélectronique: l'empilement 3D des puces.....</b>	<b>23</b>
<b>I.7) Conclusion.....</b>	<b>25</b>
<b>Références .....</b>	<b>26</b>

## Chapitre II : Les matériaux low k et ultra low k synthétisés par voies PECVD et sol-gel

<b>A) Dépôts PECVD de films diélectriques.....</b>	<b>28</b>
<b>II.1) Rappels sur le dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD).....</b>	<b>28</b>
II.1.1) Description générale.....	28
II.1.2) Paramètres de dépôts par PECVD.....	29
II.1.3) Mécanisme de croissance des films.....	32
<b>II.2) Stratégies développées pour les dépôts de matériaux diélectriques par PECVD ....</b>	<b>34</b>
II.2.1) Les matériaux low k à faible polarisation de liaisons .....	34
II.2.2) Matériaux ultra low k obtenus par introduction de porosité .....	38
II.2.3) Avenir de la technique PECVD : Les air-gap .....	44
<b>II.3) Bilan sur les matériaux low k et ultra low k synthétisés par PECVD.....</b>	<b>45</b>
<b>B) Dépôts par voie sol-gel de films diélectriques.....</b>	<b>46</b>
<b>II.4) Rappels sur le dépôt par centrifugation (ou spin on) et le procédé sol-gel.....</b>	<b>46</b>
II.4.1) Dépôt par centrifugation.....	46
II.4.2) Le procédé sol-gel .....	47
<b>II.5) Stratégies développées pour les dépôts de matériaux diélectriques par voie spin on.....</b>	<b>48</b>
II.5.1) Matériaux low k à faible polarité de liaisons .....	48
II.5.2) Les matériaux poreux ultra low k.....	52
II.5.3) Emergence de nouveaux matériaux ultra low k < 2,2 par spin on .....	59
<b>II.6) Conclusion sur les matériaux low k et ultra low k synthétisés par voies PECVD et sol-gel .....</b>	<b>62</b>
<b>Références .....</b>	<b>63</b>

## Chapitre III : Les films minces organosiliciés à porosité organisée

<b>III.1) Introduction .....</b>	<b>68</b>
<b>III.2) Classification des films hybrides.....</b>	<b>69</b>
<b>III.3) Synthèse des films hybrides mésostructurés par condensation ou co-condensation .....</b>	<b>70</b>
III.3.1) Le procédé EISA.....	70
<b>III.4) Les films minces organosiliciés à porosité organisée obtenus par EISA.....</b>	<b>72</b>
III.4.1) Les films à mésoporosité interconnectée .....	73
III.4.2) Les films à mésoporosité isolée .....	77
<b>III.5) Conclusion.....</b>	<b>82</b>
<b>Références .....</b>	<b>83</b>
<b>Bilan à l'issue de l'étude bibliographique .....</b>	<b>85</b>

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

### Chapitre IV : Synthèses et techniques de caractérisation des films minces mésostructurés organosiliciés déposés par spin on et des films de styrène déposés par PECVD

<b>IV.1) Synthèse des films minces hybrides mésostructurés par voie sol-gel .....</b>	<b>87</b>
IV.1.1) Conditions expérimentales .....	87
IV.1.2) Préparation de la solution mère .....	93
IV.1.3) Elaboration des couches minces .....	94
IV.1.4) Traitement thermique des films minces .....	95
<b>IV.2) Synthèse des films minces de styrène par PECVD .....</b>	<b>97</b>
IV.2.1) Rappel sur l'auto-assemblage moléculaire par $\pi$ -stacking .....	98
IV.2.2) Précurseurs initialement explorés .....	99
IV.2.3) Conditions expérimentales pour les dépôts de styrène .....	100
<b>IV.3) Caractérisation structurale des films minces .....</b>	<b>103</b>

IV.3.1) Analyses morphologiques .....	103
IV.3.2) Analyses mésostructurales .....	104
IV.3.3) Analyses chimiques et microstructurales .....	107
IV.3.4) Analyses porosimétriques .....	110
IV.3.5) Mesures mécaniques .....	114
IV.3.6) Mesures électriques .....	115
<b>IV.4) Conclusion .....</b>	<b>116</b>
<b>Références .....</b>	<b>117</b>

## Chapitre V : Etude mésostructurale et microstructurale des couches minces organosiliciées mésostructurées déposées par voie sol-gel

<b>V.1) Morphologie des couches minces déposées .....</b>	<b>119</b>
V.1.1) Homogénéité et rugosité des couches .....	119
V.1.2) Hydrophobie des couches .....	122
<b>V.2) Etude mésostructurale des couches minces .....</b>	<b>123</b>
V.2.1) Influence de la concentration et du type de copolymère sur l'organisation de la mésoporosité .....	123
V.2.2) Influence du temps d'hydrolyse sur l'organisation de la porosité .....	125
V.2.3) Détermination du type des mésostructures organisées .....	126
V.2.4) Influence du traitement thermique sur la mésostructure .....	133
V.2.5) Etude du gonflement de la mésostructure par des solvants .....	140
<b>V.3) Etude microstructurale des films minces .....</b>	<b>146</b>
V.3.1) Mode d'exploitation des spectres infrarouges .....	146
V.3.2) Evolution thermique de la microstructure en présence du porogène .....	149
V.3.3) Analyses chimiques profilométriques par TOF-SIMS .....	158
<b>V.4) Transfert à l'échelle salle blanche du LETI .....</b>	<b>159</b>
V.4.1) Caractéristiques des films obtenus dans la salle blanche du LETI .....	159
V.4.2) Etude du traitement UV sur les échantillons .....	163
<b>V.5) Conclusion .....</b>	<b>166</b>
<b>Références .....</b>	<b>167</b>

## Chapitre VI : Analyses de la porosité, des propriétés mécaniques et électriques des couches mésostructurées déposées par voie sol-gel

<b>VI.1) Analyse de la porosité des couches après retrait du porogène .....</b>	<b>168</b>
VI.1.1) Etude de la mésoporosité .....	168
VI.1.2) Etude de la microporosité des murs.....	177
<b>VI.2) Etude de la perméation des gaz.....</b>	<b>178</b>
VI.2.1) Morphologie des couches déposées sur supports poreux .....	178
VI.2.2) Rappels sur les mécanismes de transport mis en jeu dans les membranes poreuses .....	179
VI.2.3) Perméation et permselectivité des couches hybrides mésoporeuses .....	181
<b>VI.3) Propriétés mécaniques des films .....</b>	<b>184</b>
VI.3.1) Modélisation des propriétés mécaniques et diélectriques.....	184
VI.3.2) Propriétés mécaniques des films poreux mesurées par nanoindentation.....	190
VI.3.3) Confrontation du modèle OP à l'approche Liu-Vlassak (LV) et aux résultats obtenus par EP .....	198
<b>VI.4) Mesures de la constante diélectrique des films .....</b>	<b>201</b>
VI.4.1) Mesures en fonction du taux de porosité .....	201
VI.4.2) Mesures en fonction du module d'Young .....	202
<b>VI.5) Conclusion .....</b>	<b>204</b>
<b>Références .....</b>	<b>206</b>

## Chapitre VII : Caractérisation des films minces de type polystyrène élaborés par PECVD

<b>VII.1) Caractérisation macroscopique des couches minces polystyrène.....</b>	<b>208</b>
VII.1.1) Analyses morphologiques des couches .....	208
VII.1.2) Cinétique de croissance des couches.....	209
<b>VII.2) Analyses microstructurales des couches polystyrène .....</b>	<b>210</b>
VII.2.1) Influence de la puissance de dépôt sur l'ouverture des cycles benzéniques .....	211
VII.2.2) Etude des couches polystyrène en température.....	217
<b>VII.3) Caractérisation de la porosité des couches polystyrènes.....</b>	<b>219</b>
VII.3.1) Etude de la microporosité.....	219

<b>VII.4) Etude de la perméation aux gaz des couches polystyrène .....</b>	<b>223</b>
VII.4.1) Rappels sur la perméation de gaz dans les matériaux polymères denses .....	223
VII.4.2) Comportements des flux gazeux avec la pression.....	225
VII.4.3) Permsélectivité des membranes polystyrène en fonction de la puissance.....	226
<b>VII.5) Propriétés mécaniques des couches polystyrène .....</b>	<b>228</b>
VII.5.1) Observations des films indentés .....	228
VII.5.2) Elasticité et dureté des couches en fonction de la puissance de dépôt .....	229
VII.5.3) Balance élasto-plastique des couches.....	231
<b>VII.6) Conclusion .....</b>	<b>233</b>
<b>Références .....</b>	<b>234</b>
<b>Conclusion Générale .....</b>	<b>235</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>238</b>

## Liste des abréviations

AFM : Microscopie à Force Atomique  
ANR : Agence Nationale pour la Recherche  
APTES : Aminopropyltriéthoxysilane  
ARCANE – CENBG : Structure de transfert de technologie du Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux (Gradignan)  
ATD : Analyse thermique différentielle  
ATG : Analyse thermogravimétrique  
ATR (*Attenuated Total Reflectance*) : Mode de réflexion atténuée (FTIR)  
BdB : Méthode d'analyse de la porosité de Broekoff de Boer  
BdB-FHH : Méthode d'analyse de la porosité de Broekhoff de Boer Frenkel Halsey Hill  
 $\beta$ -CD : Heptakis(2,3,6-tri-O-méthyl)- $\beta$ -cyclodextrine  
BF : Basse fréquence  
BCHD : Bicyclohexadiène  
BEMA (*Bruggeman Effective Medium Approximation*) : Loi de mélange de Bruggeman  
BEOL (*Back End of the Line*): Interconnexions dans les circuits intégrés  
BMO : Monoxyde de butadiène  
BTEB : 1-4-bistriéthoxysilylbenzène  
BTMS : Bis (triméthylsiloxyméthylsilane,  
BTSE : 1,2 bis triéthoxysilyléthane  
BTSM : 1,2 bistri(éthoxysilyl)méthane  
CC : Mésostructure cubique centrée  
CEA-LETI : Commissariat à l'Energie Atomique-Laboratoire d'Electronique et des Technologies de L'Information  
CF<sub>4</sub> : Tétrafluorure de carbone  
C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> : Hexafluoroéthane  
CFC : Mésostructure cubique faces centrées  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(NCO)<sub>2</sub> : Bis(isocyanato)-diméthylsilane  
CHO : Cyclohexène  
CIRIMAT: Centre Interuniversitaire de Recherche Ingénierie Matériaux  
CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*): Technologie de fabrication des composants électroniques  
CMP (*Chemical Mechanical Polishing*) : Polissage mécano-chimique  
CPO : Oxyde de cyclopentène  
CS : Mésostructure Cubique simple  
CSM (*continuous stiffness measurement*) : Mesure constante de la raideur S  
CTAB : Cétyltriméthylammonium  
C18TAMC: Octadécyltriméthylammonium  
CTES : 2-cyanoéthyltriéthoxysilane  
CTMAC : Cétyltriméthylammonium  
CTMS : Chlorotriméthylsilane  
CVD (*Chemical Vapour Deposition*): Dépôt chimique en phase vapeur  
D2AM : Ligne de lumière de l'ESRF

DEMS : Diéthoxyméthylsilane  
 DLC (*Diamond-Like Carbon*) : Matériau diélectrique à base de carbone et hydrogène  
 DMCP SO : Décaméthyl-cyclopentasiloxane  
 DMDES : Diméthyl-diéthoxysilane  
 DMDMOS : Diméthyl-diméthoxysilane  
 DMDMS : Diméthyl-diméthoxysilane  
 DPMS : Diphenylméthylsilane  
 DRAM (*Dynamic Random Access Memory*): Mémoire dynamique à accès direct  
 DRX 1D : Diffraction des Rayons X en 1D (goniomètre conventionnel)  
 DRX 2D : Diffraction des Rayons X en 2D  
 DVMS : Divinyl-diméthylsilane  
 DVS-BCB : Divinylsiloxane-benzocyclobutène  
 EB (*E-Beam*) : Faisceau d'électron  
 ECH : Ethylcyclohexane  
 EF : Modélisation par éléments finis  
 EISA (*Evaporation Induced Self Assembly*): procédé de synthèse des films mésostructurés par voie sol-gel  
 EP : Ellipsométrie-Porosimétrie  
 ERDA (*Elastic Recoil Detection Analysis*) : Analyse de recul élastique de particules légères  
 ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*): Synchrotron situé à Grenoble  
 FDLC (*Fluorinated Diamond-Like Carbon*): Matériau diélectrique en carbone et fluorés  
 FEOL (*Front End of the line*): Niveau constitué des parties actives des circuits intégrés (ex : les transistors)  
 FLARE (*Fluorinated Arylene Ethers*): Matériau organique à faible constante diélectrique  
 FSG (*Fluorosilicate Glass*): Classe de matériaux diélectriques siliciés et fluorés  
 FSi(OEt)<sub>3</sub> : Triéthoxyfluorosilane  
 FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier  
 GISAXS (*Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering*): Diffraction des rayons X en incidence rasante (Synchrotron)  
 HBPCO : Oxycarbosilanes préformés  
 HBSCO : Carbosilanes hyperbranchés  
 HF : Acide fluorhydrique  
 HLB : Balance hydrophile lipophile  
 HMDS : Héxaméthyl-disilazane  
 HMDSO : Héxaméthyl-disiloxane  
 HOSP (*Hydrido Organo Siloxane Polymer*) : Mélange de MSQ et HSQ  
 H-S : Hashin-Strickman  
 HSQ : Silsesquioxanes d'hydrogène  
 IBM : Entreprise américaine en informatique et microélectronique  
 IDBdB : Méthode d'analyse de la porosité de Derjaguin-BdB (amélioré)  
 IEM : Institut Européen des Membranes de Montpellier  
 IMEC : Institut de Micro-Electronique et Composants  
 ITRS (*International Technology Roadmap for Semiconductors*): Feuille de route définie pour les prévisions du secteur de la microélectronique  
 JSR : Fournisseur japonais de produits pour la microélectronique (diélectriques)

k : Constante diélectrique  
 KOH : Hydroxyde de potassium  
 LKD (*Low K Dielectric*): Classe de matériaux diélectriques de l'entreprise JSR  
 LPS : Laboratoire de Physique du Solide  
 LV : Modèle d'éléments finis Li-Vlassak (nanoindentation)  
 MEB : Microscopie Electronique à Balayage  
 MOM : empilement de couches Métal-Oxyde-Métal  
 MOS : Empilement de couches Métal-oxyde-Silicium  
 MOSFET (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*): Transistor à effet de champ  
 1MS : Méthylsilane,  
 2MS : Diméthylsilane  
 3MS : Triméthylsilane  
 4MS : Tétraméthylsilane  
 MSQ : Silsesquioxanes de méthyl  
 MTES : Méthyltriéthoxysilane  
 MTMS : Méthyltriméthoxysilane  
 N&G (*Nucleation and Growth*): Synthèse par nucléation-croissance en sol-gel  
 NLDFT (*Non-Local Density Function Theory* ): Approche théorique basée sur la thermodynamique statistique pour déterminer la taille de mésopore  
 N<sub>2</sub>O: Protoxyde d'azote  
 NRA : Analyse de réaction nucléaire  
 OFC : Mésostructure orthorhombique faces centrées  
 OMTS : Octaméthyltrisiloxane  
 OP : Modèle d'Oliver Pharr (nanoindentation)  
 OTSE : Octakis(triéthoxysilyléthyldiméthylidiloxy) silsesquioxane  
 PDMA-PLA : Poly(N,N-diméthylacrylamide)-bloc-poly(rac-lactide)  
 PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*) : Dépôts chimiques en phase vapeur assistée par plasma  
 PGPE : Ether de propyl glycol propylène  
 PMOs (*Periodic Mesoporous Organosilicas*) : Matériaux à mésoporosité ordonnée  
 POSS (*polyhedral oligomer silsesquioxane*): Précurseur hybride à base de silsesquioxane  
 $\pi$ : Orbitale moléculaire  
 PROMES : Laboratoire PROcédés, Matériaux et Energie Solaire  
 PS-*b*-PEO : Copolymère polystyrène-bloc-polyéthylène glycol  
 PSZ : Zéolithes de silice pure  
 PTES: Phényltriéthoxysilane  
 PVD (*Physical Vapour Deposition*) : Dépôt physique en phase vapeur  
 QCM : Microbalance à quartz  
 RAM (*Random Access Memory*): Mémoire à accès non séquentiel  
 RBS (*Rutherford back-Scattering*): Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford  
 R&D : Recherche et développement  
 RF : Radio fréquence  
 RH : Humidité relative  
 RMN : Résonance Magnétique Nucléaire  
 RMS : Rugosité moyenne

ROH : Composé alcool  
 RRX : Réflectométrie des Rayons X  
 SANS (*Small Angle Neutrons Scattering*) : Diffusion des neutrons en incidence rasante  
 SB : Salle blanche  
 SEMATECH (*Semiconductor Manufacturing Technology*): Association de l'industrie microélectronique américaine  
 SF<sub>6</sub> : Héxafluorure de soufre  
 SiCON : Carbonitride de silicium  
 SiH<sub>4</sub> : Silane  
 SiLK (*Silicon Low k*): Matériau organique diélectrique à faible constante diélectrique  
 SIMAP : Laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et des Procédés  
 Si(NCO)<sub>4</sub> : Tétraisocyanatosilane  
 SiO<sub>2</sub> : Oxyde de Silicium (Silice)  
 SiOCH : Oxyde de Silicium Carboné et Hydrogéné  
 SiOF : Silice fluorée  
 SiOH : Silanol  
 Si(OR)<sub>4</sub> : Alcoxyde de silicium  
 sp<sup>x</sup>: Niveau d'hybridation du carbone (x varie entre 1 et 3)  
 SOPRALAB : Entreprise partenaire du projet PICSSSEL fabricant d'Ellipsomètres-Porosimétriques  
 TaF<sub>5</sub> : Fluorure de tantale  
 TC : Mésostructure tétragonale centrée  
 TEM : Microscopie Electronique en Transmission  
 TEOS: Tétraéthoxysilane  
 THF : Tétrahydrofurane  
 TMB : Triméthylbenzène  
 TMOS : Tétraméthyl orthosilicate  
 TMCTS : Tétraméthylcyclotétrasiloxane  
 TSV (*Through Silicon Vias*) : Super vias en cuivre au travers des substrats de silicium  
 TVS : Tétravinylsilane  
 TOF- SIMS (*Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*): Spectroscopie de masse des ions secondaires par temps de vol  
 TVTMCTS : 2,4,6,8-tétraviny-2,4,6,8-tétraméthylcyclotétrasiloxane  
 ULK (*Ultra Low k*) : Matériaux à très faible permittivité diélectrique  
 UV : Rayonnement ultraviolet  
 V3D3: Triméthyltrivinylicyclotétrasiloxane  
 VPDES : Vvinyphényldiéthoxysilane  
 VTMS : Vinyltriméthylsilane  
 XLK (*Xerogel Low k*) : Matériau de type xérogel à faible constante diélectrique  
 XPS : Spectroscopie des photoélectrons X  
 ZLK (*Zeolithe inspired Low K*) : Matériaux zéolithiques amorphes à faible constante diélectrique

## Nomenclature

$a_0$	Aire occupée par la partie hydrophile
$a_1$	Activité du gaz
$A_c$	Aire de contact
$A_j$	Masse atomique
$C$	Capacité électrique
$C_g$	Concentration du gaz dans la membrane
$c_j$	Nombre d'élément atomique
Cont	Contraction de la mésostructure entre les axes verticaux et horizontaux
$d_{\text{interr moy}}$	Distance interréticulaire moyenne (DRX)
$d_{ic}$	Rapport des distances interréticulaires entre l'état juste après dépôt, puis calcination (DRX)
$d_K$	Diamètre de Kelvin
$d_p$	Diamètre de pore
$E$	Module élastique
$E_g$	Champ électrique global
$E_l$	Champ électrique local
$E_{ij}$	Energie de liaisons (XPS)
$f$	Nombre de molécules/groupement styrène souhaité (gonflement)
$F$	Fréquence
$F_i$	Perméabilité de la membrane pour le gaz $i$
$f'_j$	Facteur de correction (RRX)
$F_K$	Flux de Knudsen
$F_p$	Débit de précurseur gazeux
$f_s$	Fraction volumique du squelette
$F_v$	Flux visqueux
$g$	Paramètre d'aggrégation

H	Dureté
$h_c$	Hauteur de contact
$I_0$	Intensité de diffraction avant adsorption
I	Intensité de diffraction après adsorption
$J_i$	Densité de flux molaire du gaz i
k	Constante diélectrique ou permittivité relative du matériau
$k_s$	Constante diélectrique du squelette
$k_B$	Constante de Boltzmann ( $1,3806 \cdot 10^{-23} \text{J.K}^{-1}$ )
$k_{\text{bulk}}$	Constante diélectrique avant intégration
$k_{\text{eff}}$	Constante diélectrique après intégration
$k_{\text{lowk}}$	Constante diélectrique du matériau du matériau low k
$k_m$	Constante diélectrique de la matrice SiOCH non poreuse
$k_p$	Constante diélectrique du vide
l	Longueur de ligne (métal)
$l_c$	Longueur de la chaîne hydrophobe
L	Longueur de cohérence (équation de Scherrer)
$L_{\text{Cu}}$	Longueur de ligne de cuivre
$m_{\text{PS-}b\text{-PEO}}$	Masse de copolymère
$M_{\text{PS-}b\text{-PEO}}$	Masse molaire du copolymère
$MP_{\text{th}}$	Mésoporosité théorique attendue
$M_S$	Masse molaire de l'agent de gonflement
$M_{\text{tol}}$	Masse molaire du toluène
$\vec{n}$	Vecteur normal à la surface
n	Indice de réfraction
N	Quantité totale de dipôles dans le matériau
$N_A$	Nombre d'Avogadro
$n_g$	Nombre de groupements chimiques
$n_{\text{PEO}}$	Nombre de groupements d'oxyde d'éthylène
$n_{\text{PS}}$	Nombre de groupements styrène
$n_{\text{PS-}b\text{-PEO}}$	Nombre de moles de copolymères

$n_{\text{sty}}$	Nombre de groupements styrènes par molécule de PS- <i>b</i> -PEO
$P$	polarisation globale
$P_0$	Pression de vapeur saturante (solvant)
$P_a$	Pression appliquée (gaz)
$P_c$	Charge mécanique appliquée (nanoindentation)
$P_e$	Coefficient de perméabilité ou perméabilité
$P_{e_i}$	Perméance au gaz $i$
$P_{\text{init}}$	Facteur préexponentiel de perméabilité
$P_r$	Pression de gaz en précurseur gazeux (PECVD)
$P_v$	Pression de vapeur
$Q_s$	quantité de solvant dans les micelles (gonflement)
$q_z$	Vecteur d'onde vertical (GISAXS)
$q_y$	Vecteur d'onde latéral (GISAXS)
$r$	Rapport massique PS- <i>b</i> -PEO/MTES
$R$	Résistance
$R_g$	Constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J. mol}^{-1}$ )
$r_K$	Rayon de Kelvin
$r_p$	Rayon moyen des pores
$S$	Surface
$S_0$	Section de ligne
$S_c$	Raideur de contact
$S_l$	Surface de ligne
$S_u$	Coefficient de solubilité
$T$	Température
$T_{\text{éb}}$	Température d'ébullition
$T_g$	Température de transition vitreuse
$T^x$	Silicium trifonctionnalisés ( $x$ : nb de siloxane lié à chaque atome de Si)
$v_H$	Volume de la partie hydrophobe (amphiphiles)
$V$	Volume
$V_m$	Volume molaire du solvant

$W$	Puissance de la décharge
$x$	Fraction de l'épaisseur du film
$Z_j$	Numéro atomique
$\rho$	Résistivité du métal
$\rho_{\text{massique}}$	Densité massique
$\rho_{\text{électronique}}$	Densité électronique
$\rho_{\text{molécule sonde}}^{\text{el}}$	Densité électronique de la molécule sonde
$\rho_{\text{mur}}^{\text{el}}$	Densité électronique des murs
$\rho_{\text{SiOCH}}^{\text{el}}$	Densité électronique de la silice hybride
$\rho_c$	Contrainte mécanique
$\rho_s$	Masse volumique de l'agent de gonflement
$\rho_{\text{Tol}}$	Densité massique du toluène
$\varepsilon$	Permittivité du matériau
$\varepsilon_0$	Permittivité du vide
$\varepsilon_d$	Déformation mécanique
$\varepsilon_e$	Polarisabilité électronique
$\varepsilon_{\text{mur}}$	Taux de porosité des murs
$\varepsilon_p$	Taux de porosité
$\varepsilon_r$	Permittivité relative du matériau
$\Delta P$	Différence de pression partielle du gaz $i$ entre les deux faces de la membrane
$\Delta 2\theta$	Largeur à mi-hauteur (pic de Bragg)
$\eta$	Viscosité dynamique
$\tau$	Constante de temps
$\tau_t$	Tortuosité
$v$	Vitesse moléculaire moyenne
$\theta_K$	Paramètre lié à la rugosité des pores
$\theta_m$	angle de mouillage
$\sigma$	Densité de charge
$\alpha_d$	Polarisabilité dipolaire
$\alpha_e$	Polarisabilité électronique

$\alpha_i$	Polarisabilité ionique
$\alpha_{i/j}^*$	Sélectivité idéale entre les gaz i et j
$\mu$	Mobilité des espèces
$\mu_d$	Moment dipolaire
$\theta$	Angle d'incidence (DRX)
$\theta_0$	Angle de Bragg (DRX)
$\lambda$	Longueur d'onde
$\varphi_1$	Coefficient de fugacité (égal à 1 à température ambiante)
$\Phi_1$	Fraction volumique de solvant adsorbé
$\delta_m$	Paramètres de solubilité du solvant
$\delta_p$	Paramètres de solubilité du polymère
$\chi$	Paramètre d'interaction de Flory-Huggins
$\chi_s$	Paramètre de correction pour l'interaction entropique

# Introduction Générale

Le secteur de la microélectronique a connu un essor sans précédent depuis la création de l'effet transistor en 1947 et représente aujourd'hui le premier secteur industriel mondial. Il contribue à générer plus de 6000 milliards de dollars par an de chiffres d'affaires y compris les services, et fait vivre plus de 120 millions d'emplois dans le monde. Ce secteur pourtant fragile en raison des coûts astronomiques de R&D liés à la complexité de sa technologie n'a eu de cesse de rebondir par des découvertes technologiques qui occupent désormais tous les marchés tels que l'automobile, l'informatique, militaire, les télécommunications, la médecine, l'énergie, et de nombreux objets du quotidien. La microélectronique est à l'origine, avec l'industrie du logiciel, de 90 % des innovations réalisées dans ces marchés porteurs.

La révolution de ce domaine avec la course à la miniaturisation est lancée depuis 40 ans en suivant la loi de Moore pour construire des transistors toujours plus petits, puissants et performants. Il en résulte, pour les processeurs un passage de 2 300 transistors par microprocesseur en 1971 à 1 milliard aujourd'hui. Ceci s'est traduit par une diminution du coût par transistor mais les dimensions toujours plus restreintes des transistors et des interconnexions associées sont extrêmement difficiles à fabriquer et à faire fonctionner.

Pour palier ces défis technologiques, les industriels du secteur ont créés des alliances pour diminuer leurs coûts de recherche et développement et ont d'avantage interagi avec le monde universitaire. Ce secteur devenu stratégique est également largement soutenu par les états pour relever les prochains enjeux économiques et sociaux.

La miniaturisation des microprocesseurs est essentiellement affectée par des limites physiques tel que l'effet tunnel induit dans les transistors en raison d'un oxyde de grille très fin. Au niveau des interconnexions, constituées de lignes métalliques connectées aux transistors et isolées par un matériau diélectrique, le ralentissement du transfert du signal depuis la source d'alimentation devient catastrophique. En effet, la résistivité du métal cuivre est augmentée aux faibles dimensions car la taille des lignes est du même ordre de grandeur que le libre parcours moyen des électrons. Pour le matériau diélectrique, le rapprochement des lignes engendre une augmentation de capacité des lignes et des signaux parasites responsables essentiellement du ralentissement de propagation du signal. Pour cela la diminution de capacité du matériau diélectrique est une étape incontournable pour atteindre des gains en performances des microprocesseurs. Le matériau de base a longtemps été de la silice dense

(SiO<sub>2</sub>). Dans les années 2000, l'introduction de films poreux de compositions chimique SiOCH synthétisés essentiellement par dépôts chimiques en phase vapeur assistée par plasma (PECVD) a permis d'améliorer les vitesses de commutations des transistors. L'introduction de vide ou d'air avec une constante diélectrique égale à 1 et donc de pores dans le matériau isolant apparaît comme la solution la plus probante pour diminuer la constante diélectrique et élaborer ainsi des matériaux à faible constante diélectrique, dits low k. Cependant la création de porosité croissante nécessaire pour les futures générations de microprocesseurs, n'est pas sans poser des problèmes d'intégration. En effet, les matériaux requis dits matériaux ultra low k (ULK) devront dépasser les 30 % de porosité pour des constantes diélectriques inférieures à 2,2. Les matériaux obtenus par PECVD ou voie sol-gel actuels présentent des défauts majeurs de porosité interconnectée débouchante aux interfaces en raison d'un contrôle difficile de la formation de la porosité dans les matériaux et de propriétés mécaniques insuffisantes. Ces deux paramètres ont une influence directe sur leur intégration dans les interconnexions. La multiplication des niveaux de cuivre nécessite des étapes de polissage mécano chimiques (CMP en anglais) entre les différentes couches pour limiter la rugosité de surface néfaste à un empilement conforme. L'action mécanique de ce polissage conduit au délaminage des couches low k de faibles propriétés mécaniques alors que son action chimique dégrade leurs propriétés électriques par la diffusion de produits chimiques et d'eau à travers la porosité interconnectée.

Le Projet ANR-PICSSSEL, de l'appel à projet ANR-PNANO2008, dans lequel s'inscrit cette thèse, a été mis en place dans ce contexte et vise le développement par PECVD et sol-gel de films minces hydrophobes organosiliciés ULK à porosité fermée et organisée. La recherche d'une porosité de ce type devrait permettre de diminuer la diffusion des espèces chimiques mais aussi, selon des modèles, d'améliorer les propriétés mécaniques notamment par la formation de pores sphériques. La synthèse de tels matériaux par PECVD est privilégiée pour les industriels essentiellement équipés par cette technique, mais s'avère être un défi difficile à relever. La voie sol gel est plus prometteuse pour répondre au cahier des charges requis mais la formation de pores sphériques dans les films organosiliciés n'est pas aussi triviale qu'elle n'y paraît.

Le projet regroupe plusieurs partenaires avec pour coordonateur le CEA-LETI Minatec associé à l'Institut Européen des Membranes (IEM) pour la partie synthèse et caractérisation des matériaux, le laboratoire SIMAP de Grenoble pour les analyses mécaniques de nanoindentation la modélisation mécanique et pour les analyses de diffusion des Rayons X en

incidence rasante (GISAXS) ainsi que l'entreprise Sopralab chargée des mesures d'Ellipsométrie Porosimétrie (EP).

Ce manuscrit se décomposera en deux grandes parties, une partie initiale bibliographique et une deuxième partie expérimentale.

La première partie constituée de trois chapitres présentera dans un premier temps les étapes de conception et les enjeux des circuits intégrés en microélectronique. Les principaux facteurs limitants et les conditions d'intégration précises des matériaux low k seront détaillés. L'émergence des empilements 3D de puces microélectroniques prise au sérieux par la communauté internationale pour augmenter autrement la densité des microprocesseurs, sera également évoquée.

Viendra ensuite un second chapitre complet retraçant les principales avancées technologiques des matériaux diélectriques développés par PECVD et sol gel depuis le premier matériau intégré, la silice, jusqu'aux matériaux poreux SiOCH d'aujourd'hui. Cette base bibliographique nous permettra de tenir compte pour notre étude de toutes les stratégies intéressantes développées par ces deux techniques et de retenir leurs atouts et défauts.

Le troisième chapitre bibliographique sera entièrement consacré aux films minces organosiliciés à porosité organisée synthétisés par voie sol gel, puisque malheureusement aucune faisabilité de ces matériaux par PECVD n'est recensée à notre connaissance dans la littérature. Un nombre très réduit de travaux traite de l'obtention de films minces organosiliciés à porosité fermée et ordonnée.

La partie expérimentale, structurée en quatre chapitres, fera état de notre méthodologie de synthèse par voie sol-gel de films minces organosiliciés hydrophobes à porosité isolée et organisée. De même la synthèse de films par PECVD à partir de styrène envisagé comme un porogène sera présentée, la réalisation de films SiOCH par cette technique ayant dû être abandonnée en raison de problèmes matériels.

Les chapitres 5 et 6 seront focalisés sur la caractérisation microstructurale et mésostructurale des films sol-gel reliée aux caractéristiques de porosité et particulièrement aux propriétés mécaniques. Les propriétés électriques et de perméation aux gaz de ces matériaux seront également discutées.

Enfin le chapitre 7 traitera de la caractérisation fine des couches styrène déposées. L'auto assemblage des molécules par empilement  $\pi$ - $\pi$  des cycles aromatiques étant au départ visé, un effort particulier a porté sur les conditions d'ouvertures de ces cycles. La microstructure des

couches sera directement comparée à leurs propriétés de perméation aux gaz en vue d'une application potentielle comme membrane de séparation gazeuse.

Une conclusion générale de ces travaux résumera l'ensemble des résultats et soulignera les perspectives de caractérisations complémentaires nécessaires et des stratégies de synthèses ou procédés envisagés pour améliorer ces présents films.

PARTIE  
BIBLIOGRAPHIQUE

# **Chapitre I : Les circuits microélectroniques, conception et enjeux**

## **I.1) Conception et prévisions des circuits intégrés**

### **1.1.1) Naissance de la microélectronique**

La microélectronique, née en 1947 par la découverte de l'effet transistor par Shockley, Bardeen et Brattain [1], a révolutionné nos modes de vie par le développement d'appareils très sophistiqués appliqués dans de nombreux domaines. La recherche poussée de nouveaux produits toujours plus performants et miniaturisés exige une amélioration continue des systèmes microélectroniques par une diminution de la taille des microprocesseurs. Celle-ci n'a eu de cesse de décroître en suivant la loi de Moore (du nom de Gordon Moore, cofondateur de la société Intel), définie en 1965 [2], et qui prévoyait un doublement du nombre de transistors par puce tous les ans puis tous les deux ans après rectification en 1975. Cette loi est restée vraie pendant de nombreuses années mais ces prévisions sont maintenant revues à la baisse en raison de la complexité de la miniaturisation des microprocesseurs.

### **1.1.2) Les circuits intégrés dans la microélectronique**

#### **I.1.2.1) Description générale**

Un circuit intégré standard réalisé sur substrat de silicium est composé de transistors (servant de portes logiques) reliés entre eux par un réseau de lignes pour réaliser les fonctions logiques désirées. Le premier circuit intégré a été réalisé par J. Kilby de Texas Instrument en 1958 [3]. Ainsi, trois zones se distinguent communément dans un circuit intégré (Figure I.1). La zone dite active, où sont localisés les transistors, se trouve dans la proche surface de la tranche de silicium semi-conducteur. Cette zone appelée Front-End of the Line (FEOL) est le cœur de

fonctionnement du circuit. La zone d'interconnexions ou Back End of the Line (BEOL) inclut plusieurs niveaux successifs de lignes métalliques conductrices séparées par des matériaux diélectriques. Les niveaux sont reliés entre eux par des plots conducteurs verticaux appelés vias. Cette zone est primordiale pour relier les transistors entre eux et permet également d'amener le courant jusqu'à la zone active et de le répartir [4, 5].

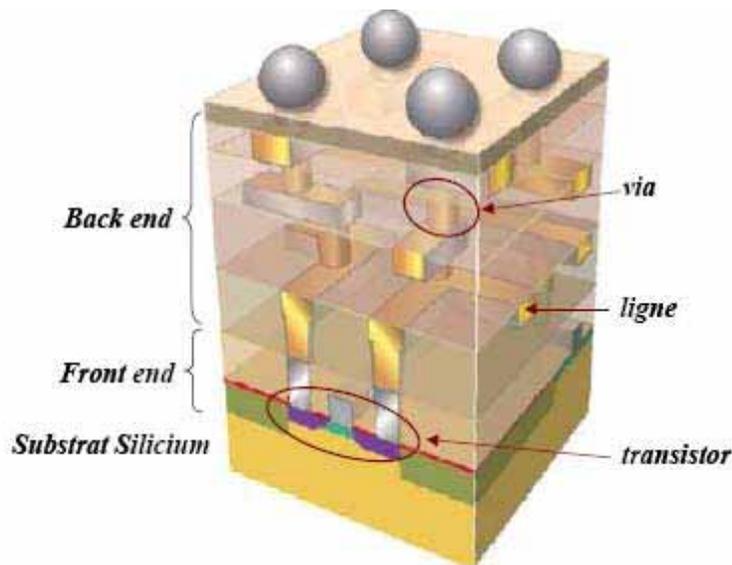


Figure I.1 : Schéma en coupe d'un circuit électronique (d'après [6]).

### I.1.2.2) Front End of the Line (FEOL)

Cette zone regroupe tous les transistors CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) à l'interface du substrat silicium semi-conducteur (Figure I.2). Le transistor est le composant électronique de base utilisé comme interrupteur pour les fonctions logiques ou d'amplification, mais aussi pour stabiliser la tension ou moduler un signal. Le transistor CMOS est un transistor à effet de champ (MOSFET) réalisé sur un substrat semi-conducteur, ici dopé p, sur lequel une couche d'oxyde est déposée appelée diélectrique de grille. Celle-ci est ensuite recouverte d'une couche métallique (l'électrode de grille), elle-même connectée à des plots en tungstène sur lesquels seront reliées les interconnexions en cuivre (voir I.1.2.3).

Le principe de l'effet transistor est l'application d'une tension entre la grille et le substrat silicium, qui crée un champ électrique dans ce dernier. Ceci a pour effet de repousser les porteurs de charges majoritaires loin de l'interface silicium/oxyde. Cet appauvrissement à l'interface favorise la mobilité « latérale » de porteurs de charges minoritaires dans le silicium entre les parties situées de part et d'autre de la zone active : la source et le drain. Le passage des porteurs entre la source et le drain est appelé canal de conduction. La tension appliquée ou pas à la grille lui permet d'agir comme interrupteur pour le passage du courant entre la source et le drain.

Les porteurs de charges sont des électrons pour un substrat dopé p, le transistor est dit nMOSFET. Pour un support dopé n, les porteurs de charges sont les trous, et le transistor est nommé pMOSFET [6, 7].

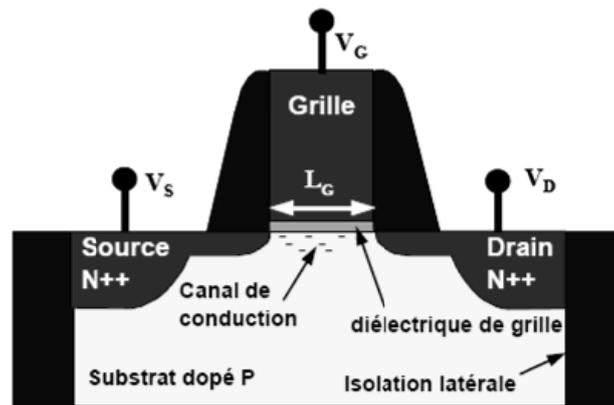


Figure I. 2 : Schéma d'un transistor CMOS à effet de champ de type n (nMOSFET) (d'après [6]).

### I.1.2.3) Back end of the line (BEOL)

Cette étape de fabrication concerne la zone d'interconnexions des transistors où les lignes métalliques entre les composants sont réalisées. La synthèse des connexions électriques entre transistors s'appuie actuellement sur la technologie double damascène qui consiste à déposer le métal conducteur (le cuivre) dans les lignes et vias du matériau diélectrique préalablement déposé puis gravé. Une couche dite barrière la plus fine possible, est déposée préalablement au cuivre sur le diélectrique pour éviter la diffusion du cuivre dans l'isolant. Au contraire, le

précédent procédé à base d'aluminium dit « cloisonné » consistait à graver le métal puis à déposer le diélectrique (Figure I.3). Ce changement de procédé sera rediscuté dans la partie I.3.1. La notion de double damascène correspond à la gravure des tranchées et vias puis au dépôt simultané du cuivre dans ces deux éléments par PVD (couche de germination) puis croissance par électrodépôt. La technologie simple damascène nécessitait des étapes supplémentaires puisque le remplissage des vias et des lignes se faisait séparément. L'objectif est d'introduire toujours plus de lignes dans un espace de plus en plus restreint avec la nécessité de diminuer la taille des microprocesseurs [4, 5, 8].

Avec l'augmentation du nombre de niveaux d'interconnexions, la planéarisation des couches low k et cuivre est recommandée préalablement aux traitements de lithographie. La planéarisation par CMP (Chemical Mechanical Polishing) évite ainsi d'obtenir des niveaux inhomogènes géométriquement et qui sortiraient de la profondeur du champ de focalisation en lithographie pour faire des motifs corrects.

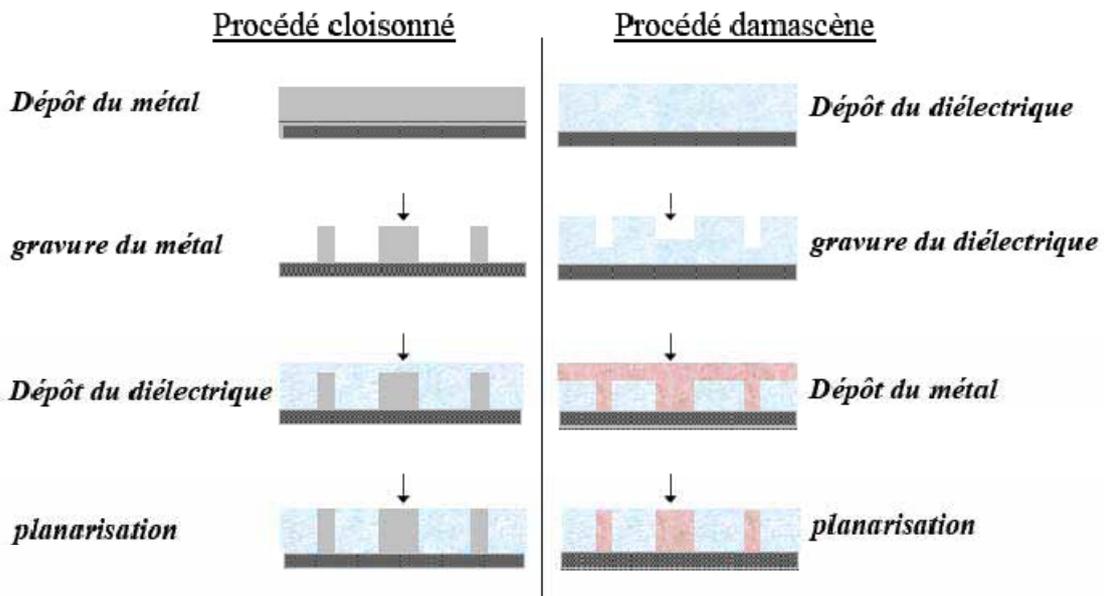


Figure I.3 : Schéma représentant les procédés cloisonné et damascène de dépôts en back end (d'après [8]).

## I.1.3) Prévisions de la miniaturisation

Depuis 1994, en s'appuyant sur la loi de Moore, la communauté internationale, en Europe, au Japon, en Corée, à Taiwan et aux Etats-Unis, s'est donnée pour mission de mettre en place une feuille de route, connue sous le nom de l'International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS) [9], pour fixer les objectifs de diminution de la taille des circuits intégrés. La technologie atteint un nœud de 45 nm aujourd'hui. Cette appellation de « nœud » correspond à la demi-distance entre deux lignes métalliques sur une cellule de mémoire DRAM (« Dynamic Random Access Memory ») associée au plus petit motif pouvant être défini sur un circuit. Ceci fut longtemps considéré comme la caractéristique de l'avancée technologique atteinte et fut prise comme référence. Les caractéristiques prévisionnelles pour les interconnexions des circuits microélectroniques sont données dans le tableau I.1.

Tableau I. 1 : Prévisions des futures interconnexions (Source ITRS 2009 et 2010 édition [9]).

Années	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
DRAM (nm)	45	40	36	32	28	25	22.5	20
$k_{\text{eff}}$	2,6-2,9	2,6-2,9	2,6-2,9	2,4-2,8	2,4-2,8	2,4-2,8	2,1-2,5	2,1-2,5
$k_{\text{bulk}}$	2,3-2,5	2,3-2,5	2,3-2,5	2,3-2,1	2,3-2,1	2,3-2,1	1,7-1,9	1,7-1,9
$L_{\text{Cu}}$ (m.cm <sup>2</sup> )	222	2643	3143	3737	4195	4709	5285	5933
Nombre de niveaux	12	12	12	13	13	13	13	14

Dans le tableau I.1,  $k_{\text{bulk}}$  et  $k_{\text{eff}}$  correspondent respectivement à la constante diélectrique du matériau avant et après intégration respectivement.  $L_{\text{Cu}}$  représente la longueur de ligne de cuivre (en m) nécessaire pour connecter l'ensemble des transistors par unité d'aire (cm<sup>2</sup>). Le nombre de niveaux est le nombre de niveaux métalliques superposés dans les interconnexions nécessaire à la connexion de tous les transistors.

Afin d'améliorer également la productivité, les transistors sont déposés sur des disques ou wafers de silicium monocristallin toujours plus grands, de 50 mm de diamètre en 1970 à 300 mm aujourd'hui. L'ITRS prévoit dans un futur proche le passage au wafer de silicium 450 mm mais le changement de technologie en usine pour chaque diamètre de wafer est controversé car des investissements faramineux sont nécessaires avec un besoin de rentabilité.

### **I.2) Retard de propagation du signal dans les microprocesseurs**

#### **I.2.1) Les interconnexions responsables**

La diminution en taille des microprocesseurs ne se fait pas sans poser de nombreux problèmes technologiques mais aussi de fonctionnement. En effet, les performances des transistors sont affectées par deux facteurs principaux qui contribuent au temps de réponse du circuit : le temps de commutation des transistors et le temps de propagation du signal dans les interconnexions. Au fur et à mesure de la diminution des dimensions en microélectronique, l'importance relative de ces deux contributions s'est inversée. En effet, la diminution de la taille de grille des transistors s'est traduite par une augmentation du courant dans le transistor et une diminution des capacités parasites, le tout conduisant à des vitesses de commutation plus grandes.

Inversement, le transport du signal d'un transistor à l'autre via les interconnexions s'est considérablement ralenti [10, 11]. Ces dernières sont en effet devenues de plus en plus longues du fait de la multiplication du nombre de niveaux de métal. Par ailleurs, étant de plus en plus proches les unes des autres, le couplage capacitif entre deux lignes adjacentes (phénomène de diaphonie) est favorisé [12]. Ainsi, diminuer le retard lié à la propagation du signal dans les interconnexions est vite devenu prioritaire. Il a été modélisé pour les générations précédentes par la SEMATECH (association de l'industrie microélectronique américaine) (Figure I.4) pour le cuivre et l'aluminium et sa limite se trouve désormais fixée dans le cahier des charges de l'ITRS.

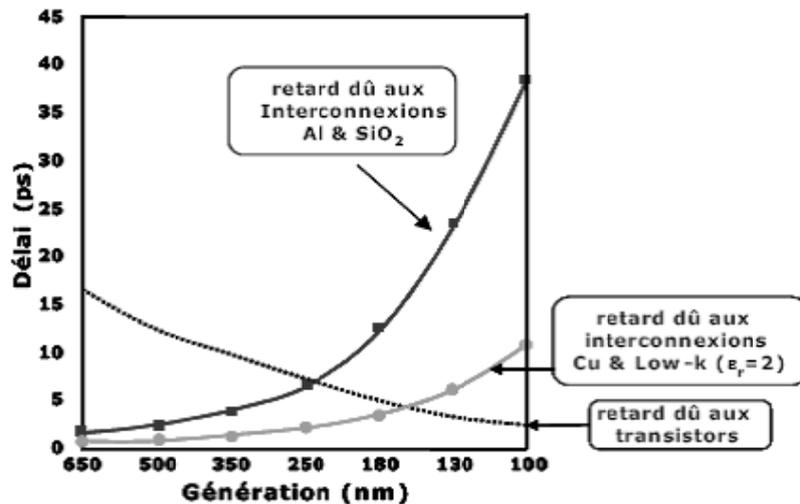


Figure I.4 : Prévisions des retards dans les circuits intégrés dus aux transistors et interconnexions (Source SEMATECH) (d'après [5]).

### I.2.2) Retard dans les interconnexions : le produit RC

Le retard s'avère être directement lié aux dimensions caractéristiques des lignes mais aussi à la résistance « R » du métal conducteur et la capacité « C » du matériau diélectrique. Le retard est donc majoritairement dû au produit RC de ces lignes conductrices et interlignes isolantes définies de la manière suivante [13] :

$$R = \rho \times \frac{l}{S_0}$$

(I.1)

Avec :

$\rho$ , la résistivité du métal ( $\Omega.m$ ) ;

$l$ , la longueur de ligne (m) ;

$S_0$ , la section de la ligne ( $m^2$ ).

$$C = \frac{\varepsilon_0 \times \varepsilon_r \times S_l}{d_i} \quad (I.2)$$

Avec :

$\varepsilon_0$ , la permittivité du vide ( $= 8,854187.10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ ) ;

$\varepsilon_r$ , la permittivité relative (ou constante diélectrique) du matériau ;

$S_l$ , la surface de ligne ( $\text{m}^2$ ) ;

$d_i$ , la distance interligne (m).

La constante de temps responsable du retard est définie par :

$$\tau = R \times C \quad (I.3)$$

( $\tau$  en seconde)

### **I.3) Solutions technologiques**

#### **I.3.1) Diminution de la résistivité des lignes**

Pour diminuer la résistivité des lignes, la première approche a été de multiplier les niveaux de d'interconnexions pour connecter un maximum de transistors tout en limitant la longueur de lignes [14-16]. Ceci a été rendu possible par l'amélioration des procédés de Polissage Mécano Chimique pour planéariser les couches. Ensuite, l'aluminium a été remplacé par le cuivre (résistivité 1,6 fois plus faible) en 1997 [17] afin de diminuer la résistance des lignes (Figure I.4). Ceci a considérablement compliqué l'intégration car le cuivre est difficile à graver par rapport à l'aluminium, du moins à température ambiante, d'où le changement de procédé de « cloisoné » à damascène. Le cuivre est également très sensible au phénomène d'électromigration [18] qui entraîne un fort transport des atomes de métal lorsqu'ils sont soumis au courant d'alimentation. Si l'on ajoute à cela un fort coefficient de diffusion du cuivre en température, une isolation totale du métal à l'interface du matériau diélectrique est

indispensable pour l'encapsuler (plus particulièrement s'il est poreux) afin d'assurer la pérennité de fonctionnement des circuits.

### **I.3.2) Diminution de la capacité des matériaux diélectriques**

Le cuivre est le métal avec la plus faible résistivité connue et le nombre de niveaux d'interconnexions complexes et longs à fabriquer ne peut s'étendre indéfiniment. **Ainsi, l'amélioration de propagation du signal dans les interconnexions semble entièrement liée au développement de matériaux de plus faibles constantes diélectriques (faibles capacités C).** Pour diminuer la capacité des matériaux diélectriques, le dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) avec une constante diélectrique de 4,2 [19] a été abandonné au bénéfice de nouveaux diélectriques dit low k puis ultra low k que nous présenterons en détail dans le chapitre II de ce manuscrit. La diminution du produit RC conduit également à une plus faible puissance nécessaire donc plus faible consommation électrique sous condition d'un courant de fuite faible au niveau du matériau diélectrique [5].

## **I.4.) La constante diélectrique**

### **I.4.1) Définition générale**

La permittivité relative d'un matériau définit le comportement de ses charges soumises à un champ électrique  $E_g$ . Dans le cas des matériaux isolants à faible permittivité diélectrique, les charges sont pour la plupart liées et se déplacent très peu sous le champ. Malgré tout, un faible déplacement du barycentre entre charges positives et négatives induit une polarisation du matériau [20].

L'isolant porte des charges électriques qui viennent compenser l'action des charges formées sur les armatures (Figure I.5). C'est cette densité de charge  $\sigma$  ramenée à la surface des armatures qui décrit la capacité définie auparavant (partie I.2) [4, 5, 20].

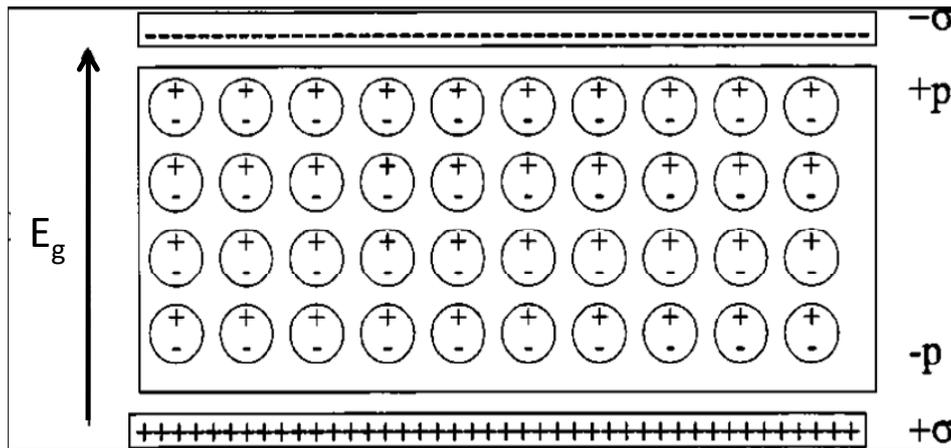


Figure I.5 : schéma en coupe d'un matériau soumis à un champ électrique entre deux armatures (d'après[20]) (E correspond à  $E_g$  sur la figure).

#### I.4.2) Permittivité diélectrique à l'échelle macroscopique

La constante diélectrique ou permittivité relative ( $\epsilon_r$ ) est définie de la manière suivante:

$$k = \epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (I.4)$$

où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide et  $\epsilon$ , la permittivité du matériau (en  $F.m^{-1}$ ). La communauté microélectronique utilise le terme « k » plutôt que  $\epsilon_r$ .

De manière plus générale la permittivité relative  $\epsilon_r$  est une grandeur mesurée à l'échelle macroscopique, elle relie la polarisation globale du matériau, P, au champ électrique  $E_g$  qui lui est appliqué.

$$P = \epsilon_0 \times (\epsilon_r - 1) \times E_g \quad (I.5)$$

**I.4.3) Polarisabilité à l'échelle microscopique**

A cette échelle, on parle de polarisabilités (sous l'effet du champ local  $E_1$  ressenti) qui peuvent être de trois types (Figure I.6) :

-La polarisabilité électronique  $\alpha_e$ : issue de la déformation du nuage électronique de chaque atome sous le champ  $E_1$  local ressenti, cette déformation dépend de la taille de l'atome et de son électronégativité.

-La polarisabilité ionique  $\alpha_i$ : qui concerne les liaisons ioniques dans le matériau. L'élongation des liaisons se produit pour aligner les charges avec le champ appliqué.

-La polarisabilité dipolaire  $\alpha_d$ : si le matériau possède des dipôles permanents, cette polarisation consiste à aligner ces dipôles dans le sens du champ avec une modification du moment dipolaire.

Pour les trois types de polarisabilités, le moment dipolaire est proportionnel au champ  $E_1$ .

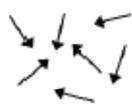
Élément impliqué	Sans champ électrique appliqué	$\leftarrow E$
Dipôles		
Ions		
Électrons		

Figure I. 6 : Différents types de polarisabilités à l'échelle moléculaire (d'après [21] ).

La polarisation totale du matériau en tenant compte de l'ensemble des contributions électronique, ionique et dipolaire se résume par :

$$P = N \times (\alpha_e + \alpha_d + \alpha_i) \times E_l \quad (I.6)$$

Avec N, la quantité totale de dipôles contenus dans le matériau.

Pour relier la permittivité à la structure microscopique du matériau (polarisabilité), il est nécessaire de relier le champ  $E_g$  appliqué au champ  $E_l$  ressenti. Ceci tient compte du milieu diélectrique en présence.

Pour un gaz diatomique non polaire en milieu dilué, le champ appliqué peut être considéré comme égal à  $E_l$  et la polarisabilité est constante selon la fréquence et de type électronique seulement.

La permittivité s'exprime par égalisation des deux équations (I.5) et (I.6) :

$$\varepsilon_r = 1 + \frac{N \times (\alpha_e)}{\varepsilon_0} \quad (I.7)$$

Par contre dans un milieu dilué avec des molécules polaires, les autres contributions ioniques et dipolaires ne sont plus négligeables, et doivent être prises en compte :

$$\varepsilon_r = 1 + \frac{N}{\varepsilon_0} \times (\alpha_e + \alpha_d + \alpha_i) \quad (I.8)$$

Cependant les matériaux diélectriques sont assimilés à un milieu dense avec des liaisons polaires ou polarisables, le champ local n'est pas égal au champ électrique global appliqué et donc la relation précédente n'est pas applicable. H.A. Lorentz [20] a imaginé un modèle pour lier ces deux champs, local et appliqué. Il en ressort l'équation:

$$E_l = \frac{(\varepsilon_r + 2) \times E_g}{3} \quad (I.9)$$

A partir des équations (I.5), (I.6), et (I.9), on obtient l'équation de Debye pour la permittivité du matériau :

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{N \times (\alpha_e + \alpha_d + \alpha_i)}{3\varepsilon_0} \quad (\text{I.10})$$

Il faut rajouter que la contribution dipolaire est fortement dépendante du moment dipolaire et s'exprime par:

$$\alpha_d = \frac{\mu_d^2}{3k_B T} \quad (\text{I.11})$$

Avec :

$\mu_d$ , le moment dipolaire ;

$k_B$ , la constante de Boltzmann ( $1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ) ;

T, la Température (K).

### I.4.4) Mesure de la constante diélectrique avec la fréquence

Les différentes approches théoriques définies ci-dessus ne tiennent pas compte de la fréquence à laquelle la polarisabilité est mesurée. Pourtant, la polarisabilité varie en fonction de la fréquence d'excitation (Figure I.7), ainsi le choix de la fréquence de mesure est primordial.

Plus la fréquence augmente plus les espèces volumineuses auront du mal à suivre le champ. Leur mobilité  $\mu$  varie dans cet ordre :  $\mu_{\text{electron}} > \mu_{\text{liaison ionique}} > \mu_{\text{dipole permanent}}$ . Pour tenir compte de toutes les contributions électroniques, ioniques et dipolaires, les mesures sont réalisées à des fréquences inférieures ou égales à 1 MHz. Les circuits électroniques fonctionnent dans un domaine de fréquences compris entre quelques MHz et quelques GHz, [22] ce qui signifie qu'ils sont affectés directement par les trois contributions définies ci-dessus.

La polarisabilité est principalement due à la contribution électronique dans l'UV et le visible ( $F > 10^{15}$  GHz) et peut être déterminée approximativement à partir de l'indice de réfraction  $n$  du matériau mesuré dans ce domaine spectral :

$$\varepsilon_e \approx \varepsilon_r \approx n^2 \quad (\text{I.12})$$

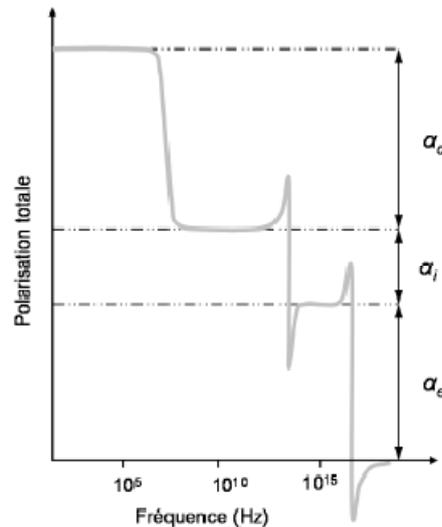


Figure I. 7 : Réponse en fréquence de la polarisation d'un matériau diélectrique (d'après [21]).

### I.4.5) Paramètres influant sur la constante diélectrique

#### I.4.5.1) La polarisabilité des liaisons chimiques

La constante diélectrique d'un matériau dépend de sa composition chimique et des liaisons qui le composent. Plus la polarisabilité des atomes et de leurs liaisons est faible, plus basse sera la constante diélectrique. Le tableau I.2 donne le moment dipolaire et la polarisabilité électronique des liaisons les plus couramment présentes dans les matériaux low k utilisés.

Tableau I. 2 : Moment dipolaire et polarisabilité électronique de quelques liaisons chimiques (d'après [6, 23]).

Liaisons	$\mu_d$ (Debye)	$\alpha_e$ ( $\text{Å}^3$ )	Liaisons	$\mu_d$ (Debye)	$\alpha_e$ ( $\text{Å}^3$ )
C-C	0	0,531	C≡C	0	2,036
C-F	1,41	0,555	C≡N	3,5	2,239
C-O	0,74	0,584	Si-F	4,14	-
C-H	1,46	0,652	Si-O	3,1	-
C=O	2,3	1,02	Si-H	0,12	-
C=C	0	1,643	OH	1,66	0,706

Il faut ajouter que les ions de plus faible polarisabilité électronique sont le carbone ( $0,0013 \text{ Å}^3$ ), le silicium ( $0,0165 \text{ Å}^3$ ) et le fluor ( $1,04 \text{ Å}^3$ ) au contraire de l'oxygène ( $3,88 \text{ Å}^3$ ). Les liaisons C-C ou C-F sont les plus intéressantes alors que les liaisons OH, Si-F ou Si-O comportent une forte différence d'électronégativité caractérisée par un moment dipolaire supérieur. Un moment dipolaire faible n'est pas toujours associé à une faible polarisabilité électronique notamment pour des liaisons doubles ou triples. Tous ces paramètres doivent être pris en compte pour arriver au meilleur compromis de constante diélectrique. De plus, l'encombrement stérique de molécules comme les groupements méthyles ( $\text{CH}_3$ ) associé à une liaison très polaire avec le silicium est plus efficace en termes de diminution de la constante diélectrique qu'une liaison Si-H de polarité plus faible.

### I.4.5.2) L'introduction de porosité

Le vide est connu pour avoir la constante diélectrique la plus faible ( $k = 1$ ). L'incorporation de vide ou d'air dans les matériaux diélectriques permet ainsi de tendre vers une diminution de la permittivité (voir Chapitre II).

L'effet électrique de l'introduction de porosité dans le matériau peut être prédit approximativement par deux modèles répondant à des lois de mélange :

-le modèle de Bruggeman dit BEMA (Bruggeman Effective Medium Approximation) [24, 25] qui considère le matériau comme la somme de deux types de matériaux équivalents (air et matrice) occupant tout l'espace avec le pourcentage de chacune.

$$f_s \times \frac{k_s - k_{low\ k}}{k_s + 2k_{low\ k}} + f_p \times \frac{k_p - k_{low\ k}}{k_p + 2k_{low\ k}} = 0 \quad (I.13)$$

Où  $f_s$  représente la fraction volumique du squelette,  $f_p$  la fraction volumique de porosité,  $k_s$  la constante diélectrique du squelette,  $k_p$  la constante diélectrique du vide,  $k_{low\ k}$  la constante diélectrique du matériau low k. La constante diélectrique dépend donc de la constante diélectrique du squelette et du taux de porosité.

-le modèle de Lorentz-Lorentz : les inclusions d'air sont considérées isolées en interaction avec le squelette (milieu hôte) [21] :

$$\frac{k_{low\ k} - 1}{k_{low\ k} + 2} = f_p \times \frac{k_p - 1}{k_p + 2} + f_s \times \frac{k_s - 1}{k_s + 2} \quad (I.14)$$

Les deux modèles tracés en fonction de la porosité (Figure I.8) montrent une évolution très similaire de la constante diélectrique (variation < 5 %) pour un  $k_s = 3$ . L'introduction de porosité dans les low k est plus bénéfique à une diminution de la constante diélectrique que la diminution de polarisabilité des liaisons mais cause des problèmes d'intégration discutés ci-dessous.

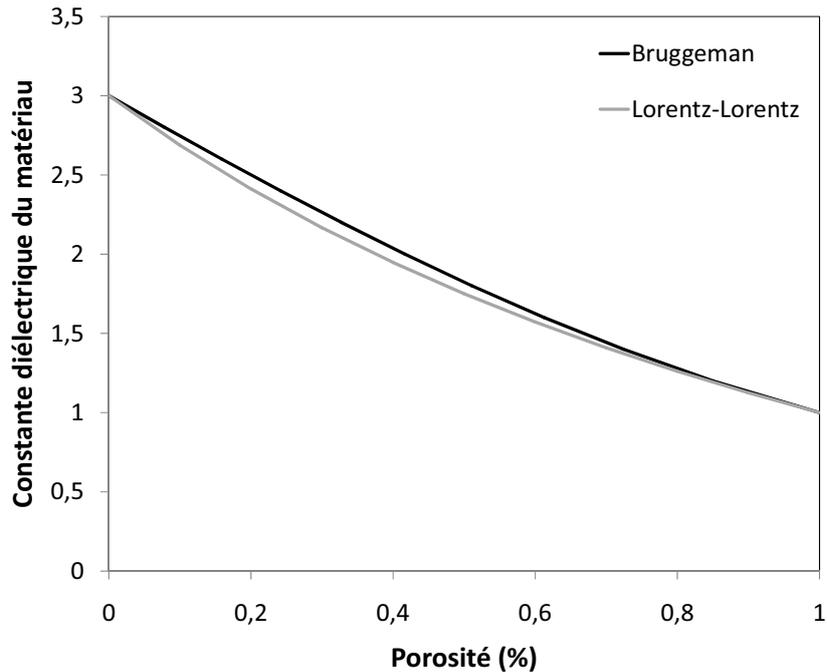


Figure I. 8 : Modélisation de la constante diélectrique en fonction de la porosité pour les modèles de Bruggeman et Lorentz-Lorentz.

### **I.5) Conditions d'intégration des matériaux low k**

La diminution de la constante diélectrique des matériaux par le changement de composition chimique ou l'introduction de porosité ne doit pas intervenir au détriment des propriétés indispensables à son intégration. Plusieurs conditions doivent être vérifiées [22, 26-30].

#### **I.5.1) Propriétés mécaniques**

Cette condition est directement liée au procédé damascène. En effet, à la fin de ce procédé, un polissage mécano-chimique permet d'enlever l'excès de cuivre pour planéariser le tout. Le matériau low k doit donc supporter la contrainte mécanique pendant le polissage. De plus, au cours de l'intégration, le matériau low k doit supporter les contraintes induites par les différences de coefficients de dilatation thermique entre les matériaux. L'introduction de porosité dégrade les propriétés mécaniques des matériaux (voir III.5). Une diminution du

module d'Young  $E$  augmente les risques de délaminage des couches. Malgré l'amélioration des procédés CMP, un module supérieur à 4 GPa est recommandé. La capacité d'adhésion des couches sur les substrats est également considérée.

### I.5.2) Propriétés chimiques et physiques

Un matériau low  $k$  doit être hydrophobe. En effet, l'eau possède des liaisons O-H extrêmement polaires, sa constante diélectrique est donc très élevée (proche de 80). Même une très faible incorporation d'eau dans le matériau low  $k$  augmente fortement sa constante diélectrique, sachant qu'elle est très abondante en salle blanche (45 % d'humidité relative). Un matériau low  $k$  doit être aussi hydrophobe que possible pour éviter la détérioration de sa constante diélectrique. Ceci est particulièrement important pour les matériaux poreux, puisque leur surface spécifique est bien plus importante que celles des matériaux denses. L'eau peut donc potentiellement être adsorbée sur une plus grande surface, et diffuser dans le réseau de pore. L'introduction de groupement Si-CH<sub>3</sub> et dans une moindre mesure de Si-H contribue à l'hydrophobicité des matériaux.

Le matériau low- $k$  doit également supporter tous les procédés, et en particulier les procédés de gravure et de nettoyage, sans voir sa constante diélectrique augmenter. Il ne doit donc pas être dégradé par les agents chimiques présents dans le plasma ou les solutions de nettoyage, ni par le bombardement ionique pendant la gravure par plasma. Ceci est d'autant plus difficile à obtenir pour les matériaux poreux, au sein desquels les espèces chimiques peuvent diffuser, et donc agir en profondeur. Une porosité fermée est donc recommandée pour les futurs matériaux low  $k$ . Une taille de pores faible ( $< 3$  nm) est recherchée pour avoir une interface la plus plane possible sur les flancs après gravure et diminuer l'épaisseur de dépôt de la couche barrière entre le matériau diélectrique et le cuivre.

### **I.5.3) Propriétés thermiques**

Pendant l'intégration, les températures associées aux différents procédés ne peuvent excéder 450 °C. Cette limite est imposée, par les siliciures utilisés en front end qui seraient dégradés pour des températures supérieures, par l'augmentation de la diffusion du cuivre. Les matériaux utilisés doivent également être stables à ces températures (400 - 450 °C) et les différences de coefficient de dilatation thermique doivent aussi être prises en compte.

### **I.6) Perspectives de la microélectronique: l'empilement 3D des puces**

Afin de palier le besoin de la miniaturisation, des stratégies autres que la diminution de la constante diélectrique dans les interconnexions, ont émergé tel que le développement de nouvelles architectures des circuits microélectroniques par empilement 3D. Cette technologie est prise très au sérieux, puisque l'ITRS a même fixé à partir de 2010 des objectifs en termes de taille et performances de ces architectures.

Cette technique consiste à superposer des fonctions logiques (CMOS) et/ou mémoires (RAM) préalablement déposées sur silicium, pour augmenter la densité des microprocesseurs sans diminuer la taille des transistors. De nombreuses architectures émergent avec différentes approches. (Figure I.9). La connexion électrique de toutes les fonctions sur l'épaisseur est réalisée par des super vias en cuivre (Through Silicon Vias : TSV) qui traversent les substrats de silicium intermédiaires amincis [31].

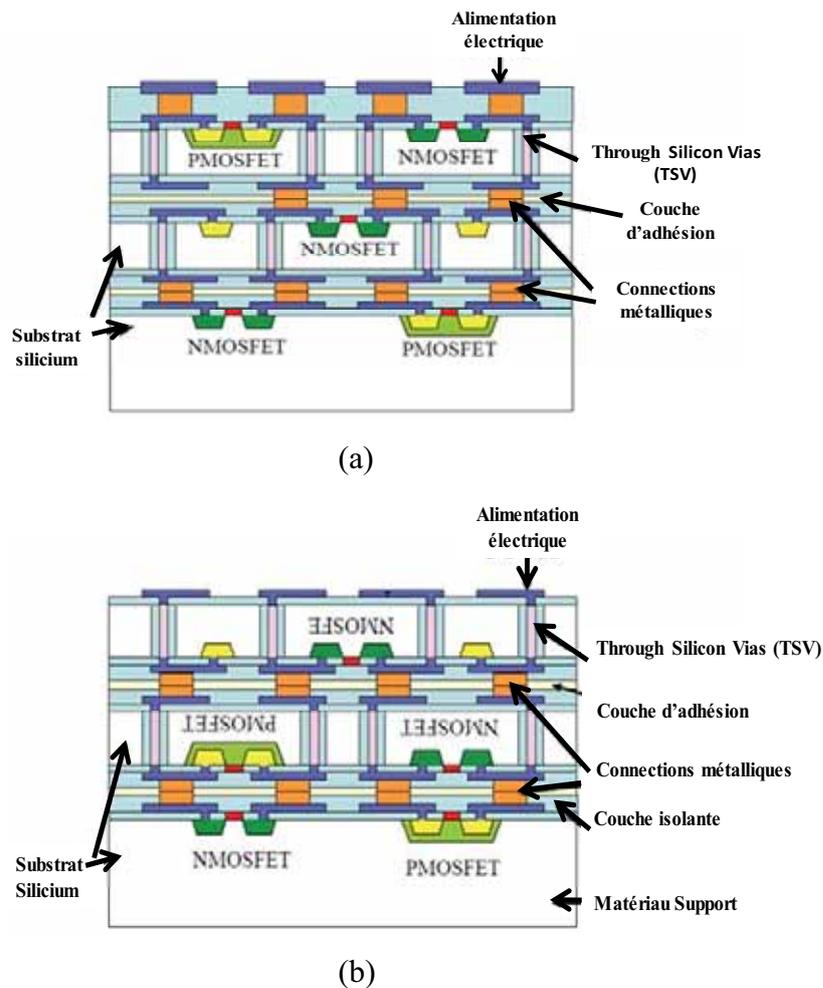


Figure I.9 : Schéma d'un type d'empilement 3D de puces directement superposées (a) ou inversées puis superposées (b) (d'après[31]).

Cette technologie nécessite un empilement précis des puces, découpées et déposées sur un substrat aminci, pour connecter les lignes de cuivre de chaque niveau. Pour certaines architectures, les puces supérieures sont retournées (Figure I.9b) pour relier directement les interconnexions entre les puces inférieures et supérieures. Ceci nécessite des outils mécaniques supplémentaires pour retourner et ajuster les lignes.

De plus, la réalisation des TSV étroits et longs (profondeur / largeur = 5 à 10) pour traverser chaque substrat nécessite un dépôt conforme et complexe d'une couche barrière sur les parois pour isoler le via en cuivre du substrat. La complexité des empilements 3D actuels induit une augmentation indésirable de la capacité (source ITRS) [9] par rapport aux circuits microélectroniques conventionnels, nécessitant une amélioration de leur conception.

### **I.7) Conclusion**

Ce chapitre fait état principalement de la conception et des problématiques rencontrées dans les circuits microélectroniques, notamment en ce qui concerne le retard du signal dans les interconnexions. Il souligne la nécessité de diminuer la capacité des matériaux diélectriques pour les futurs microprocesseurs alors que le remplacement du cuivre par un autre métal de plus faible résistivité n'est pas encore d'actualité. La recherche de nouveaux matériaux dit ultra low k (ULK) est ainsi privilégiée dans les interconnexions. Ces matériaux doivent répondre aux contraintes des procédés d'intégration des puces microélectroniques. Les exigences du cahier des charges nécessitent :

- des propriétés mécaniques suffisantes pour résister au Polissage Mécano-Chimique (CMP) ( $E \geq 4$  GPa) ;
- une surface hydrophobe et une porosité fermée de faible taille ( $d_p < 3$  nm) (dans le cas de diélectriques poreux) ;
- une résistance aux plasmas tout en facilitant sa gravure ;
- un procédé de fabrication et une stabilité thermique jusqu'à 450 °C ;
- la conservation des propriétés diélectriques après intégration pour une durée suffisante.

## **Références**

- [1] Bardeen J., Brattain W., Phys. Reviews Letter 74 (1948) 230.
- [2] Moore G., Electronics 38 (1965) 114.
- [3] Brinkman W.F., Haggan D.E., Troutman W.W., J. of Solid State Circuit, 32 (1997) 1858-1865.
- [4] Charles Alfred C., Thèse « Mise au point de matériaux diélectriques barrières de type a-SiC:H à faible permittivité », Université Nantes, 2009
- [5] Thèse Vitiello J., Thèse « Étude de matériaux diélectriques à très faible permittivité déposés par voie chimique en phase vapeur développés pour l'isolation des interconnexions cuivre des circuits intégrés pour les générations technologiques 45 et 32 nm », Insa Lyon, 2006.
- [6] Thèse Puyrenier W., Thèse « Etude d'un matériau diélectrique poreux de type SiOCH. Effets des post traitements plasma et de nettoyage et intégration », Université Montpellier II, 2007.
- [7] Thèse Weber O., Thèse « Etude, fabrication et propriétés de transport de transistors CMOS associant un diélectrique de haute permittivité et un canal de conduction de haute mobilité », Insa Lyon, 2005.
- [8] Bailly F., Thèse « Etude des limites imposées par les procédés de gravure plasma lors d'une intégration double damascène pour les interconnexions des technologies 32 nm », Université Nantes, 2008.
- [9] <http://www.itrs.net>.
- [10] Bermond C., Thèse « Caractérisation et modélisation des effets parasites lié aux interconnexions sur les performances électriques des circuits intégrés ultra rapides », Université de Savoie, 2001.
- [11] Servel G., Thèse « Effets parasites dus aux interconnexions », Université Montpellier II, 2001.
- [12] Yamashita K., Odanaka S., Egashira K., Ueda T., « On-chip interconnect evaluation on delay time increase by crosstalk », Washington, DC, U.S.A, Proceedings of International Electron Devices Meeting, (1999,) 631-634
- [13] Handbook of Multilevel Metallization for Integrated Circuits: Materials. Technology and applications, Noyes Publications : Park Ridge, NJ 1993.
- [14] Geffken R. M., IEDM Tech Dig. (1983) 542.
- [15] Murarka S. P., Metallization in VLSI Technology, 2nd ed. McGraw Hill, New York, 1988.
- [16] Uttecht R. R., Geffken R. M., in: VMIC Proc., 1991, p. 20.
- [17] Edelstein D., Heidenreich J., Golblatt R., Cote W., Uzoh C., Lustig N., Roper P., McDevitt T., Simon A., Dukovic J., Rathore H., Schultz R., Su L., Luce S Slattery J., , in: Techn. Dig.-Int. Electron Devices Meet, 1997, p. 773.
- [18] Ogawa E.T, Lee K.-D., Blanschke V.A., Ho P.S., Electromigration reliability issues in dual damascene Cu Interconnects, IEEE Transactions Reliability, vol 51, 2002, p. 403.
- [19] S-Y. Wu, IEEE International Interconnect Technology Conference 1999, pp. 68-70.
- [20] Maex K., Baklanov M. R., Shamiryan D., Iacopi F., Brongersma S. H, Yanovitskaya Z. S, J. appl. Phys. 93 ( 2003) 11.
- [21] Gourhant O., Thèse « Elaboration et caractérisation de matériaux à très faible constant diélectrique de type a-SiOCH élaborés par PECVD », Université Joseph Fourier, Grenoble, 2008.
- [22] Volksen W., Miller R.D., Dubois G., Chem. Rev. 110 ( 2010) 56-110.
- [23] Rouessac V., Favennec L, Rémiat B., Jousseau V., Passemard G., Durand J., Microelec. Engineer. 82 ( 2005) 333.

- [24] Aspnes D.E., Thin Solid Films 89 (1982) 249.
- [25] Othman M.T., Thèse "Spectroscopic Ellipsometry Analysis of Nanoporous Low Dielectric Constant Films Processed via Supercritical CO<sub>2</sub> for Next-generation Microelectronic Devices", University of Missouri-Columbia, 2007.
- [26] Darnon M., Thèse « Les Procédés par Plasmas Impliqués dans l'Intégration des Matériaux SiOCH Poreux pour les Interconnexions en Microélectronique », Université Joseph Fourier, Grenoble, 2007.
- [27] Hoofman R. J. O. M., Verheijden G. J. A. M., Michelon J., Iacopi F., Travaly Y., Baklanov M. R., Tökei Z.S., Beyer G. P., Microelectron. Eng. 80 (2005) 337-344.
- [28] Maier G., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 3-65.
- [29] Morgen M., Ryan E. T., Zhao J-J., Hu C., Cho T., H. P. S., " Low Dielectric Constant Materials for ULSI Interconnects", Annu. Rev. Mater. Sci. 30 (2000) 645-680.
- [30] Shamiryan D., Abell T., Iacopi F., Maex K., Materials Today 7.1 (2004) 34-39.
- [31] Koyanagi M., Fukushima T., Tanaka T., IEEE Proceedings, vol 1, 2009, p. 97.

## **Chapitre II : Les matériaux low k et ultra low k synthétisés par voies PECVD et sol gel**

Ce chapitre permettra d'introduire succinctement la technique de dépôt sous vide de précurseurs chimiques sous forme vapeur assistée par plasma (PECVD en anglais). Il retracera ensuite l'évolution et les différentes stratégies de synthèse des matériaux diélectriques par PECVD dans les interconnexions depuis la création de la microélectronique jusqu'à aujourd'hui. L'historique des matériaux diélectriques intégrés est ainsi intimement lié à la technique PECVD. La technique spin on (ou sol-gel) par voie liquide que nous développerons dans la seconde partie de ce chapitre, un temps utilisée avant d'être totalement supplantée par la PECVD, émerge à nouveau dans les études R&D. Elle rend compte des efforts qui ont été faits dans ce domaine pour arriver à concurrencer la PECVD, mais à ce jour la tendance ne s'est pas encore inversée au niveau industriel.

### **A) Dépôts PECVD de films diélectriques**

#### **II.1) Rappels sur le dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD)**

##### **II.1.1) Description générale**

Cette technique permet de déposer des couches minces homogènes de matériaux divers (polymères, céramiques, hybrides) avec une épaisseur contrôlée sur différents types de supports plus ou moins complexes. Les précurseurs utilisés pour le dépôt doivent cependant être gazeux et condensables en surface, ce qui nécessite l'emploi de précurseurs de faible masse moléculaire à forte pression de vapeur ( $P_v$ ). L'utilisation d'atomiseurs ou de chambres d'évaporation permettent de recourir à l'introduction d'une gamme élargie de molécules à plus faibles pressions de vapeur.

Par rapport à la technique de CVD (Chemical Vapour Deposition) classique qui utilise la température pour activer la réaction des précurseurs pendant le dépôt, la PECVD s'appuie sur

## Chapitre II : Les matériaux low k et ultra low k synthétisés par voies PECVD et sol-gel

l'énergie d'un plasma créé par une décharge électrique entre deux électrodes en présence d'espèces gazeuses. Le plasma est partiellement ionisé (hors équilibre thermodynamique) et globalement neutre dans le cas d'un réacteur PECVD. Il est obtenu par les collisions entre les électrons libres issus de la décharge électrique et les molécules de gaz [1]. Seuls les électrons sont portés à haute température ( $> 10^4$  K) alors que les autres particules restent proches de la température ambiante. Au contraire, le plasma est totalement ionisé pour les plasmas « chauds » pour des températures atteignant plusieurs millions de degrés.

Dans tous les cas, l'ionisation du gaz conduit à l'obtention d'espèces chargées libres telles que des ions, radicaux libres, atomes et molécules neutres ou excités ainsi que des photons émis par désexcitation radiative, résultant de la coloration de ce milieu complexe et réactif (Figure II.1). Les espèces réactives majoritairement fragmentées peuvent réagir entre elles et se recombiner de manière aléatoire à la surface du substrat, c'est le procédé appelé communément polymérisation plasma [2].

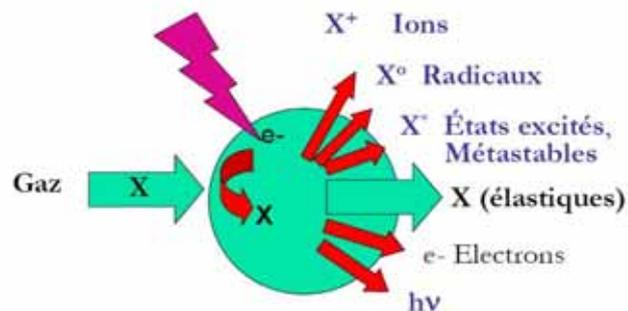


Figure II. 1 : Schéma des éléments créés en présence d'un plasma obtenu dans un réacteur PECVD (d'après [3]).

### II.1.2) Paramètres de dépôts par PECVD

Dans cette partie, nous ne détaillerons pas les caractéristiques complexes du plasma mais plutôt les paramètres de dépôts ainsi que les phénomènes de croissance et de recombinaison des espèces (II.1.3).

## Chapitre II : Les matériaux low k et ultra low k synthétisés par voies PECVD et sol-gel

---

Ces paramètres de dépôts correspondent aux grandeurs physiques définies et contrôlées lors des dépôts de couches minces et qui permettent de reproduire à l'identique les matériaux ou modifier leur caractéristiques. La complexité des plasmas et les propriétés propres à chaque mélange de molécules gazeuses toujours plus complexes, encouragent les chercheurs à plutôt associer les caractéristiques du matériau final avec les grandeurs fixes que nous allons définir ci dessous.

### -la nature du type de décharge électrique

Comme décrit précédemment, l'ionisation des gaz est générée par le transfert d'énergie entre les électrons dans un champ électromagnétique excitateur et les molécules gazeuses. La plupart des générateurs fonctionnent en courant alternatif, par alternance de la polarité des électrodes. L'ionisation du gaz dépend de la fréquence  $F$  du courant appliqué. On distingue trois types de plasmas :

- les plasmas basses fréquences BF : (25 - 450 kHz) pour lesquels les ions quelle que soit leur taille, et les électrons suivent les variations du champ électrique.

- les plasmas radio fréquence RF (1 MHz - 0,5 GHz) pour lesquels les ions les plus lourds ne peuvent plus suivre les variations de polarité, ils sont figés alors que les électrons oscillent.

- les plasmas hyperfréquence ou micro-onde (500 MHz - quelques GHz) pour lesquels les ions et électrons sont figés dans le plasma, les déplacements de toutes les espèces chargées sont guidés par la diffusion ou la convection en fonction de la pression.

Des fréquences faibles du courant alternatif conduisent à une énergie ionique élevée et par conséquence à un bombardement ionique important des électrodes polarisées pouvant entraîner la gravure du dépôt en croissance. D'autre part, une haute fréquence favorise une augmentation de la densité électronique (nombre d'électrons). Les fréquences les plus courantes sont 400 kHz pour les basses fréquences, 13,56 MHz pour les radios fréquences et 2,45 GHz pour les fréquences micro-ondes. A noter l'émergence des plasmas pulsés (non continus) avec une décharge périodique du plasma, c'est-à-dire à chaque période (1 Hz-50

## Chapitre II : Les matériaux low k et ultra low k synthétisés par voies PECVD et sol-gel

---

kHz) un temps actif (plasma on) qui peut être très court suivi d'un temps de repos (plasma off) afin de minimiser la destruction de la structure de la molécule de précurseur avant dépôt.

### -le couplage inductif ou capacitif

Le champ électrique peut être appliqué au réacteur par couplage :

- Capacitif : ce couplage met en jeu deux électrodes planes parallèles à l'intérieur du réacteur et offre une décharge homogène [4]. C'est le plus utilisé en microélectronique.

- Inductif : les électrodes sont placées à l'extérieur du réacteur autour de la zone de décharge, elles se présentent sous forme d'anneaux ou de solénoïdes. Ici le plasma est créé par l'action d'un champ magnétique.

### -la puissance du générateur

Une augmentation de la puissance se traduit par une augmentation du degré d'ionisation et de dissociation. A faible puissance, la réaction est limitée par le nombre d'espèces réactives créées dans la décharge. A forte puissance, la réaction est limitée par le transport des espèces activées.

### -le flux gazeux

Le flux gazeux est intimement lié au temps de résidence des espèces dans le réacteur. En effet, à pression constante, un flux plus important nécessite un pompage plus efficace pour conserver une pression constante. Ainsi, le temps de séjour des espèces dans le réacteur sera diminué. En conséquence, un débit élevé conduira à des espèces peu fragmentées et faiblement ionisées donc à une vitesse de dépôt réduite au contraire, d'un débit faible pour de basses pressions.

### -la pression de travail

Ce paramètre est logiquement lié au débit gazeux et donc au temps de résidence des espèces. A très faibles pressions ( $P_r < 0,01$  torr), la quantité d'espèces est trop faible dans le réacteur pour induire des collisions nécessaires à l'alimentation du plasma. Au contraire, à  $P_r > 5$  Torr,

## Chapitre II : Les matériaux low k et ultra low k synthétisés par voies PECVD et sol-gel

---

l'excès d'espèces conduit à la polymérisation en phase gaz et à la formation de poudres en lieu et place des films. La pression de travail se situe ainsi entre ces deux valeurs extrêmes.

### -le temps de dépôt

L'épaisseur des dépôts est directement contrôlée par le temps de dépôt. Ainsi par détermination de la cinétique de croissance des dépôts en fonction du temps, des épaisseurs précises peuvent être obtenues. Autre technique, l'ajout dans le réacteur d'un dispositif de type balance à quartz permet de remonter à l'épaisseur de film par mesure précise de la prise en masse du quartz pour un matériau déposé de densité connue. Il est ainsi possible de suivre l'évolution de l'épaisseur du dépôt en temps réel.

### -la température du substrat

Cette température influence principalement les réactions à la surface du substrat en favorisant la mobilité des espèces et leur désorption. Ceci induit des vitesses de croissance plus faible [5, 6] et des matériaux plus denses moins carbonés et hydrogénés lorsque la température augmente.

### -la géométrie du réacteur

La forme et la taille du réacteur, la zone de plasma ou d'introduction des précurseurs par rapport au substrat sont autant de paramètres qui conditionnent le transport des espèces par diffusion et leur fragmentation. Ceci influe directement sur la vitesse de croissance ainsi que la nature chimique et structurale du matériau obtenu.

### **II.1.3 Mécanisme de croissance des films**

Le dépôt des films par polymérisation plasma [7] est le fruit de réactions complexes et de recombinaisons en surface des espèces préalablement activées dans le plasma. Plus précisément, les étapes de polymérisation mettent en jeu un amorçage par dissociation des

## Chapitre II : Les matériaux low k et ultra low k synthétisés par voies PECVD et sol-gel

espèces puis une propagation et une terminaison par recombinaison des éléments activés. Les radicaux libres sont les principales espèces activées qui propagent la croissance des chaînes à la fois en phase gazeuse et sur la surface. Les radicaux libres sont également produits à la surface du substrat par adsorption de molécules et radicaux formés dans la phase gazeuse. L'extension du film se poursuit ainsi par réaction entre ces radicaux (Figure II.2).

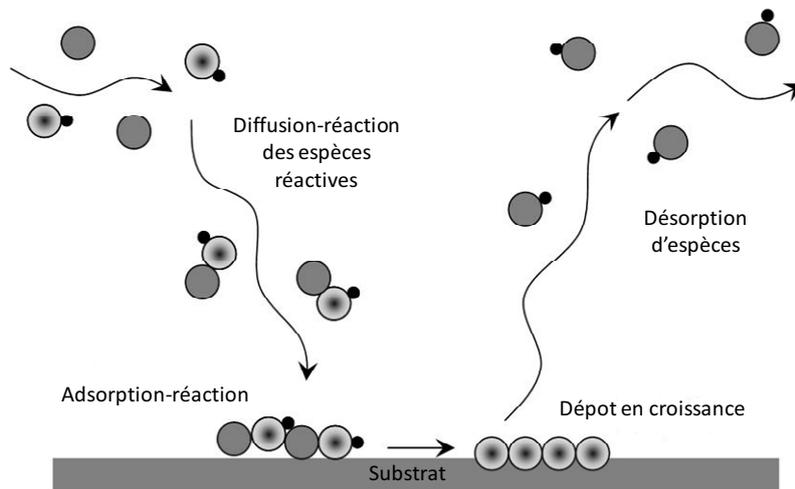


Figure II. 2 : Schéma représentant les phénomènes possibles à la surface du substrat (d'après [8]).

Plus généralement, la croissance du film dépend des réactions chimiques mises en jeu dans le système, et qui peuvent être de quatre types :

- les réactions de gravure : dues à la recombinaison d'un atome présent en surface avec un radical de la phase gazeuse, et le tout repart dans la phase gaz. Ceci s'accompagne de la création d'un site actif en surface.

- la réaction de greffage ou de fonctionnalisation par fixation d'une espèce réactive de la phase gaz sur un site actif de la surface.

- la réticulation en surface induite par l'ouverture des liaisons entre atomes de la couche par des espèces actives du plasma. Ceci a pour conséquence une réorganisation du réseau.

- la recombinaison des espèces réactives adsorbées à la surface du substrat, utilisée pour les dépôts de couches minces.

Ces brefs rappels sur la technique de dépôt PECVD montrent très clairement la variabilité possible des applications (réticulation, fonctionnalisation, gravure ou dépôts).

### **II.2) Stratégies développées pour les dépôts de matériaux diélectriques par PECVD**

Cette partie présente le large éventail de matériaux diélectriques qui ont été synthétisés par cette technique pour des applications low k depuis le début de la microélectronique jusqu'à nos jours. Ceci nous permettra de tenir compte pour notre étude de toutes les idées et problématiques qui ont été recensées. Les matériaux sont classés dans l'ordre chronologique de leur développement associé à la diminution progressive de la constante diélectrique préalablement discutée.

#### **II.2.1) Les matériaux low k à faible polarisation de liaisons**

##### II.2.1 .1) La silice

Les premiers matériaux diélectriques à base de silice ( $\text{SiO}_2$ ) ( $k = 3,9 - 4,5$ ) ont souvent été réalisés par dépôt chimique en phase vapeur assisté par PECVD (parfois par PVD) à partir du tétraéthoxysilane (TEOS) et d'ozone. La silice a été la plus utilisée jusqu'au nœud 250 nm. Elle présente des propriétés mécaniques ( $E = 74 \text{ GPa}$ ) et une stabilité thermique ( $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) exceptionnelles en raison de fortes énergies de liaisons Si-O ( $122 - 126 \text{ kcal. mol}^{-1}$ ) [9]. De plus, elle affiche une tension de claquage élevée ( $10 \text{ MV.cm}^{-1}$ ), un coefficient de dilatation thermique linéaire très faible ( $0,5 \text{ K}^{-1}$ ) et une facilité de gravure connue.

La variation de  $k$  entre 3,9 et 4,5 est due aux différents procédés de croissance de  $\text{SiO}_2$  et à l'absorption d'eau lors de l'exposition sous air. Cependant au-delà du nœud technologique 250 nm, sa constante diélectrique élevée est devenue critique pour le fonctionnement des circuits intégrés.

### II.2.1.2) Les matériaux siliciés fluorés SiOF

Une seconde génération de  $\text{SiO}_2$  est apparue en 2000 où l'oxygène a partiellement été remplacé par du fluor, plus petit et plus électronégatif donc moins sensible à la polarisation électronique. Ces matériaux FSG (Fluorosilicate Glass en anglais) étaient destinés au nœud 180 nm et le terme de matériaux low k est apparu. La stratégie ici fut de jouer sur la polarisabilité des liaisons chimiques pour diminuer la constante diélectrique. De plus, la liaison Si-F est très stable et résistante à l'oxydation. Les dépôts les plus performants ont été réalisés par PECVD [10-13] avec des précurseurs tels que le TEOS ou le silane ( $\text{SiH}_4$ ) et de l'oxygène en mélange avec une source de fluor telle que le  $\text{CF}_4$ , le  $\text{C}_2\text{F}_6$ , voire même à partir de triéthoxyfluorosilane ( $\text{FSi}(\text{OEt})_3$ ). Pour des taux de fluor supérieurs à 5 %, la stabilité thermique et mécanique du matériau est affectée par la réduction du nombre de ponts siloxanes (Si-O-Si) alors que la constante diélectrique peut atteindre 2,3 [14, 15]. Ces matériaux ont été intégrés jusqu'au nœud 130 nm, avec  $k \approx 3,5$ .

### II.2.1.3) Carbone diamant (Diamond-Like Carbon (DLC))

Les matériaux envisagés par la suite ont été les matériaux 100 % organiques à base de carbone amorphe. Leurs propriétés d'isolation dues à une faible polarisabilité des liaisons C-C couplée à une dureté élevée, ainsi que leur faible coefficient de friction en ont fait des matériaux intéressants. Les divers paramètres de dépôts ont permis de réaliser des matériaux aux propriétés diverses en modulant notamment la puissance électrique lors du dépôt. Celle-ci joue sur le type d'hybridation du carbone  $\text{sp}^3$ ,  $\text{sp}^2$  ainsi que sur le taux d'hydrogène (liaisons C-H) [16].

Les DLC ont présenté beaucoup d'intérêt pour la facilité à contrôler leur constante diélectrique en augmentant le taux de liaison C-H pour diminuer k. Ils ont été déposés principalement par PECVD à partir de précurseurs hydrocarbonés tels que le méthane, le cyclohexane ou des précurseurs insaturés comme l'éthylène, le propylène ou l'acétylène [17]. Ainsi des matériaux avec une résistance à la compression élevée comprise entre 200 et 800 MPa et des constantes diélectriques de 2,7 [18] ont été atteintes. Une constante k de 1,68 a même été publiée [19] pour des taux de C-H autour de 50 %. La stabilité thermique de ces matériaux est cependant faible avec une température maximale d'usage de 300 °C [20] et la

## Chapitre II : Les matériaux low k et ultra low k synthétisés par voies PECVD et sol-gel

---

contraction des couches peut atteindre les 50 % [21]. L'exigence du cahier des charges avec une stabilité thermique à 400 °C des matériaux diélectriques a remis en cause l'utilisation de ces matériaux qui n'ont jamais été industrialisés.

### II.2.1.4) Carbone diamant fluorés (Fluorinated Diamond-Like Carbon (FDLC))

L'introduction du fluor dans les matériaux DLC a ensuite été réalisée aux dépens de l'hydrogène qui serait la cause première de l'instabilité thermique. Ces matériaux appelés FDLC (Fluorinated Diamond-like Carbon en anglais) ont atteint des valeurs de k entre 1,5 et 2,8 [22-24] pour un taux de liaisons C-F dépassant 60 %. Les très faibles permittivités sont principalement dues à l'instabilité thermique des matériaux qui se dégradent en créant de la porosité. Une exception est tout de même recensée, car un dépôt à base de  $C_5F_8$  à 400 °C et faible puissance a conduit à un matériau stable avec  $k = 2,1$  pour une vitesse de dépôt satisfaisante mais des propriétés mécaniques inconnues [25].

L'introduction de fluor a contribué à améliorer les propriétés thermiques et diélectriques ( $k < 3$ ) des DLC mais à diminuer leurs propriétés mécaniques (résistance à la compression  $< 200$  MPa pour les FDLC) [22]. De plus, le fluor a tendance à fragiliser l'adhésion de l'interface cuivre-diélectrique composée de tantale et nitrure de tantale par formation de composés  $TaF_5$  et  $SiF$  [26]. Ceci a définitivement condamné la possibilité d'étendre à l'échelle industrielle les matériaux fluorés au bénéfice des matériaux  $SiOCH$ .

### II.2.1.5) Matériaux $SiOCH$

Ce sont les matériaux les plus récemment utilisés et leur développement par PECVD a débuté à la fin des années 1990 [27, 28]. La première intégration date de 2004 pour le nœud 90 nm ( $k = 3$ ) et 2006 pour le nœud 65 nm ( $k = 2,7$ ) [17]. Les gaz réactifs souvent utilisés sont l'oxygène et le protoxyde d'azote  $N_2O$  introduits avec des précurseurs organosiliciés pauvres en oxygène. Le premier  $SiOCH$  utilisé était issu d'un mélange de tétraméthylsilane (4MS) (Figure II.3) et d'oxygène déposé par plasma micro-onde [28]. Il présentait une instabilité

## Chapitre II : Les matériaux low k et ultra low k synthétisés par voies PECVD et sol-gel

---

thermique confirmée par une diminution de la constante diélectrique de 3,2 à 2,7 après traitement à 500 °C.

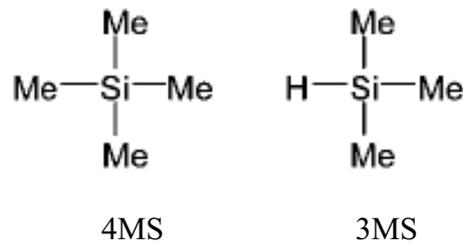


Figure II. 3 : Les premiers précurseurs organosiliciés utilisés dans les low k.

L'arrivée des réacteurs PECVD à radio fréquence (13,56 MHz) a permis de réaliser ces mêmes couches à 400 °C avec des propriétés thermiques satisfaisantes pour une constante diélectrique de 3. D'autres films à base de triméthylsilane (3MS) (Figure II.3) et de N<sub>2</sub>O, ont permis d'obtenir des films homogènes avec  $k = 2,8$  [29].

Avec les précurseurs précédents, l'ajout d'oxydant est nécessaire pour créer des liaisons fortes Si-O-(Si) mais ceci peut affecter les liaisons C-H sensibles à l'oxygène. De multiples précurseurs avec une stœchiométrie suffisante en élément oxygène déjà définie et des structures moléculaires linéaires, cycliques ont été testés. Il a été prouvé que le diéthoxyméthylsilane (DEMS) en présence d'oxygène présentait de meilleures propriétés mécaniques que le tétraméthycyclotétrasiloxane (TMCTS), le diméthyl diméthoxysilane (DMDMOS) et le 3MS déposés dans les mêmes conditions pour des constantes diélectriques identiques [30]. La structure de ces différents précurseurs est présentée sur la figure II.4.

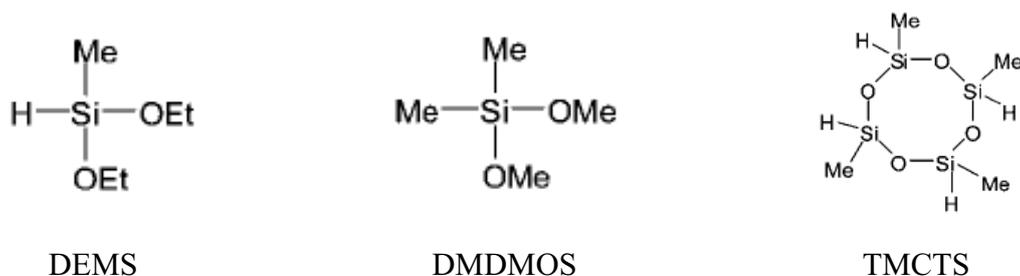


Figure II. 4 : Précurseurs de référence des matériaux SiOCH.

## Chapitre II : Les matériaux low k et ultra low k synthétisés par voies PECVD et sol-gel

---

A contrario, Grill et al. ont réalisé un dépôt de TMCTS avec  $k = 2,8$  et un module élevé  $E = 16,2$  GPa [31] grâce à l'ouverture du cycle qui permet une réticulation importante du réseau. Ceci prouve bien toute l'importance des conditions paramétriques de dépôt (partie II.1.2) sur les propriétés du matériau final. Une autre approche avec des précurseurs cycliques a consisté à préserver le cycle du précurseur (TMCTS) en utilisant de faibles énergies plasma, pour profiter des propriétés mécaniques de départ du précurseur [32, 33]. Cependant, il a été constaté des propriétés mécaniques inférieures selon cette stratégie [34] alors que le travail à forte puissance rend le matériau plus homogène en structure et fortement réticulé [35, 36]. La réticulation du matériau est le paramètre-clef pour de bonnes propriétés mécaniques. Kawahara et al. ont atteint une forte densité de liaisons dans le matériau par l'utilisation de divinylsiloxane-benzocyclobutène (DVS-BCB) (Figure II.5) avec du divinylbenzène ou diisopropénylbenzène considérés comme agents de renforcement [37].

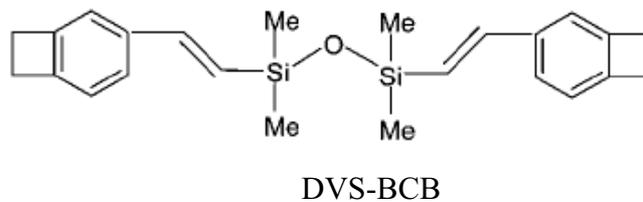


Figure II. 5 : Exemple de précurseur complexe utilisé en PECVD [37].

### II.2.2) Matériaux ultra low k obtenus par introduction de porosité

La génération suivante de matériaux low k, pour les nœuds 45 et 32 nm, nécessite l'intégration de matériaux ultra low k avec des permittivités inférieures à 2,4. La stratégie consistant à diminuer au maximum la polarisation des liaisons a atteint ses limites. Seule l'introduction de porosité peut diminuer significativement la constante diélectrique. La diminution de la densité massique du matériau peut se faire de différentes manières.

### II.2.2.1) Porosité autogénérée dans les SiOCH

La densité des films SiOCH peut être diminuée par l'introduction de nouveaux précurseurs avec différentes structures et/ou par des conditions de dépôts favorables à la création de porosité. Un mélange d'héxaméthylidisiloxane (HMDSO) (Figure II.6) et de tétrafluoroéthylène a conduit à un matériau de permittivité 2,5 grâce à la présence des groupements méthyles connus pour leur encombrement stérique important responsables de la formation d'ultramicropores évalués en taille inférieurs à 0,7 nm et une copolymérisation hybride entre les deux précurseurs. Cependant, l'instabilité en température des liaisons CH des groupements CH<sub>2</sub> observée par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FTIR) n'a pas permis de considérer le potentiel de ce matériau [38].

L'intérêt pour les groupements méthyles s'est poursuivi puisque du bistriméthylsilylméthane (BTMSM) mélangé avec l'oxygène a permis d'obtenir un matériau avec une permittivité de 2,4 après traitement à 500 °C [39] ou égale à 2 pour des conditions expérimentales différentes (traitement 450 °C) [40]. L'utilisation de plasma pulsé visant une meilleure conservation des groupements méthyles a conduit à un matériau de permittivité 2,4 avec du méthylsilane (1MS), diméthylsilane (2MS), 3MS et oxygène [41]. L'octaméthyltrisiloxane (OMTS), le bis(triméthylsiloxy)méthylsilane (BTMS), le 1,1,3,3-tetraméthylidisiloxane [42] le diméthyltriméthoxysilane (DMDMS) [43-45], le méthyltriméthoxysilane (MTMS) [46] ou le méthyltriéthoxysilane (MTES) [47] couplés à l'oxygène ont conduit à des constantes diélectriques du même ordre (2,2-2,6).



Figure II. 6 : Précurseurs riches en méthyle (HMDSO) et cycliques (V3D3) [17].

## Chapitre II : Les matériaux low k et ultra low k synthétisés par voies PECVD et sol-gel

---

Une autre approche a consisté à utiliser des précurseurs cycliques du type triméthyltrivinylcyclotétrasiloxane (V3D3) (Figure II.6), et à conserver leur structure en plus des groupements alkyles, comme il a été tenté auparavant avec le TMCTS [34]. Une constante diélectrique inférieure à 2,5 et un module de 3 GPa ont été obtenus [48]. Une faible puissance et un débit important de précurseur sont nécessaires pour conserver le cycle alors que l'introduction de chaînes alkyles plus longues peut conduire à des matériaux de plus faibles permittivité ( $k = 2,3$ ) [49].

Une dernière approche à retenir est illustrée par un exemple de synthèse de carbonitride de silicium (SiCON) déposé à partir de  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{C}_2\text{F}_6$  pour une constante diélectrique de 2,35 [50]. Les propriétés mécaniques de ces matériaux n'ont jamais été présentées et cette voie non suivie pour des raisons inconnues.

### II.2.2.2) Modification du matériau par post traitement chimique ou plasma

Un premier exemple d'une telle modification est le dépôt d'un matériau  $\text{SiOCH}$  classique avec des groupements méthyles, ensuite soumis à un plasma d'hydrogène à 400 °C [51] (Figure II.7). Ceci induit une modification du réseau avec la création de liaisons Si-H aux dépens des méthyles. Ceci crée de la porosité, une déformation du réseau ainsi qu'une croûte en surface qui peut être retirée ou non. 41 % de porosité et des tailles de pores entre 2 et 6 nm ont été atteints pour  $k = 2,4$  et  $E = 3,2$  GPa. La taille importante des pores signifie une perte significative de matière dans le cœur du matériau. Mais ce matériau a pu être intégré correctement pour le nœud 120 nm. Un matériau avec  $k = 2,3$  et  $E = 9$  GPa a également pu être obtenu par couplage d'un traitement sous hélium en température suivi d'un traitement UV [52].

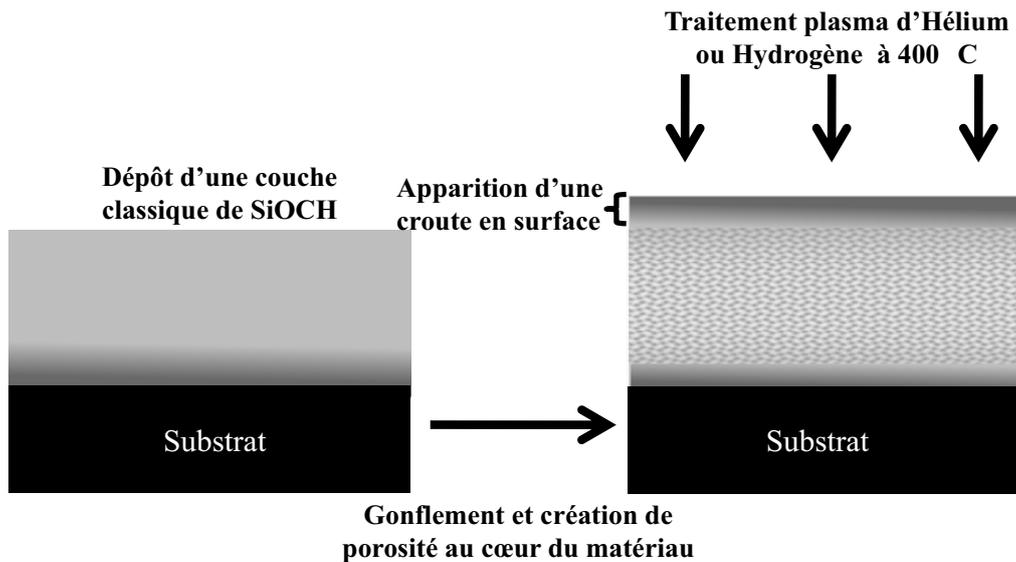


Figure II. 7 : Exemple du procédé de fabrication d'une couche SiOCH poreuse par post traitement plasma.

Des équipes ont eu recours à l'utilisation de HF pour créer de la porosité [53] jusqu'à 67 % dans un matériau déposé par PECVD avec du 3MS et  $N_2O$ , ou pour créer des liaisons Si-F dans une matrice issue de tétraisocyanatosilane ( $Si(NCO)_4$ ), bis(isocyanato)-diméthylsilane  $(CH_3)_2Si(NCO)_2$  et d'un précurseur aminé. Dans ce dernier cas une permittivité proche de 2,1 a pu être obtenue après traitement thermique [54]. Un exemple de dépôt plasma assisté par UV peut être aussi cité. A partir de MTMS, d'argon et d'oxygène, il est observé une légère augmentation du taux de carbone avec la combinaison plasma/UV et une diminution de la constante diélectrique à 2,13 [55].

### II.2.2.3) Approche porogène

Ce procédé est le plus étudié et prometteur pour le nœud 45 et 32 nm. Il consiste à introduire lors du dépôt de précurseur matriciel, un agent porogène organique, ensuite retiré par traitement thermique et plus récemment UV ou même faisceau d'électrons (e-beam) (Figure II.8) [56]. Il en résulte des matériaux à porosité désorganisée et interconnectée, avec des tailles de pores inférieures à 3 nm (micropores).

## Chapitre II : Les matériaux low k et ultra low k synthétisés par voies PECVD et sol-gel

Deux cas de figure se présentent, soit le porogène est chimiquement lié au précurseur de matrice comme dans le vinyltriméthylsilane (VTMS), divinyl diméthylsilane (DVMS), tétravinylsilane (TVS), ou le diphenylméthylsilane (DPMS) [57], soit le porogène est ajouté indépendamment avec le précurseur de matrice SiOCH. Un dépôt avec du vinyltriméthylsilane a pu conduire à une permittivité faible de 2,0 après traitement thermique mais ce matériau n'a pas ensuite été intégré pour des raisons inconnues [58]. Par ailleurs, en augmentant le nombre de groupements vinyl (à partir de deux), la constante diélectrique du matériau final augmente en raison d'une réticulation importante de la phase organique moins volatile dans le réseau [59, 60].

Pour la deuxième technique, les porogènes sélectionnés sont des composés hydrocarbonés souvent cycliques ou linéaires comme le 1-hexène, le bicyclohexadiène (BCHD), le norbornène, l' $\alpha$ -terpinène, et réactifs tels que l'oxyde de cyclohexène (CHO), l'oxyde de cyclopentène (CPO), et le monoxyde de butadiène (BMO) [17, 57]. Les porogènes cités peuvent être retirés à 400 - 450 °C sous UV (15 min maximum) ou traitement thermique classique (plusieurs heures). Il faut noter que le rayonnement UV augmente également la réticulation et la densification du réseau par la promotion des ponts siloxanes Si-O-Si [61-64].

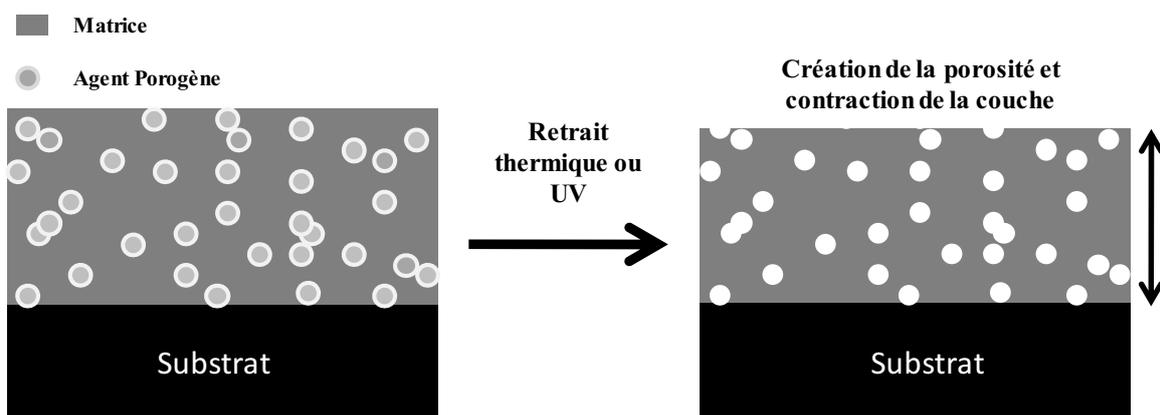


Figure II. 8 : Description schématique du principe de création de porosité par l'approche porogène.

## Chapitre II : Les matériaux low k et ultra low k synthétisés par voies PECVD et sol-gel

Plusieurs travaux par cette approche ont conduit à des matériaux aux propriétés intéressantes avec des précurseurs cycliques. Par exemple des constantes faibles ( $k = 1,85$ ) ont pu être obtenues à partir d'un mélange de décaméthyl-cyclopentasiloxane (DMCPSO) (Figure II.9) et cyclohexane après traitement à 450 °C mais pour un module élastique faible ( $< 1$  GPa) [65]. L'ajout de porogène joue un rôle important sur la structure du matériau et crée de la porosité interconnectée. Avec le TMCTS, Grill et al. [66] ont montré que la présence d'un porogène favorise la formation de cages dans le réseau. De manière générale, une température de dépôt élevée favorise une permittivité et une contraction de couche plus faibles et une réorganisation du réseau favorable. Pour l'approche porogène, il est à remarquer que le flux de porogène doit être élevé avec les précurseurs de matrice cycliques pour obtenir une porosité suffisante, ce qui induit un coût supérieur.

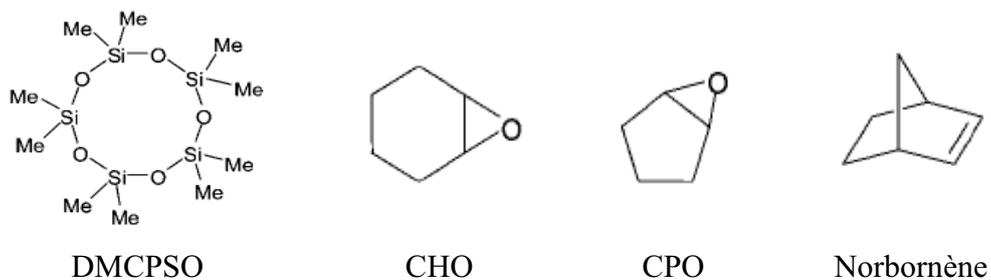


Figure II. 9 : le précurseur organosilicié cyclique (DMCPSO) et quelques exemples de porogènes insérés par l'approche porogène (d'après [17]).

Les molécules non cycliques [57, 67] ont donc ensuite été privilégiées pour obtenir les mêmes propriétés avec des conditions de dépôt différentes. Dans cette voie un précurseur linéaire est devenu le précurseur privilégié pour cette génération : le DEMS (Diéthoxyméthylsilane) [57, 68, 69]. Il est utilisé avec un porogène pour atteindre des permittivités de 2,2 - 2,5. Une autre piste porte sur un matériau intéressant avec une constante diélectrique de 2,1, à base de carbonitride de bore [70] présentant un module particulièrement élevé ( $E = 26$  GPa), ce qui laisse présager la possibilité d'augmenter le taux de porosité pour des constantes diélectriques inférieures à 2,0. A souligner également, un exemple de dépôt à partir de tétraéthyl orthosilicate (TEOS) et d'éthylcyclohexane (ECH), réalisé à faible puissance, avec des

## Chapitre II : Les matériaux low k et ultra low k synthétisés par voies PECVD et sol-gel

---

caractéristiques mécaniques  $E = 7$  GPa et électriques ( $k = 1,8$ ) très attractives après traitement thermique [71].

En règle générale, la taille et la nature du porogène n'influencent pas la taille des pores mais agissent sur la microstructure du film [69]. De même, l'augmentation du taux de porogène au delà d'un certain seuil n'augmente plus la porosité.

L'utilisation récente de précurseurs d'oxycarbosilanes [72] utilisés précédemment par voie sol-gel (voir partie B du chapitre) n'améliore pas les propriétés mécaniques en PECVD comme attendu pour des constantes diélectriques comprises entre 2,2 et 2,4. Cependant, ils modifient la structure du matériau par augmentation de la quantité d'ultramicropores ( $d < 0,7$  nm) aux dépens des supermicropores ( $0,7 \text{ nm} < d < 2$  nm). L'approche porogène est la plus probante actuellement en attendant la mise au point des procédés air gap (voir II.2.3). Cependant, l'interconnexion de la porosité peu soulignée dans la littérature et leurs faibles propriétés mécaniques posent des problèmes d'intégration.

### II.2.3) Avenir de la technique PECVD : Les air-gap

L'approche air-gap est considérée comme la plus crédible par l'ITRS pour l'avenir de la microélectronique. Evoquée depuis plusieurs années, son intégration dans les microprocesseurs n'est pas encore optimisée en raison de la complexité de ce type d'architectures. Elle consiste à créer des vides d'air entre les lignes de cuivre dans les interconnexions en lieu et place du matériau diélectrique puisque l'air possède la constante diélectrique la plus faible possible. Différentes approches pour créer les cavités ont été développées, soit par un dépôt sélectif sur certaines zones [73] soit par dépôt sacrificiel d'une couche de silice ensuite dissoute par de l'acide fluorhydrique (HF) qui sert à créer le vide d'air [74, 75] (Figure II.10). L'air gap est une technologie complexe, et la résistance mécanique des empilements est faible pour les traitements CMP actuels.

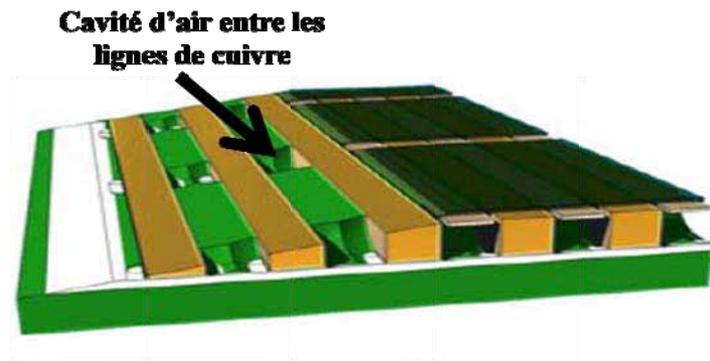


Figure II. 10 : Exemple de structure air-gap obtenue par approche sacrificielle (d'après [76]).

### **II.3) Bilan sur les matériaux low k et ultra low k synthétisés par PECVD**

L'étude bibliographique nous a permis de cerner les stratégies les plus adaptées au développement de nouveaux matériaux ULK ( $k < 2,2$ ) par PECVD. Il en résulte que les matériaux polymères ont des propriétés mécaniques et thermiques insuffisantes en vue de l'insertion de porosité inévitable dans la matrice pour des ULK. Les matériaux hybrides SiOCH voire les carbonitrures de bore sont les matrices les plus attractives, alors que l'approche porogène avec retrait UV est privilégiée. Cependant, la difficulté à insérer d'avantage de porosité dans les matériaux malgré des flux importants en porogène apparaît comme une limite. L'introduction de toujours plus de porosité interconnectée entraîne par ailleurs des problèmes de diffusion d'espèces, déjà discutés au chapitre I, et des propriétés mécaniques insuffisantes. En conséquence, les techniques par voie sol gel jusqu'ici délaissées sont redevenues des concurrentes crédibles par leur capacité à contrôler le taux de porosité et même l'organisation, la forme et la taille des pores pour certaines techniques.

## **B) Dépôts par voie sol-gel de films diélectriques**

Dans un premier temps, nous présenterons succinctement la technique de mise en œuvre privilégiée pour obtenir les films minces. Ces couches sont essentiellement synthétisées à partir de précurseurs organosiliciées, et nous verrons ainsi les différentes approches étudiées pour diminuer la constante diélectrique. La création de porosité dans ces matériaux est beaucoup plus contrôlée, et le travail en voie liquide est beaucoup moins contraignant pour l'utilisation de précurseurs complexes.

### **II.4) Rappels sur le dépôt par centrifugation (ou spin on) et le procédé sol-gel**

#### **II.4.1) Dépôt par centrifugation**

Cette technique met en œuvre et impose la dissolution des espèces à déposer dans un solvant volatil accompagné ou non d'un cosolvant. Ensuite la solution est versée en faible quantité au centre du substrat préalablement installé sur un spin coater (appareil de dépôt par force centrifuge ou tournette) puis la rotation du support est engagée. Les forces de centrifugation engendrent un amincissement de la couche, le rejet de l'excès de solution et le retrait rapide du solvant (Figure II.11). Par le contrôle de la viscosité de la solution, la vitesse, l'accélération, ainsi que le temps de rotation du spin coater, un contrôle précis de l'épaisseur de dépôt est possible. L'avantage du dépôt par spin coating est l'utilisation d'une faible quantité de produit chimique pour déposer sur de grandes surfaces et un temps de dépôt réduit.

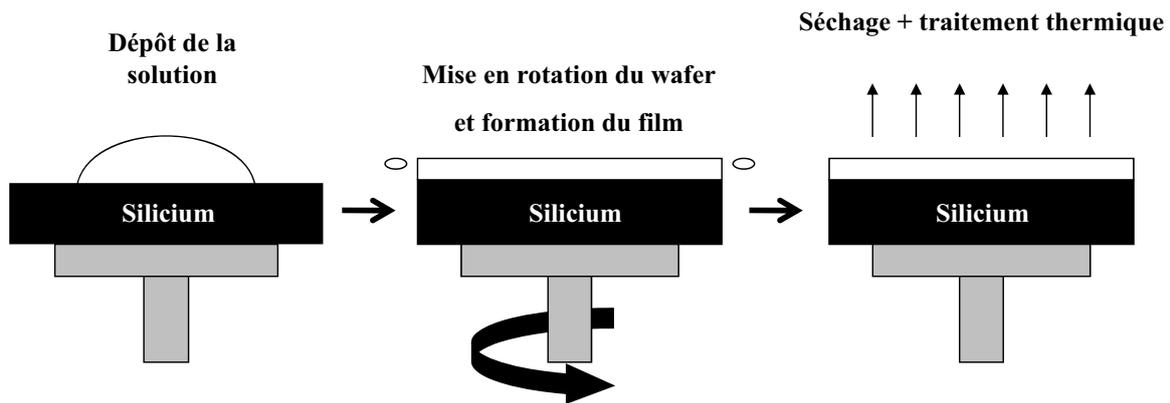


Figure II.11 : Procédé de fabrication des films par le procédé spin on.

#### II.4.2) Le procédé sol-gel

La suite de ce chapitre traite essentiellement des matériaux déposés par voie sol-gel et nécessite donc quelques rappels sur les procédés de synthèse associés [77, 78].

Le mécanisme chimique de formation d'un réseau silicié à partir d'un alcoxyde de silicium se décompose en deux étapes :

- L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation dès l'ajout d'eau. Pour le silicium cela correspond à la formation de silanols (groupements Si-OH).



La réaction d'hydrolyse est fortement accélérée par l'ajout d'un catalyseur acide.

- La polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes qui commence souvent avant que l'hydrolyse ne soit complètement achevée. Elle se décompose en deux étapes d'alcoxolation et d'oxolation avec le silicium pour former un réseau de ponts siloxanes Si-O-Si.

## Chapitre II : Les matériaux low k et ultra low k synthétisés par voies PECVD et sol-gel

---

Alcoxolation : cette réaction se produit entre un groupement alcoxy et un silanol.



Oxolation : ce mécanisme se produit entre deux groupements silanols.



Le temps de gel (forte condensation du réseau) est le plus long au point isoélectrique de la silice (pH  $\approx$  2). La condensation est notamment catalysée en milieu basique et en milieu fluoré [77].

### **II.5) Stratégies développées pour les dépôts de matériaux diélectriques par voie spin on**

La technique spin-on utilise des stratégies similaires à la PECVD pour obtenir des matériaux à faibles constantes diélectriques. La faible polarité des liaisons et la création de porosité sont les points discutés.

#### **II.5.1) Matériaux low k à faible polarité de liaisons**

##### II.5.1.1) Matériaux organiques

Les polymères polyamides ont été les premiers matériaux diélectriques organiques intégrés en 1980 dans les interconnexions aluminium. Leur faible coût et leur polissage facile ont constitué leurs principaux atouts. Malgré des k entre 3 et 3,5, la polarité de ces matériaux les rend sensibles à l'absorption d'eau et les propriétés mécaniques et électriques sont anisotropes dans le film en raison du positionnement des groupements aromatiques parallèlement au substrat [79]. La constante diélectrique et le coefficient d'expansion thermique peuvent

## Chapitre II : Les matériaux low k et ultra low k synthétisés par voies PECVD et sol-gel

respectivement varier de 2,9 à 3,7 et de 5 à 400 K<sup>-1</sup>, selon la mesure réalisée dans le plan ou sur la tranche.

Des essais avec des polybenzoxazoles, fluorés ou non fluorés [80], ont été testés, mais le principal défaut reste la température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) qui ne dépassait pas les 325 °C ainsi que le coût et la disponibilité des précurseurs.

Les polyarylènes éthers (Figure II.12a) et polyarylènes sont probablement les matériaux organiques les plus probants qui ont pu être développés. Le matériau appelé FLARE (Fluorinated Arylene Ethers) [81, 82] (Figure II.12b) possédait une température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) supérieure à 400 °C, une bonne adhésion et des propriétés mécaniques satisfaisantes. Un exemple à base de polyarylène est constitué par les SiLK (Silicon Low k) développés par Dow Company. Les propriétés électriques (k = 2,6) et thermiques présentées sont satisfaisantes même si le matériau est souple avec un coefficient d'expansion thermique important. Ce dernier type de matériau a été intégré par IBM dans les années 1990. La souplesse des matériaux polymères a toutefois occasionné un changement de stratégie vers les matériaux organosiliciés plus rigides et stables en température.

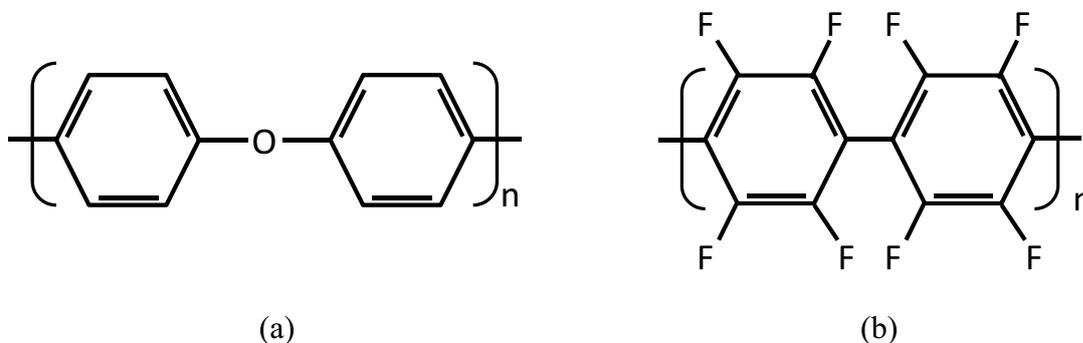


Figure II. 12 : Exemples de polyarylène éther (a) et polyarylène éther fluorés (b) (d'après [17]).

### II.5.1.2) Matériaux hybrides SiOCH

Les premiers précurseurs utilisés ont été les silsesquioxanes (composition SiO<sub>1,5</sub>R) d'hydrogène (HSQ) et de méthyl (MSQ) permettant d'obtenir des films avec des constantes diélectriques inférieures à 3. Il faut préciser que les HSQ et MSQ présentés ici sont des structures prédéfinies (Figure II.13), non réactives à température ambiante pour créer un

## Chapitre II : Les matériaux low k et ultra low k synthétisés par voies PECVD et sol-gel

réseau. Ces précurseurs réticulent en température pour former des cages ou des cycles plutôt que de former un réseau dense en liaisons. Ceci est, néfaste aux propriétés mécaniques mais bénéfique pour la permittivité diélectrique, par la création de porosité [83]. Au dessus de 250 °C, la température favorise les liaisons de type réseau aux dépens des cages [84].

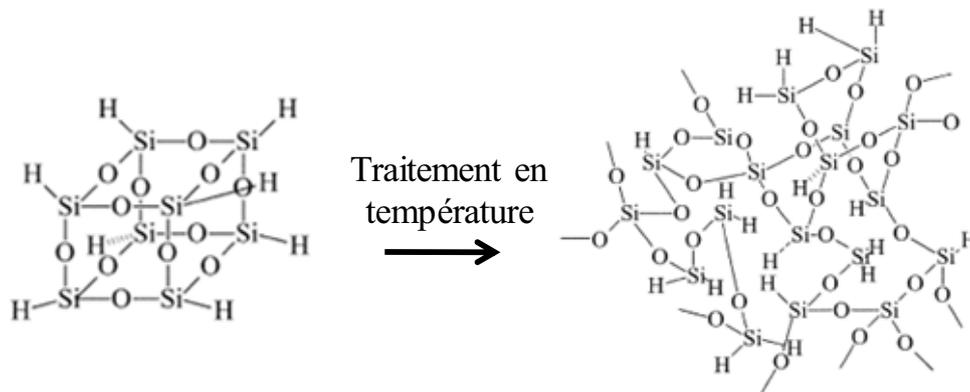


Figure II. 13 : Réticulation d'une structure HSQ en température (d'après [81]).

Des matériaux HSQ ont présenté une permittivité diélectrique de 2,8, un module d'Young de 8,3 GPa et une résistance thermique supérieure à 400 °C [85]. Malheureusement ces matériaux sont très sensibles aux plasmas d'oxygène et forment des silanols qui favorisent l'absorption d'eau. De plus, la rigidité du réseau est trop élevée, ce qui a conduit à l'abandon de cette famille de matériaux pour le Back End.

Concernant les MSQ, presque comparables en composition aux HSQ, (H remplacé par des méthyles), leur stabilité thermique en milieu oxydant est meilleure pour une constante diélectrique comparable [86, 87]. Leurs propriétés mécaniques sont inférieures, avec E entre 3,8 et 4,5 GPa. Ceci peut s'expliquer par la présence des groupements méthyles qui créent de la porosité. De même que pour les HSQ, ils présentent de faibles résistances à la fracture en raison d'une forte rigidité du réseau. Des mélanges de HSQ/MSQ appelés HOSP (Hydrido Organo Siloxane Polymer en anglais) ont été réalisés afin de concilier les avantages de chaque précurseur [88] mais sans succès.

Une approche similaire a consisté à utiliser l'UV pour réticuler un précurseur cyclique prédéposé, le 2,4,6,8-tétravinyl-2,4,6,8-tétraméthylcyclotétrasiloxane (TVMCTS) (Figure

## Chapitre II : Les matériaux low k et ultra low k synthétisés par voies PECVD et sol-gel

II.14a). Le matériau ainsi obtenu possède une faible constante diélectrique ( $k = 1,9$ ) pour un module autour de 2 GPa mais présente une instabilité thermique au-delà de 300 °C [89].

L'idée suivante a été d'introduire des liaisons C-C dans le réseau pour palier la rigidité des MSQ en se basant sur les travaux de Tajima et al. [90, 91] qui ont modélisé une amélioration des propriétés mécaniques et diélectriques par l'introduction de liaisons de type Si-C-C-Si. Dans ce cas, le réseau est formé par polycondensation de précurseurs silsesquioxanes pontés (ou bisiliciés) hydrolysés puis condensés. L'utilisation de ces précurseurs par exemple le BTSE (1,2 bis triéthoxysilylthane) mélangé au MTMS (méthyltriméthoxysilane) a permis de changer la structure du réseau par la présence de petites cages et des ponts Si-O-Si plus rigides (Figure II.14b) [92]. Il en résulte un module doublé par rapport au MSQ (9,3 au lieu de 4,5 GPa) pour une constante diélectrique inchangée de 2,7.

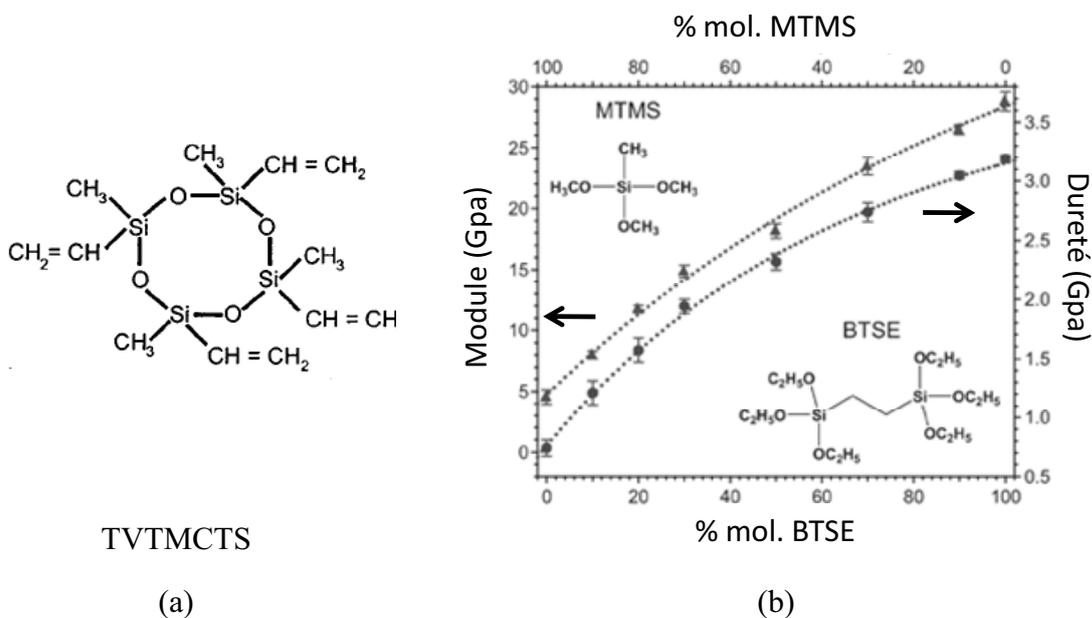


Figure II. 14 : Représentation du précurseur TVTMCTS (a) ; Evolution du module et de la dureté du film avec l'augmentation de BTSE (b) (d'après [92]).

Cette modification a ouvert la voie aux matériaux low k totalement composés de silsesquioxanes pontés développés par Dubois et al [93]. Les propriétés mécaniques de ces matériaux sont 4 à 5 fois supérieures aux MSQ pour des densités comparables. Parallèlement, des matériaux appelés HBSCO (carbosilanes hyperbranchés) à base de silsesquioxanes [94]

## Chapitre II : Les matériaux low k et ultra low k synthétisés par voies PECVD et sol-gel

---

de type  $(-\text{CH}_2-)_3\text{Si}-\text{OCH}_3$ ,  $(-\text{CH}_2-)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ , et  $(-\text{CH}_2-)\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  ont été développés. Après hydrolyse et condensation, le réseau 3D ainsi créé est formé de ponts Si-C-Si et Si-O-Si. Ces matériaux ont une constante diélectrique comprise entre 2,6 et 3,1 pour un module élevé, variant entre 17 et 22 GPa. Il faut noter par rapport à la figure II.14b, la difficulté expérimentale de caractériser finement les propriétés mécaniques des couches minces d'épaisseurs généralement inférieures à 300 nm et déposées sur du silicium : la réponse mécanique à une sollicitation fait intervenir la réponse du substrat. La méthode de mesure la plus classique est la nanoindentation qui permet d'accéder au module d'Young et à la dureté de la couche moyennant l'utilisation de modèles appropriés sur lesquels nous reviendrons ultérieurement.

### II.5.2) Les matériaux poreux ultra low k

#### II.5.2.1) Les SiLK poreux

En s'appuyant sur les bonnes propriétés des SiLK décrites précédemment, l'introduction de porosité dans ces matériaux a été envisagée afin d'évaluer leur potentiel pour passer de  $k = 2,6$  à  $k \approx 2,2$ .

Une première approche a été d'intégrer le porogène pendant le traitement thermique du SiLK, qui se réticule fortement au dessus de 325 °C par réaction des groupements acétylènes. Ainsi, des macromères (polymères fonctionnalisés dotés d'une entité polymérisable à une ou deux extrémités) à base de polystyrène ou méthacrylate ont été intégrés dans du SiLK. Il en résulte la formation de mésopores sphériques de 40 nm non interconnectés pour un matériau de constante diélectrique autour de 2,2 - 2,3 [95]. Cependant une taille de pore élevée est incompatible avec le procédé d'intégration pour la technologie 65 nm et moins. Dans cette voie, un SiLK ( $k = 2,2$ ) avec des pores de 10 – 15 nm a pu être réalisé à partir d'un porogène greffé sur la matrice préalablement traitée à l'ozone [96]. Dans la même période, Dow Chemical a présenté des matériaux avec des tailles de pores de 5 puis 2 nm (SiLK U) [97]. Les SiLK ont été à ce jour, les seuls matériaux polymères étudiés avec des porogènes, et dont l'intégration en double damascène a été réussie par des chercheurs de IMEC (Belgique) [98].

### II.5.2.2) Les matériaux SiO<sub>2</sub> poreux

#### a) Les aérogels

Les aérogels présentent une très faible densité, une taille de pore élevée et ouverte, pour une surface spécifique importante. Ils sont obtenus par retrait de la phase liquide dans le gel encore humide en évitant les forces capillaires provoquant un fort retrait [99] (Figure II.15). Différentes méthodes de séchage ont été développées par fluide supercritique, ou cryogénie pour minimiser ces forces capillaires. Des aérogels organiques et inorganiques à base de silice déposés par spin coating ont présenté des constantes diélectriques faibles, comprises entre 1,0 et 2,0 suivant leur densité (10 à 500 kg. m<sup>-3</sup>) [100].

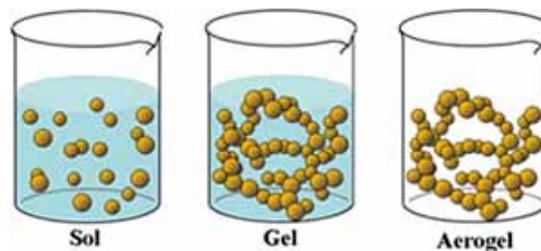


Figure II. 15 : schéma de synthèse d'un aérogel avec conservation de sa structure après retrait des fluides (d'après [101]).

Les aérogels à base de silice sont très sensibles à l'adsorption d'eau, et le séchage supercritique laisse des groupements silanols dans le réseau, nécessitant des post traitements. Des aérogels fluorés ont été synthétisés à partir de triéthoxyfluorosilane [102] pour une constante diélectrique de 1,1 – 1,2.

Les faibles propriétés mécaniques, la taille des pores autour de 10-20 nm, la sensibilité à l'eau ainsi que les procédés de synthèse complexes des aérogels ont conduit à abandonner ces matériaux pour des applications low k.

### b) Les xérogels

Synthétisés le plus souvent à partir de TEOS, d'eau, d'éthanol et d'acide, le mélange est déposé en présence d'un catalyseur basique juste avant la gélification [103]. Le dépôt par spin coating est effectué avant gélification sous une atmosphère d'éthanol pour densifier le réseau avant séchage. Différentes étapes sont ensuite possible pour modifier la structure du matériau [104, 105]. Les deux matériaux les plus étudiés ont été le xérogel de silice dit Nanoglass K2,2-A10B de la société Allied Signal avec une permittivité de 2,2 et des pores interconnectés de 7 nm. Le deuxième matériau fourni par Dow Corning est le XLK à base de HSQ. La permittivité du matériau peut varier entre 1,5 et 2,5 et la taille de pores entre 2,7 et 7 nm en fonction de la quantité de solvant ajouté [106]. Le XLK ( $k = 2,0$ ) a pu être intégré avec succès dans une architecture damascène. De même que précédemment, le fluor a été introduit dans des xérogels à partir de triéthoxyfluorosilane. Il en résulte des matériaux avec de bonnes propriétés mécaniques (12 GPa) et une constante diélectrique de 2,3 après traitement thermique [107]. Le matériau s'avère plus réticulé que dans le cas de xérogel de silice classique et explique leurs propriétés mécaniques supérieures. Leur porosité interconnectée, leurs conditions de dépôt très précises et la sensibilité aux post-traitements de plasmas oxydants sont des inconvénients majeurs en vue d'une application ultra low k pour les xérogels.

### II.5.2.3) Les SiCOH poreux

#### a) Porosité autogénérée sans porogène

Cette approche s'appuie sur le type de catalyseurs utilisés en sol gel. En effet, la catalyse acide conduit à des matériaux denses, peu poreux alors que la catalyse basique favorise la formation de gels peu denses. Ainsi par catalyse avec un mélange basique constitué d'ammoniac, et d'hydroxyde de potassium (KOH), un dépôt de matériau diélectrique à base de MTMS et TEOS a été obtenu avec  $k = 2,0 - 2,2$  après traitement thermique [108]. La création de porosité s'explique par une structure différente du matériau lié au processus de réticulation. Les matériaux les plus connus sont les LKD (Figure II.16) fournis par la société

## Chapitre II : Les matériaux low k et ultra low k synthétisés par voies PECVD et sol-gel

JSR Corp (Etats-Unis). Le LKD 5109 a été le plus étudié et présente une constante diélectrique de 2,2 pour un module de Young de 4,5 GPa. Sa porosité atteint 39 % et une taille de pore réduite à 3 nm. Son intégration réussie en 2002 en fait un candidat sérieux pour les futures générations de matériaux ultra low k (45 et 32 nm) [109].

Un autre exemple concerne la synthèse de nanoparticules de silice fonctionnalisées par un phényltrialcoxysilane en surface puis mélangées à un agent hybride de HSQ et du polysilazane (Catalysts and Chemical Industry, Japon). Une constante diélectrique de 2,25 et un module de Young de 10 GPa ont pu être obtenus pour ce matériau [110]. La taille de pores moyenne avoisine les 2 – 3 nm, cependant la porosité est interconnectée. Malgré tout ce matériau a pu être intégré dans des structures pour les nœud 90 nm, 65 nm et 45 nm [17].

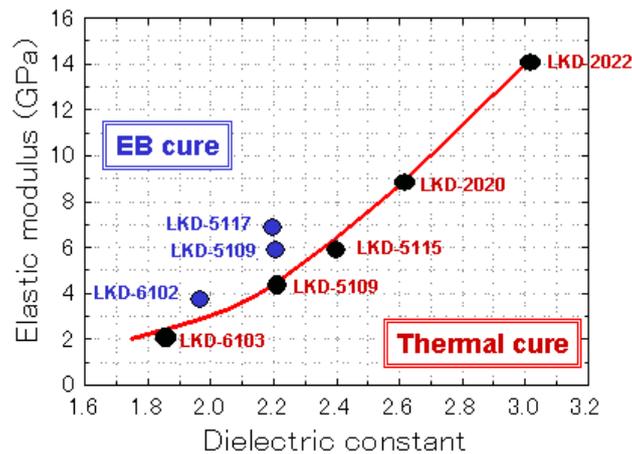


Figure II. 16 : Propriétés des matériaux low k et ultra low k fournis par JSR Corp traités thermiquement (Thermal cure) ou par faisceau d'électron (EB Cure) (d'après [111]).

### b) Procédé nucléation-croissance (N&G)

Cette technique utilise la perte de miscibilité entre un porogène et sa matrice pendant la montée en température (Figure II.17). Ainsi des séparations de phase se produisent dans le film par la création de petits domaines de porogène. Pour une température de réticulation de la matrice siliciée faible, les pores sont petits. Ils sont plus gros pour une température supérieure car la mobilité et la percolation des molécules de porogène augmente. Cette technique ne permet cependant pas de contrôler précisément la taille et la distribution de taille des pores.

## Chapitre II : Les matériaux low k et ultra low k synthétisés par voies PECVD et sol-gel

Les travaux les plus probants ont permis d'obtenir un matériau poreux à base de MTMS et d'un copolymère, le 2-vinylpyridine-b-polystyrène, utilisé comme porogène. Ce matériau présente une constante diélectrique de 2,0 et des pores isolés de taille 8 nm [112]. Des MSQ avec des porogènes commerciaux habituellement utilisés pour de l'auto-assemblage, tels que les Pluronic ont conduit à des matériaux à porosité interconnectée (2 – 6 nm) pour de faible teneur en copolymère (20 % en masse) avec une permittivité de 2,0 et un module de 2 – 3 GPa [113, 114].

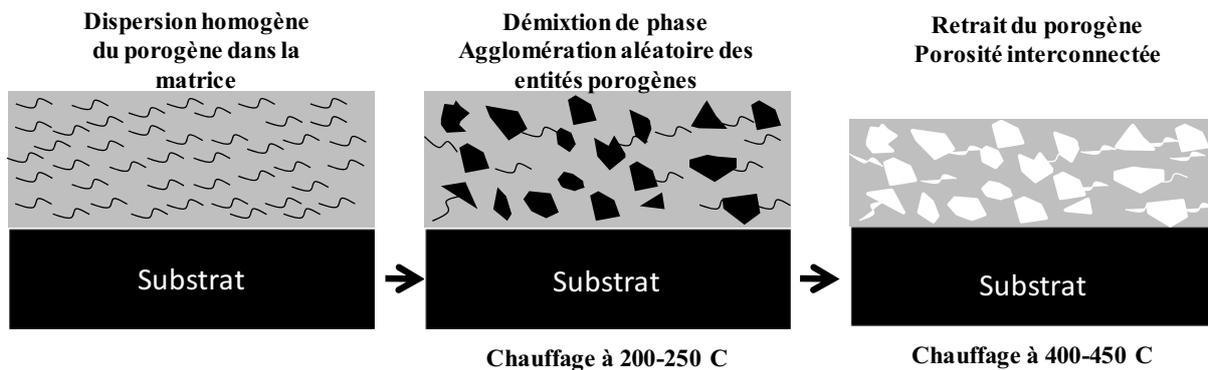


Figure II. 17 : Procédé N&G effectué avec un mélange classique matrice + porogène.

La taille et l'interconnexion des pores augmentent avec la concentration en porogène. Pour cela, l'idée a été de fixer chimiquement les molécules de porogène aux molécules de précurseurs formant la matrice [115]. Le but était de diminuer l'agrégation des porogènes et de permettre leur élimination à une température plus élevée. Un matériau de permittivité égale à 2,3 et une taille de pore inférieure à 1 nm a pu être obtenu. Un dernier exemple surprenant est celui d'un mélange de structures MSQ avec des POSS (polyhedral oligomer silsesquioxane) de structure comparable à celles des MSQ mais fonctionnalisées avec des groupements organiques qui jouent le double rôle de porogène et agent de renforcement. Il en ressort un matériau avec une constante diélectrique de l'ordre de 1,6 pour un module mesuré par microindentation sur des films épais (5 – 10  $\mu\text{m}$ ) de 7 GPa et une taille de pores réduite (< 2 nm) [116].

La plupart de ces matériaux fonctionnalisés nécessitent des températures de calcination autour de 500 °C pour extraire le porogène, ce qui est trop important pour l'intégration. De plus, ces

précurseurs modifiés nécessitent une chimie complexe pour les synthétiser et apparaissent trop onéreux en vue d'un développement industriel.

### c) Porosité organisée par auto assemblage

Des molécules amphiphiles de porogènes sont utilisées pour former des pores de tailles et de formes contrôlées mais aussi organisés. Cette approche sera largement développée dans le chapitre suivant dédié aux silices hybrides mésostructurées. Les premiers matériaux low k à porosité organisée ont été synthétisés à partir de précurseurs de silice et de copolymères triblocs commerciaux (Pluronic F127, P85) [117]. Après calcination à 450 °C, des constantes diélectriques inférieures à 2,1 et des pores de taille 3,4 – 9,0 nm ont été mesurés selon les porogènes utilisés.

Pour les silices hybrides SiOCH, un mélange de BTSE et TEOS (rapport molaire 75/25) avec un amphiphile commercial, le Brij 56, a conduit à une constante diélectrique de 2,0 pour un module de 3 GPa [118]. Ozin et al. [119] ont préparé des matériaux SiOCH à porosité organisée à partir de 1,2 bistri(éthoxysilyl)méthane (BTSM) ou BTSE avec du cetyltriméthylammonium (CTMAC) comme tensio-actif ionique. Leurs propriétés diélectriques se situent autour de 2,2 à 450 °C ( $k = 1,9$  après traitement à 500 °C) pour un module de 12 GPa. Récemment, le même groupe a mis au point un nouveau procédé de dépôt de films à base de BTSE et CTMAC par pulvérisation (spray coating). Les pores sont cylindriques et de taille 2 nm pour un module et une constante diélectrique respectivement de 5,9 GPa et de 1,9. Une amélioration des propriétés mécaniques par rapport au spin coating est revendiquée [120].

Il faut préciser, que pour ces silices hybrides, les pores sont cylindriques, ouverts et parallèles au substrat, ce qui influe sur les propriétés diélectriques (anisotropie). Ainsi, une structure lamellaire, orientée parallèlement au substrat, a été obtenue à partir d'un POSS réactif. Il s'est avéré que l'application du champ électrique perpendiculaire aux plans de pores orientés induit une diminution de la constante diélectrique ( $k = 1,5$ ) [121].

### d) Porosité induite par empreinte de porogènes (templating) sans auto-assemblage

Cette méthode consiste à introduire des porogènes, par exemple des nanoparticules avec le précurseur organosilicié. Il convient qu'elles soient suffisamment dispersables dans le solvant. De telles nanoparticules organiques de type styrène, acrylate ou de dérivés de méthacrylate ont été développées, avec des tailles visées de 5 nm et même 2 nm. Un matériau nommé Zirkon et développé par la compagnie Rohm and Haas/Shibley a ainsi été formulé. Ce produit, intégré en architecture damascène est à base de nanoparticules d'acrylate/méthacrylate et de MSQ [122]. Il possède une constante diélectrique de 2,0 – 2,2 pour un taux de porosité de 38 % et des pores interconnectés de 5,5 nm [123].

D'autres porogènes plus complexes ont été utilisés, faisant appel à la famille des cyclodextrines ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) (Figure II.18) qui correspondent à des molécules de sucres cycliques avec un cœur hydrophobe et une paroi externe hydrophile [124]. Ces molécules qui peuvent être fonctionnalisées sont ajoutées [125] dans une matrice de précurseur organosilicié [125]. La porosité créée après calcination de ces entités de petites tailles (1,6 nm) est souvent interconnectée pour des taux de porogène supérieur à 30 %. Malgré tout un matériau avec 45 % de porosité et présentant des mésopores fermés (2 nm) non interconnectés a permis d'accéder à une constante diélectrique de 2 et un module avoisinant 3 – 4 GPa [126].

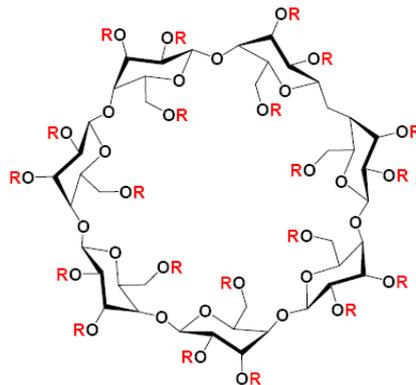


Figure II. 18 : Exemple de « template », l'Heptakis(2,3,6-tri-O-méthyl)- $\beta$ -cyclodextrine ( $\beta$ -CD) (R = H) (d'après [127]).

## Chapitre II : Les matériaux low k et ultra low k synthétisés par voies PECVD et sol-gel

---

Des cyclodextrines fonctionnalisées par des groupements triéthoxysilanes pour réagir dans le réseau silicié ont aussi été testées. Mélangées avec du BTSE, des films aux propriétés mécaniques améliorées par comparaison avec des cyclodextrines non réactives, ont été obtenus. Les caractéristiques mécaniques ( $E = 7,3$  GPa) et électriques sont encourageantes ( $k = 2,2$ ) [128].

Pour cette famille de matériaux, la complexité de la chimie du porogène et donc son coût en font des matériaux peu attractifs pour une application ultra low k malgré des propriétés fonctionnelles intéressantes.

### II.5.3) Emergence de nouveaux matériaux ultra low k < 2,2 par spin on

Cette partie fait état des matériaux les plus prometteurs recensés pour les futurs matériaux ultra low k < 2,0.

#### II.5.3.1) Les zéolithes de silice pure (PSZ)

Les zéolithes ici mentionnées, matériaux minéraux à ultramicroporosité structurale, sont uniquement constituées de silice et non d'aluminosilicates. La présence d'aluminium serait nocive pour des applications électriques car cela implique la présence de cations compensateurs de charges mobiles. Les PSZ ont un grand intérêt, pour leur structure cristalline qui apporterait de meilleures propriétés mécaniques, et leurs faibles tailles de pores (< 2 nm).

Les nanocristaux zéolithiques peuvent être créés sur le wafer par synthèse hydrothermale après dépôt de la solution ou en solution avant dépôt. Ces deux modes de synthèse ne sont pas très convaincants pour une application en microélectronique. Le premier nécessite de transférer les wafers dans une autoclave ce qui est peu compatible avec les procédés microélectroniques [129]. La seconde approche nécessite un contrôle précis de la croissance des nanocristaux avant dépôt. La permittivité et les propriétés mécaniques du matériau final décroissent quand la taille des nanocristaux et la taille des pores augmentent [130-132]. Une autre voie est la technique On Wafer Crystallisation [133] qui part du principe que la solution

## Chapitre II : Les matériaux low k et ultra low k synthétisés par voies PECVD et sol-gel

---

de départ vieillie pendant 2 jours est composée de germes de silice qui, après dépôt, peuvent croître durant le procédé de calcination. Il en résulte un matériau de permittivité égale à 1,8 après silylation (fixation de fonctions hydrophobes de type Si-CH<sub>3</sub>), d'un module de 16,8 GPa, et des pores de 6 nm. Avec l'utilisation de cyclodextrines mélangées à des nanocristaux de zéolithe, on peut accéder à une porosité bimodale (taille de pore entre 0,5 et 3 nm) et un module de 14,3 GPa pour  $k = 1,8$  [134].

Les zéolithes ont également tendance à absorber l'eau ce qui nécessite des post traitement pour les fonctionnaliser. Pour remédier à cette étape supplémentaire, des zéolithes hybrides organosiliciées (Organic Functionalized PSZ) ont été synthétisées à partir de nanocristaux hybrides ajoutés à un mélange MTES/TEOS (50/50) et de Pluronic F127 [135]. Ce matériau hydrophobe affiche un module de 13,5 GPa et une constante diélectrique de 2,0 pour 60 % de porosité, mais la taille des pores est de l'ordre de 4 – 10 nm.

Les cristaux créés dans les exemples précédents induisent souvent une rugosité de surface importante des couches allant jusqu'à 20 nm. Des matériaux appelés ZLK (Zeolithe inspired Low K) [136] utilisent des nanoparticules de 5 nm formées par un procédé simple et précis (Figure II.19) puis sont déposées par spin coating et traitées à 400 °C. Les films obtenus sont amorphes mais homogènes en surface contrairement au dépôt de nanocristaux. La taille de pores est plus faible autour de 2 nm par rapport aux précédents résultats et le matériau est stable en raison de son hydrophobie. Sa constante atteint des valeurs de  $k = 2,2$  et un module de 6 – 7 GPa. Les zéolithes ZLK sont probablement les matériaux de cette famille les plus prometteurs et le traitement UV peut être une solution pour les améliorer [137]. Il faut noter que le terme de zéolithe est un abus de langage pour les ZLK qui sont en fait amorphes.

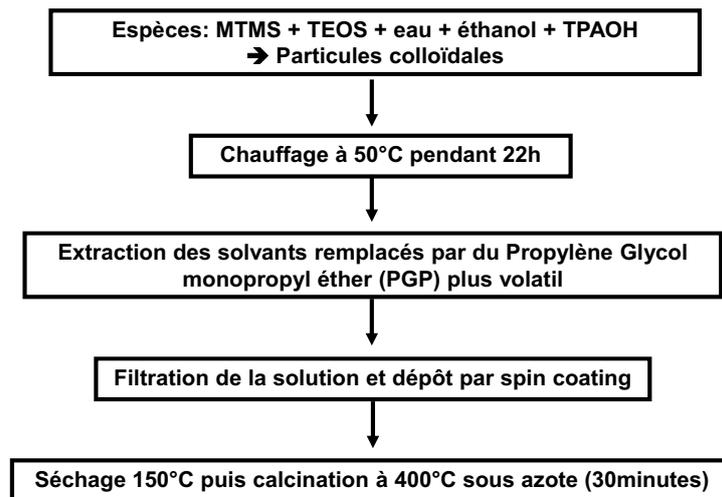


Figure II. 19 : Procédé de synthèse et de dépôt des ZLK.

### II.5.3.2) Les oxycarbosilanes poreux

Dans ces matériaux, l'utilisation de précurseurs de silice pure tel que le TEOS, le TMOS est bannie. Les précurseurs silsesquioxanes pontés de type BTSE ou BTSM déjà présentés (partie II.5.1.2) ont été sélectionnés pour leurs liaisons Si-C et leur réseau très réticulé obtenu dans les matériaux poreux. Ces deux précurseurs mélangés à des copolymères amphiphiles non ioniques commerciaux tels que le P123 ou le Brij 35, peuvent conduire à des matériaux de module 5 – 6 GPa pour une constante diélectrique de 2,0 [138]. La taille de pores n'excède pas 4 nm ce qui est compatible avec les procédés d'intégration mais elle apparaît interconnectée.

Une autre approche a été d'utiliser des polymères d'oxycarbosilanes préformés (HBPCO) mélangés à un porogène (P123) avant dépôt [94]. Ceci change l'environnement chimique par rapport aux silsesquioxanes pontés, et il en résulte des matériaux aux caractéristiques mécaniques ( $E = 3,8$  GPa) et électriques ( $k = 1,85$ ) prometteuses. L'avantage de cette famille de matériaux est une facilité de synthèse par rapport aux zéolithes par exemple.

## **II.6) Conclusion sur les matériaux low k et ultra low k synthétisés par voies PECVD et sol-gel**

Cette partie nous a permis de décrire diverses stratégies qui ont été adoptées pour développer des matériaux à faible ou très faible constante diélectrique, en accord avec les prévisions de l'ITRS. De très nombreuses formulations ont été utilisées pour améliorer les propriétés électriques des low k en jouant sur la polarisabilité des liaisons chimiques et surtout la création de porosité. L'amélioration des propriétés mécaniques s'oriente vers une forte densité de liaisons dans la matrice avec l'introduction de liaisons Si-(C)<sub>n</sub>-Si, d'agent de renforcement ou de post-traitements, mais aussi par l'organisation du réseau par cristallisation des murs (zéolithes). Les futurs matériaux ultra low k nécessiteront des taux de porosité élevés (> 30 %) pour atteindre les constantes diélectriques requises. Alors que la PECVD atteint ses limites dans ce domaine, la technique spin-on devrait pouvoir conduire, avec des procédés à faibles coûts, à un meilleur contrôle de la structure du matériau et à une porosité fermée (non interconnectée) de faible taille. Ceci est crucial pour limiter la diffusion des espèces chimiques, néfaste au maintien des propriétés électriques tout en conservant une tenue mécanique suffisante. Notre stratégie s'inscrit justement dans ce contexte et consiste à développer des films minces hydrophobes organosiliciés à pores isolés et organisés afin d'améliorer les propriétés mécaniques et de diffusion des espèces.

### **Références**

- [1] Konuma M., *Film Deposition by Plasma Techniques*, Springer-Verlag Ed, 1992.
- [2] Yasuda H., *Plasma Polymerisation*, Academic Press, Orlando, 1985.
- [3] Béchu S., Lacoste A., Pelletier J., *Formation continue INPG de Grenoble intitulée "traitements de surface par plasmas"*, 2009
- [4] Morosoff N., "An introduction to plasma Polymerisation", *Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers*, édité par R. d'Agostino, Academic Press, Inc., 1990.
- [5] Sahli S., Djouadi M.A., Hadj-Moussa S., Mansour F., Aida M.S., Segui Y., *Mat. Chem. Phys.* 33 (1993) 106.
- [6] Wrobel A.M., Kryszewski M., *Prog. Colloid. Polymer Sci.* 85 (1991) 91.
- [7] Flosch D., Clarotti G., Geckler K.E., *Polym. Chem.* (1993) 31.
- [8] Vitiello J., Thèse "Etude de matériaux diélectriques à très faible permittivité déposés par voie chimique en phase vapeur développés pour l'isolation des interconnexions cuivre des circuits intégrés pour les générations technologiques 45 et 32 nm", Insa, Lyon, 2006.
- [9] Guyer E.P., Patz M., Dauskardt R.H., *J. Mater. Res.* 21 (2006) 882.
- [10] Cheng Y. L., Wang Y. L., Liu C. P., Wu Y. L., Lo K. Y., Liu C. W., Lan J. K., Ay C., Feng M. S., *Mater. Chem. Phys.* 83 (2004) 150.
- [11] T. Homma, *Mater. Sci. Eng.*, R R23 (1998) 243.
- [12] Kitoh H., Muroyama M., Sasaki M., Iwasawa M., Kimura H., *Jpn.J. Appl. Phys.* 35 (1996) 1464.
- [13] Usami T., Shimokawa K., Yoshimaru M., *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) 408.
- [14] Lim S.W., Shimogaki Y., Nakano Y., Tada K., Komiyama H., *Int. Conf. Solid State Devices Mater*, 1995, p. 163.
- [15] Shimogaki Y., Lim S.W., Miyata M., Nakano Y., Tada K., Komiyama H., *DUMIC Proc.*, 1996, p. 36.
- [16] Von Keudell A., *Thin Solid Films* 402 (2002) 1.
- [17] Volksen W., Miller R.D., Dubois G., *Chem. Rev.* 110 (2010) 56-110.
- [18] Grill A., *Diamond Relat. Mater.* 10 (2001) 234.
- [19] Mousinho A. P., Mansano R. D., Verdonck P., *Diamond Relat. Mater.* 13 (2004) 311.
- [20] Balachova O. V., Swart J. W., Braga E. S., Cescato L., *Microelectron. J.* 32 (2001) 673.
- [21] Racine B., Benlahsen M., Zellama K., Bouzerar R., Kleider J. P., Von Bardeleben H. J., *Diamond Relat. Mater.* 10 (2001) 200.
- [22] Grill A., Patel V., Jahnes C., *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 1649.
- [23] Shirafuji T., Tsuchino A., Nakamura T., Tachibana K., *Jpn. J. Appl. Phys.* 43 (2004) 2697.
- [24] Yokomichi H., Hayashi T., Masuda A., *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 2704.
- [25] Shirafuji T., Kamisawa A., Shimasaki T., Hayashi Y., Nishino S., *Thin Solid Films* 374 (2000) 256.
- [26] Grill A., Baklanov M., Maex K., Green M., In *Dielectric Films for Advanced Microelectronics* Eds. Wiley, New York, 2007.
- [27] Grill A., Patel V., *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 3314.
- [28] Nara A., Itoh H., *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) 1477.
- [29] Gonon P., Sylvestre A., Meynen H., Van Cotthem L., *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) F47.
- [30] O'Neill M. L., Vrtis R. N., Vincent J. L., Lukas A. S., Karwacki E. J., Peterson B. K., Bitner M. D., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol 766, 2003, p. 321.
- [31] Grill A., *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 1785.
- [32] Favennec L., Jousseume V., Rouessac V., Fusalba F., Durand J., Passemard G., *Mater. Sci. Semicond. Process.* 7 (2004) 277.

- [33] Lubguban J., Rajagopalan T., Mehta N., Lahlouh B., Simon S. L., Gangopadhyay S., J. Appl. Phys. 92 (2002) 1033.
- [34] Burkey D. D., Gleason K. K., J. Electrochem. Soc. 151 (2004) F105.
- [35] Burkey D. D., Gleason K. K., J. Appl. Phys. 93 (2003) 5143.
- [36] Ross A. D., Gleason K. K., J. Appl. Phys. 97 (2005) 113707/113701.
- [37] Kawahara J., Nakano A., Kunimi N., Kinoshita K., Hayashi Y., Ishikawa A., Seino Y., Ogata T., Sonoda Y., Yoshino T., Goto T., Takada S., Miyoshi H., Matsuo H., Kikkawa T., Jpn. J. Appl. Phys. 46 (2007) 4064.
- [38] Shirafuji T., Miyazaki Y., Nakagami Y., Hayashi Y., Nishino S., Jpn. J. Appl. Phys., 38 (1999) 4520.
- [39] Kim Y.-H., Lee S.-K., Kim H. J., J. Vac. Sci. Technol. A 18 (2000) 1216.
- [40] Kim H.-B., Hwang C.-S., J. of the Korean Physical Soc. 55 (2009) 622-629.
- [41] Wu Q., Gleason K. K., J. Vac. Sci. Technol. A 21 (2003) 388.
- [42] Wu Q., Gleason K. K., Plasmas and polymers 8 (2003) 31.
- [43] Jung A.S., Navamathavan R., Lee K.M., Choi C.K., Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 5693.
- [44] Kim C.Y., Kim S.H., Kim H.S., Navamathavan R., Choi C.K., Journal of the Korean Physical Society 50 (2007) 1119-1124.
- [45] Kim V.S. H., Navamathavan R., Jung A. S., Jang Y. J., Lee K.-M., Choi C.K., Journal of the Korean Physical Society 50 (2007) 1814-1818.
- [46] Yang C.S., Yu Y.H., Lee K.M., Lee H.J., Choi C.K., Thin Solid Films 506 (2006) 50.
- [47] Navamathavan R., Kim S.H., Jang Y.J., Jung A.S, Choi C.K., Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 8788.
- [48] Tada M., Yamamoto H., Ito F., Takeuchi T., Furutake N., Hayashi Y., J. Electrochem. Soc. 154 (2007) D354.
- [49] Hayashi Y., Itoh F., Harada Y., Takeuchi T., Tada M., Tagami M., Ohtake H., Hijioka K., Saito S., Onodera T., Hara D., Tokudome K., Proc. IEEE Int. , 2004, p. 225.
- [50] Zhang L., Guo H.-W., Zhang C., Zhang W., Ding S.-J., IEEE, 2008.
- [51] Chapelon L. L., Arnal V., Broekaart M., Gosset L. G., Vitiello J., Torres J., Microelectron. Eng. 76 (2004) 1.
- [52] Chapelon LL., Vitiello J., Gonchond J.P., Barbier D., Torres J., Microelectronic Engineering 83 (2006) 2136.
- [53] Shamiryan D. G., Baklanov M. R., Vanhaelemeersch S., Maex K., Electrochem. Solid-State Lett. 4 (2001) F3.
- [54] Uchida Y., Taguchi K., Sugahara S., Matsumura M., Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1 999) 2368.
- [55] Navamathavan R., A. S. Jung, Kim H.S., Jang Y.J., J. Korean Phys. Soc. 50 (2007) 1803.
- [56] Favennec L., Thèse "Développement de matériaux diélectriques pour les interconnexions des circuits intégrés: a-SiOC:H poreux Ultra Low K et a-SiC:H Low k", Université Montpellier II, 2005.
- [57] Rouessac V., Favennec L., Rémiat B., Jousseaume V., Passemard G., Durand J., Microelec. Engineer. 82 (2005) 333.
- [58] Kwak S.-K., Jeong K.-H., Rhee S.-W., J. Electrochem. Soc. 151 (2004) F11.
- [59] Heo K., Park S.G., Yoon J., Jin K.S., Jin S., Rhee S.W., Ree M., J. Phys. Chem. C 111 (2007) 10848.
- [60] Park S.-G., Rhee S.-W., J. Vac. Sci. Technol. A 24 (2006) 291.
- [61] Lecornec C., Ciaramella F., Jousseaume V., Leduc P., Zenasni A., Passemard G., Microelec Engineer. 83 (2006) 2122.
- [62] Nakao S.-I., Ushio J., Ohno T., Hamada T., Kamigaki Y., Manabu K., Yoneda K., Kondo S., Kobayashi N., IEEE, 2006.

- [63] Verdonck P., De Roest D., Kaneko S., Caluwaerts R., Tsuji N., Matsushita K., Kemeling N., Travaly Y., Sprey H., Schaekers M., Beyer G., Surf. Coat. Technol. 201 (2007) 9264.
- [64] Zenasni A., Jousseau V., Holliger P., Favennec L., Gourhant O., Maury P., Gerbaud G., J. appl. Phys. 102 (2007) 094107.
- [65] Lee S., Yang J., Yeo S., Jung D., Boo J.H., Kim H., Chae H., Japan. J. Appl. Phys. 46 (2007) 536.
- [66] Grill A., Neumayer D. A., J. Appl. Phys. 94 (2003) 6697.
- [67] Grill A., Gates S., Dimitrakopoulos C., Patel V., Cohen S., Ostrovski Y., Liniger E., Simonyi E., Restaino D., Sankaran S., Reiter S., Demos A., Yim K. S., Nguyen V., Rocha J. D.H., Proc. IEEE Int. Interconnect Technol. Conf., 2008, p. 28.
- [68] Favennec L., Jousseau V., Rouessac V., Durand J., Passemard G., Mater. Res. Soc. Symp. Proc., vol 863, 2005, p. 49.
- [69] O'Neill M. L., Haas M. K., Peterson B. K., Vrtis R. N., Weigel S. J., Wu D., Bitner M. D., Karwacki E., J. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 914 (2006) 3.
- [70] Tokuyama S., Hara M., Mazumder M. K., Watanabe D., Kimura C., Aoki H., Sugino T., Jpn. J. Appl. Phys. 47 (2008) 2492.
- [71] Cho S.J., Bae I.S., Park Y.Y.S., Hong B., Park W., Park S.C., Boo J.H., Surf. Coating Technol. 202 (2008) 5654.
- [72] Gates S. M., Dubois G., Ryan E. T., Grill A., Liu M., Gidley D., J. Electrochem. Soc. 156 (2009) G156.
- [73] Gosset L.G., Arnal V., Brun P., Broekaart M., Monget C., Casanova N., Rivoire M., Oberlin J.-C., J. Torres, Microelectronic Engineering 70 (2003) 274-279.
- [74] Park S., Allen S.A B., Kohl P.A., J. Electron. Materials 37 (2008) 1534.
- [75] Schulz S. E., Schulze K., IEEE, 2006.
- [76] Gessner T., Nanotechnology Forum, Chemnitz University, 2005.
- [77] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-gel Science, Academic Press, Inc, 1990.
- [78] Sallard S., Thèse « Etudes électrochimiques des cinétiques de polycondensation sol-gel et de la fractalité des aérogels », Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2004.
- [79] Sroog C. E., Prog. Polym. Sci. 16 (1991) 561.
- [80] Houtz M. D., Lavoie J. M., Pedrick D. L., Jones E. G., Unroe M. R., Tan L. S., Polym. Chem. 35 (1994) 437.
- [81] Hendricks N. H., Solid State Technol. 38 (1995) 117.
- [82] Towery D., Fury M. A., J. Electron. Mater. 27 (1998) 1088.
- [83] Baney R. H., Itoh M., Sakakibara A., Suzuki T., Chem. Rev. 95 (1995) 1409.
- [84] Yang C.C., Chen W.C., J. Mater. Chem. 12 (2002) 1138.
- [85] Toivola Y., Thurn J., Cook R. F., J. Electrochem. Soc. 149 (2002) F9.
- [86] Carpenter L. E., Michinio T., vol U.S. 6,353,074 B1, (Dow Corning Asia, Ltd., Japan), 2002.
- [87] Collins W. T., Frye C. L., (Dow Corning Corp.), vol U.S. 3,615,272, 1971.
- [88] Bedwell W. B., Hacker N. P., Leung R. Y., Iwamoto N., Nedbal J., Xie S., Moro L., Mukherjee S. P., (Honeywell International Inc., U.S.A.), vol U.S. 7,011,889 B2, 2003.
- [89] Yang C.X., Chi Z., Sun Q.Q., Xu S.S., Zhang L.F., Yu S., Ding S.J., Zhang W., Chin. Phys. Lett. 27 (2010) 27701.
- [90] Tajima N., Ohno T., Hamada T., Yoneda K., Kobayashi N., Shinkiri M., Miyazawa K., SAKota K., Hasaka S., Inoue M., IEEE, vol 2006.
- [91] Tajima T., Ohno T., Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 61907.
- [92] Ro H. W., Char K., Jeon E.-C., Kim H.-J., Kwon D., Lee H.-J., Lee J.-K., Rhee H.-W., Soles C. L., Yoon D. Y., Adv. Mater. 19 (2007) 705.

## Chapitre II : Les matériaux low k et ultra low k synthétisés par voies PECVD et sol-gel

---

- [93] Dubois G., Volksen W., Magbitang T., Miller R. D., Gage D. M., Dauskardt R. H., *Adv. Mater.* 19 (2007) 3989.
- [94] Rathore J. S., Interrante L. V., Dubois G., *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 4022.
- [95] Niu Q. J., Martin S. J., Godschalx J.P., Townsend P. H., *ACS Symp. Ser.* 874 (2004) 199.
- [96] Chen Y., Chen L., Wang X., He X., *Macromol. Chem. Phys.* 206 (2005) 2483.
- [97] Strittmatter R. J., Hahnfeld J. L., Silvis H. C., Stokich T. M., Perry J. D., Ouellette K. B., Niu Q. J., Godschalx J. P., Kalantar T. H., Mubarekyan E., Hefner R. E., Lyons J. W., Dominowski J. M., Buske G. R., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol 766, 2003, p. 265.
- [98] Hoofman R. J. O. M., Michelon J., Verheijden G. J. A. M., Wacterloos J. J., Caluwaerts R., Schmidt M. O., Demeurisse C., Vandeweyer T., Demuyneck S., Tokei Z., Beyer G., *Adv. Met. Conf. Proc.*, vol 2004,147, 2003.
- [99] Kistler S. S., *J. Phys. Chem. C* 36 (1932) 52.
- [100] Hrubesh L. W., Keene L. E., Latorre V. R., *J. Mater. Res.* 8 (1993) 1736.
- [101] <http://www.aspenaerogels.com.tr/> (entreprise d'aérogels visualisé le 21/04/2011).
- [102] Roepsch J. A., Gorman B. P., Mueller D. W., Reidy R. F., *J. Non-Cryst. Solids* 336 (2004) 53.
- [103] Cho C. C., Smith D. M., Anderson J., *Mater. Chem. Phys.* 42 (1995) 91.
- [104] Kim G. S., Hyun S. H., Park H. H., *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 453.
- [105] Prakash S. S., Brinker C. J., Hurd A. J., *J. Non-Cryst. Solids* 190 (1995) 264.
- [106] Sun J.-N., Hu Y., Frieze W. E., Chen W., Gidley D. W., *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) F97.
- [107] Gorman B. P., Orozco-Teran R. A., Roepsch J. A., Dong H., Reidy R. F., Mueller D. W., *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 4010.
- [108] Hayashi E., Hasegawa K., Youngsoo S., (Jsr Corp., Japan). vol U.S. 6,413,647 B1., 2002.
- [109] Das A., Kokubo T., Furukawa Y., Struyf H., Vos I., Sijmus B., Iacopi F., Van Aelst J., Le Q. T., Carbonell L., Brongersma S., Maenhoudt M., Tokei Z., Vervoort I., Sleenckx E., Stucchi M., Schaekers M., Boullart W., Rosseel E., Van Hove M., Vanhaelemeersch S., Shiota A., Maex K., *Microelectron. Eng.* 64, (2002) 25.
- [110] Nakashima A., Tonai A., Komatsu M., (Catalyst & Chemicals Industries Co., Ltd., Japan). vol U.S. 6,562,465 B1., 2003.
- [111] <http://www.jsr.co.jp/jsr>.
- [112] Yang C.C., Wu P.-T., Chen W.-C., Chen H.-L., *Polymer* 45 (2004) 5691.
- [113] Yang S., Mirau P. A., Pai C.-S., Nalamasu O., Reichmanis E., Pai J. C., Obeng Y. S., Seputro J., Lin E. K., Lee H.-J., Sun J., Gidley D. W., *Chem. Mater.* 14 (2002) 369.
- [114] Yang S., Pai J. C. H., Pai C.-S., Dabbagh G., Nalamasu O., Reichmanis E., Seputro J., Obeng Y. S., *J. Vac. Sci. Technol. B* 19 (2001) 2155.
- [115] Mikoshiba S., Hayase S., *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 591.
- [116] Xi K., He H., Xu D., Ge R., Meng Z., Jia X., Yu X., *Thin solid films* 518 (2010) 4768.
- [117] Zhao D. Y., Yang P. D., Melosh N., Feng Y. L., Chmelka B. F., Stucky G., *Adv. Mater.* 10 (1998) 1380.
- [118] Lu Y., Fan H., Doke N., Loy D. A., Assink R. A., LaVan D. A., Brinker C. J., *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 5258.
- [119] Hatton B. D., Landskron K., Whitnall W., Perovic D. D., Ozin G. A., *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 823.
- [120] Wang W, Grozea D., Kim A., Perovic D.D., Ozin G.A., *Adv. Funct. Mater.* 22 (2010) 99.
- [121] Liu Y. L., Fangchiang M. H., *J Mater. Chem.* 19 (2009) 3643.

## Chapitre II : Les matériaux low k et ultra low k synthétisés par voies PECVD et sol-gel

---

- [122] Malhouitre S., Jehoul C., Van Aelst J., Struyf H., Brongersma S., Carbonell L., Vos I., Beyer G., Van Hove M., Gronbeck D., Gallagher M., Calvert J., Maex K., *Microelectron. Eng.* 70 (2003) 302.
- [123] Lee H.-J., Soles C. L., Liu D.-W., Bauer B. J., Lin E. K., Wu W.-L., Gallagher M., *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 064104/064101.
- [124] Han B.-H., Antonietti M., *Chem. Mater.* 14 (2002) 3477.
- [125] Yim J.-H., Seon J.-B., Jeong H.-D., Pu L. S., Baklanov M. R., Gidley D. W., *Adv. Funct. Mater.* 14 (2004) 277.
- [126] Yim J. H., Lyu Y. Y., Jeong H. D., Song S. A., Hwang I.S., Hyeon-Lee J., Mah S. K., Chang S., Park J.G., Hu Y. F., Sun J. N., Gidley D.W., *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 382.
- [127] <http://www.mnet.com/ChromatographyServices/Service/ChromaNewsArchiv/0509/tabid/11353/language/de-DE/Default.aspx> (visité le 21/04/2011).
- [128] Shin J. J., Park S. J., Min S.-K., Rhee H.-W., Moon B., Yoon D. Y., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 445 (2006) 167.
- [129] Wang Z., Wang H., Mitra A., Huang L., Yan Y., *Adv. Mater.* 13 (2001) 746.
- [130] Eslava S., Kirschhock C. E. A., Aldea S., Baklanov M. R., Iacopi F., Maex K., Martens J. A., *Microporous Mesoporous Mater.* 118 (2009) 458.
- [131] Li Z., Li S., Luo H., Yan Y., *Adv. Funct. Mater.* 14 (2004) 1019.
- [132] Lu H.-Y., Teng C.-L., Yu C.-W., *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 6279.
- [133] Liu Y., Lew C. M., Sun M., Cai R., Wang J., Kloster G., Boyanov B., Yan Y., *Angew. Chem., Int. Ed.* 48 (2009) 4777.
- [134] Li S., Li Z., Yan Y., *Adv. Mater.* 15 (2003) 1528.
- [135] Zhu Y., Mueller T. E., Lercher J. A., *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 3427.
- [136] Eslava S., Urrutia J., Busawon A. N., Baklanov M. R., Iacopi F., Aldea S., Maex K., Martens J. A., Kirschhock C. E. A., *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 17528.
- [137] Eslava S., Iacopi F., Baklanov M. R., Kirschhock C. E. A., Maex K., Martens J. A., *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 9288.
- [138] Dubois G., Volksen W., Magbitang T., Sherwood M. H., Miller R. D., Gage D. M., Dauskardt R. H., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 48 (2008) 187.

# **Chapitre III : Les films minces organosiliciés à porosité organisée**

## **III.1) Introduction**

Nous pouvons retenir du chapitre précédent, que les matériaux SiOCH poreux sont à ce jour les matériaux de choix pour les futurs matériaux ultra low k. Il faut rappeler brièvement que l'interconnexion des pores et les faibles propriétés mécaniques des films ultra low k nous ont conduits à orienter notre stratégie de synthèse vers des matériaux hybrides à porosité organisée. Nous présenterons ainsi les différents types de matériaux mésostructurés et mésoporeux (tailles de pore entre 2 et 50 nm), organosiliciés synthétisés par voie sol gel. Concernant la PECVD, aucun matériau à porosité organisée n'est recensé à notre connaissance dans la littérature. Ceci s'explique par la difficile maîtrise des phénomènes complexes de dissociation et de recombinaison des précurseurs se produisant en milieu plasma de dépôt et à la surface du substrat dans un réacteur de PECVD (chapitre II).

Les films minces hybrides mésostructurés présentent de nombreux avantages grâce à la variabilité de leur composition et donc de leurs propriétés d'usage pour des applications catalytiques, optiques et électroniques. Ils peuvent également s'intégrer dans des membranes sélectives, des échangeurs, des biocatalyseurs, des nanocomposites pour des applications énergétiques. L'insert de molécules organiques dans des pores de tailles contrôlées ouvre la possibilité de concevoir des nanoréacteurs avec des interfaces adaptées aux molécules biologiques par exemple [1-3]. Historiquement, les premiers films minces hybrides mésoporeux et mésostructurés ont été étudiés pour synthétiser des films minces ultra low k et des capteurs [4].

### III.2) Classification des films hybrides

De manière générale, les films hybrides peuvent être classés en deux catégories, en fonction de l'interaction entre la partie inorganique et organique :

- Les matériaux de classe I : les molécules organiques sont simplement intégrées dans la matrice inorganique sans liaison covalente. Ce peut être des molécules fluorescentes comme le pyrène ou des solvants lourds comme le triméthylbenzène (TMB) qui sont ajoutés à des porogènes amphiphiles pour stabiliser les molécules [5] et suivre l'organisation du matériau [6] dans le cas des pyrènes, ou utilisés comme agent de gonflement pour le TMB [5, 7].

En fonction de leur nature hydrophile ou hydrophobe, ces molécules sont localisées au cœur ou en périphérie des auto-assemblages de molécules amphiphiles formant des mésophases.

Des polymères déposés en surface du matériau poreux ont même été intégrés dans la porosité par infiltration en température [8].

- Les matériaux de classe II : les groupements organiques sont liés chimiquement par des liaisons covalentes avec la matrice inorganique. On distingue ici deux sous classes de matériaux selon le mode de synthèse :

Par greffage : Le caractère hybride est obtenu par modification de surface ou greffage de la partie organique sur le film mince inorganique mésoporeux. Les molécules sont introduites dans le film pendant ou après dépôt par voie liquide et sont greffées par activation thermique ou par irradiation UV [3, 4]. Le greffage par voie gazeuse précédemment évoqué dans le chapitre II, est réalisé par l'exposition en température du matériau poreux avec une phase gazeuse contenant des espèces telles que l'héxaméthylidisilazane (HMDS) ou le chlorotriméthylsilane (CTMS). Un exemple original proposé par Tanaka et al. [9] fut d'exposer le matériau après dépôt à un mélange de MTES et diméthyl-diéthoxysilane (DMDES) à 180 °C en autoclave. Ce procédé permet une fonctionnalisation avant calcination et ne réduit donc pas la taille de pore.

L'inconvénient du greffage est la nécessité d'une étape supplémentaire, généralement longue, pour conférer au matériau son caractère hybride.

Par condensation ou co-condensation de précurseurs organosiliciés: souvent mélangés avec des précurseurs inorganiques de type TEOS dans le cas d'hybrides de silice, cette famille de précurseurs apporte un caractère hybride plus marqué, une meilleure répartition des fonctions organiques pour un nombre d'étapes de fabrication inférieur aux matériaux précédemment présentés [3]. Notre stratégie de synthèse de matériaux hybrides SiOCH est ainsi orientée vers cette méthode couplée à la création de mésoporosité organisée.

### **III.3) Synthèse des films hybrides mésostructurés par condensation ou co-condensation**

#### **III.3.1) Le procédé EISA**

De même que pour les films minces inorganiques mésoporeux, les films hybrides mésostructurés sont essentiellement synthétisés par le procédé d'auto-assemblage induit par évaporation de solvant ou Evaporation Induced Self Assembly (EISA) [10-12]. Quelques exemples de synthèse de silice poreuse organisée ont été réalisés par d'autres techniques tel que l'électrodépôt [13] ou l'imprégnation de vapeur de TEOS sur une couche de molécules amphiphiles préalablement déposée [14]. Cependant aucun résultat connu pour des matériaux hybrides mésoporeux n'est recensé à ce jour selon d'autres méthodes que l'EISA. Par voie liquide, des résultats moins convaincants de dépôts d'organosiliciés sur des tensioactifs ont été décrits, suivant un processus dit de nanocasting [15]. Le procédé EISA facile à mettre en œuvre apparaît ainsi comme la méthode de référence à la synthèse de films hybrides à mésoporosité ordonnée.

Le principe s'appuie sur la mise en solution d'espèces amphiphiles dans un solvant ou mélange de solvants présentant une faible température d'ébullition. Il faut rappeler que les molécules amphiphiles souvent utilisées pour leurs propriétés tensio-actives, sont composées de deux parties de solubilités très distinctes. Une partie hydrophobe très peu soluble dans les solvants polaires tel que l'eau mais soluble dans les solvants organiques apolaires. L'autre partie hydrophile, parfois appelée « tête polaire » dans le cas des tensio-actifs ioniques, est soluble dans les solvants polaires et en particulier l'eau. Ces molécules en s'auto-assemblant,

forment dans certaines conditions des mésophases ordonnées autour desquelles se forme la matrice hybride. Les molécules ultérieurement éliminées jouent ainsi le rôle de porogène.

Les précurseurs hybrides, qui sont généralement des alcoxydes modifiés de silicium hydrolysables puis condensables par procédé sol-gel (partie II.4.2) sont ajoutés avec l'eau acide. L'acidité de l'eau d'hydrolyse permet de catalyser cette hydrolyse et de limiter la condensation susceptible de gêner la formation des mésophases [16]. Après hydrolyse, les précurseurs organosiliciés présentent des groupements organiques hydrophobes et des groupements silanols (SiOH) hydrophiles. Ceci rend plus complexe la formation de mésophases en comparaison au cas conventionnel de la silice issue d'alcoxydes Si(OR)<sub>4</sub>.

Après un temps de vieillissement de la solution optimisé pour chaque synthèse, le film est obtenu par spin coating ou par trempage puis tirage du substrat dans la solution (dip-coating) (Figure III.1).

Les phénomènes mis en jeu au cours du dépôt peuvent se décomposer en trois phases :

- Le solvant très volatil s'évapore rapidement, ce qui induit une augmentation de la concentration des molécules amphiphiles jusqu'à atteindre leur concentration micellaire critique (cmc) : les tensioactifs forment alors des agrégats moléculaires appelés micelles pour minimiser les interactions énergétiquement défavorables entre l'eau et la partie hydrophobe.

- Les micelles généralement directes, (cœur hydrophobe et périphéries hydrophiles) sont en interactions avec les oligomères (ou nanoclusters) d'alcoxydes hybrides qui les entourent. Ces derniers créent un réseau peu condensé autour des micelles. Le solvant s'évapore complètement et conduit souvent à la formation de mésophases de type cristal liquide [17].

- Le film est séché puis traité thermiquement classiquement ou par UV afin de rigidifier la matrice et retirer les molécules amphiphiles pour créer la mésoporosité.

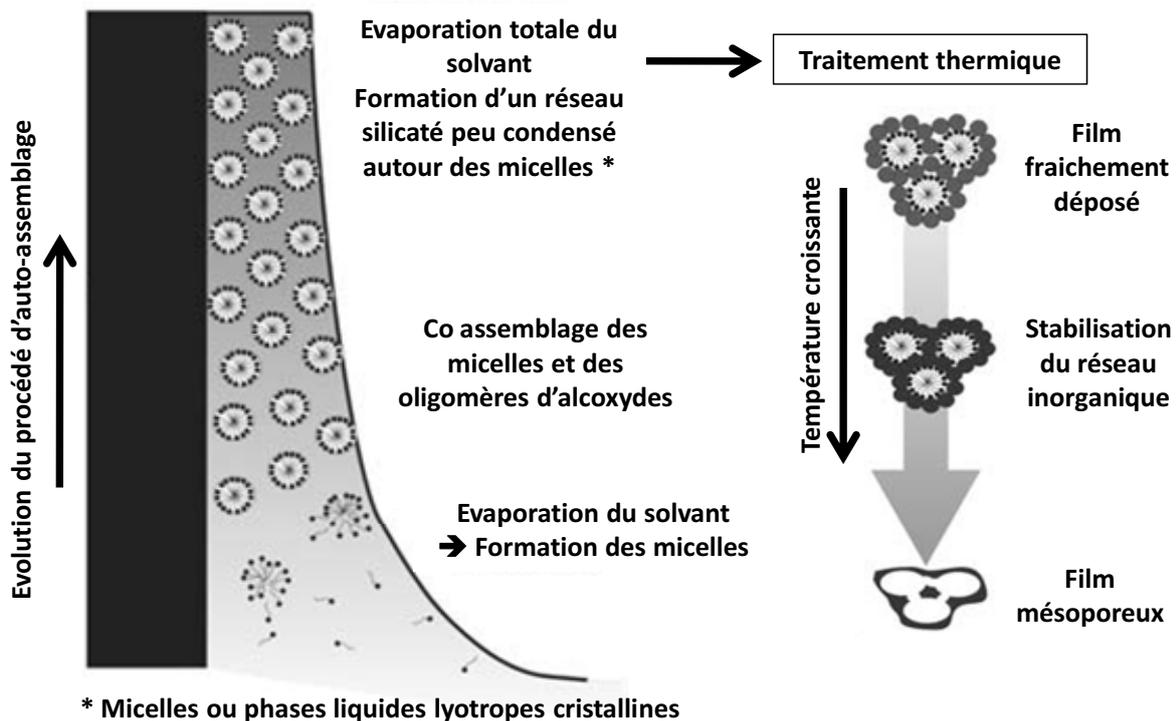


Figure III. 1 : procédé de fabrication de films mésostructurés par EISA (d'après [18]).

#### **III.4) Les films minces organosiliciés à porosité organisée obtenus par EISA**

Découvert en 1999, les matériaux organosiliciés mésoporeux sont habituellement nommés PMOs pour Periodic Mesoporous Organosilicas. Ils sont principalement synthétisés à partir de précurseurs organosiliciés tels que les polysilsesquioxanes bisiliciés de type  $(RO)_3\text{-Si-R}'\text{-Si-(OR)}_3$  [19] comme le BTSE, ou les précurseurs monosiliciés  $\text{R}'\text{-Si-(OR)}_3$  comme par exemple le MTES mélangé avec du TEOS, voire même des structures octamériques complexes (comparables au HSQ) dérivées d'alkylsilanes [20-22]. Les molécules amphiphiles sont de types ioniques tels que les bromures de cetyltriméthylammonium (CTAB) ou des copolymères à blocs non ioniques. Ces derniers ont l'avantage de produire des mésopores plus grands pour des murs plus épais, un retrait thermique facilité et un impact environnemental plus réduit. Les PMOs peuvent présenter différentes microstructures et compositions chimiques en fonction des précurseurs organosiliciés utilisés. Les différentes tailles et formes de mésopores

sont essentiellement définies par le choix des molécules amphiphiles et de leurs précurseurs organosiliciés associés, ainsi que par les rapports molaires entre ces composés.

Dans le contexte de notre étude, nous nous attacherons à classer dans cette partie les films PMOs en fonction de leur type de porosité interconnectée (débouchante aux interfaces) ou isolée, ce qui dépend directement de la nature structurale des mésophases empreintes formées.

### III.4.1) Les films à mésoporosité interconnectée

#### III.4.1.1) Mésostructures lamellaires

Ces structures sont assimilables à la superposition de couches parallèles au substrat, de groupe d'espace  $P2n$  en cristallographie. Ces matériaux sont souvent obtenus sans amphiphiles par co-condensation de précurseurs hybrides et inorganiques. Shimojima et al. [20, 21, 23-25] ont ainsi synthétisé à partir de tétraméthyl orthosilicate (TMOS) et d'alkyltrialcoxysilanes (Figure III.2a) des mésostructures lamellaires (Figure III.2b) ou hexagonales 2D (empilement hexagonal de cylindres micellaires) (Figure III.3). Le précurseur organosilicié est doté d'une chaîne alkyl, qui en fonction de sa longueur, peut conduire à des tailles et des formes de pores contrôlées. Les chaînes alkyles courtes favorisent la formation de mésostructures hexagonales 2D, alors que des chaînes plus longues conduisent aux structures lamellaires pour des tailles finales de pores entre 1 et 3 nm. En jouant sur la nature de la chaîne alkyle, le même groupe a pu obtenir des films renforcés, par la réticulation sous exposition UV de chaînons alkényles (double liaisons C=C) dans l'espace interlamellaire, aux dépens de la création de porosité [23].

Un autre exemple significatif de matériau mésoporeux lamellaire concerne le dépôt d'un précurseur mixte de silsesquioxane ponté à une molécule de porphyrine. Les groupements benzéniques induisent l'auto-organisation de la mésostructure par  $\pi$ -stacking (empilement des cycles aromatiques, voir chapitre IV) entre les molécules organiques et la taille finale des pores avoisine 2 nm [26].

En général, ces matériaux sont peu stables en raison de la fragilité de la structure lamellaire, peu réticulés du fait de l'absence de recuit après dépôt, ceci pour éviter la désorganisation et la destruction des fonctions organiques. Leur grande capacité de rétention est très souvent mise en œuvre avec des molécules photosensibles pour des applications optiques.



Figure III. 2 : (a) Exemple de précurseur d'alkyltrialkoxysilane pour la synthèse de films mésoporeux lamellaires ou hexagonale 2D ( $n = 14 - 18$ ) ; (b) structure lamellaire de silice intercalée de phase organique (groupements alkyles) (d'après [23]).

### III.4.1.2) Les mésostructures hexagonale 2D

Ce type de mésostructure de groupe d'espace  $P6mm$  (Figure III.3) correspond en définitive à un arrangement hexagonal de mésopores cylindriques. La plupart des films hybrides mésoporeux possèdent ce type de mésostructure favorable aux échanges de flux d'espèces dans la matrice fonctionnalisée. Précédemment, nous avons mentionné la réalisation de ce type de films par Shimojima et al. [20, 21, 23-25] en absence de molécules amphiphiles, puisque le précurseur organosilicié jouait le rôle d'amphiphile. Cependant, nous montrerons que la majorité des films mésostructurés sont réalisés avec des molécules amphiphiles indépendantes afin de créer une porosité plus importante après retrait thermique.

La majorité des travaux publiés utilisent des précurseurs de silsesquioxanes bisiliciés. Les premiers films minces hybrides mésoporeux sont l'œuvre de Lu et al. [27]. Ils revendiquent la synthèse de mésostructures lamellaire, hexagonale 2D, et même Cubique Faces Centrées (CFC) à partir de BTSE et de copolymères commerciaux (Brij 56 et P123) ou d'amphiphiles ioniques (CTAB). Sur la base de notre propre expérience, avec le BTSE et le Brij 56, les mésostructures sont de type hexagonale 2D avec ce copolymère et non CFC. Ceci s'explique par la forte tendance de ce précurseur à minimiser l'interface avec l'agent structurant et donc à confiner la partie organique dans les murs, avec pour conséquence la diminution des propriétés d'hydrophobie des films.



Figure III.3 : représentation schématique de la mésostructure hexagonale 2D (groupe d'espace  $P6mm$ ) (les cylindres représentent des mésopores) (d'après [28]).

Ozin et al. [29, 30] ont publié différents travaux que nous avons préalablement évoqué dans le chapitre II pour les propriétés mécaniques et diélectriques intéressantes des films obtenus. De nombreux précurseurs bisiliciés avec des chaînes alkyles ou groupements benzéniques ont été étudiés avec le chlorure de cetyltriméthylammonium (CTMAC) [31-33] comme porogène. La taille des mésopores cylindriques obtenus après élimination de l'amphiphile était d'environ 4 nm.

D'autre part, des mélanges de précurseurs de MTES et 1-4-bistriéthoxysilylbenzène (BTEB) ou MTES et TEOS, ont permis d'obtenir la mésostructure hexagonale 2D avec des amphiphiles ioniques de chlorure d'octadécyltriméthylammonium (C18TAMC) ou du CTAB. Ces matériaux finaux présentent des propriétés hydrophobes améliorées par l'ajout de MTES et des tailles de pores réduites (2 nm) [9, 34].

De manière générale, les précurseurs monosiliciés conduisent à des films moins bien organisés en raison de l'exposition directe de la partie organique aux micelles de tensioactifs [35]. Des précurseurs plus complexes ont été intégrés avec succès dans des mésostructures hexagonales 2D, notamment des précurseurs octamériques de types HSQ fonctionnalisés par des chaînes organosiliciées réactives. Ceci regroupe plusieurs travaux de Kuroda et al. [20-22] qui ont montré l'obtention de cette mésostructure à partir d'un mélange de précurseurs octamériques fonctionnalisés de silice, avec du P123 [20]. Des cages hybrides synthétisées à partir de 1,2 bistriméthoxysilylméthane (BTSM) ont été utilisées pour rigidifier la structure. Déposés dans les mêmes conditions, les films affichent des caractéristiques structurales similaires en terme de distance interréticulaire (5 - 7 nm), cependant des caractérisations mécaniques manquent pour réellement évaluer le gain espéré [21]. Ce même groupe a aussi fonctionnalisé des octamères de silice avec une ou deux chaînes alkyles de longueur

modulable. Il en résulte un précurseur amphiphile après hydrolyse qui s'auto-organise (Figure II.4). Des structures hexagonales 2D (et même lamellaires sans calcination) ont pu être obtenues pour des films épais par auto-assemblage de ces entités, cependant le matériau n'est plus hybride après calcination. La faisabilité de ces dépôts en couches minces n'a par ailleurs pas été démontrée [22].

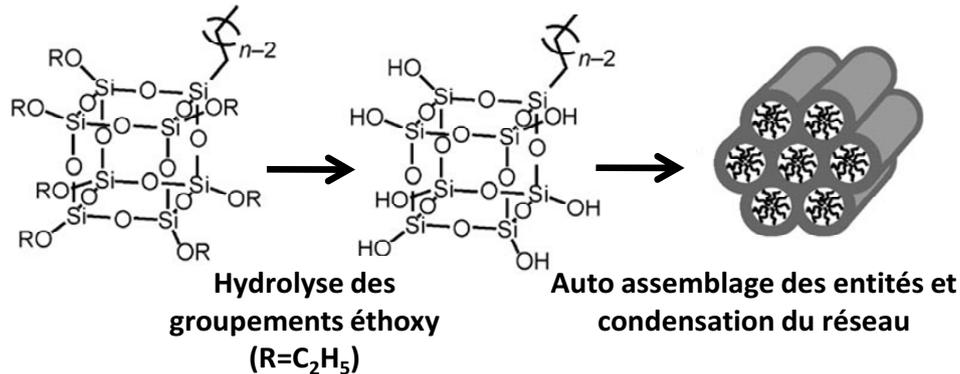


Figure III.4 : Procédé de synthèse d'une mésostructure hexagonale 2D à partir d'octamères fonctionnalisés auto organisés ( $n = 16, 18$  ou  $20$ ) (d'après [22]).

Un dernier exemple intéressant est le dépôt d'une solution constituée d'un mélange MTES/TEOS et d'un copolymère polystyrène-bloc-polyéthylène glycol (PS-*b*-PEO). Des pores sphériques non organisés ont été observés à plus faible concentration en amphiphiles alors que la mésostructure hexagonale 2D est observée à plus forte teneur. Il a été observé l'obtention de cylindres micellaires puis des mésopores perpendiculaires à la surface du substrat. Ceci a pu être obtenu par la diminution des énergies interfaciales du film avec le substrat par modification de sa surface avec une fine couche d'aminopropyltriéthoxysilane (APTES), et de l'interface film/air par exposition sous vapeur de chloroforme et octane après dépôt [36].

### III.4.2) Les films à mésoporosité isolée

#### III.4.2.1) Les mésostructures cubiques

##### a) Mésostructures issues de la co-condensation de précurseurs hybrides et de TEOS

**Les mésostructures cubiques à mésopores isolés regroupent seulement les phases suivantes:** Cubique Simple ( $Pm3m$ ), Cubique Centré ( $Im3m$ ), Cubique Faces Centrées ( $Fm3m$ ), ou bicontinues ( $Pm3n$ ) (Figure III.5). La plupart de ces mésostructures ont pu être obtenues pour des films minces de silice, à l'exception de la cubique simple. L'identification de la mésostructure est généralement réalisée par diffraction des rayons X. Cependant dans le cas des films minces, cette analyse s'avère particulièrement délicate par la faible quantité de matière disponible associée à la présence du substrat.

L'obtention de ces mésostructures s'avère plus complexe dans le cas des films ou des matériaux hybrides [37-44]. En effet, l'utilisation de précurseurs hybrides engendre une difficulté supplémentaire déjà énoncée: le précurseur organosilicié se comporte comme une molécule amphiphile après hydrolyse avec des groupements polaires Si-OH et des groupements organiques apolaires. Ses interactions avec les agents structurants également amphiphiles sont mal connues et complexifient l'organisation de la mésostructure. Les mésostructures cubiques sont essentiellement obtenues à partir de mélange de TEOS et précurseurs hybrides monosiliciés bien mieux adaptés que les bisiliciés.

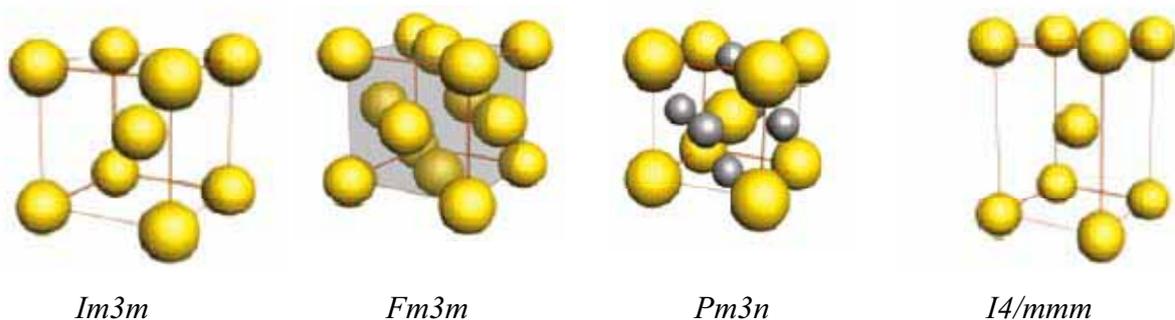


Figure III.5 : Représentation schématique de l'organisation des pores dans les mésostructures CC ( $Im3m$ ), CFC ( $Fm3m$ ), bicontinue ( $Pm3n$ ) et tétraédrique ( $I4/mmm$ ) (Mésopores représentés par des sphères) (d'après [28]).

N. Liu et al [45] furent les premiers à observer une mésostructure Cubique Centrée (CC) à partir d'un mélange de TEOS et de 2-cyanoéthyltriéthoxysilane (CTES) avec du Brij 56 (Figure III.6a). Cependant, une désorganisation de la mésostructure fut observée au-delà d'une proportion de 22 % molaire en CTES. Ce type de résultats a ensuite été généralisé à d'autres mélanges de précurseurs. Innocenzi et al. [46] ont beaucoup travaillé avec des mélanges de TEOS/MTES et du copolymère commercial F127 (Figure III.6b). Des mésostructures tétraogales centrées ou orthorhombiques faces centrées [47] ont ainsi été référencées après contraction unidirectionnelle d'une structure CC pendant le traitement thermique. La taille des pores est estimée entre 4 et 9 nm alors que la proportion molaire de MTES n'excède pas 1/3. La synthèse de ces matériaux apparaît robuste puisque des matériaux à porosité hiérarchique ont pu être déposés à partir de cette composition avec des nanoparticules [48] ou des cristaux de sels [49] par une méthode « one pot ». Avec un autre copolymère commercial, le brij 76, et un mélange TEOS/MTES, Park et al. [50, 51] ont observé l'obtention de structures cubiques centrées. Ils ont montré le passage de la structure hexagonale 2D pour un rapport MTES/TEOS de 20 % à une mésostructure CC pour un rapport de 25 %. Une perte d'ordre est observée au-delà d'un rapport de 27 %. Ceci est expliqué par une vitesse de condensation 7 fois supérieure pour le MTES par rapport à celle du TEOS.

$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{-(OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$ <p><b>Brij 56</b> Copolymère dibloc HLB = 12,9 M = 683 g mol<sup>-1</sup></p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H(OCH}_2\text{CH}_2)_{106}\text{-(OCH}_2\text{CH)}_{70}\text{-(OCH}_2\text{CH}_2)_{106}\text{OH} \end{array}$ <p><b>F127</b> Copolymère tribloc HLB = 22 M = 12500 g mol<sup>-1</sup></p>
(a)	(b)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ Br}^- \\   \\ \text{H}_3\text{C-(CH}_2)_{15}\text{-N}^+ \text{---} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p><b>CTAB</b> Tensio actif ionique HLB = 10 M = 365 g mol<sup>-1</sup></p>	$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si} \text{---} \text{OCH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{OCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ <p><b>APTÉS</b></p>
(c)	(d)

Figure III.6 : Quelques exemples de tensio-actifs les plus utilisés dans les films hybrides mésoporeux F127 (a), Brij 56 (b) et le CTAB (HLB : balance hydrophyle/lipophile) (c) ; représentation de l'Aminopropyltriéthoxysilane (APTÉS) (d).

Un autre précurseur de choix utilisé en combinaison avec le TEOS et du F127 a été l'APTES (Figure III.6d). Des mésostructures CC ont été observées à partir de ce précurseur pour une teneur n'excédant pas les 20 % avec des pores de 9 nm [52]. Cette composition a été utilisée pour réaliser des hybrides avec des oxydes mixtes de silice/zircone (80/20) et silice/dioxyde de titane (80/20) pour des mésostructures CC [53, 54] et même CFC dans le cas d'un mélange de silice/zircone [55]. L'unique exemple de mésostructure CFC est également issu d'un mélange de TEOS/ APTES (80/20) mais avec du Brij 56, pour une taille de pore avoisinant 3 nm [56]. D'autre part, des mésostructures cubiques bicontinues ( $Pm3n$ ) ont pu être obtenues à partir de TEOS et 15 % de Phényltriéthoxysilane, 2-phényl(éthyl)triméthoxysilane ou de N-3-triméthoxysilylpropylpyrrole, le CTAB étant utilisé comme agent structurant [57]. Que ce soit pour les structures CFC ou bicontinues, ces résultats uniques pour des hybrides n'ont pas donné suite à des publications supplémentaires, ce qui laisse présager de la difficulté importante à les reproduire.

Une méthode originale a mis en jeu la formation de films minces à partir de TEOS, ou TEOS/MTES (60/40 et 75/25) et d'amphiphiles (F127, Brij 76 ou F108) avec des pores sphériques [58]. La méthode consiste à déposer tout d'abord le copolymère. La solution de précurseur organosilicié est ensuite mise en contact dans du CO<sub>2</sub> supercritique à 60 °C et 125 bars. Après calcination des porogènes, puis une exposition à l'HMDS pour éliminer les silanols, il en résulte des films bien structurés pour la silice pure avec des mésostructures CC, Hex 2D ou Hex 3D. Les auteurs revendiquent la structuration des hybrides, mais leurs caractéristiques sont peu détaillées.

Une dernière approche fait état de la synthèse de films minces composites de polymères et silice [59]. Elle utilise une résine soluble dans l'eau de faible masse moléculaire appelée résol, issue de la polymérisation de phénol et de formaldéhyde. Mélangée avec une fraction faible de TEOS et de F127, le matériau obtenu affiche une mésostructure orthorhombique faces centrée avant et après retrait du porogène. Les pores de taille comprise entre 3 et 6 nm sont très déformés par la contraction de la couche. La taille des pores peut être contrôlée par la fraction molaire de TEOS utilisée.

### b) Mésostructures issues de précurseurs hybrides

L'exemple le plus probant dans la littérature des films minces hybrides organosiliciés à porosité isolée est sans conteste celui associé aux travaux réalisés par Yu et al. [60-63]. Ces films hydrophobes synthétisés uniquement à partir de MTES et d'un copolymère bloc de polystyrène-*b*-polyéthylène glycol PS(3800)-*b*-PEO(4800) (entre parenthèse la masse molaire de chaque bloc) présentent une mésostructure CC [62] ou plutôt tétragonale centrée après contraction de la couche [63]. Ces films totalement hybrides ont été largement caractérisés [60, 61]. Ils présentent des mésopores de taille 5 - 7 nm pour un angle de goutte à l'eau de 115° qui confirme leur fort caractère hybride après calcination. Les murs du matériau sont intrinsèquement microporeux (groupements méthyles), cependant les auteurs soulignent l'absence de microporosité supplémentaire généralement induite dans les murs par la calcination des groupements PEO des amphiphiles. Ils expliquent cette absence par un retrait des amphiphiles au cœur de la micelle pendant la calcination en raison du caractère hydrophobe croissant et de l'effet rétroactif des groupements styrènes sur les groupements PEO par la perte de solubilité (Figure III.7).

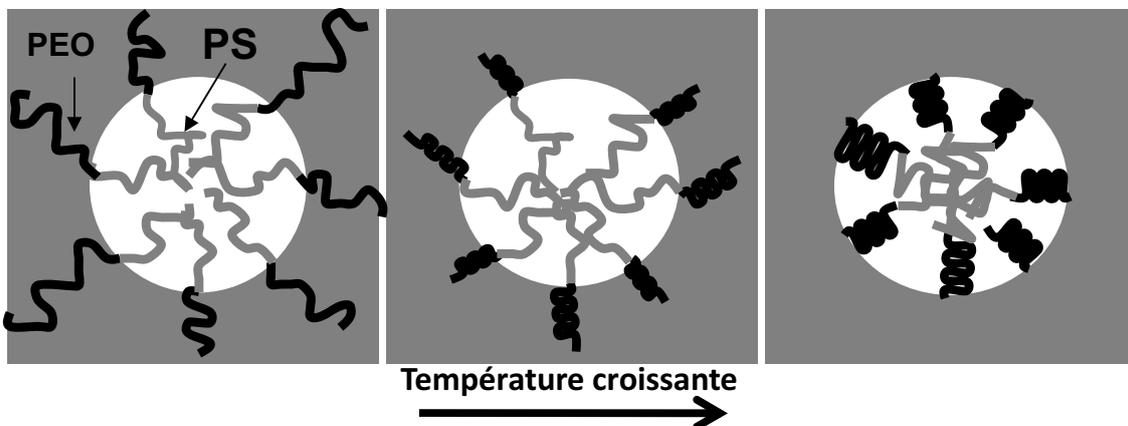


Figure III. 7 : mécanisme proposé pour le retrait du copolymère au cœur de la micelle (en température) permettant d'accéder à une matrice dépourvue de microporosité issue du porogène (d'après [62]).

Un exemple original fait état d'un film organisé avec une structure CC ou cubique simple à partir d'une résine de MSQ et d'un copolymère à blocs [64]: le poly(N,N-diméthylacrylamide)-bloc-poly(rac-lactide) (PDMA-PLA). Le solvant utilisé, de l'éther de

propyl glycol propylène (PGPE), est un bon solvant pour les groupements PDMA et mauvais solvant pour les groupements PLA. La mise en solution du copolymère dans le PGPE a pour conséquence la formation directe de micelles en solution qui servent de porogène dans le film déposé. Les pores de tailles 30 nm ne semblent pas interconnectés mais la détermination du type de mésosstructure nécessiterait des caractérisations supplémentaires. Cette approche peut être assimilée à un procédé de “templating” décrit au chapitre II, plutôt qu’une approche par EISA.

### III.4.2.2) Les mésosstructures hexagonales 3D

L’arrangement de pores dans une phase hexagonale compact (groupe d’espace :  $P6_3/mmc$ ) (Figure III.8) est difficilement obtenu avec des matrices purement inorganiques et donc encore plus difficilement pour des hybrides. Malgré tout, Alonso et al. [65, 66] ont pour la première fois observé ce type de mésosstructure à partir d’un mélange TEOS/MTES ou TEOS/PTES (80/20) et de CTAB. Ils ont montré l’importance du pH de la solution acide, du temps de vieillissement du sol et de l’atmosphère au cours du dépôt (vapeur d’éthanol, hygrométrie) pour conduire à cette mésosstructure, au risque d’obtenir une phase hexagonale 2D ou cubique bicontinue. Progressivement, des matériaux mésosstructurés ont pu augmenter leur caractère hybride, tout en conservant ce type de mésosstructure. Balkenende et al. [67] ont intégré jusqu’à 33 % molaire de MTMS en combinaison avec du TEOS et du CTAB, pour une taille de mésopores de 3 nm.

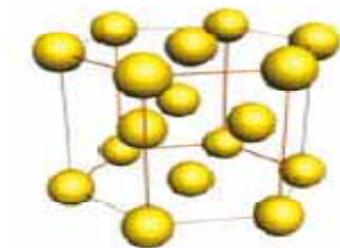


Figure III. 8 : représentation de la mésosstructure Hexagonale 3D ( $P6_3/mmc$ ) (d’après [28]).

Avec une proportion d'alcoxyde modifié encore plus importante dans un mélange TEOS/MTES (50/50) et avec du CTAB, Matheron et al. [68, 69] ont montré l'étroit domaine d'existence de cette mésophase pour une faible teneur molaire en CTAB ( $CTAB/Si = 0,1$ ), un contrôle précis du temps de vieillissement (entre 1,5 et 6 h) et de l'humidité. Pour des concentrations en CTAB supérieures, une transition de phase vers la mésostructure  $Pm3n$  apparaît pour un rapport  $CTAB/Si = 0,14$  puis hexagonale 2D ( $CTAB/Si = 0,18$ ). Les derniers travaux faisant état de la formation de ce type de mésostructure, ont incorporé seulement 10 % d'APTES avec du TEOS et du CTAB, ce qui prouve bien la difficulté d'obtention de ces structures, avec des conditions de dépôts très précises [70]. Il faut d'ailleurs souligner que ce type de mésostructure n'a jamais été mis en évidence avec l'utilisation de tensioactifs non ioniques comme agents structurants.

### **III.5) Conclusion**

L'étude de la littérature montre clairement la difficulté de réaliser des films minces à mésoporité isolée entièrement hybrides par voie sol-gel, à l'exception des travaux encourageants réalisés par Yu et al. [60-63]. De plus, les conditions de synthèse influencent très fortement la mésostructure obtenue et requièrent un parfait contrôle de la méthodologie de préparation. La tendance des précurseurs bisiliciés à former essentiellement des mésostructures hexagonales 2D est rédhibitoire pour leur utilisation dans notre étude malgré leur fort intérêt quant aux propriétés mécaniques des matériaux finaux. Les analyses mésostructurales par GISAXS (voir chapitre IV) sont rendues difficiles en raison de la contraction des couches sous l'effet du traitement thermique. Le potentiel de ces matériaux en terme de diffusion d'espèces et propriétés mécaniques reste à définir car ces caractéristiques ont été peu étudiées dans la littérature.

## **Références**

- [1] Innocenzi P., Soller-Illia G.J.A.A, Chem. Eur. J. 12 (2006) 4478
- [2] Nicole L., Boissière C., Grosso D., Sanchez C., J. Mater. Chem. 15 (2005) 3598.
- [3] Sanchez C., Boissière C., Grosso D., Nicole L., Chem. Mater. 20 (2008) 682.
- [4] Hoffmann F., Cornelius M., Morell J., Froba M., Angew. Chem. Int. Ed. 45 (2006) 3216.
- [5] Ogawa M., Langmuir 11 (1995) 12.
- [6] Huang M.H., Dunn B.S., Soyez H., Zink J.I., Langmuir 14 (1998) 26.
- [7] Fan J., Yu C., Gao F., Lei J., Zhao D., Angew. Chem. Int. Ed. 42 (2003) 3146.
- [8] Coakley K M., Liu Y. X., McGehee MD., Frindell K.L., Stucky G.D., Adv funct. Mater. 13 (2003) 301.
- [9] Tanaka S., Kaihara J., Nishiyama N., Oku Y., Egashira Y., Ueyama K., Langmuir 20 (2004) 3780 - 3784.
- [10] Brinker C. J., Lu Y., Sellinger A., Fan H., Adv. Mater. 11 (1999) 579
- [11] Grosso D., Cagnol F., Soller-Illia G.J.A.A., Sanchez C., Adv. Funct. Mat. 14 (2004) 309
- [12] Ogawa M., J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 7941.
- [13] Walcarius A., Sibottier E., Etienne M., Ghanbaja J., Nature Materials 6 (2007) 602.
- [14] Nishiyama N., Tanaka S., Egashira Y., Oku Y., Ueyama K., Chem Mater. 15 (2003) 1006.
- [15] Polarz S., Antonietti M., Chem. Commun. (2002) 2593-2604.
- [16] Klotz M., Ayrat A., Guizard C., Cot L., J. Mater. Chem. 10 (2000) 663-669
- [17] Besson S., Thèse « Films organisés de silice mésoporeuse : synthèse, caractérisation structurale et utilisation pour la croissance de nanoparticules », Ecole polytechnique Palaiseau, 2002.
- [18] Soler-Illia G. J. A. A., Angelome P. C., Fuertes M. C., Calvo A., Wolosiuk A., Zelcer A., Bellino M. G., Martinez E. D., J Sol-Gel Sci Technol. (2010) DOI 10.1007/s10971-10010-12172-10972.
- [19] Shea K.J, Loy D.A., Chem. Mater. 13 (2001) 3306.
- [20] Hagiwara Y., Shimojima A., Kuroda K., Chem. Mater. 20 (2008) 1147.
- [21] Kuge H., Hagiwara Y., Shimojima A., Kuroda K., Chem. Asian J. 3 (2008) 600.
- [22] Shimojima A., Goto R., Atsumi N., Kuroda K., Chem. Eur.J. 14 (2008) 8500.
- [23] Shimojima A., J. Ceram. Soc Japan 116 (2008) 278.
- [24] Shimojima A., Kuroda K., Chem. Record 6 (2006) 53.
- [25] Shimojima A., Liu Z., Ohsuna T., Terasaki O., Kuroda K., JACS 127 (2005) 14108.
- [26] Peng H., Lu Y., adv. Mater. 20 (2008) 797.
- [27] Lu Y., Fan H., Doke N., Loy D.A., Assink R.A., La van D.A., Brinker C.J., JACS 122 (2000) 5258.
- [28] Innocenzi P., Malfatti L., Kidchob T., Falcaro P., Chem Mat. 21 (2009) 2555-2564.
- [29] Hatton B. D., Landskron K., Whitnall W., Perovic D. D., Ozin G. A., Adv. Funct. Mater. 15 (2005) 823.
- [30] Wang W, Grozea D., Kim A., Perovic D.D., Ozin G.A., Adv. Funct. Mater. 22 (2010) 99.
- [31] Dag O., Yoshina-Ishii C., Asefa T., MacLachlan M. J., Grondy H., Coombs N., Ozin G.A., Adv. Funct. Mat. 11 (2001) 213.
- [32] Hatton B., Landskron K., Whitnall W., Perovic D. D., Ozin G.A., Adv. Funct. Mater. 15 (2005) 823.
- [33] Landskron K., Hatton B.D., Perovic D. D., Ozin G. A., Science 302 (2003) 268.
- [34] Ohtani O., Goto Y., Okamoto K., Inagaki S., Mater. Lett. 60 (2005) 177.
- [35] Fujita S., Inagaki S., Chem Mater. 20 (2008) 891.
- [36] Freer E.M., Krupp L.E., Hinsberg W. D., Rice P. M., Hedrick J.L., Cha J.N., Miller R.D., Kim H.C., Nano Lett. 5(10) (2005) 2014.

- [37] Cho E.-B., Kwon K.-W., Char K., *Chem. Mater.* 13 (2001) 3837.
- [38] Grudzien R. M., Blitz J. P., Pikus S., Jaroniec M., *Micro. Mes. Mat.* 118 (2009) 68.
- [39] Guo W., Kim I., Ha C.-S., *Chem. Comm.* (2003) 2692.
- [40] Vercaemst C., De Jongh P., V. D. V. P., *Chem. Commun.* (2009) 4052.
- [41] Vercaemst C., Friedrich H., Van De Voort P., *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 5556.
- [42] Zhang Z., Tian B., Yan X., Shen S., *Chem. Lett.* 33 (9) (2004) 1132.
- [43] Zhang Z., Yan X., Tian B., Shen S., *Chem. Lett.* 34 (2) (2005) 182.
- [44] Zhou X., Qiao S., Hao N., Wang X., *Chem. Mater.* 19 (2007) 1870.
- [45] Liu N., Assink R.A., Brinker C.J., *Chem. Com.* (2003) 370.
- [46] Falcaro P., Costacurta S., Mattei G., Amenitsch H., Marcelli A., Guidi M. C., Piccinini M., Nucara A., Malfatti L., Kidchob T., Innocenzi P., *JACS* 127 (2005) 3838.
- [47] Innocenzi P., Malfatti L., Kidchob T., Falcaro P., Costacurta S., Guglielmi M., Mattei G., Bello V., Amenitsch H., *J. Synchrotron Rad.* 12 (2005) 734.
- [48] Falcaro P., Malfatti L., Kidchob T., Giannini G., Falqui A., Casula M.F., Amenitsch H., Marmiroli B., Greci G., Innocenzi P., *Chem. Mater.* 21 (2009) 2055-2061.
- [49] Malfatti L., Falcaro P., Marongiu D., Casula M.F., Amenitsch H., Innocenzi P., *Chem Mat.* 21 (2009) 4846.
- [50] Ha T.J., Choi S. G., Jung S.B., Yu B. G., Park H. H., *Ceram. Intern.* 34 (2008) 947.
- [51] Jung S.B., Ha T.J., Park H. H., *J. colloid Interf. Sci.* 320 (2008) 527.
- [52] Calvo A., Joselevich M., Soller-Illia G.J.A.A., Williams F. J., *Micro. Meso. Mater.* 121 (2009) 67.
- [53] Angelomé P.C., Soller-Illia G.J.A.A., , , *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 3903.
- [54] Soller-Illia G. J.A.A., Angelome P.C., Bozzano P., *Chem. Com.* (2004) 2854.
- [55] Calvo. A., Angelomé P.C., Sanchez V.M., Scherlis D.A., Williams F.J., Soller-Illia G.J.A.A., *Chem Mater.* 20 (2008) 4661.
- [56] Liu N., Assink R.A., Smarsly B., Brinker C.J., *Chem. Com.* (2003) 1146.
- [57] Cagnol F., Grosso D., Sanchez C., *Chem. Com.* (2004) 1742.
- [58] Pai R., Humayun R., Schulberg M., Sengupta A., Watkins J., *Science* 303 (2004) 507.
- [59] Song L., Feng D., Campbell C.G., Gu D., Forster A.M., Yager K. G., Fredin N., Lee H.J., Jones R.L., Zhao D., Vogt B.D., *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 1691.
- [60] Smarsly B., Xomeritakis G., Yu K., Brinker C.J., *Langmuir* 19 (2003) 7295-7301.
- [61] Wu X., Yu K., Brinker C.J., Ripmeester J., *Langmuir* 19 (2003) 7289.
- [62] Yu K., Smarsly B., Brinker C.J., *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 47.
- [63] Yu K., Wu X., Brinker C.J., Ripmeester J., *Langmuir* 19 (2003) 7282.
- [64] Hermans T., Choi J., Lohmeijer B. G.G., Dubois G., Pratt R. C., Kim H.C., Waymouth R. M., Hedrick J. L., *Angw. Chem. Int. ed.* 45 (2006) 6648.
- [65] Alonso B., Balkenende A.R., Albouy P.A., Amenitsch H., Rager M.N., Babonneau F., *J. Sol-gel Sci. Technol.* 26 (2003) 587.
- [66] Alonso B., Balkenende A.R., Albouy P.A., Durand D., Babonneau F., *New. J. Chem.* 26 (2002) 1270.
- [67] Balkenende A.R., Theije F. K., Kriege J.C.K., *Adv. Mater.* 15 (2003) 139.
- [68] Matheron M., Bourgeois A., Brunet-Bruneau A., Albouy P.A., Biteau J., Gacoin T., Boilot J.P., *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 4741.
- [69] Matheron M., Gacoin T., Boilot J.P., *Soft Matter* 3 (2007) 223.
- [70] Zhang X., Wu W., Wang J., Liu C., *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 965.

## Bilan à l'issue de l'étude bibliographique

Les informations tirées de la littérature ont montré la complexité de synthèse des matériaux ultra low k surtout associés à des conditions d'intégration sévères dans les circuits intégrés. De nombreuses stratégies ont été envisagées que ce soit par PECVD ou par voie sol-gel afin de répondre aux besoins en constante évolution de l'industrie microélectronique. L'approche porogène apparaît comme la voie la plus pertinente par PECVD alors que l'émergence des matériaux poreux zéolithiques ou à base d'oxycarbosilanes sont les dernières pistes envisagées par voie sol-gel. L'introduction croissante de porosité, nécessaire aux futurs films ULK, se fait aux dépens des propriétés mécaniques et de la diffusion facilitée des espèces, ce qui représente le principal défi à relever.

Dans le cadre du projet ANR PICSSEL, notre stratégie, évoquée en préambule de ce manuscrit, est basée sur des travaux de modélisation qui prévoient une augmentation des propriétés mécaniques pour des matériaux à porosité ordonnée [1]. De plus, d'autres études [2,3] montrent que les propriétés mécaniques sont supérieures pour les mésostructures cubiques (ou Hex 3D) par rapport à des mésostructures hexagonale 2D ou aux matériaux non mésostructurés (Figure A).

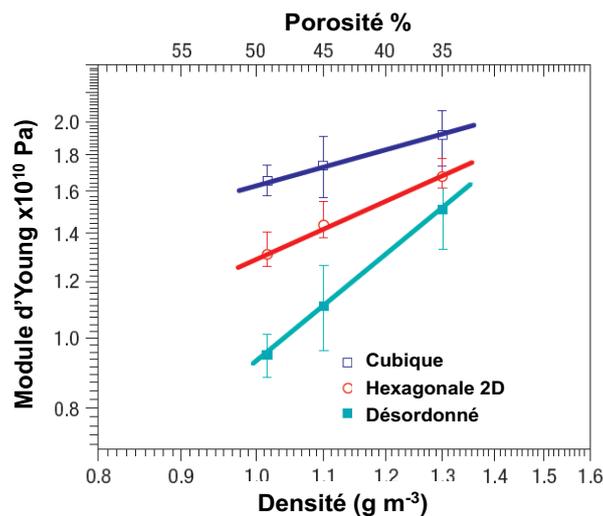


Figure A : Evolution du module élastique de la silice en fonction du taux de porosité et du type de mésostructure (d'après [3]).

## Bilan bibliographique

---

Notre objectif s'inscrit donc dans la volonté de synthétiser des films hydrophobes avec des petits mésopores isolés et organisés simplement interconnectés par la microporosité intrinsèque de la matrice hybride. Ce type de matériaux ULK semble à même de répondre au mieux au cahier des charges requis pour leur intégration dans les interconnexions.

Cependant, les matériaux hybrides à mésopores isolés organisés obtenus par voie sol-gel recensés dans la littérature sont très rares et très sensibles aux conditions de synthèse. Les travaux de Yu et al. représentent la voie la plus prometteuse à suivre avec l'utilisation du procédé EISA. L'absence totale de références bibliographiques sur des matériaux de ce type fabriqués par voie PECVD, actuellement utilisée au niveau industriel, montre que leur faisabilité est un défi très difficile à relever. L'introduction de porogènes constitués de cycles aromatiques susceptibles de s'auto-organiser par  $\pi$ -stacking est envisagé mais reste à démontrer.

Au-delà des conditions de fabrication complexes des films ULK, la détermination des caractéristiques mésostructurales et mécaniques des couches s'avère difficile et requiert la mise en œuvre de moyens de caractérisation nombreux et performants.

### **Références**

[1] Miyoshi H., Matsuo H., OKu Y., Tanaka H., Yamada K., Mikami N., Takada S., Hata N, Kikkawa T., Japan. J. Appl. Phys. 43 (2004) 498-503.

[2] Pai R., Humayun R., Schulberg M., Sengupta A. , Watkins J., Science 303 ( 2004) 507.

[3] Fan H., Hartschorn C., Buchheit T., Tallant D., Assink R., Simpson R., Kissel D. J., Lacks D. J., Torquato S., Brinker C. J., Nature materials 6 (2007) 418.

PARTIE  
EXPERIMENTALE

# **Chapitre IV : Synthèses et techniques de caractérisation des films minces mésostructurés organosiliciés déposés par spin on et des films de styrène déposés par PECVD**

Ce chapitre fait état de la méthodologie que nous avons développée pour la synthèse et la caractérisation de films minces hybrides à mésoporosité ordonnée et isolée. Les films sont ici déposés par centrifugation à partir de solutions de MTES, mélangé à plusieurs copolymères polystyrène-bloc-polyéthylène glycol (PS-*b*-PEO) commerciaux, utilisés comme agents structurants et porogènes. Les choix de ces agents de masses moléculaires et balances hydrophiles lipophiles (HLB) différentes ainsi que la teneur en copolymère (rapport massique PS-*b*-PEO/MTES) doivent nous permettre d'obtenir des matériaux aux caractéristiques visées et de mieux comprendre la formation de ces films hybrides mésostructurés.

Concernant la PECVD, une étude exploratoire sur des dépôts de styrène a été menée pour étudier le potentiel de cette molécule pour un auto-assemblage moléculaire par empilement des cycles benzéniques ( $\pi$ -stacking). Notre approche expérimentale a pour objectif d'examiner les conditions d'ouverture des cycles benzéniques en conditions de dépôt PECVD.

Les couches minces ont été analysées par de nombreuses techniques de caractérisation que nous présenterons dans la dernière partie de ce chapitre.

## **IV.1) Synthèse des films minces hybrides mésostructurés par voie sol-gel**

### **IV.1.1) Conditions expérimentales**

#### **IV.1.1.1) Choix du solvant**

La préparation des solutions est inspirée des travaux réalisés par Yu et al. présentés au chapitre III [1]. Le choix du solvant est primordial pour assurer une bonne solubilisation de tous les précurseurs ajoutés en solution. Pour la réalisation des films par le procédé EISA, la température d'ébullition du solvant doit être faible pour une évaporation rapide du solvant facilitant l'auto-assemblage d'amphiphiles et la formation de mésophases.

## Chapitre IV : Synthèses et techniques de caractérisation des films minces mésostructurés organosiliciés déposés par spin on et des films de styrène déposés par PECVD

---

Le solvant retenu est le tétrahydrofurane (THF), ce solvant aprotique polaire (moment dipolaire non nul et incapacité à établir des liaisons hydrogènes) permet la mise en solution des différents constituants, notamment des copolymères à blocs amphiphiles PS-*b*-PEO. Sa faible température d'ébullition ( $T^{\circ} = 66 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) et sa bonne aptitude à mouiller les wafers de silicium sont autant d'atouts pour le choix de ce solvant.

Le THF est fourni par la société Aldrich. Il nécessite par ailleurs un traitement préalablement à chaque synthèse. En effet, après ouverture de la bouteille, et malgré la présence d'un septum, le THF a une très forte tendance à absorber l'eau. L'élimination de cette eau nécessite une distillation sur lit d'hydroxyde de calcium. Sans cette étape préalable, la dissolution complète des copolymères est fortement compromise.

### IV.1.1.2) Choix du précurseur organosilicié

De nombreux précurseurs organosiliciés sont disponibles commercialement, mais le choix d'une molécule hybride courte, proche du TEOS utilisée pour la synthèse de silice, a été retenu par Yu et al.[1]. Il s'agit du méthyltriéthoxysilane  $\text{CH}_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  ( $M = 178,3 \text{ g. mol}^{-1}$ ;  $d^{20^{\circ}\text{C}} = 0,895$ ), qui présente une liaison Si- $\text{CH}_3$  qui confère au matériau son caractère hybride alors que les trois groupements éthoxys permettent la réticulation du réseau pour créer le film. Le MTES est le principal précurseur organosilicié utilisé dans notre étude.

Nous nous sommes cependant intéressés à des précurseurs bisiliciés et plus précisément au BTSE [2, 3]. Des mésostructures hexagonales 2D ont été obtenues et l'hydrophobie est limitée ( $\theta < 90^{\circ}$ ). Notre attention s'est également portée sur l'utilisation d'octamères tels que l'Octakis(triéthoxysilyléthyldiméthylidiloxy) silsesquioxane (OTSE) (Figure IV.1) produit par Mayaterials [4]. Ce type de structure stable mécaniquement présente une porosité intrinsèque au cœur de la cage susceptible de diminuer la densité des films produits. L'organisation de la mésoporosité avec différents amphiphiles n'a pu être mise en évidence alors que les propriétés mécaniques des films se sont avérées insuffisantes probablement à cause d'une densité de liaisons intercages insuffisante.

## Chapitre IV : Synthèses et techniques de caractérisation des films minces mésostructurés organosiliciés déposés par spin on et des films de styrène déposés par PECVD

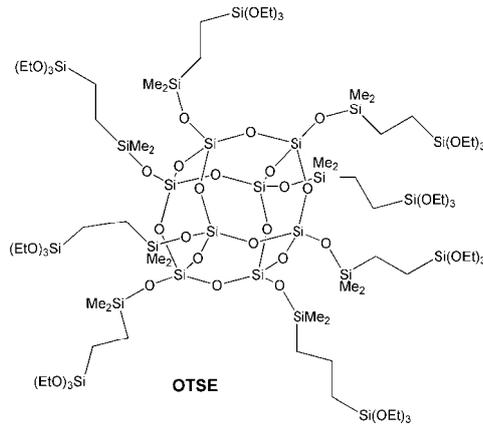


Figure IV. 1 : Précurseur octamérique OTSE (source Mayaterials Corp.).

### IV.1.1.3) Choix des agents porogènes

La réalisation de films minces à mésoporosité ordonnée (taille de pore 5 - 7 nm) et pores isolés par Yu et al. [1] à partir du MTES et du copolymère PS(3600 g.mol<sup>-1</sup>)-*b*-PEO(4800 g.mol<sup>-1</sup>) a montré tout l'intérêt de cette famille d'amphiphiles non-ioniques. Nous avons cherché à développer des films homogènes d'épaisseur inférieure à 500 nm et présentant des tailles de pores plus réduites. Pour cela, nous nous sommes intéressés à des PS-*b*-PEO de masses moléculaires inférieures avec des valeurs de balance hydrophile lipophile (HLB) (Equation IV.1) [5] différentes pour étudier l'effet de ces paramètres sur la formation et la nature des mésophases.

$$HLB_{\text{copolymère}} = 20 \times \frac{\text{masse}_{\text{hydrophyle}}}{\text{masse}_{\text{totale}}}$$

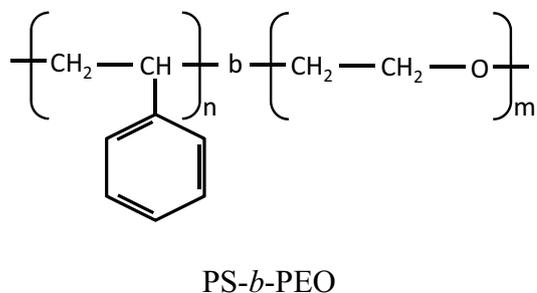
(IV.1)

Les copolymères sélectionnés fournis par la société Polymer Source, sont présentés dans le tableau IV.1. Leur procédé de synthèse est basé sur une polymérisation anionique qui facilite un contrôle précis de la longueur de chaîne. La variabilité des HLB des copolymères disponibles est relativement limitée pour les masses molaires disponibles.

## Chapitre IV : Synthèses et techniques de caractérisation des films minces mésostructurés organosiliciés déposés par spin on et des films de styrène déposés par PECVD

Tableau IV. 1 : Liste des copolymères PS-*b*-PEO sélectionnés (entre parenthèse la masse molaire de chaque groupement en g.mol<sup>-1</sup>) ; n<sub>PS</sub> et m<sub>PEO</sub> correspondent respectivement au nombre de motifs de styrène et d'oxyde d'éthylène.

<b>PS-<i>b</i>-PEO</b>	<b>n<sub>PS</sub></b>	<b>m<sub>PEO</sub></b>	<b>HLB</b>
PS(600)- <i>b</i> -PEO(600)	6	14	10,0
PS(1600)- <i>b</i> -PEO(1800)	16	41	10,6
PS(1600)- <i>b</i> -PEO(2500)	16	57	12,2
PS(3000)- <i>b</i> -PEO(2000)	30	45	8,0
PS(3000)- <i>b</i> -PEO(3000)	30	68	10,0
PS(2300)- <i>b</i> -PEO(3100)	23	70	11,5
PS(3800)- <i>b</i> -PEO(4800)	38	109	11,2



### IV.1.1.4) Proportion PS-*b*-PEO/MTES

Les rapports massiques, notés *r*, PS-*b*-PEO/MTES sont également très importants à prendre en compte, car en plus de modifier la porosité finale du matériau, ils peuvent modifier la nature de la mésostructure, la taille et la densité de pores. La littérature ne fournit aucun diagramme de phases avec l'eau, pour ces agents structurants. Or, ces diagrammes sont souvent utilisés pour prévoir la nature des mésophases formées à une température donnée.

Le choix des rapports massiques PS-*b*-PEO/MTES entre 0,14 et 0,27 est justifié par la volonté d'obtenir des matériaux avec une porosité comprise entre 30 et 50 % environ correspondant à un compromis entre propriétés électriques et propriétés mécaniques convenables. A noter que dans les travaux de Yu et al. [1], ce rapport était fixé à 0,13.

La mésoporosité théorique attendue  $MP_{th}$  est calculée en considérant l'hypothèse que le volume de porogène inséré dans la couche correspond au volume de mésoporosité finale créé. Ce taux de porosité ne tient pas compte de la densification de la couche après traitement thermique ou UV, et de la microporosité intrinsèque de la matrice.

La masse volumique des copolymères ajoutés est approximativement de 1 g.cm<sup>-3</sup> et la masse molaire du MTES condensé (en considérant une hydrolyse totale du précurseur) est de 67 g.mol<sup>-1</sup> (composition chimique considérée: SiO<sub>1,5</sub>CH<sub>3</sub>).

## Chapitre IV : Synthèses et techniques de caractérisation des films minces mésostructurés organosiliciés déposés par spin on et des films de styrène déposés par PECVD

---

La densité d'une couche microporeuse condensée après calcination issue de MTES pur (sans utilisation de copolymères à blocs) est d'environ  $1,2 \text{ g.cm}^{-3}$ , déterminée par Réflectométrie des Rayons X (RRX) (Partie IV.3).

La mésoporosité théorique attendue s'écrit ainsi:

$$MP_{th} = \frac{Volume_{copolymère}}{Volume_{total}} \times 100 = \frac{Volume_{copolymère}}{Volume_{copolymère} + Volume_{MTES \text{ condensé}}} \times 100$$

$$MP_{th} = \frac{Masse_{copolymère}}{Masse_{copolymère} + \frac{Masse_{MTES \text{ condensé}}}{Densité_{MTES \text{ condensé}}}} \times 100$$

(IV.2)

Le tableau IV.2 présente les valeurs de  $MP_{th}$  calculées pour les différentes valeurs de  $r$ , rapport massique PS-*b*-PEO/MTES.

Tableau IV. 2 : Mésoporosité attendue en fonction de  $r$ .

Rapport massique PS- <i>b</i> -PEO/MTES ( $r$ )	Mésoporosité théorique attendue $MP_{th}$ (%)
0,14	30
0,18	35
0,22	40
0,27	45

### IV.1.1.5) Solution d'acide d'hydrolyse du MTES

L'hydrolyse du méthyltriéthoxysilane est réalisée avec une solution acide ( $pH = 1,4$ ) préparée à partir d'acide chlorhydrique concentrée (37 % en masse). Le  $pH$  de la solution est identique à celui utilisé dans les travaux de Yu et al. [1]. A faible  $pH$ , en dessous du point isoélectrique de la silice hybride ( $pH < 2$ ) [6], la vitesse de condensation des espèces silicatées est minimale conduisant à la formation de petits oligomères.

## Chapitre IV : Synthèses et techniques de caractérisation des films minces mésostructurés organosiliciés déposés par spin on et des films de styrène déposés par PECVD

---

L'hydrolyse du MTES est plus rapide que celle du TEOS au contraire de sa condensation, en raison de l'effet donneur du groupement méthyle sur le silicium central favorisant la substitution nucléophile du groupement alcoxy par un silanol [7].

Un contrôle précis du pH est nécessaire: car une faible variation de ce paramètre modifie fortement la cinétique de croissance des oligomères et influe donc sur l'homogénéité du film, sur la mésostructuration ou sur le type de mésostructure [8, 9]. La formation des mésophases est contrôlée par la taille des entités organosiliciées en interactions avec les micelles [10]. Le vieillissement de la solution avant dépôt et le pH permettent de contrôler la taille de ces oligomères. Les dépôts ont été réalisés à différents temps d'hydrolyse afin de pouvoir optimiser les paramètres de synthèse.

### IV.1.1.6) Choix du substrat

Les substrats utilisés sont les matériaux de base de la microélectronique, à savoir les wafers de silicium monocristallin semi-conducteur fournis par notre partenaire de projet le CEA-LETI Minatec. Avant chaque dépôt, un traitement de surface spécifique est nécessaire pour assurer une bonne mouillabilité de la solution sur le support et éviter des défauts de surface par la présence de pollutions de surface. Ceci consiste à plonger les wafers (ou les morceaux de wafers clivés) dans un bécher rempli d'eau ultra-pure (milliQ) (18 M $\Omega$ .cm), soumis dans un bain à des ultrasons pendant 30 minutes. Ensuite, chaque substrat est rincé abondamment à l'éthanol puis séché sous azote avant dépôt.

Pour les analyses de perméation gazeuse, les supports poreux utilisés, fournis par Inoceramic, sont des disques plans en alumine de 4,7 cm de diamètre et 1 mm d'épaisseur comportant une structure asymétrique constituée de plusieurs couches d'alumine  $\alpha$  et d'une dernière couche en alumine  $\gamma$  avec des mésopores de 5 nm (Figure IV.2), sur laquelle est déposée notre couche hybride.

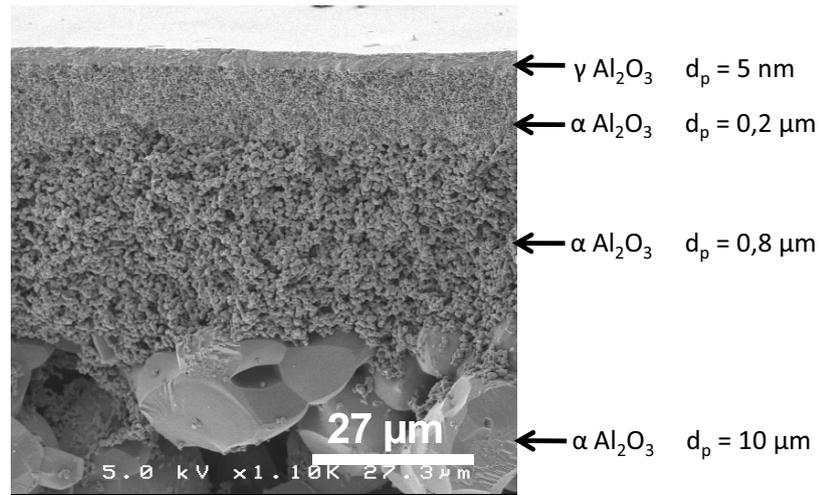


Figure IV. 2 : Observation en tranche du support asymétrique en alumine INOCERMIC par microscopie électronique à balayage (MEB).

#### IV.1.2) Préparation de la solution mère

La préparation de la solution de dépôt débute par la dissolution durant 30 minutes du copolymère PS-*b*-PEO dans le THF préalablement distillé. Le rapport volumique PS-*b*-PEO/THF choisi est de 0,015 mais ce paramètre est ajustable en fonction des épaisseurs de dépôt recherchées. Ensuite, le MTES est ajouté dans la solution sous agitation vigoureuse pendant 10 minutes, avant l'addition de la solution aqueuse acide (pH = 1,4). Le rapport molaire MTES:H<sub>2</sub>O est fixé à 1:5. La quantité d'eau acide ajoutée est en excès par rapport au nombre de groupements éthoxys présents et pour favoriser une hydrolyse totale et quasi-instantanée du précurseur organosilicié [7]. Dubois et al. [11] ont montré une amélioration des propriétés mécaniques avec un excès d'eau d'hydrolyse conduisant à une meilleure réticulation du matériau final. La solution est agitée vigoureusement à 23 °C, puis déposée après différents temps de vieillissement (entre 15 et 120 minutes). Les différentes compositions chimiques que nous étudierons font intervenir un type donné de copolymères et un rapport massique  $r = \text{PS-}b\text{-PEO/MTES}$  particulier. Pour simplifier la notation, les couches seront dénommées de la manière définie dans le tableau IV.3.

## Chapitre IV : Synthèses et techniques de caractérisation des films minces mésostructurés organosiliciés déposés par spin on et des films de styrène déposés par PECVD

Tableau IV. 3 : Appellation des films en fonction de la composition de la solution de dépôt.

PS- <i>b</i> -PEO	Nom du PS- <i>b</i> -PEO	Nom du film			
		r = 0,14	r = 0,18	r = 0,22	r = 0,27
PS(600)- <i>b</i> -PEO(600)	6-6	6-6-14	6-6-18	6-6-22	6-6-27
PS(1600)- <i>b</i> -PEO(1800)	16-18	16-18-14	16-18-18	16-18-22	16-18-27
PS(1600)- <i>b</i> -PEO(2500)	16-25	16-25-14	16-25-18	16-25-22	16-25-27
PS(3000)- <i>b</i> -PEO(2000)	30-20	30-20-14	30-20-18	30-20-22	30-20-27
PS(3000)- <i>b</i> -PEO(3000)	30-30	30-30-14	30-30-18	30-30-22	30-30-27
PS(2300)- <i>b</i> -PEO(3100)	23-31	23-31-14	23-31-18	23-31-22	23-31-27
PS(3800)- <i>b</i> -PEO(4800)	38-48	38-48-14	38-48-18	38-48-22	38-48-27

### IV.1.3) Elaboration des couches minces

Les couches minces sont réalisées à l'IEM avec un appareil SP150 de la société SPS (Figure IV.3). Notre procédure consiste à déposer la solution mère à l'aide d'une pipette Pasteur sur le substrat plaqué sur la platine de l'appareil par une dépression d'air obtenue par pompage sous vide.



Figure IV. 3 : Photographie du spin coater SPS 150.

## Chapitre IV : Synthèses et techniques de caractérisation des films minces mésostructurés organosiliciés déposés par spin on et des films de styrène déposés par PECVD

---

Pour ces solutions diluées et peu visqueuses ( $< 1$  centipoise), nous avons standardisé la procédure des dépôts avec une accélération de  $400 \text{ tours.s}^{-2}$  et une vitesse de  $2000 \text{ tours.min}^{-1}$  pour un temps de rotation de 30 secondes. Les épaisseurs évaluées par microscopie électronique à balayage varient entre 300 et 500 nm.

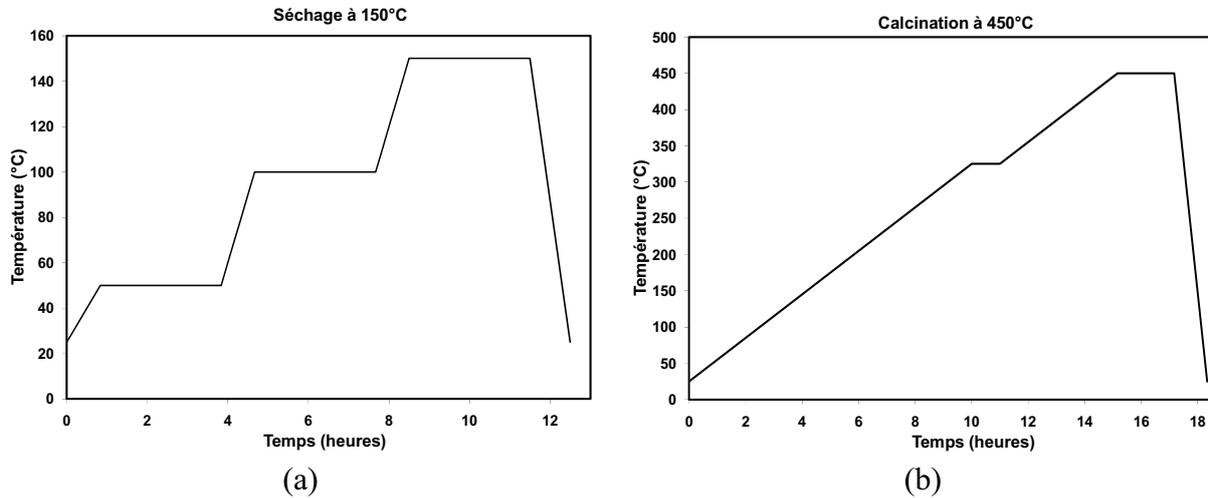
Le séchage s'effectue très rapidement pendant lequel se forment les mésophases. **Le paramètre le plus important à prendre en considération lors du dépôt est l'humidité de l'air.** En effet, une forte humidité diminuera la vitesse d'évaporation du solvant et le séchage du film, alors qu'une faible humidité produira l'effet contraire permettant de figer plus rapidement la mésophase. Dans notre cas, une faible humidité ( $\text{RH} < 40 \%$ ) est indispensable pour la réalisation de films minces hybrides homogènes macroscopiquement et mésostructurés. L'humidité est mesurée à l'aide d'un hygromètre. Elle est contrôlée si nécessaire par un flux d'argon dans l'enceinte du spin coater.

### IV.1.4) Traitement thermique des films minces

Les films préalablement déposés sont conservés quelques heures à température ambiante. Ensuite, un premier traitement thermique sous air visant à stabiliser le réseau organosilicié et la couche mésostructurée est appliqué avec une succession de paliers de 3h à 50, 100 et 150 °C, séparés par une rampe de température lente de  $0,5^\circ\text{C. min}^{-1}$  pour ne pas désorganiser la mésostructure (Figure IV.4a). Le traitement suivant, réalisé sous azote, est destiné au retrait total du porogène et à la réticulation du réseau par condensation des silanols (Figure IV.4b). La présence des groupements  $\text{Si-CH}_3$  dans la matrice prohibe une calcination sous air qui favoriserait leur élimination par oxydation et ferait perdre son caractère hydrophobe au matériau poreux. Le programme de calcination a été défini à partir d'une analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à une analyse thermique différentielle (ATD) réalisées sur des poudres équivalentes à des couches minces. Cette poudre est obtenue par dépôt et séchage de la solution mère dans un bécher. La matière récupérée est ensuite broyée. L'ATG permet de suivre la perte de masse du matériau en température afin d'étudier les températures de décomposition thermique du porogène puis de la matrice. L'ATD apporte des informations sur la nature endothermique (cas de la désorption de l'eau) ou exothermique (cas de l'oxydation sous air) des transformations observées. Des analyses ont été réalisées sur des

## Chapitre IV : Synthèses et techniques de caractérisation des films minces mésostructurés organosiliciés déposés par spin on et des films de styrène déposés par PECVD

poudres 16-18-14, 16-18-18, 38-48-18 et une poudre équivalente de MTES sans porogène (Figure IV.5).



**Figure IV.4:** Traitements thermiques de stabilisation de la couche mésostructurée (a) et de retrait du porogène (b).

D'après ces résultats, il s'avère que le MTES est stable jusqu'à 600 °C sous azote, la perte de masse jusqu'à 100 °C est due à l'évaporation du solvant et de l'eau résiduelle. La poudre 16-18-14 révèle une perte de masse notable entre 325 et 450 °C équivalente à la masse relative d'agent porogène ajouté ( $\approx 30\%$ ) (Figure IV.5). La courbe ATD révèle un faible effet endothermique pendant le retrait du porogène. Le programme de calcination retenu à partir de ces résultats pour favoriser le retrait du porogène est présenté sur la figure IV.4b. Les couches minces sont calcinées dans un four tubulaire sous flux d'azote à 450 °C.

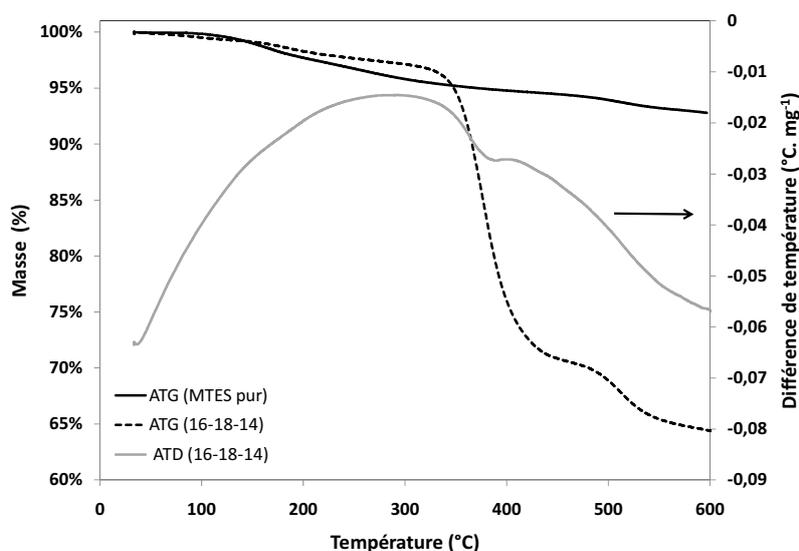


Figure IV. 5 : Courbes ATG du MTES et de l'échantillon 16-18-14 et courbe ATD de l'échantillon 16-18-14.

## IV.2) Synthèse des films minces de styrène par PECVD

Nous avons montré précédemment l'absence de méthodologies répertoriées pour la synthèse de films organosiliciés à porosité ordonnée par PECVD. Notre stratégie s'est orientée vers une possible organisation des molécules de type aromatique par  $\pi$ -stacking. Le cycle aromatique peut être fixé de façon covalente à un composé organosilicié pour favoriser l'auto-assemblage ordonné lors du dépôt. Une autre approche est celle d'un porogène aromatique séparé du précurseur organosilicié. L'utilisation d'une chambre d'évaporation nous a permis d'élargir la gamme de précurseurs utilisables en PECVD afin de mettre en place de nouvelles formulations pour la synthèse de matériaux ULK. Nous nous sommes focalisés sur l'utilisation de précurseurs complexes à faible pression de vapeur ( $P_v$ ) pour lesquels une conservation de la structure est recherchée afin de préserver leurs possibles propriétés d'auto-assemblage.

Une étude exploratoire sur le styrène (facilement évaporable) choisi comme porogène, a été décidée afin d'étudier les conditions d'ouverture des cycles benzéniques, dans l'enceinte

PECVD. Nous avons ensuite corrélé les propriétés structurales des couches obtenues à des propriétés d'usage de séparation de gaz et propriétés mécaniques.

#### IV.2.1) Rappel sur l'auto-assemblage moléculaire par $\pi$ -stacking

Peu de matériaux auto-organisés ont pu être développés par voie gazeuse. Il s'agit essentiellement de molécules aromatiques de pentacène (et de ses dérivés) auto-organisées à la surface d'un substrat [12-14]. Ces dépôts cristallisés ont été obtenus par évaporation thermique, avec une vitesse de croissance faible ( $1 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$ ). L'empilement des cycles peut être vertical ou parallèle au substrat [15], alors que leur mode d'empilement en voie liquide n'est pas connu [16]. Le mode superposé (Figure IV.6a) est le plus souvent recensé dans les travaux.

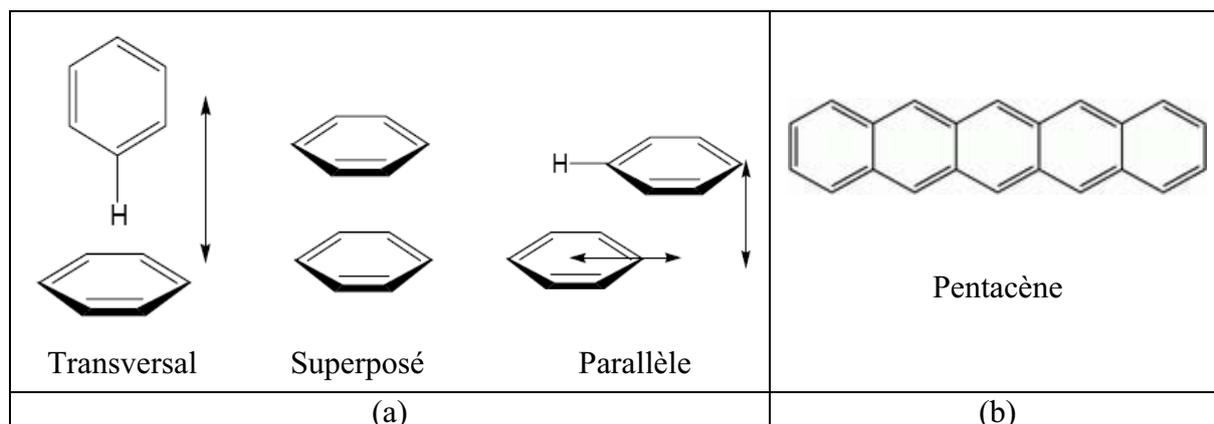


Figure IV. 6 : Différents modes d'empilements proposés par  $\pi$ -stacking (a) ; structure d'une molécule de pentacène (b).

De ces résultats, il semble que ce soit les interactions  $\pi$ - $\pi$  et dans une moindre mesure les liaisons hydrogène qui permettent de guider l'empilement des molécules jusqu'à l'obtention de cristaux.

En milieu liquide, les interactions  $\pi$  sont des liaisons intermoléculaires faibles non covalentes. Elles sont de plusieurs types : interactions  $\pi$ -cations, C-H/ $\pi$  et interactions aromatique-

aromatique ( $\pi$ - $\pi$ ). Le  $\pi$ -stacking est une interaction entre les systèmes  $\pi$  en contact direct par juxtaposition face à face de deux molécules aromatiques (Figure IV. 6) [17].

La distance entre deux groupements aromatiques empilés est de l'ordre de 3,4 Å. Cette interaction de stacking dépend de plusieurs forces : électrostatiques et en particulier les interactions de Van der Waals, et de désolvatation (contribution hydrophobe).

En fonction de la composition chimique, les liaisons hydrogène fortes induites par la différence d'électronégativité entre les atomes peuvent être prépondérantes dans l'empilement des molécules (liaisons C-H faibles) [16, 18, 19].

#### IV.2.2) Précurseurs initialement explorés

Pour l'approche où le structurant est lié chimiquement au précurseur de la matrice solide, les produits commerciaux retenus ont été le phényltriéthoxysilane (PTES) ( $M_{\text{molaire}} = 240,4 \text{ g. mol}^{-1}$ ,  $P_v = 1 \text{ mm Hg}$  à  $75 \text{ °C}$ ) et le vinylphényldiéthoxysilane (VPDES) ( $M_{\text{molaire}} = 222,4 \text{ g. mol}^{-1}$ ,  $T_{\text{ébullition}} = 120 \text{ °C}$ ) (Figure IV.7). Ceux-ci comportent un groupement phényle destiné à guider l'empilement ordonné des molécules puis à créer la porosité. La présence d'une double liaison dans le VPDES peut permettre de limiter l'ouverture du cycle aromatique en raison de la tendance des plasmas à ouvrir prioritairement ces liaisons dont l'énergie de ionisation est inférieure à celles des doubles liaisons benzéniques [20].

Selon l'autre approche porogène, un mélange de BTSE (1,2 bistriéthoxysilyléthane) et de styrène a été retenu. Le BTSE ( $M_{\text{molaire}} = 354,6 \text{ g. mol}^{-1}$ ,  $P_v = 10 \text{ mm}$  à  $150 \text{ °C}$ ) permet en effet par voie sol-gel d'élaborer des films organosiliciés présentant des propriétés mécaniques intéressantes [2, 3]. Le styrène est une molécule aromatique simple, directement évaporable et qui présente également une liaison vinyle favorable à une limitation de l'ouverture des cycles aromatiques. **Cependant des problèmes récurrents d'obturation de l'injecteur dus à la condensation des précurseurs, nous ont malheureusement conduit à abandonner la synthèse des matériaux organosiliciés.**

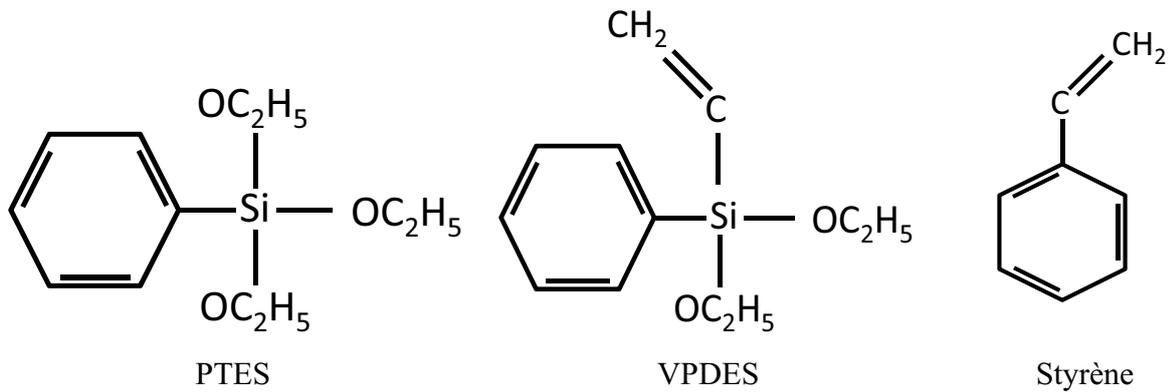


Figure IV. 7 : structures chimiques de précurseurs matriciels et porogène choisis pour les dépôts de matériaux ULK à porosité organisée.

### IV.2.3) Conditions expérimentales pour les dépôts de styrène

#### IV.2.3.1) Schéma du montage

La synthèse des films à partir de styrène a été effectuée dans un réacteur PECVD équipé d'un générateur RF (13,56 MHz) à couplage capacitif et d'une boîte d'accord pour réguler la puissance transmise au plasma. Ce générateur peut également produire des plasmas pulsés : la source crée des décharges de façon périodique, le plasma « s'allume » puis « s'éteint » périodiquement ainsi de suite sur toute la durée du dépôt. Cette fonctionnalité devrait permettre d'activer (fragmenter) le précurseur pendant la phase « on » puis de laisser les radicaux diffuser vers le substrat et s'adsorber pendant la phase « off ». Cependant, il a été montré par cette voie une faible diminution de l'ouverture des cycles, alors que la vitesse de dépôt est réduite et la réticulation du réseau parfois insuffisante [21, 22]. Le réacteur est schématisé sur la figure IV.8.

## Chapitre IV : Synthèses et techniques de caractérisation des films minces mésostructurés organosiliciés déposés par spin on et des films de styrène déposés par PECVD

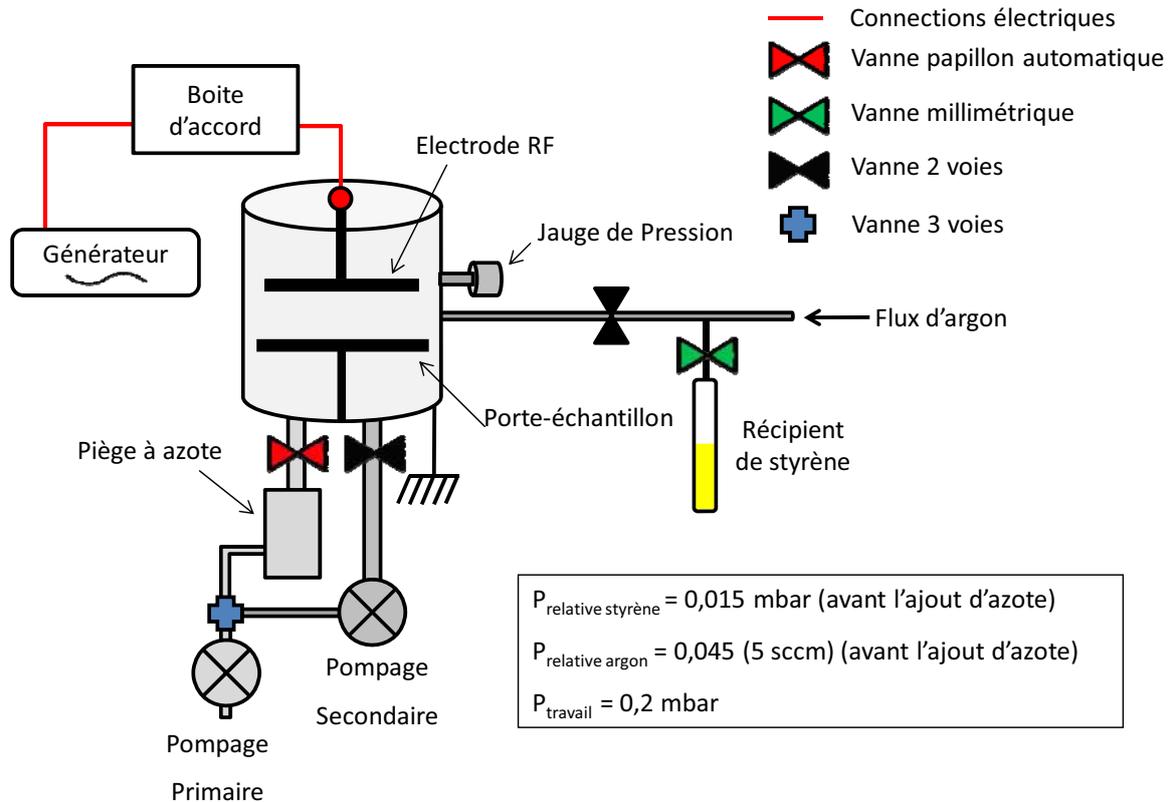


Figure IV. 8 : Schéma de montage du réacteur PECVD.

### IV.2.3.2) Procédure expérimentale

Après la mise en place du substrat en silicium, le réacteur est mis sous vide primaire par une pompe à palette, puis secondaire avec une pompe turbomoléculaire pour désorber au maximum les parois (pression limite  $< 10^{-4}$  bar). Ensuite l'ensemble est rebasculé en vide primaire. Préalablement à chaque dépôt, un débit d'argon de 20 sccm ( $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) et une puissance plasma de 50 W sont appliqués pour nettoyer la surface des supports par bombardement ionique pendant 10 minutes.

Une fois cette étape réalisée, les conditions de dépôts sont mises en place. Le flux de styrène est contrôlé par l'ouverture d'une vanne millimétrique et une jauge de pression qui permet de mesurer les variations de pression partielle de styrène. Cette pression partielle a été fixée à 0,015 mbar et apporte suffisamment de précurseur dans l'enceinte. Pour assurer un flux régulier du précurseur vers l'enceinte plasma, un débit d'argon (gaz vecteur) de 5 sccm est

## Chapitre IV : Synthèses et techniques de caractérisation des films minces mésostructurés organosiliciés déposés par spin on et des films de styrène déposés par PECVD

---

utilisé et contrôlé par un débitmètre gaz. Ce gaz lourd facilement ionisable a également la fonction de favoriser l'activation des molécules dans le plasma. Les pressions partielles de l'argon et du styrène ajoutées conduisent à une pression totale de 0,06 mbar.

L'étape suivante est le remplissage du piège à froid en aval du réacteur qui a pour but de recondenser les vapeurs de styrène et les radicaux du plasma après leur passage dans l'enceinte afin d'éviter de polluer prématurément l'huile de pompage. La présence de ce piège a beaucoup d'influence sur le flux de précurseur, elle tend à accélérer le passage de styrène dans le réacteur pour venir se condenser sur les parois froides du piège. Ceci est confirmé par une diminution de la pression relative de styrène après l'ajout d'azote liquide dans le piège.

Néanmoins, ce phénomène est limité ensuite par le choix d'une pression de travail supérieure fixée à 0,2 mbar grâce à la vanne papillon, qui réaugmente le temps de passage des espèces dans le réacteur. Afin de limiter l'ouverture des cycles benzéniques, une pression de travail faible a été retenue car celle-ci diminue le temps de passage des espèces dans le plasma et donc leur fragmentation.

Une fois les débits et pressions stabilisés, le générateur couplé à la boîte d'accord sont mis sous tension pour activer le plasma pour une période donnée. En fin de dépôt, le générateur est mis hors tension, les arrivées de précurseurs sont fermées et un pompage de 2 heures est réalisé avant la remise à l'air du réacteur pour retirer les échantillons et procéder au nettoyage de l'enceinte et du piège.

Les dépôts ont été réalisés à 10, 15, 20, 30 et 40 W pendant 3, 6, et 10 minutes. En fonction des caractérisations envisagées, les couches ont été déposées sur des wafers de silicium, mais aussi sur des supports poreux d'alumine (Figure IV.2) et des quartz, destinés à des mesures de perméation au gaz et d'adsorption-désorption par microbalance à quartz (voir partie IV.3).

### **IV.3) Caractérisation structurale des films minces**

#### **IV.3.1) Analyses morphologiques**

##### IV.3.1.1) Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Ces caractérisations ont été réalisées à l'IEM en collaboration avec Didier Cot, responsable du service Microscopie.

L'appareil utilisé est un MEB Hitachi 4800 opérant à 2 kV sur les échantillons métallisés au platine. Cette technique nous permet de visualiser la morphologie des films, les défauts de surface ou observer la porosité [23]. Sur la tranche, il est possible de mesurer approximativement l'épaisseur. Pour les couches sol-gel, l'erreur de mesure difficilement estimable, est due principalement à la contraction des couches sous le faisceau d'électrons, ce qui complique également l'observation de la porosité. L'utilisation d'une faible tension 2 kV est donc recommandée pour minimiser ces effets.

##### IV.3.1.2) L'ellipsométrie spectroscopique

Cette méthode non destructive facile à mettre en œuvre a pu être utilisée au CEA-LETI Minatec. Elle permet d'obtenir rapidement l'indice de réfraction et l'épaisseur de la couche (entre 1 nm et quelques  $\mu\text{m}$ ) [24]. Elle a pu être appliquée sur les couches sol-gel avant et après traitement thermique ou UV afin de mesurer la contraction des couches. Nous verrons plus tard que son utilisation peut être couplée à une cellule d'adsorption de solvant pour étudier la porosité des couches minces. L'appareil utilisé ici est un ellipsomètre spectroscopique KLA TENCOR SE 1280 avec des longueurs d'onde variant de 220 à 820 nm. Une optimisation sur l'épaisseur et les indices est réalisée afin de faire correspondre les courbes théoriques et expérimentales jusqu'à un indice de confiance de 95 % et un coefficient d'extinction ( $k$ ) nul.

Cette caractérisation a été réalisée dans la partie la plus homogène au centre du wafer. (1 seul point de mesure).

## Chapitre IV : Synthèses et techniques de caractérisation des films minces mésostructurés organosiliciés déposés par spin on et des films de styrène déposés par PECVD

---

### IV.3.1.3) Microscopie à Force Atomique (AFM)

Ces mesures ont été menées principalement à l'Université Montpellier 2 en collaboration avec le docteur Michel Ramonda.

Le microscope à force atomique (ou AFM pour Atomic Force Microscope) est un type de microscope à sonde locale qui sert ici à visualiser la topographie de la surface des échantillons et déterminer la rugosité de surface, très importante pour les étapes de CMP [25]. Le mode de fonctionnement utilisé ici est la modulation d'amplitude dit "tapping". Il consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz), avec une certaine amplitude. Quand la pointe interagit avec la surface, l'amplitude décroît car la fréquence de résonance change. Une rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier.

La résolution de l'appareil est fonction de la taille de la pointe qui peut également être pourvue de différentes raideurs en fonction des surfaces. Pour notre part, nous avons utilisé un appareil de type Nanoscope IIIa de Digital Instruments. Les pointes utilisées avaient un diamètre nominal de 5-10 nm et une raideur de l'ordre de 20-70 N.m<sup>-1</sup>.

### **IV.3.2) Analyses mésostructurales**

#### IV.3.2.1) Diffraction des Rayons X sur goniomètre classique (DRX 1D)

Cette technique de base non destructive permet de rendre compte, immédiatement après dépôt de l'organisation de la mésostructure par la présence d'un ou plusieurs pics de diffraction [26]. La périodicité des matériaux mésostructurés étant de quelques nanomètres, les diagrammes sont enregistrés à très bas angles (entre 0,6 et 3° en 2 $\theta$ ) en géométrie Bragg-Brentano ( $\theta/2\theta$ ) et incidence rasante, avec un diffractomètre Bruker D5000 ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ , 40 kV, 20 mA). La radiation K $\alpha$  du cuivre est monochromatisée par un cristal graphite dans le faisceau X. La résolution de la mesure est de l'ordre de la longueur d'onde des rayons X ( $\approx 1 \text{ \AA}$ ), ce qui rend cette technique très précise pour la mesure de nos distances interréticulaires. Les mesures sont effectuées sur les échantillons sol-gel après le dépôt, le séchage à 150 °C puis la calcination à 450 °C.

## Chapitre IV : Synthèses et techniques de caractérisation des films minces mésostructurés organosiliciés déposés par spin on et des films de styrène déposés par PECVD

---

La longueur de cohérence de la structure peut être déterminée à partir de l'analyse des pics de diffraction, en appliquant la formule de Scherrer [27] :

$$L = \frac{\lambda}{\Delta(2\theta)\cos(\theta_0)} \quad (\text{IV.3})$$

Avec :

$\lambda$ , la longueur d'onde (1,5405 Å) ;

$\Delta 2\theta$ , la largeur à mi-hauteur (radians) ;

$\theta_0$ , l'angle de Bragg (radians).

### IV.3.2.2) Diffraction des Rayons X sur plaques (DRX 2D) et GISAXS

La DRX 2D a été réalisée au Laboratoire de Physique du Solide (LPS) à Orsay en collaboration avec le docteur Pierre-Antoine Albouy. Nous appellerons par la suite GISAXS (Grazing Incidence Small angle Scattering X-ray Scattering), la technique mise en œuvre au synchrotron (ESRF) de Grenoble (ligne D2AM) sous la tutelle du docteur Jean-Paul Simon.

Par rapport à la DRX 1D, les mesures permettent de remonter à l'orientation et à la symétrie de la mésostructure pour en extraire le réseau de Bravais [25].

Les montages de DRX 2D et GISAXS sont identiques sur le principe, seule la source est différente. Dans la DRX 2D, le montage est pourvu d'une source X constituée d'une anode tournante qui délivre un faisceau monochromatique de faible taille et focalisé (0,2 x 0,2 mm<sup>2</sup>, 50 kV, 30 mA,  $\lambda = 0,1542$  nm). Pour le GISAXS, le faisceau synchrotron est de taille similaire mais beaucoup plus énergétique ( $\approx 9$  keV) avec une forte densité de photons X. Cet apport supplémentaire d'énergie augmente la résolution et la quantité d'information.

Dans les deux cas, les échantillons sont installés sur une platine rotative motorisée et placés tangentiellement par rapport au faisceau X ce qui correspond à une géométrie en incidence rasante [28]. L'angle d'incidence fixe choisi est souvent proche de l'angle critique du support (wafer de silicium). Les clichés de diffraction sont enregistrés sur des films photostimulables

## Chapitre IV : Synthèses et techniques de caractérisation des films minces mésostructurés organosiliciés déposés par spin on et des films de styrène déposés par PECVD

---

ou des détecteurs CCD. Des informations relatives à la microporosité sont aussi extraites des clichés GISAXS (annexe I).

La connaissance de la distance échantillon-détecteur est primordiale pour le calcul des distances interréticulaires par la loi de Bragg. Elle est de 628 mm pour les mesures de DRX 2D et de 1203 mm pour les mesures de GISAXS avec les échantillons sol-gel. Elle atteint 270 mm pour les films PECVD.

### IV.3.2.3) Microscopie Electronique en Transmission (TEM)

Ces mesures ont été réalisées au laboratoire CIRIMAT de Toulouse en collaboration avec Lucien Datas.

Cette technique est complémentaire de la DRX 2D pour déterminer la mésostructure mais permet aussi d'observer directement la taille des mésopores [29]. De même que pour le MEB, un faisceau d'électrons est utilisé comme source, pour observer ici l'échantillon en transmission. Ceci nécessite une préparation fine de l'échantillon afin de pouvoir le traverser. Dans notre cas, la mise en œuvre est simplifiée par grattage de la couche en présence d'éthanol puis dépôt sur une grille d'observation.

La diffraction électronique sur l'échantillon est impossible pour cet appareillage en raison de l'angle de diffraction faible très proche du faisceau incident. Ceci nécessite l'observation de l'échantillon selon différents axes de zone pour en déduire la mésostructure. Il faut ainsi trouver des domaines orientés avec des axes de zone (perpendiculaires aux plans) parallèles à l'axe optique du microscope pour visualiser les plans de pores. A partir de la transformée de Fourier de l'image, un cliché de diffraction peut être représenté pour chaque axe. Il n'empêche que cette technique ne rend compte que de l'observation en 2 dimensions de l'échantillon. Lorsque peu d'axes de zones sont observables ( $\leq 2$ ), le type de mésostructure ne peut être déterminé sans ambiguïté et nécessite des mesures de DRX complémentaires.

Pour nos échantillons, seulement 2 axes de zones ont pu être observés à partir d'un TEM JEOL-JEM 2100F travaillant à 200 keV.

### IV.3.3) Analyses chimiques et microstructurales

#### IV.3.3.1) Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Cette technique non destructive de spectroscopie moléculaire vibrationnelle basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau nous renseigne sur la réticulation du réseau organosilicié et le retrait du porogène pour les échantillons sol-gel. Concernant les couches issues de styrène, le degré d'ouverture des groupements benzéniques est facilement mis en évidence par comparaison des bandes d'absorption relatives aux liaisons CH<sub>x</sub> des cycles ou des chaînes carbonées linéaires.

Nous avons utilisé un appareil Nicolet 710 de résolution 2 cm<sup>-1</sup> pour les analyses en transmission sur une gamme spectrale 400 - 4000 cm<sup>-1</sup>. Des mesures utilisant le mode de réflexion atténuée (ATR) pour Attenuated Total Reflectance ont été nécessaires pour l'analyse des copolymères en poudre dans le même domaine de nombres d'onde.

Les mesures FTIR sont réalisées après chaque étape thermique subie par les échantillons et le wafer de silicium est pris comme référence pour la ligne de base.

Sur les spectres des échantillons sol-gel, la superposition partielle ou totale des bandes en raison de domaines d'absorbance communs, a nécessité des décompositions spectrales. Les massifs ont été décomposés mathématiquement avec le logiciel Labspec pour déterminer les différentes contributions des différentes vibrations [30].

#### IV.3.3.2) Résonance Magnétique Nucléaire du solide (<sup>29</sup>Si RMN)

Ces mesures ont été effectuées au laboratoire du service commun de l'Université Montpellier 2 en collaboration avec Karine Parra.

Cette technique très sensible nous renseigne sur l'environnement chimique des atomes. Elle a été appliquée à l'environnement du silicium des échantillons sol-gel afin d'évaluer l'évolution de la condensation du réseau organosilicié et la conservation du caractère hybride des matériaux après les étapes de séchage à 150 °C et de calcination à 450 °C [31, 32].

## Chapitre IV : Synthèses et techniques de caractérisation des films minces mésostructurés organosiliciés déposés par spin on et des films de styrène déposés par PECVD

---

La mesure a été réalisée avec un appareil Bruker DRX300 (300 MHz) sur des poudres équivalentes à nos films pour disposer d'une quantité de matière suffisante. Les poudres sont placées dans un rotor de 4 mm en zircone où l'importance d'avoir un échantillon sous forme de poudre suffisamment fine. Ensuite le tout est disposé dans l'aimant de l'appareil et mis en rotation pour tourner à grande vitesse (dans le cas du silicium :  $5000 \text{ tours.min}^{-1}$ ) à un angle particulier dit angle magique ( $54,7^\circ$ ) pour éviter les phénomènes d'anisotropie et augmenter la résolution. La composition de couche étudiée est 16-18-14 (voir tableau IV.3).

### IV.3.3.3) Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)

Les mesures et interprétations des spectres XPS ont été réalisées par Valérie Flaud (Université Montpellier 2) et Eric Bêche du laboratoire PROMES à Odeillo.

Cette méthode d'analyse de proche surface permet de caractériser l'environnement atomique sur une profondeur de 5 nm environ correspondant au libre parcours moyen des électrons dans le matériau. Elle repose sur l'analyse des électrons de cœur expulsés d'un atome soumis à un bombardement de rayons X de longueur d'onde connue. La technique permet également de faire une analyse semi-quantitative des éléments chimiques en présence par comparaison des intensités en photoélectrons. Les éléments légers tels que l'hélium et l'hydrogène ne sont pas détectables.

La technique a été utilisée sur les échantillons sol-gel après différentes étapes thermiques à 150, 250 puis 450 °C et sur les échantillons à base de styrène déposés à différentes puissances [33, 34].

Pour palier la faible profondeur d'analyse, il est possible d'alterner des étapes d'abrasion par décapage ionique et d'analyse XPS. Cependant l'abrasion peut être sélective en fonction des éléments en présence et s'avère non concluante pour les échantillons mésoporeux.

L'appareil utilisé à l'Université Montpellier 2 est un ESCALAB 250 ThermoElectron équipé d'une source aluminium de raie monochromatique  $K\alpha$  d'énergie 1486,6 eV. Les échantillons sont placés sous vide environ 24 h avant analyse. Les pics d'énergie étudiés sont ceux du silicium, du carbone et, dans une moindre mesure, celui de l'oxygène.

## Chapitre IV : Synthèses et techniques de caractérisation des films minces mésostructurés organosiliciés déposés par spin on et des films de styrène déposés par PECVD

---

### IV.3.3.4) Spectroscopie de masse des ions secondaires par temps de vol (TOF-SIMS)

Ces mesures ont été réalisées au CEA LETI Minatec sur des échantillons sol-gel traités thermiquement, ou par UV, afin de déterminer les changements de composition chimique des couches en profondeur par abrasion ionique [35].

La méthode TOF-SIMS n'est pas quantitative et ne permet aucunement d'avancer des valeurs de composition chimique des matériaux. Elle repose sur l'analyse des ions secondaires séparés par (masse/charge) produits par pulvérisation ionique de la surface de l'échantillon avec des ions primaires de hautes énergies (1 à 10 keV). L'analyseur à temps de vol analyse simultanément tous les ions secondaires émis. Les spectres de masse obtenus représentent l'intensité des ions secondaires en fonction de leurs masses. La technique permet d'obtenir une très bonne résolution en masse de tous les éléments chimiques et une analyse profilométrique avec une résolution spatiale de l'ordre du nanomètre.

### IV.3.3.5) Analyses chimiques RBS-ERDA-NRA

Ces analyses ont été menées au sein du laboratoire ARCANE – CENBG à Gradignan sur les échantillons à base de styrène de différentes puissances, pour déterminer précisément leur composition chimique [36].

L'analyse de recul élastique de particules légères (ERDA) (Elastic Recoil Detection Analysis en anglais) est très sensible pour l'analyse chimique des éléments légers tels que l'hydrogène. Le faisceau d'ions incident induit l'éjection vers l'avant des atomes après recul élastique, ces atomes sont ensuite analysés. L'ERDA ne donne uniquement que la quantité absolue d'hydrogène (en atomes  $\text{cm}^{-2}$  ou  $\text{cm}^{-3}$ ). Le pourcentage atomique en hydrogène de la couche n'est alors accessible que par la connaissance de la concentration des autres éléments. Il est donc nécessaire de coupler cette technique à d'autres techniques telles que l'analyse de réaction nucléaire (NRA) pour extraire la concentration en carbone et oxygène et la spectrométrie de rétrodiffusion rutherford (RBS) pour la teneur en silicium.

Le faisceau incident de l'ERDA est composé d'ions hélium (2,2 MeV). Il est incliné de  $10^\circ$  par rapport à la cible alors que le détecteur est placé à  $20^\circ$  vers l'avant de l'échantillon.

## Chapitre IV : Synthèses et techniques de caractérisation des films minces mésostructurés organosiliciés déposés par spin on et des films de styrène déposés par PECVD

---

La technique NRA utilise un faisceau de deutons d'énergie 900 KeV pour l'analyse de l'oxygène et 1050 KeV pour le carbone. Des références d'alumine pour l'oxygène et de silicium implanté de carbone pour l'élément carbone sont utilisées pour déterminer les concentrations exactes.

La méthode RBS met en œuvre un faisceau d'hélium d'énergie 2,6 MeV, pour une incidence normale et une détection à 160° de la direction incidente avec un faisceau de diamètre 1 mm pour un courant de 7 nA.

### IV.3.4) Analyses porosimétriques

#### IV.3.4.1) Réflectométrie des rayons X (RRX)

La réflectométrie des rayons X apporte ici des informations sur la densité électronique des couches. Elle peut également être utilisée pour déterminer leur épaisseur et leur rugosité à condition d'être dans une gamme d'épaisseur adaptée à l'appareillage (généralement inférieure à 300 nm) [37]. La densité électronique des couches est mesurée à partir de la courbe de réflectivité (signal réémis après l'interaction RX-électrons de la couche) au niveau de l'angle critique du film. Cet angle est nettement marqué par une baisse de l'intensité réfléchie, une partie du faisceau X étant absorbé dans la couche au-delà de son seuil critique.

A partir de la densité électronique,  $\rho_{\text{électronique}}$ , et connaissant la composition chimique du matériau, la masse volumique,  $\rho_{\text{massique}}$ , peut être déterminée aisément par le calcul, permettant ensuite d'accéder à la porosité dans le cas d'une couche poreuse dont la matrice solide possède une masse volumique connue [37] :

$$\rho_{\text{massique}} = \rho_{\text{électronique}} \times \frac{\sum c_j \times A_i}{N_A \times \sum c_j (Z_j + f'_i)} \quad (\text{IV.4})$$

Avec :

$c_j$ , le nombre d'élément atomique ;

$Z_j$ , le numéro atomique ;

$A_j$ , la masse atomique ;

$f'_j$ , le facteur de correction (négligeable  $\ll 1$ ).

## Chapitre IV : Synthèses et techniques de caractérisation des films minces mésostructurés organosiliciés déposés par spin on et des films de styrène déposés par PECVD

---

Ces mesures ont été conduites à l'IEM sur l'appareil de DRX 1D (Bruker D5000) pour des angles d'incidence compris entre 0 et 2°.

### IV.3.4.2) Ellipsométrie Porosimétrie (EP)

Ces mesures ont été effectuées au CEA LETI Minatec en collaboration avec le docteur Christophe Licitra sur les échantillons sol-gel.

La technique utilise le principe de l'ellipsomètre spectroscopique couplée ici à une cellule mise sous vide et contenant l'échantillon. La caractérisation du taux de porosité, de la taille des mésopores et de la variation d'épaisseur du film sont possibles. A partir de la courbe de désorption un module élastique peut être évalué [38].

L'appareil utilisé est l'EP12 de SOPRALAB [39]. Il permet de travailler dans une gamme de pression dans la cellule allant de 0,133 Pa (vide limite) à la pression de saturation du solvant considéré. Les courbes d'adsorption-désorption sont établies en 40 points de mesure pour chaque séquence et des temps de stabilisation pour chaque point, adaptés à la nature de l'échantillon. Les solvants utilisés sont le toluène ( $P_0 \approx 3\,333$  Pa à 20 °C, indice de réfraction à 633 nm,  $n_{\text{tol}} = 1,492$ ) et le méthanol ( $P_0 \approx 14\,000$  Pa à 20 °C, indice de réfraction à 633 nm:  $n_{\text{met}} = 1,329$ ). L'adsorption d'eau ( $P_0 = 2340$  Pa à 20 °C, indice de réfraction à 633 nm :  $n_{\text{eau}} = 1,331$ ) est également possible.

Le principe et les équations mises en jeu pour l'analyse de la porosité par EP sont détaillés en annexe 2.

### IV.3.4.3) Microbalance à quartz (QCM)

Cet appareil a recours à l'enregistrement de courbes d'adsorption-désorption de solvants dans une cellule sous vide par mesure précise de la prise en masse de l'échantillon via le changement de fréquence de vibration d'un quartz utilisé comme substrat. En conséquence le taux de porosité et les tailles de mésopores peuvent être déduits [40].

## Chapitre IV : Synthèses et techniques de caractérisation des films minces mésostructurés organosiliciés déposés par spin on et des films de styrène déposés par PECVD

---

Cet appareil a été conçu à l'IEM. La cellule est couplée à une pompe turbomoléculaire pour atteindre un vide secondaire alors qu'une pompe primaire est utilisée pendant la désorption. Nous avons utilisé cette technique sur les échantillons de styrène avec pour molécule sonde l'éthanol ( $P_0 \approx 5900$  Pa à 20 °C). Les cycles d'adsorption-désorption sont réalisés en 40 points de mesures espacés de trois minutes de stabilisation pour chaque pression. La nécessité de déposer les couches sur des quartz de diamètre, 1 cm, recouverts d'une fine couche d'or peut poser des problèmes d'adhérence (cas des échantillons sol-gel). De plus, l'influence du changement de support par rapport au substrat d'usage, peut aussi modifier les caractéristiques des matériaux étudiés notamment en PECVD. Le principe et la photographie du montage sont disponibles en annexe 3. L'avantage de cette technique est une mesure plus directe (indirecte avec l'EP) de la porosité par prise en masse du quartz et pour une surface supérieure (50 mm<sup>2</sup>), donc plus représentative du film.

### IV.3.4.4) Perméation de gaz

Ces mesures renseignent pour notre étude sur le caractère microporeux ou dense du matériau et sur la présence éventuelle d'imperfections dans les couches. En fonction de la sélectivité aux gaz sélectionnés et de leur perméance, la présence d'une mésoporosité interconnectée ou des craquelures peut notamment être identifiée [41].

La mesure est basée sur la détermination des flux de gaz à travers la membrane soumise à une différence de pression de part et d'autre de celle-ci. Le support utilisé est nécessairement poreux également.

Les films ont donc été déposés sur des supports plans d'alumine préalablement présentés (Figure IV.2), puis introduits dans la cellule de mesure en veillant à éviter les fuites aux interfaces du serrage. Les différences de pression transmembranaires appliquées varient entre 1,5 et 3 bars, et les gaz utilisés sont l'hélium, l'azote, le CO<sub>2</sub> puis l'héxafluorure de soufre (SF<sub>6</sub>). Les gaz sont introduits dans l'ordre croissant de leur diamètre cinétique. Chaque flux de gaz est mesuré indépendamment avec un débitmètre à bulle en sortie de membrane. Chaque mesure de perméation est alternée par une étape de dégazage par pompage sous vide

## Chapitre IV : Synthèses et techniques de caractérisation des films minces mésostructurés organosiliciés déposés par spin on et des films de styrène déposés par PECVD

---

de 2h pour retirer au maximum le gaz précédent pouvant rester. La photographie du montage est donnée en annexe 4.

### IV.3.4.5) Adsorption couplée à la diffraction des rayons X

Cette technique originale a été mise en place au Laboratoire de Physique du Solide (LPS) et les mesures ont été réalisées en collaboration avec le Docteur Pierre Antoine Albouy.

Cette technique consiste à associer la diffraction des rayons X à l'adsorption de gaz dans des matériaux présentant une mésoporosité ordonnée caractérisée par des pics de diffraction. Le principe de la technique et la présentation du montage, sont décrits plus précisément dans la référence [42]. La microporosité des murs du réseau et les tailles de mésopores peuvent être évaluées.

Lors du remplissage des pores par du gaz ou des solvants, il se produit une diminution du contraste électronique entre les murs et les pores caractérisé par la chute de l'intensité des pics de diffraction.

Pour l'analyse des mésopores, cette méthode d'analyse permet d'enregistrer les intensités diffractées en fonction de la pression de molécules sonde dans l'enceinte pour obtenir les isothermes d'adsorption-désorption. Cependant cette méthodologie n'a pu être ici mise en place en raison de l'indisponibilité du système de contrôle de pression.

Pour la caractérisation de la porosité des murs, un remplissage complet du matériau jusqu'à la pression de vapeur saturante du solvant (ou à 77 K pour N<sub>2</sub>) est réalisé. Le changement de contraste électronique permet d'écrire :

$$\frac{I}{I_0} = \left(1 - \frac{\rho_{\text{molécule sonde}}^{el}}{\rho_{\text{mur}}^{el}}\right)^2 \quad (\text{IV.5})$$

Avec:

$I_0$ , l'intensité de diffraction avant adsorption;

$I$ , l'intensité de diffraction après adsorption;

$\rho_{\text{molécule sonde}}^{el}$ , la densité électronique de la molécule sonde;

$\rho_{\text{mur}}^{el}$ , la densité électronique des murs.

## Chapitre IV : Synthèses et techniques de caractérisation des films minces mésostructurés organosiliciés déposés par spin on et des films de styrène déposés par PECVD

---

La détermination de la densité électronique des murs pleins  $\rho_{mur}^{el}$  permet de remonter à leur porosité  $\varepsilon_{mur}$  en considérant la densité électronique du squelette égale à celle de la silice hybride notée SiOCH:

$$\varepsilon_{mur} = \frac{\rho_{mur}^{el} - \rho_{SiOCH}^{el}}{\rho_{molécule\ sonde}^{el} - \rho_{SiOCH}^{el}} \quad (IV.6)$$

Avec :

$\rho_{SiOCH}^{el}$ , la densité électronique de la silice.

Les molécules sondes utilisées ont été le toluène, le dichlorométhane, le cyclohexane à température ambiante et l'azote à 77 K.

### IV.3.5) Mesures mécaniques

#### IV.3.5.1) Nanoindentation

Ces expériences ont été réalisées en collaboration avec les docteurs Marc Verdier et David Jauffres du laboratoire SIMAP de Grenoble, partenaire du projet PICSSEL.

Cette technique est appliquée pour déterminer le module élastique E et la dureté H (relative à la plasticité) de la couche [43].

Les films ont été indentés avec un appareil MTS fonctionnant en mode CSM (Mesure constante de la raideur S) avec une pointe Berkovitch pyramidale en diamant. La charge est appliquée à une fréquence d'oscillation verticale de 75 Hz et 1 nm d'amplitude. La zone d'indent est préalablement visionnée à l'aide d'un microscope optique. Pour chaque mesure, les résultats sont moyennés pour une succession de 5 indents dans la même zone. L'aire de l'empreinte résiduelle des indents est visualisée avec un AFM Nanoscope III. Le choix de films épais est privilégié pour s'abstenir de l'effet du substrat qui pourrait surestimer la valeur réelle du module. Les épaisseurs locales des films près des mesures d'indentation ont été déterminées par ellipsométrie spectroscopique chez notre partenaire industriel du projet PICSSEL, SOPRALAB.

## Chapitre IV : Synthèses et techniques de caractérisation des films minces mésostructurés organosiliciés déposés par spin on et des films de styrène déposés par PECVD

---

La méthode d'analyse communément utilisée en nanoindentation utilise le modèle d'Oliver Pharr (OP) [44]. Elle sera également comparée au modèle d'éléments finis Li-Vlassak (LV) [45]. Les deux théories sont décrites en annexe 5 ainsi qu'un exemple de courbe de charge-décharge.

### IV.3.6) Mesures électriques

#### IV.3.6.1) Mesures par sonde de mercure

Cette caractérisation primordiale a été réalisée au CEA-LETI Minatoc. La constante diélectrique et le courant de fuite dans le matériau sont mesurés par cette technique suivant son mode de fonctionnement [46].

L'équipement est fourni par Solid State Measurement (SSM 4951). Un empilement Métal-oxyde-Silicium (MOS) ou plutôt Métal-Oxyde-Métal (voir annexe 6) est obtenu en déposant une goutte de mercure qui joue le rôle d'électrode supérieure sur la couche. Le substrat de silicium est placé sur l'électrode inférieure pour assurer la différence de potentiel. La mesure est effectuée à une tension alternative variable de fréquence 100 kHz et d'amplitude 2V. La mesure de capacité (accumulation des charges) est effectuée sur un intervalle en tension continue compris entre -20 et +15V. Le détail de la mesure est expliqué en Annexe 6.

**Le courant de fuite mesuré en fonction de la tension continue appliquée n'a pu être évalué en raison de l'indisponibilité de ce mode de fonctionnement sur l'appareil.**

#### **IV.4) Conclusion**

Ce chapitre a permis de présenter la méthodologie mise en œuvre pour la synthèse des matériaux organosiliciés poreux et à base de styrène en fonction des applications visées. Pour les échantillons sol-gel, différentes variations paramétriques ont été retenues, notamment plusieurs agents structurants et porogènes, avec pour objectif d'obtenir des films minces hybrides mésoporeux à pores isolés et organisés. En PECVD, une procédure a été mise en place pour le dépôt de films à base de styrène où la puissance et le temps de dépôt sont les variables principalement étudiées. Enfin, la dernière partie du chapitre IV, fait état des nombreuses techniques de caractérisation qui seront à même de nous aider à analyser les relations structures-propriétés et ainsi évaluer l'intérêt potentiel de ces films élaborés en vue d'une intégration.

## Références

- [1] [Yu K., Smarsly B., Brinker C.J., *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 47.
- [2] Dubois G., Volksen W., Magbitang T., Miller R. D., Gage D. M., Dauskardt R. H., *Adv. Mater.* 19 (2007) 3989.
- [3] Ro H. W., Char K., Jeon E.-C., Kim H.-J., Kwon D., Lee H.-J., Lee J.-K., Rhee H.-W., Soles C. L., Yoon D. Y., *Adv. Mater.* 19 (2007) 705.
- [4] <http://www.mayaterials.com/>.
- [5] Griffin W.C., *Journal of the Society of Cosmetic Chem.* 5 (1954) 259.
- [6] McDonagh C., Bowe P., Mongey K., MacCraith B.D., *J. Non Crystalline* 306 (2002) 138-148.
- [7] Brinker C.J., Scherer G.W., *Sol-gel Science Academic Press Inc.*, 1990.
- [8] Alonso B., Balkenende A.R., Albouy P.A., Amenitsch H., Rager M.N., Babonneau F., *J. Sol-gel Sci. Technol.* 26 (2003) 587.
- [9] Alonso B., Balkenende A.R., Albouy P.A., Durand D., Babonneau F., *New. J. Chem.* 26 (2002) 1270.
- [10] Klotz M., Ayrat A., Guizard C., Cot L., *J. Mat. Chem.* 10 (2000) 663-669.
- [11] Dubois G., Volksen W., Magbitan T., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 48 (2008) 187.
- [12] Annese E., Viol C.E., Zhou B., Fujii J., Vobornik I., Baldacchini C., Betti M.G., Rossi G., *Surf. Sci.* (2007) 4242.
- [13] Sheraw C.D., Jackson T.N., Eaton D.L., Anthony J.E., *Adv. Mater.* 15 (2003) 2009.
- [14] Wang S.D., Dong X., Lee C.S., Lee S.T., *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 9892.
- [15] Hu W. S., H. Y. J. Tao Y. T., Wei D. H., Wu Y. S., *Langmuir* 21 (2005) 2260-2266.
- [16] Pinault J.F., Thèse "Travaux sur le développement d'un auxiliaire chiral applicable à la phase solide et permettant de créer des centres chiraux quaternaires", Université de Sherbrooke, Canada, 2008.
- [17] Bertrand H., Thèse "Hétérocycles aromatiques étendus : variations structurales pour l'autoassemblage bi-dimensionnel et la reconnaissance d'ADN G-quadruplexe", Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2008.
- [18] Frattarelli D., F. A. Schiavo M., Ratner M A., Marks T. J., *JACS* 131 (2009) 12595-12612
- [19] Hix G.B., Caignaert V., Rueff J.M., Le Pluart L., Warren J.E., Jaffrès P.A., *Crystal growth design*, 7 (2007) 208.
- [20] Théobald M., Thèse « Dépôt de Carbone amorphe hydrogéné par PECVD pour l'élaboration de microcibles. Dopage et caractérisation », Université Montpellier II, 2000.
- [21] Ennajdaoui A., Thèse "optimisation des conditions de synthèse par CVD plasma de membranes conductrices de protons pour piles à combustible", Université Orléans, 2009.
- [22] Mérian T., Thèse "Etude de la polymérisation plasma, en mode continu ou pulsé, de l'aniline et de la 3-fluoroaniline : Application à la détection de gaz, l'ammoniac", Université du Maine, Le Mans, 2009.
- [23] Pai R., Humayun R., Schulberg M., Sengupta A., Watkins J., *Science* 303 (2004) 507.
- [24] Ciamarella F., Jousseume V., Maitrejean S., Verdier M., Remiat B., Zenasni Z., Passemard G., *Thin Solid Films* 495 (2006) 124-129.
- [25] Hermans T., Choi J., Lohmeijer B. G.G., Dubois G., Pratt R. C., Kim H.C., Waymouth R. M., Hedrick J. L., *Angw. Chem. Int. ed.* 45 (2006) 6648.

## Chapitre IV : Synthèses et techniques de caractérisation des films minces mésostructurés organosiliciés déposés par spin on et des films de styrène déposés par PECVD

---

- [26] Besson S., Thèse « Films organisés de silice mésoporeuse : synthèse, caractérisation structurale et utilisation pour la croissance de nanoparticules », Ecole polytechnique Palaiseau, 2002.
- [27] Guinier A., *Théorie et Technique de la Radiocristallographie* ed Dunod, 1956, p. 462.
- [28] Klotz M., Albouy P.A., Ayral A., Ménager C., Grosso D., Van der Lee A., Cabuil V., Babonneau F., Guizard C., *Chem. Mater.* 12 (2000) 1721-1728.
- [29] Yu K., Smarsly B., Brinker C.J., *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 47.
- [30] Grill A., Neumayer D. A., *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 6697.
- [31] Brunet F., *J. Non Crystalline Solids* 231 (1998) 58-77.
- [32] Gerbaud G., Hediger S., Bardet M., Favennec L., Zenasni Z., Beynet J., Gourhant O., Jousseume V., *Phys. chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 9729-9737.
- [33] Haidopoulos M., Larrieu J., Horgnies M., Houssiau L., Pireaux J.J., *Surf. Interf. Analy.* 38 (2006) 1266.
- [34] Kim C. Y., Kim S. H., Navamathavan R., Choi C.K., Jeung W.Y., *Thin Solid Films* 516 (2007) 340-344.
- [35] Puyrenier W., Thèse « Etude d'un matériau diélectrique poreux de type SiOCH. Effets des post traitements plasma et de nettoyage et intégration ». Université Montpellier II, 2007.
- [36] Gourhant O., Thèse « Elaboration et caractérisation de matériaux à très faible constant diélectrique de type a-SiOCH élaborés par PECVD », Université Joseph Fourier, Grenoble, 2008.
- [37] Van der Lee A., "Principe de base de Réflectométrie X et Application à l'Analyse de Porosité", Colloque formation « TIMCOMCOM2 », Montpellier, 2008.
- [38] Bourgeois A., Thèse "Adsorption et condensation de gaz dans des couches minces diélectriques mésoporeuses suivies par ellipsométrie spectroscopique", Université Pierre et Marie Curie Paris 6, 2005.
- [39] B. R. Licitra C., Chevolleau T., Bertin F., *Thin Solid Films* 518 (2010) 5140.
- [40] V. d. L. A. Rouessac V., Bosc F., Durand J., Ayral A., *Micro. Meso. Mater.* 111 (2008) 417-428.
- [41] Yacou C., Thèse "Développement de membranes céramiques multifonctionnelles à porosité hiérarchique pour le traitement et la séparation de gaz", Université Montpellier II, 2009.
- [42] Albouy P.A., Ayral A., *Chem Mater.* 14 (2002) 3391-3397.
- [43] Jauffrès D., Yacou C., Verdier M., Dendievel R., Ayral A., *Micro. Meso. Mater.* 140 (2011) 120-129.
- [44] Pharr O., Oliver W.C., Pharr G.M., *J. Mater. Res.* 19 (2004) 1.
- [45] Chen X., VLassak J.J., *J. Mater. Res.* 16 (2001) 2974.
- [46] Favennec L., Jousseume V., Rouessac V., Fusalba F., Durand J., Passemar G., *Mater. Sci. Semicond. Process.* 7 (2004) 277.

# **Chapitre V : Etude mésostructurale et microstructurale des couches minces organosiliciées mésostructurées déposées par voie sol-gel**

Ce chapitre est consacré à la caractérisation structurale des couches que ce soit pour la détermination des paramètres et du type des mésostructures obtenues ou pour l'étude de la formation du réseau organosilicié se produisant simultanément au retrait du porogène. Des études en température seront menées pour suivre l'évolution des matériaux au cours du cycle thermique, avec, notamment, la contraction des couches et des mésostructures. Le gonflement de la mésophase sera également analysé pour mieux comprendre la formation des micelles et contrôler la taille des pores. Enfin nous montrerons la faisabilité des couches les plus prometteuses, en environnement salle blanche sur des wafers de 200 mm de diamètre et l'effet du traitement UV en substitution du traitement thermique conventionnel.

## **V.1) Morphologie des couches minces déposées**

### **V.1.1) Homogénéité et rugosité des couches**

L'observation MEB des couches calcinées montre une très bonne homogénéité en surface du matériau et l'absence de craquelures pour les différentes compositions étudiées (Figure V.1). Les épaisseurs observées varient dans une gamme de 300 à 500 nm. Aucune démixtion entre la matrice et les copolymères n'a pu être observée à l'échelle de l'observation MEB. La forte contraction des couches sous le faisceau d'électrons à fort grandissement montre que les matériaux sont souples ou se dégradent sous l'effet du champ électronique appliqué.

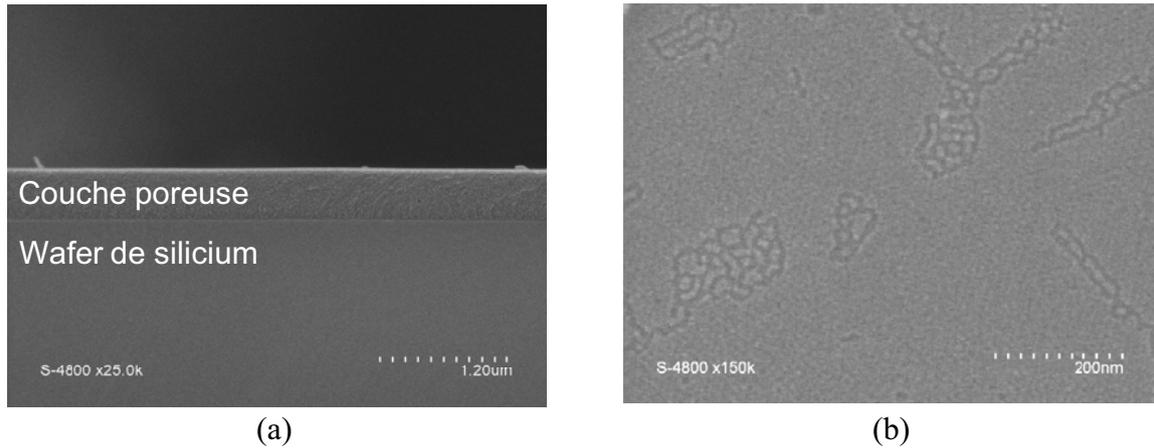


Figure V. 1 : Images MEB d'un échantillon 16-18-18 en tranche (a) et en surface (b).

Par ailleurs, des empreintes sont observables localement en surface, confirmées par AFM. Cet effet est visible après séchage à 150 °C et calcination à 450 °C. Quelques agrégats de copolymères rejetés à l'interface sont suspectés de laisser ce type d'empreintes après leur élimination. Malgré ce phénomène qui croit avec la teneur en copolymère, la rugosité moyenne (RMS) des couches est faible pour les compositions 16-18, comprise entre 0,4 et 0,6 nm. Sur les échantillons 16-18-14 et 16-18-18, l'AFM permet l'observation de micelles isolées et ordonnées après séchage à 150 °C puis de pores ordonnés après calcination à 450 °C (Figure V.2). La faible rugosité indique que les mésopores sont non débouchants en surface, leur présence est détectée par des différences de dureté entre les murs organosiliciés et les pores en mode tapping.

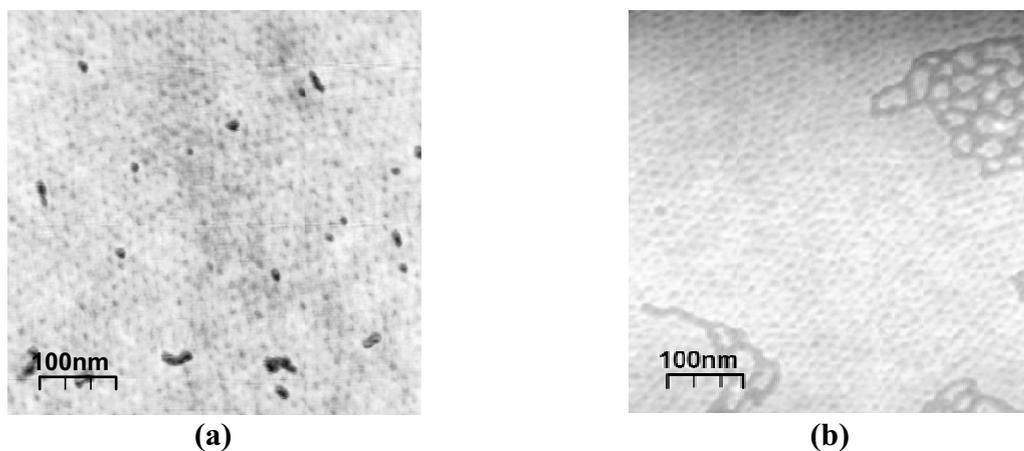


Figure V. 2 : Images AFM du film 16-18-18 séché (a) et calciné (b).

## Chapitre V : Etude mésostructurale et microstructurale des couches minces organosiliciées mésostructurées déposées par voie sol-gel

Des structures vermiculaires régulières pour le moins surprenantes ont été observées pour les compositions 16-25-14 et 16-25-18 (Figure V.3a). Cette structure a tendance à augmenter la rugosité de l'interface film/air (RMS = 0,7 nm). A plus forte concentration en copolymère, ces vermicules disparaissent et des mésopores isolés sont observés (16-25-22) (Figure V.3b).

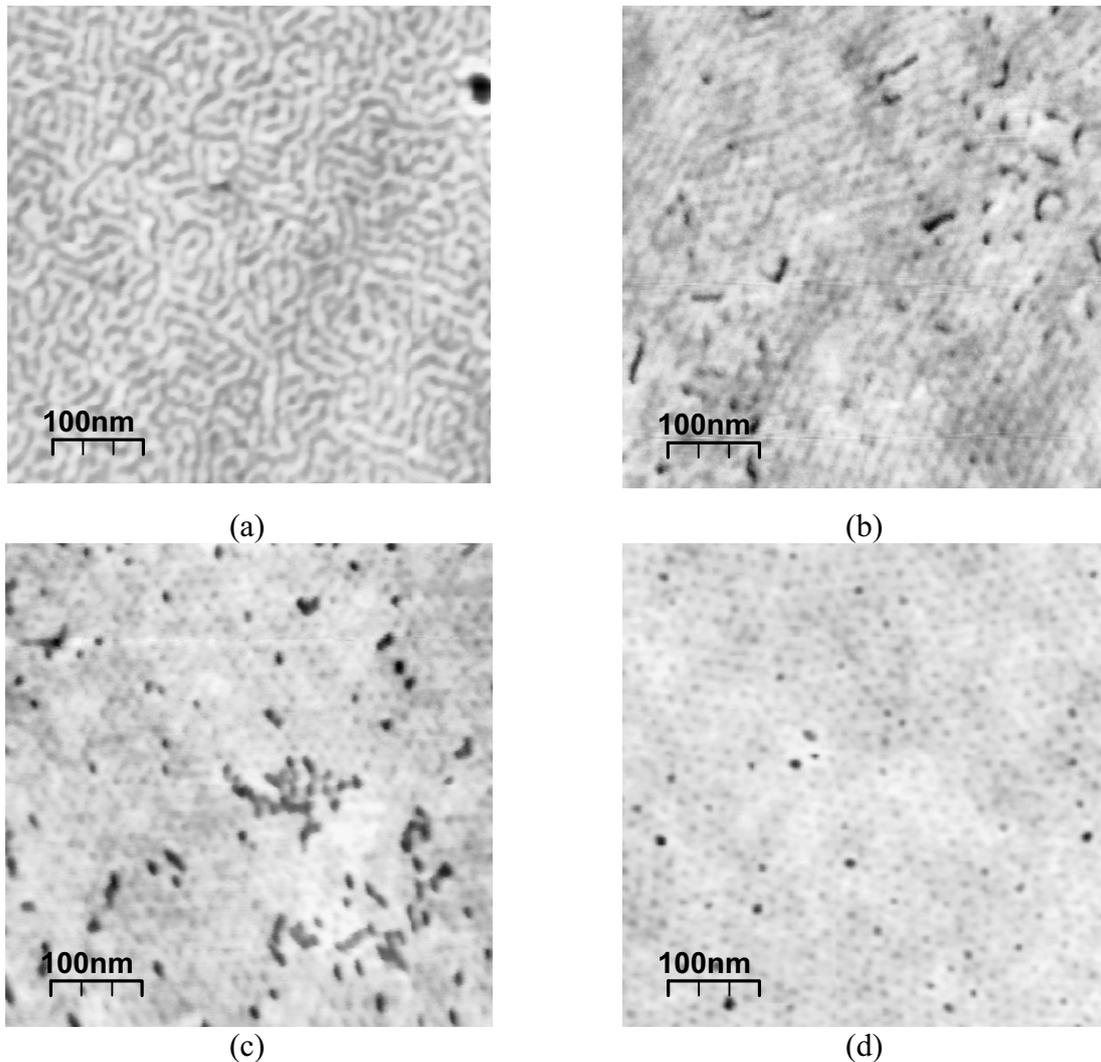


Figure V. 3 : Images AFM des échantillons séchés 16-25-14 (a), 16-25-22 (b), 23-31-18 (c) et 38-48-18.

Des mésopores isolés ont seulement été observés en surface principalement pour des faibles valeurs du rapport  $r$  ( $r \leq 0,18$ ), avec les copolymères 16-18, 16-25, 23-31 et 38-48.

La rugosité et l'observation de pores interconnectés ou d'agrégats augmentent avec la teneur en porogène à l'exception de la famille 16-25, expliquée par la perte de la structure vermiculaire. Une autre particularité est l'absence de mésophases ou d'agrégats avec les

échantillons 6-6, les entités semblent dispersées de manière homogène dans le matériau. Ceci est confirmé par une faible rugosité (Figure V.4).

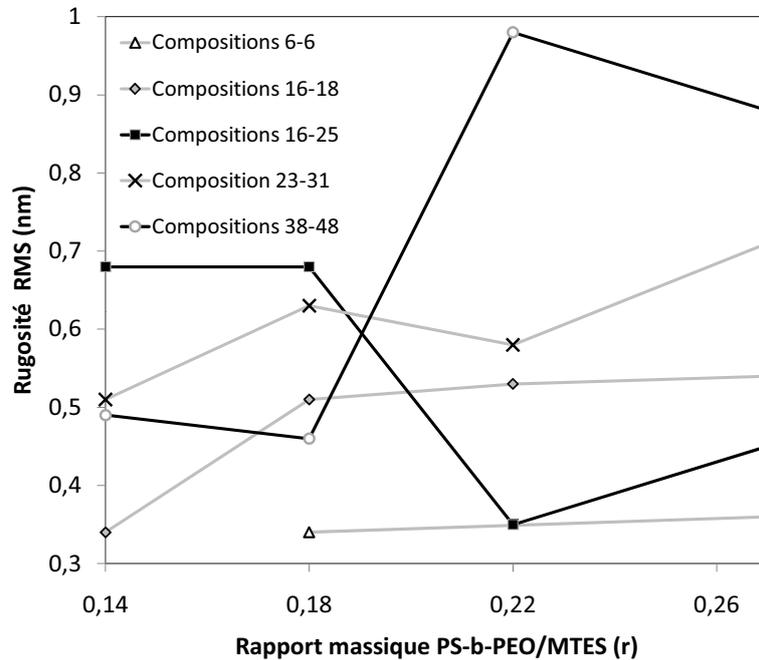


Figure V. 4 : Evolution de la rugosité RMS (moyenne) en fonction du paramètre r sur les échantillons séchés à 150 °C.

### V.1.2) Hydrophobie des couches

Juste après calcination à 450 °C sous diazote, une mesure d'angle de goutte à l'eau a été effectuée sur les couches avec un appareillage monté au laboratoire. Il est composé d'une caméra située face à un support sur lequel est placé l'échantillon. Une acquisition d'image est effectuée après le dépôt d'une goutte d'eau milliQ de 40  $\mu$ L sur la couche. L'angle de goutte est mesuré entre l'interface liquide/solide et la tangente de l'interface liquide /air avec le logiciel Image J. Les résultats sont établis à partir d'une valeur moyenne issue de 5 points de mesure.

Toutes les couches présentent un fort caractère hydrophobe en surface avec un angle de goutte de  $105 \pm 3^\circ$  (Figure V.5). Les groupements Si-CH<sub>3</sub> du MTES semblent donc être conservés et les groupements silanols résultant de l'hydrolyse du MTES être éliminés. Nous reviendrons en détail sur la structure moléculaire des couches dans la partie V.3.

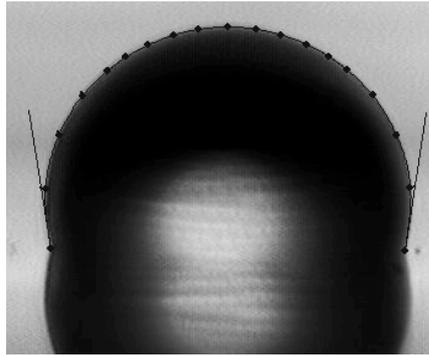


Figure V. 5 : Image d'une goutte d'eau MilliQ déposée à la surface d'un film 16-18-18 calciné.

## **V.2) Etude mésostructurale des couches minces**

### **V.2.1) Influence de la concentration et du type de copolymère sur l'organisation de la mésoporosité**

#### **V.2.1.1) Degré d'organisation des mésostructures**

Par DRX 1D, des mésostructures ordonnées ont pu être seulement mises en évidence pour les copolymères 16-18, 16-25 et 23-31 avec la présence d'un pic principal de forte intensité (Figure V.6). Au contraire, les diffractogrammes des compositions 6-6, 30-20, 30-30 et 38-48 donnent lieu à un épaulement large ou aucun pic après calcination. Ces résultats confirment les observations morphologiques pour les compositions 6-6, 30-30 ou 30-20 pour lesquelles aucun ordre apparent de pores n'a été observé en surface des couches par AFM. Au contraire, les échantillons 16-25-14 et 16-25-18 affichent un pic de diffraction étroit et intense permettant de suspecter un ordre à longue distance. Ceci signifie aussi que la mésostructure du matériau en volume est différente de la structure vermiculaire désorganisée observée en surface.

Pour les mésostructures organisées, les distances interréticulaires déduites de la relation de Bragg varient entre 8 et 9,2 nanomètres selon les matériaux après calcination. La longueur de cohérence des domaines organisés calculée à partir de la relation de Scherrer (équation IV.3)

## Chapitre V : Etude mésostructurale et microstructurale des couches minces organosiliciées mésostructurées déposées par voie sol-gel

dépasse généralement 150 nm (Tableau V.1). Les distances interréticulaires sont plus faibles avec les copolymères 16-25 et 23-31.

Tableau V. 1 : Distances interréticulaires et longueur de cohérence des films mésostructurés organisés après calcination.

Compositions	Distance interréticulaire $\pm 0,1$ nm	Longueur de cohérence (nm)
16-18-14	9,2	158
16-18-18	8,7	174
16-18-22	9,2	140
16-18-27	8,7	130
16-25-14	8	155
16-25-18	8,6	181
23-31-14	8,3	187
23-31-18	8,3	173

De ces résultats, nous observons que des balances hydrophiles lipophiles (HLB) autour de 11 sont favorables à l'organisation des mésostructures et cela, pour des masses molaires inférieures à  $5400 \text{ g.mol}^{-1}$ . Les interactions hydrophiles entre les copolymères (partie PEO majoritaire dans 16-18, 16-25, 23-31) et la matrice semblent guider l'organisation des mésophases. A plus fort taux en copolymères ( $r > 0,18$ ), avec les compositions 16-25 et 23-31 (Figure V.6), une moindre mobilité des chaînes amphiphiles et/ou des effets stériques sont susceptibles de perturber l'auto-organisation. Une autre hypothèse est, une trop forte interaction hydrophile entre les siloxanes et/ou silanols de la matrice avec les chaînes PEO, pouvant gêner la réticulation du réseau et l'organisation à l'échelle mésoscopique. Il faut enfin noter que le pic de diffraction se décale vers de plus grandes distances interréticulaires avec l'augmentation du taux de copolymère. On peut donc s'attendre à une augmentation associée de la taille des mésopores.

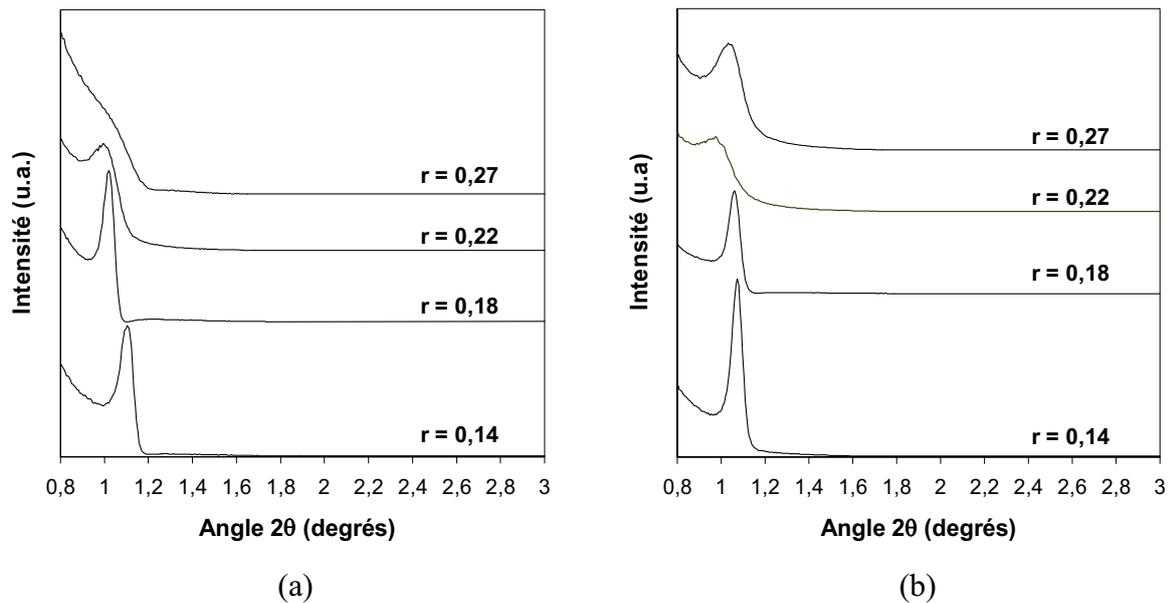


Figure V. 6 : Evolution de l'allure des diffractogrammes 1D pour les échantillons 16-25 (a) et 23-31 (b) calcinés en fonction du taux en porogène.

### V.2.2) Influence du temps d'hydrolyse sur l'organisation de la porosité

Comme évoqué au chapitre IV, un optimum de vieillissement de la solution permet d'atteindre les mésostructures les plus organisées pour une composition donnée.

Avec les compositions 16-18, 16-25 et 23-31 et  $r \leq 0,18$ , la mésostructure est la plus organisée entre 45 et 60 minutes de vieillissement avant dépôt, ce qui est confirmé par des domaines de cohérence plus importants (Figure V.7). L'organisation de la porosité en fonction du temps est plus étendue pour de faibles rapports  $r$  en copolymère ( $r \leq 0,18$ ) alors qu'une diminution de la distance interréticulaire est constatée avec une augmentation du temps de vieillissement. Ceci pourrait être expliqué par une augmentation de la taille des oligomères faiblement réticulés en solution, qui ont aussi tendance à se contracter pendant la formation et la consolidation de la mésophase.

Une désorganisation des films est souvent obtenue au-delà de 2h de vieillissement. La trop forte croissance des oligomères empêchant les interactions amphiphiles et la formation des mésophases. Avec le temps d'agitation en solution, l'état de condensation plus avancé se traduit par une augmentation de viscosité visuellement appréhendée. Une étude précise de la rhéologie des solutions en fonction du temps ouvrirait la possibilité d'optimiser plus finement les conditions de synthèse.

## Chapitre V : Etude mésostructurale et microstructurale des couches minces organosiliciées mésostructurées déposées par voie sol-gel

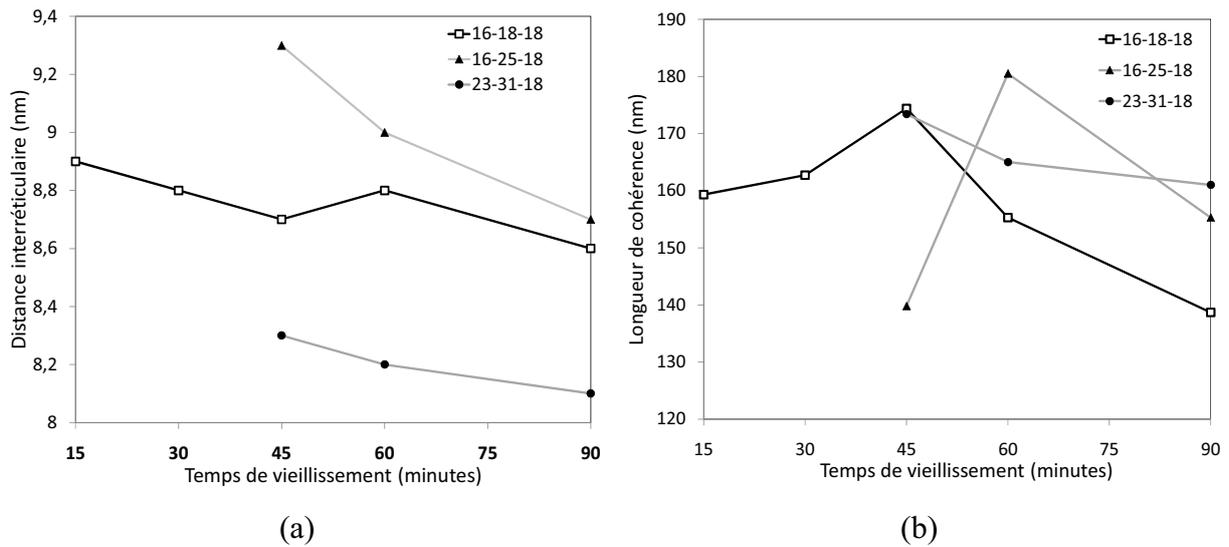


Figure V. 7 : Evolution en fonction du temps de vieillissement de la distance interréticulaire (a) et de la longueur de cohérence (b) de différentes compositions.

Il s'avère que pour la composition 16-18-22 un temps de vieillissement d'une 1 h soit nécessaire pour obtenir la mésostructure ordonnée. Il est de 2h pour la composition 16-18-27. Ceci peut s'expliquer par le taux de copolymère supérieur qui ralentit les cinétiques d'hydrolyse et d'oligomérisation du MTES.

La mesure de distances interréticulaires plus faibles avec les copolymères 16-25 et 23-31 par rapport à 16-18 (de masse molaire plus faible) pour un temps de vieillissement similaire peut trouver différentes origines. Tout d'abord avec un rapport massique équivalent, le nombre d'entités par micelles est plus faible pour les deux premiers copolymères. Il faut aussi tenir compte de leur conformation lors de l'auto-assemblage. Le mécanisme proposé par Yu et al. [1] (Figure III.7) montre une forte interpénétration des groupements PEO dans la matrice, et les mésopores pourraient ainsi essentiellement résulter du cœur hydrophobe de polystyrène. Ceci dépend également du type de mésostructure mis en jeu que nous allons tâcher de définir dans la partie suivante.

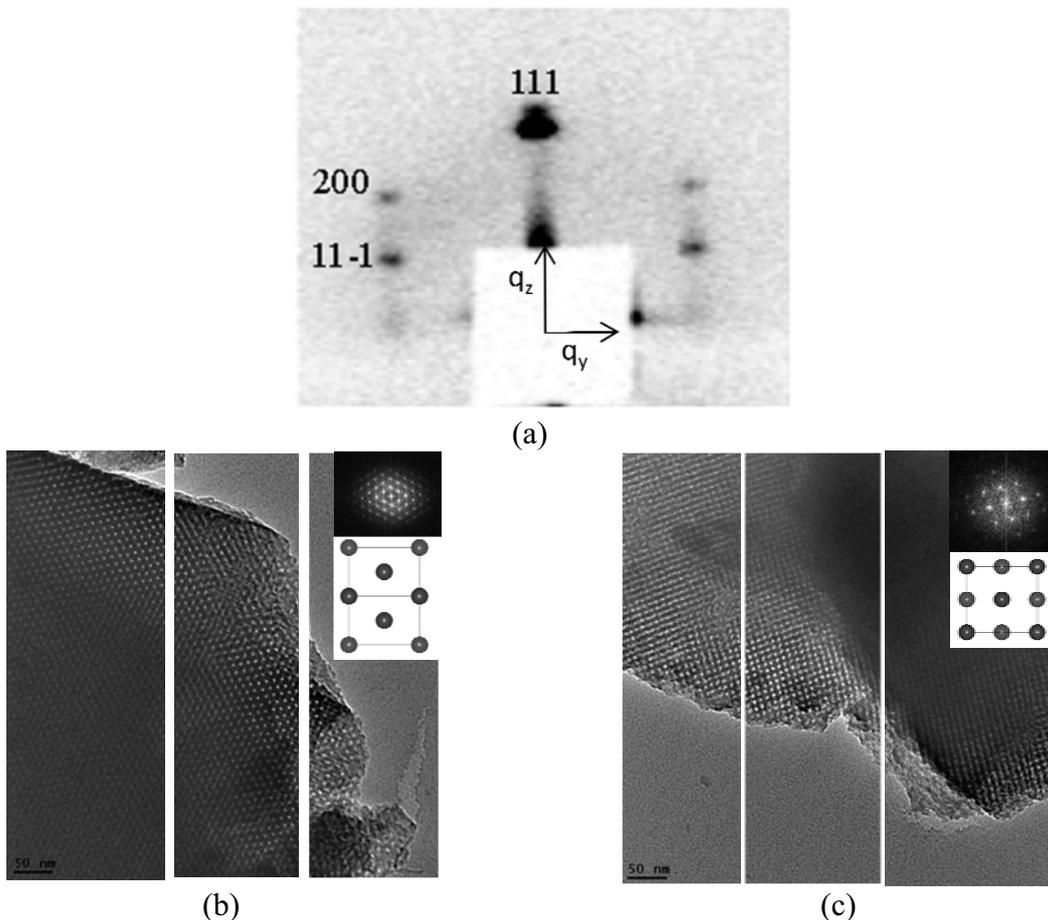
### V.2.3) Détermination du type des mésostructures organisées

Devant le nombre important d'échantillons à notre disposition, les échantillons calcinés ont été analysés en priorité par DRX 2D et GISAXS. De plus les intensités diffractées par nos

## Chapitre V : Etude mésostructurale et microstructurale des couches minces organosiliciées mésostructurées déposées par voie sol-gel

échantillons sont plutôt faibles avant calcination du fait d'un moindre contraste électronique en présence du porogène.

Comme l'ont montré les résultats précédemment discutés, les synthèses à partir du copolymère 16-18 sont les plus robustes dans la gamme  $0,14 < r < 0,27$ . L'analyse par DRX 2D d'un échantillon 16-18-14 calciné a révélé la présence d'une mésostructure Cubique Faces Centrées (CFC) et de groupe d'espace  $Fm3m$ . Les tâches de diffraction sont facilement indexées et caractéristiques d'une structure texturée avec une orientation privilégiée des domaines organisés perpendiculairement à l'axe [111] (Figure V.8a). En se basant sur la littérature, cette mésostructure est pour la première fois mise en évidence dans un film totalement organosilicié. Elle avait été observée précédemment avec 20 % molaire d'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) et 80 % molaire de TEOS par Liu et al. [2]. Cette mésostructure a été confirmée par TEM, avec des pores de 5 nm environ (Figure V.8b et c).



**Figure V. 8 :** Film 16-18-14 calciné déposé dans des conditions d'humidité relative entre 40 et 60 %. Cliché de DRX 2D (a); Images TEM selon l'axe [110] (b) et [100] (c). Les inserts correspondent à la transformée de Fourier de l'image et à la projection 2D selon l'axe considéré.

Cependant la difficulté de reproduire cette mésostructure a été observée, avec une évolution, la plupart du temps, vers une structure Cubique Centrée (CC) (groupe d'espace :  $Im3m$ ). Il semble qu'une humidité supérieure aux conditions définies dans le chapitre IV conduisent à cette structure mais aux dépens de l'homogénéité de la couche. **A faible taux d'humidité relative (< 40 %), cette composition résulte, de manière reproductible, en un film homogène avec une mésostructure cubique centrée.** L'orientation préférentielle des plans les plus denses (110) parallèles au substrat se manifeste par la présence de la tâche de diffraction correspondante la plus intense.

Pour les compositions 16-18-18 (Figure V.9) et 16-18-22, la mésostructure cubique centrée est conservée avec un désordre qui croît cependant avec  $r$  alors que la taille des mésopores visualisée par TEM est comparable ( $\approx 5$  nm). Pour  $r > 0,22$ , une transition de phase vers une mésostructure Hexagonale 2D (groupe d'espace  $P6mm$ ) est confirmée pour l'échantillon 16-18-27. Celui-ci présente des pores cylindriques parallèles au plan du substrat, non désirables pour notre application (pores débouchants dans les lignes et les vias) (Figure V.10). L'exploitation de ce copolymère reste intéressante pour une valeur de  $r$  comprise entre 0,14 et 0,22.

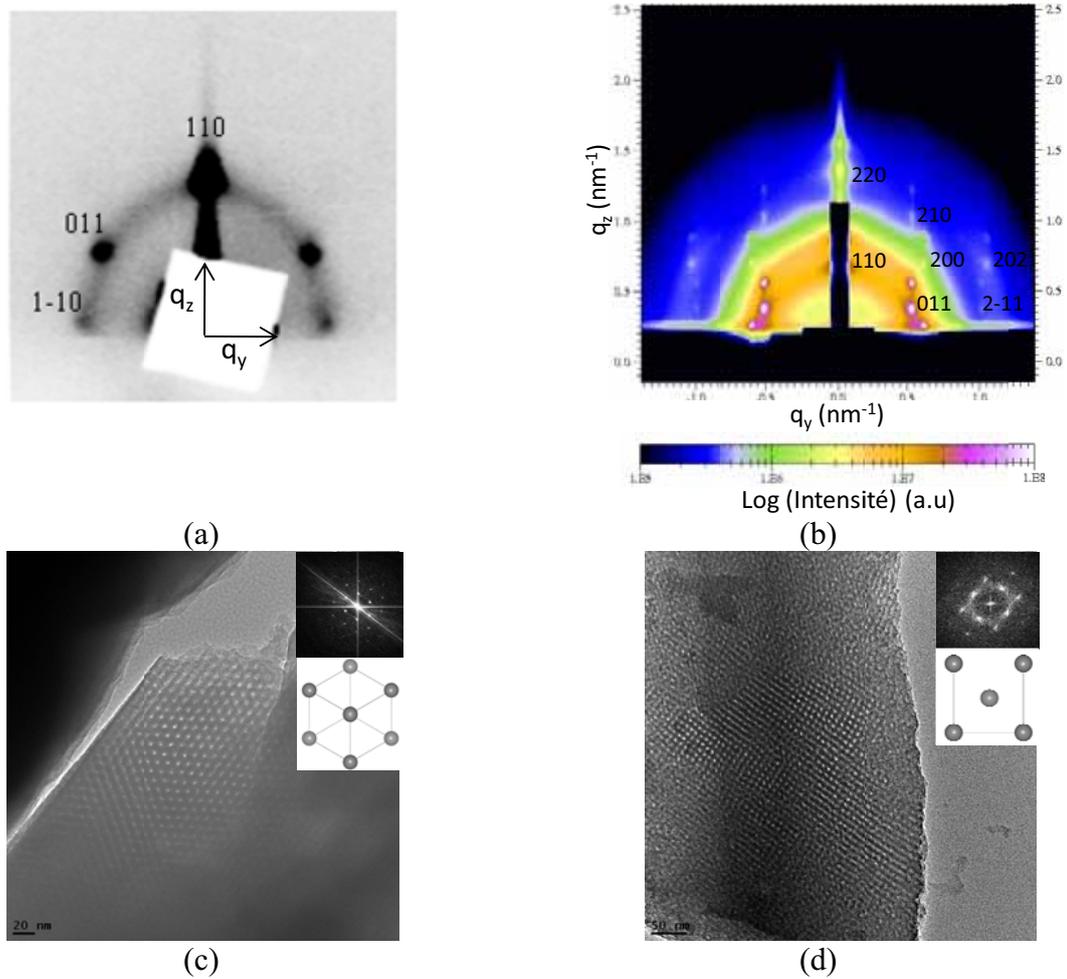


Figure V. 9 : Echantillon 16-18-18 calciné. Cliché de DRX 2D (a) et GISAXS (b); Images TEM selon l'axe [111] (c) et [100] (d).

Les distances interréticulaires mesurées en DRX 2D et/ou GISAXS à partir de la tache centrale intense  $d_{110}$  pour les phases CC ou  $d_{111}$  pour la phase CFC sont comparables à celles issues des mesures de DRX 1D. La mesure est cependant moins précise sur les clichés 2D en raison des erreurs sur la distance échantillon-détecteur mesurée et de la résolution des images (pixels). Les clichés GISAXS sont obtenus pour un angle d'incidence de  $0,13^\circ$  (angle critique de la couche) et révèlent des taches de diffraction supplémentaires en accord avec celles déjà observées par DRX 2D. Avec la courbe de décroissance des intensités de diffraction (fonction de Bessel [3]), la taille de mésopores peut être évaluée à partir du facteur de structure. Malheureusement, malgré un ordre du réseau important, caractérisé par un pic de diffraction intense, aucune harmonique relative au second voire troisième ordre du réseau n'est visible.

Le facteur de structure chute en raison d'un rapport entre la périodicité du réseau et la taille de mésopore associée inadapté, responsable d'un faible contraste électronique mur/pore.

L'observation du dédoublement des spots sur les clichés (Figure V.9b) est due à un phénomène de diffusion critique bien connu en GISAXS. Il s'explique par la formation de sources secondaires à la surface du film créées le plus souvent au niveau de défauts de surface. L'onde RX est alors diffusée dans le plan du film puis est réfléchiée par le substrat. En conséquence, les taches sont exactement décalées en  $q_z$  de l'équivalent à l'angle critique du silicium.

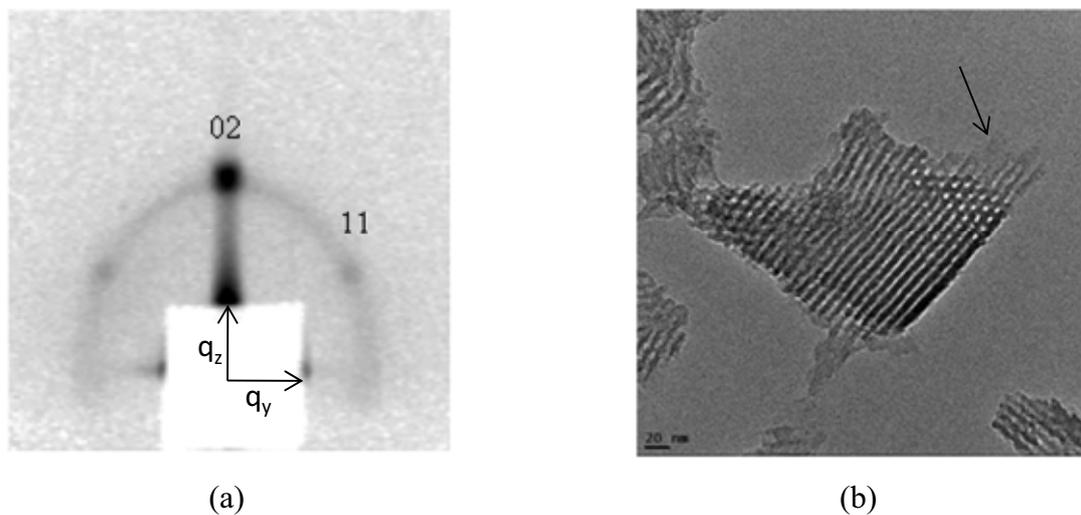


Figure V. 10 : Echantillon 16-18-27. Cliché de DRX 2D de la mésostructure Hexagonale 2D (a) et image TEM des pores cylindriques (b).

A partir des copolymères 16-25 et 23-31, les compositions organisées ( $r \leq 0,18$ ) conduisent à des mésostructures CC également très bien structurées (Figure V.11). Le désordre de ces matériaux à plus forte teneur en porogène est confirmé par un halo diffus sur les clichés de DRX 2D, pour les échantillons 16-25-22 et 16-25-27. Pour les films 23-31-22 et 23-31-27, le désordre semble moins marqué avec la présence de quelques taches de diffraction. Finalement, l'observation TEM confirme l'absence de domaines organisés.

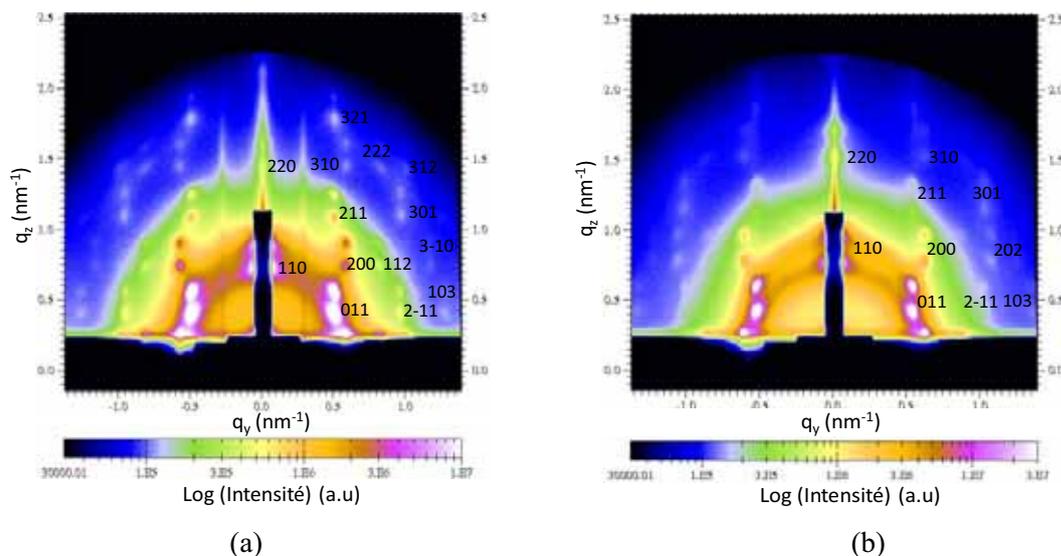


Figure V. 11 : Clichés GISAXS des échantillons 16-25-14 (a) et 23-31-14 (b) calcinés.

L'augmentation de la distance interréticulaire entre les échantillons 16-25-14 ( $d_{\text{inter}} = 8 \text{ nm}$ ) et 16-25-18 ( $d_{\text{inter}} = 8,6 \text{ nm}$ ) (Tableau V.1) semble corroborer l'observation d'une taille de pores légèrement supérieure pour le dernier échantillon à partir des images TEM ( $d_p \approx 6 \text{ nm}$ ).

Une préparation d'échantillon TEM plus soignée de nos couches par microtomie et amincissement ionique serait propice à une mesure plus précise de la taille des mésopores par HRTEM.

Le tableau V.2 résume l'organisation des différentes mésostructures obtenues à partir des différentes compositions que nous avons étudiées.

Tableau V. 2 : Evolution de la mésostructure des films calcinés en fonction du type de copolymères et du rapport massique PS-*b*-PEO/MTES (A = Amorphe).

PS- <i>b</i> -PEO	HLB	Type de mésostructure			
		$r = 0,14$	$r = 0,18$	$r = 0,22$	$r = 0,27$
6-6	10,0	A	A	A	A
16-18	10,6	CFC ou CC	CC	CC	Hex 2D
16-25	12,2	CC	CC	A	A
30-20	8,0	A	A	A	A
30-30	10,0	A	A	A	A
23-31	11,5	CC	CC	A	A
38-48	11,2	A	A	A	A
36-48	11,4	CC pour $r = 0,13$ [1]	-	-	-

## Chapitre V : Etude mésostructurale et microstructurale des couches minces organosiliciées mésostructurées déposées par voie sol-gel

L'obtention de mésostructures cubiques CFC et CC répond ainsi au cahier des charges pour la synthèse de matériaux hydrophobes à mésoporosité isolée seulement interconnectée par la microporosité intrinsèque de la matrice. Pour des masses molaires et des HLB différentes, plusieurs copolymères PS-*b*-PEO permettent l'obtention des mésostructures recherchées avec des paramètres précis de synthèse. La corrélation entre ces copolymères et l'obtention de mésophases cubiques centrées est difficilement justifiable. Il faut tout de même noter que les amphiphiles tels que 16-18, 16-25, et 23-31 avec des HLB supérieures à 10, indiquant un caractère hydrophile marqué, ont souvent tendance à courber l'interface de la micelle en solution et favoriser ainsi la formation de micelles sphériques, selon le paramètre d'agrégation  $g$  [4]:

$$g = \frac{V_H}{a_0 \times l_c} \quad (V.1)$$

Avec :

$v_H$ , le volume de la partie hydrophobe ;

$a_0$ , l'aire occupée par la partie hydrophile ;

$l_c$ , la longueur de la chaîne hydrophobe.

La méconnaissance des paramètres de structure des amphiphiles PS-*b*-PEO ne nous permet pas de calculer  $g$  mais son influence sur le type de mésostructure obtenu est répertoriée dans le tableau V.3.

Tableau V. 3 : Mésophases attendues en fonction du paramètre d'agrégation  $g$ .

$g$	mésophase
1/3	CC, CFC, bicontinue (Pm3n), Hex 3D
1/2	Hex 2D
> 1/2	Cubique interconnectée (Ia3d)
1	Lamellaire
> 1	Micelles inverses

#### V.2.4) Influence du traitement thermique sur la mésostructure

##### V.2.4.1) Effet de contraction des mésostructures

L'influence du traitement thermique sur la mésostructure était prévisible au vu des résultats de DRX 1D (Figure V.12). En effet, les pics de diffraction se décalent vers des plus grands angles après séchage et calcination, démontrant une contraction de la mésostructure et donc de la couche. Les variations de distances interréticulaires notées  $d_{ic}$  entre l'état juste après dépôt, puis calcination, sont supérieures à 1 nm pour toutes les compositions (Figure V.14b). Ce paramètre est à prendre avec précaution car les pics de diffraction des échantillons juste après dépôt sont peu intenses et élargis dans certains cas (incertitude  $\pm 3\%$ ).

L'intensité des pics augmente par ailleurs avec la création de porosité en raison d'un contraste électronique plus important entre l'air et la matrice.

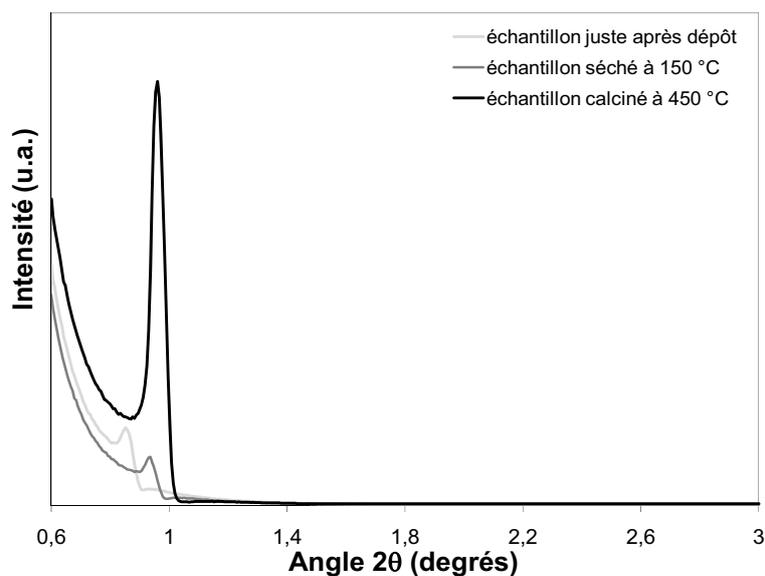


Figure V. 12 : Evolution du pic de diffraction de l'échantillon 16-18-14 en fonction du traitement thermique.

Cette contraction de la mésostructure CC est observée selon l'axe [110] perpendiculaire aux plans (110) parallèles au substrat à partir des clichés GISAXS et de DRX 2D.

Les structures micellaires cubiques centrées évoluent souvent vers une structure Orthorhombique Faces Centrées (OFC) (groupe d'espace  $Fmmm$  et paramètres de maille :  $a \neq$

$b \neq c$ ) selon cet axe dans la silice mésostructurée [4, 5] ou partiellement hybride [6] après calcination. Les travaux de Yu et al. [7] ont montré l'obtention d'une mésostructure Tétraogonale Centrée (TC) ( $I4/mmm$ ) après contraction de la mésophase CC selon l'axe [100] perpendiculaire aux plans (100) parallèles au substrat (Figure V.13).

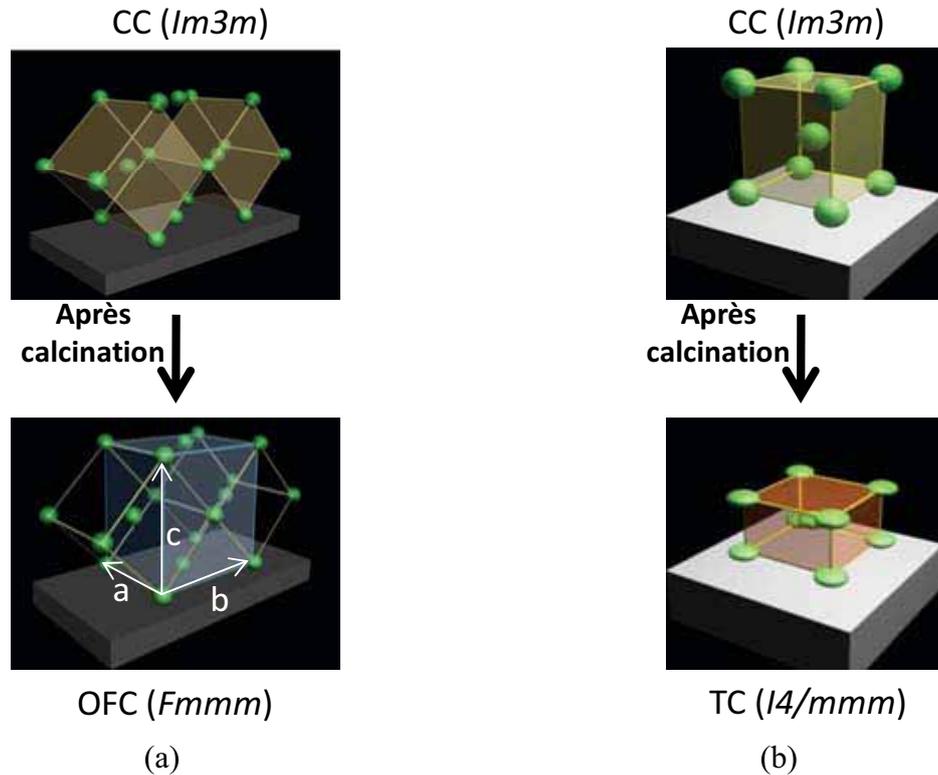


Figure V. 13 : Simulation de l'évolution de nos mésostructures CC en OFC après calcination (a) ; simulation de l'évolution de la mésostructure CC en TC pour les travaux de Yu et al. (b) (d'après [6]).

Ainsi l'indexation des taches de diffraction sur les clichés de diffraction précédents devrait en toute rigueur être réalisée dans une mésostructure OFC. Malgré tout, nous conserverons l'indexation dans le réseau CC sur tous les clichés par commodité. Dans le tableau V.4 est fournie la correspondance de quelques indices de Miller entre les mésostructures CC et OFC. La contraction de la mésostructure CFC n'a pas été mise en évidence.

## Chapitre V : Etude mésostructurale et microstructurale des couches minces organosiliciées mésostructurées déposées par voie sol-gel

Tableau V. 4 : Correspondance des indices de Miller entre les structures CC et OFC.

Cubique centrée	Orthorhombique Faces Centrées
110	020
011	-111
200	220
211	131
1-10	200

La contraction de la mésostructure est évaluée approximativement par comparaison de la distance entre les plans (110) parallèles au substrat et les plans (1-10) perpendiculaires non affectés par la calcination pour une structure CC (Figure V.14a). La contraction (notée *Cont*) est basée sur l'hypothèse que la structure est parfaitement cubique après dépôt, et peut se définir de la manière suivante :

$$Cont = \left(1 - \frac{d_{110}}{d_{1-10}}\right) \times 100 \quad (V.2)$$

Les résultats reportés sur la Figure V.14b, confirment la contraction de la couche mais dans une moindre mesure par rapport aux mésostructures de silice ( $Cont \approx 55\%$  [4]). Ceci s'explique par une tension capillaire inférieure en raison du caractère hydrophobe et une rigidité moindre. Avec les échantillons 16-18, un plus fort affaissement est observé avec l'augmentation du taux en porogène. Ceci est expliqué par une plus grande fragilité des murs. Pour les autres compositions 16-25 et 23-31, cette contraction apparaît stable mais la variation étudiée pour le taux de copolymères est faible. Dans la gamme de composition  $0,14 \leq r \leq 0,18$ , les mésostructures 16-18 sont les moins affectées par la contraction du réseau (Figure V.14b). Par comparaison avec la contraction de la distance interréticulaire  $d_{110}$  notée  $d_{ic}$ , la grandeur calculée *Cont* affiche des valeurs supérieures. Elle tient compte des variations des paramètres de maille selon les directions parallèles et perpendiculaires au substrat.

En partant sur l'hypothèse que le mécanisme de rétraction des chaînes PEO n'est pas observé, les chaînes PEO de plus grandes masses molaires (16-25 et 23-31) dans les murs peuvent affaiblir d'avantage la rigidité du réseau par augmentation de la porosité des murs. Cette hypothèse est difficilement vérifiable sur la base des techniques de caractérisation utilisées jusqu'ici.

## Chapitre V : Etude mésostructurale et microstructurale des couches minces organosiliciées mésostructurées déposées par voie sol-gel

Les paramètres de mailles de l'ensemble des mésostructures OFC avec  $a$  et  $b$  dans le plan et  $c$  perpendiculaire au substrat (Figure V.13a) sont quasi identiques, une légère augmentation des distances avec le taux de copolymères est retenue à l'exception de l'échantillon 16-18-14. Le diamètre des mésopores qui sera plus précisément considéré au chapitre VI, ne peut excéder les paramètres de maille et se trouve obligatoirement inférieur au plus petit paramètre de maille autour de 15 nm. Dans le cas contraire, la mésoporosité serait interconnectée et les murs fortement réduits, ce qui apparaît improbable.

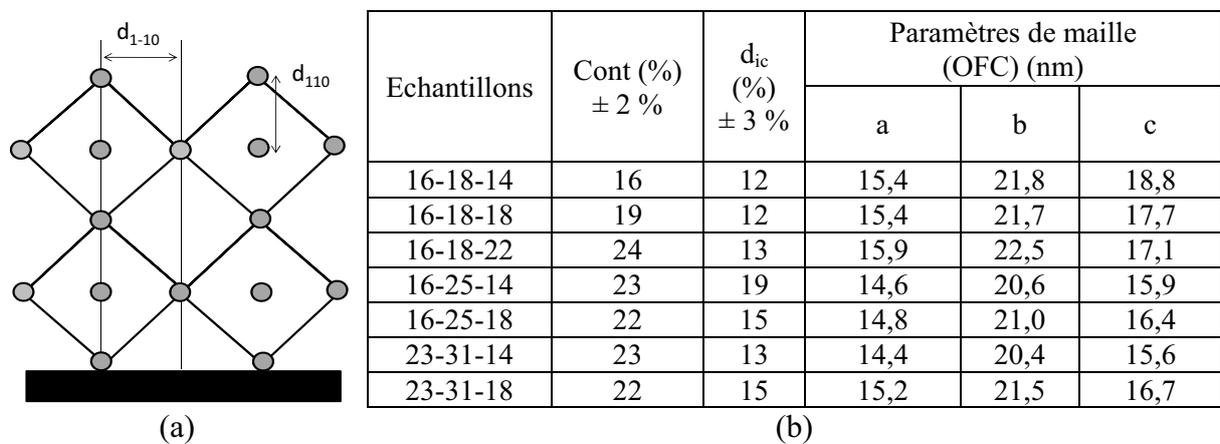


Figure V. 14 : Représentation schématique des distances  $d_{110}$  et  $d_{1-10}$  utilisées pour déterminer la contraction du réseau (a) ; contraction de la mésostructure (Cont) et de la distance interréticulaire ( $d_{ic}$ ) des films calcinés ainsi que les paramètres de maille des mésostructures OFC (b).

### V.2.4.2) Comparaison mésostructurale des films séchés et calcinés

Des clichés GISAXS des échantillons séchés 16-18-14, 23-31-14 (Figure V.15), 16-18-22 et 16-25-14 ont pu être confrontés aux paramètres structuraux obtenus pour les échantillons calcinés. Malgré un contraste électronique moins marqué avec les films séchés, les taches de diffraction sont facilement indexées sur les clichés GISAXS. Il en résulte une variation infime, comprise dans l'incertitude de mesure, de la contraction, Cont, entre les échantillons traités à 150 et 450 °C. Ceci démontre que l'essentiel de la contraction de la mésostructure se produit au terme de la première étape thermique qui permet la stabilisation du réseau organosilicié. Une comparaison avec des échantillons fraîchement déposés permettrait de conclure sur l'évolution d'une mésostructure CC vers la mésostructure OFC obtenue dès le

séchage à 150 °C. Le problème réside cependant de l'évolution dans le temps de la couche après dépôt (1 à 2 jours) et de la disponibilité des caractérisations requises.

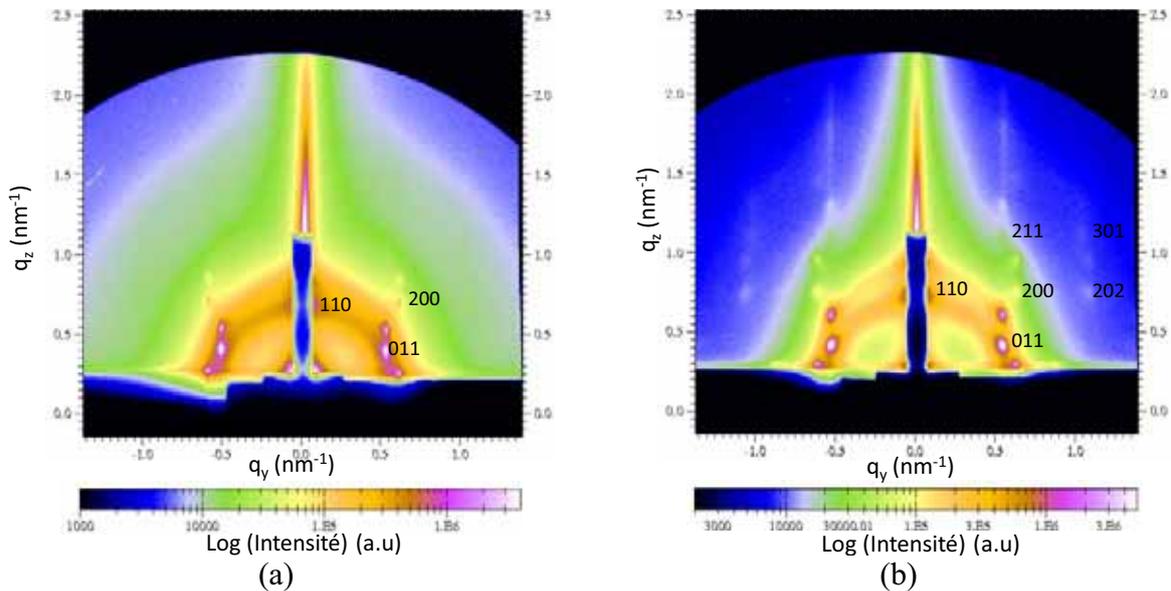


Figure V. 15 : Clichés GISAXS des échantillons 16-18-14 (a) et 23-31-14 (b) séchés.

### V.2.4.3) Suivi in-situ de l'évolution thermique de la mésostructure

Ces expériences ont été réalisées en collaboration avec le docteur Patrice Gergaud du CEA-LETI Minatec sur un appareil de DRX 1D équipé d'un porte échantillon chauffant sous atmosphère inerte ( $N_2$ ).

La technique permet de suivre l'évolution du pic de diffraction mais aussi l'épaisseur et la densité électronique par réflectométrie des rayons X. Ces mesures ont été réalisées sur une composition 16-18-14 soumise à différents traitements thermiques.

Un échantillon directement calciné selon la procédure de calcination classique jusqu'à 450 °C (pas de traitement intermédiaire à 150 °C) a été étudié. Malheureusement des contraintes expérimentales ne nous ont pas permis de le comparer à un échantillon prétraité par le séchage à 150 °C.

Pour le film traité directement à 450 °C, l'évolution thermique de la mésostructure en température est comparée à une analyse thermogravimétrique (ATG) réalisée sur une poudre

## Chapitre V : Etude mésostructurale et microstructurale des couches minces organosiliciées mésostructurées déposées par voie sol-gel

équivalente dans les mêmes conditions de température, permettant de suivre le départ simultané du porogène (Figure V.16).

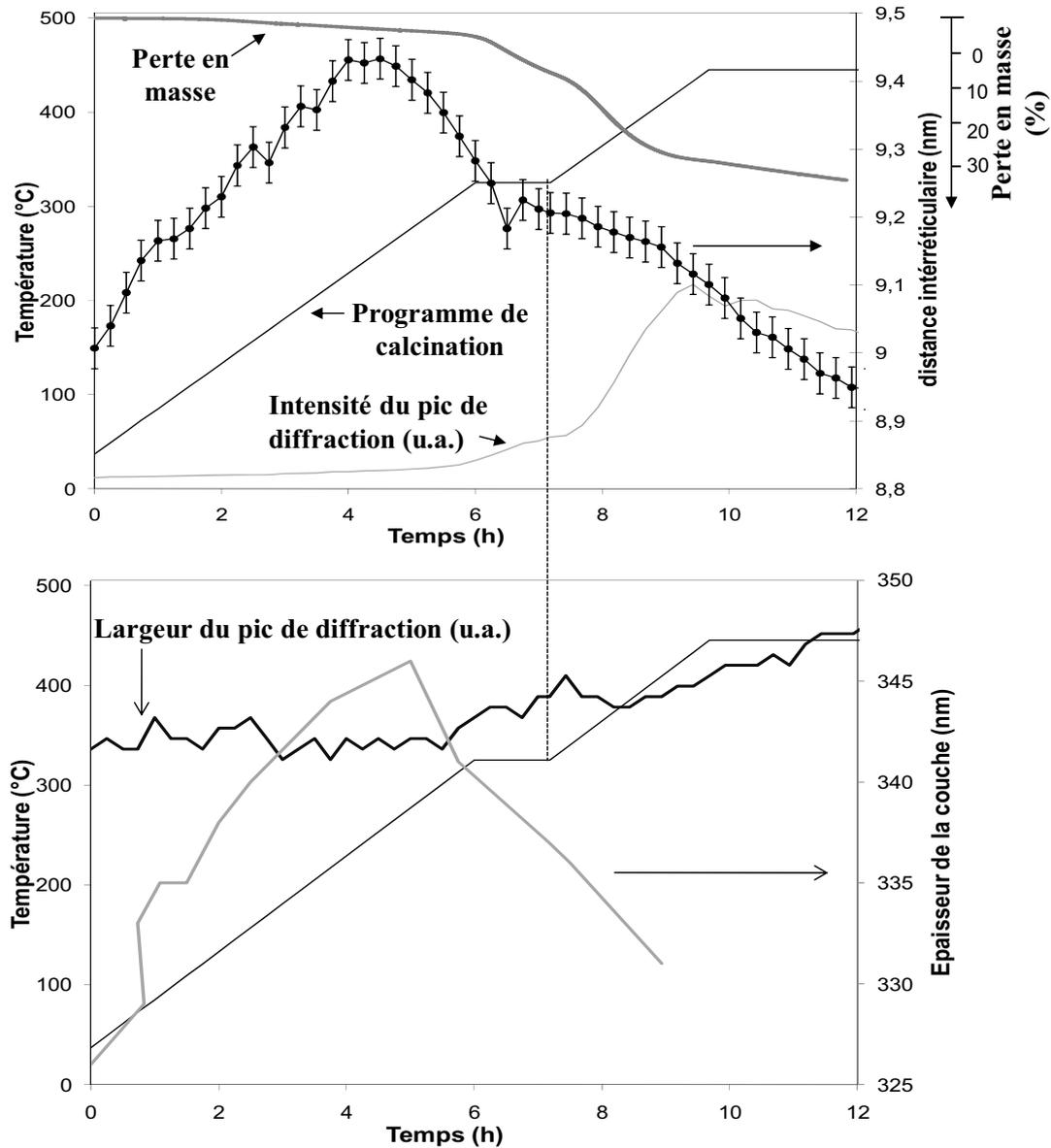


Figure V. 16 : Evolution de différents paramètres structuraux d'un échantillon 16-18-14 non traité à 150 °C, durant le procédé de calcination à 450 °C sous diazote et courbe thermogravimétrique obtenue pour une poudre équivalente.

Un gonflement identique de la mésostructure et du film est observé entre 37 ( $d_{110} = 9,0$  nm) et 250 °C ( $d_{110} = 9,4$  nm) en raison de la dilatation des copolymères dans les micelles isolées. Ceci indique la faible réticulation du réseau facilement déformable. Entre 250 et 325 °C, la

## Chapitre V : Etude mésostructurale et microstructurale des couches minces organosiliciées mésostructurées déposées par voie sol-gel

---

mésostructure se contracte, la pression induite dans les mésopores semble se relâcher par diffusion des chaînes de copolymères dans le réseau organosilicié. Ensuite le retrait du porogène est activé, confirmé par une augmentation de l'intensité du pic de diffraction due à la création de porosité. La courbe ATG est en accord avec cette observation alors que le réseau continue à se rétracter en raison de sa condensation croissante ( $d_{110\text{final}} = 8,9 \text{ nm}$ ). La distance interréticulaire finale est proche de celle avant calcination ( $d_{110} = 9,0 \text{ nm}$ ). Entre 430 et 450 °C, la condensation et la réorganisation du réseau responsable d'une forte contraction de la mésostructure affectent également l'ordonnement des pores. Ceci se traduit par un élargissement du pic de diffraction, alors que les franges d'interférences utilisées pour les mesures d'épaisseurs par RRX disparaissent.

Il faut préciser que chaque mesure nécessite un palier de 7 minutes pour l'acquisition des diffractogrammes puis la température grimpe rapidement pour assurer une rampe moyenne de  $0,8 \text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  au lieu de  $0,5 \text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  appliqué dans le four conventionnel de calcination.

Ces expériences montrent la conservation de la mésostructure sans l'étape habituelle de séchage à 150 °C. Un essai sur l'échantillon frais utilisant une succession de palier de 10h tous les 50 °C conduit à la même conclusion (Figure V.17). La rampe de température de  $3 \text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  entre chaque palier induit un gonflement rapide et marqué de la mésostructure visible jusqu'au palier à 300 °C. Ceci montre une flexibilité du réseau jusqu'à haute température avec stabilisation de l'ordonnement des pores sur les plateaux thermiques, suivi de la contraction du réseau plus importante que précédemment ( $d_{110} = 8,3 \text{ nm}$ ). Le temps de calcination bien plus long pourrait expliquer cet affaissement supérieur.

Par ailleurs, il a été démontré, par cette technique, une désorganisation complète de la mésostructure pour un échantillon frais calciné directement à 450 °C sans palier ( $0,5 \text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) dans la zone thermique de retrait du porogène. Ceci démontre la sensibilité de la mésostructure aux conditions thermiques appliquées.

Nous avons observé précédemment la contraction des mésostructures des films après le séchage à 150 °C puis de leur stabilité mésostructurale jusqu'à 450 °C. Par hypothèse, la sensibilité au gonflement pendant la calcination est attendue avec un effet moindre sur les échantillons stabilisés à 150 °C.

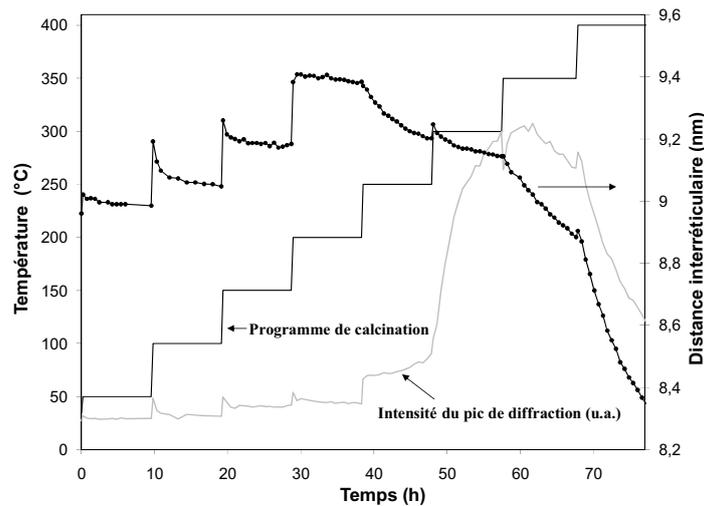


Figure V. 17 : Evolution de la distance interréticulaire et de l'intensité du pic de diffraction pour un échantillon 16-18-14 frais calciné par une succession de paliers thermiques successifs jusqu'à 400 °C sous diazote.

## V.2.5) Etude du gonflement de la mésostructure par des solvants

### V.2.5.1) Méthode de synthèse

Afin de mieux comprendre la formation des micelles et d'avoir accès au contrôle de la taille de pores, l'introduction de solvants organiques avec des températures d'ébullition élevées a été étudiée. Notre méthode expérimentale s'est basée sur la composition 16-18-18 facilement reproductible et de mésostructure connue CC (ou OFC).

Lors de la préparation de la solution, après dissolution du copolymère dans le THF, sont ajoutés, en faible quantité, des agents de gonflement tels que le toluène ( $M_{\text{Tol}} = 92,14 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $\rho_{\text{Tol}} = 0,867 \text{ g.cm}^{-3}$ ,  $T_{\text{éb}} = 110 \text{ °C}$ ) ou le triméthylbenzène (TMB) ( $M_{\text{TMB}} = 120,2 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $\rho_{\text{TMB}} = 0,864 \text{ g.cm}^{-3}$ ,  $T_{\text{éb}} = 166 \text{ °C}$ ) [8-12] (Figure V.18).

Cet ajout peut induire la formation immédiate de micelles directes avec un cœur hydrophobe de polystyrène renfermant le solvant organique peu volatil (bon solvant de la partie apolaire) pour minimiser l'énergie interfaciale. Des essais de diffusion de la lumière, pour mesurer le gonflement ou la présence des micelles en milieu dilué, n'ont pas été concluants. Des mesures de diffusion des neutrons (SANS) avec des solvants deutériés ou non seraient plus sensibles pour révéler la présence et le gonflement de micelles préformées avant le procédé EISA.

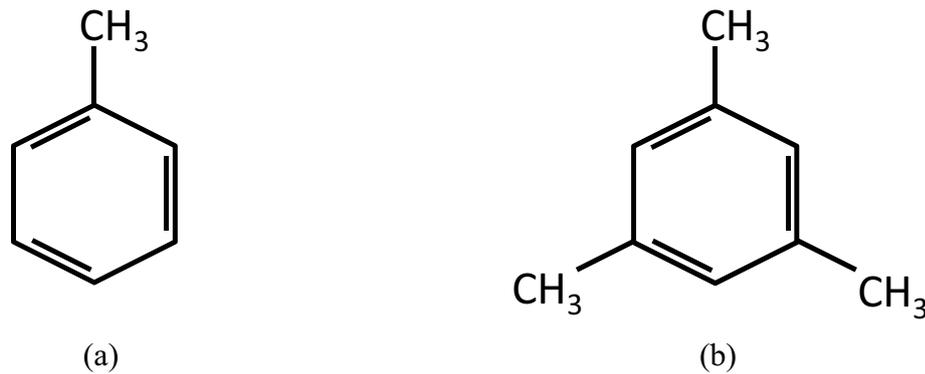


Figure V. 18 : Structure chimique des agents de gonflements utilisés, toluène (a) et TMB (b).

Dans tous les cas, lors de la formation de la mésophase, était donc visé une augmentation de la taille des mésophases par gonflement de la partie apolaire et au final de la taille des pores. La stabilité thermique des solvants choisis permet de garder l’empreinte créée après dépôt.

La quantité de solvant lourde ajoutée est calculée en fonction du nombre total de groupements styrène contenus dans les copolymères. Un choix de 1, 2 ou 3 molécules de solvant par groupement a été retenu. Au-delà, la quantité de solvant peut déstabiliser les micelles en raison de l’incapacité des chaînes hydrophobes à adsorber ces molécules.

Cette quantité  $Q_s$  de solvant peut être calculée à partir de l’équation suivante :

$$Q_s = f \times n_{sty} \times n_{PS-b-PEO} \times \frac{M_s}{\rho_s} = f \times n_{sty} \times \frac{m_{PS-b-PEO}}{M_{PS-b-PEO}} \times \frac{M_s}{\rho_s} \quad (V.3)$$

Avec :

$f$ , le nombre de molécules/groupement styrène souhaité ;

$n_{sty}$ , le nombre de groupements styrènes par molécule de PS-*b*-PEO (= 15 pour 16-18) ;

$n_{PS-b-PEO}$ , le nombre de moles de copolymères (mol) ;

$M_s$ , la masse molaire de l’agent de gonflement ( $\text{g. mol}^{-1}$ ) ;

$m_{PS-b-PEO}$ , la masse de copolymère (g) ;

$M_{PS-b-PEO}$ , la masse molaire du copolymère ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) ;

$\rho_s$ , la masse volumique de l’agent de gonflement ( $\text{g.cm}^{-3}$ ).

V.2.5.2) Caractérisation des couches

L'observation des couches par AFM a révélé des surfaces comparables à celle de l'échantillon 16-18-18 pour 16-18-18 (1) (entre parenthèse le nombre de molécules de solvant par groupement styrène) avec le toluène et le TMB. En revanche, à plus forte concentration en agent de gonflement (16-18-18 (2)), l'interface film/air est profondément modifiée. Avec le TMB, des domaines semblent séparés par des joints de grain probablement formés de TMB non intégré dans la mésophase et la rugosité est nettement augmentée (RMS = 1,14 nm) (Figure V.19a). Les échantillons étant séchés à 150 °C, le TMB s'est probablement évaporé et laisse apparaître ces empreintes. Pour le toluène, l'interprétation est moins évidente, des micelles désorganisées et de taille supérieure à celles visualisées pour le 16-18-18, apparaissent en surface, pour une rugosité équivalente (RMS = 0,5 nm) (Figure V.19b).

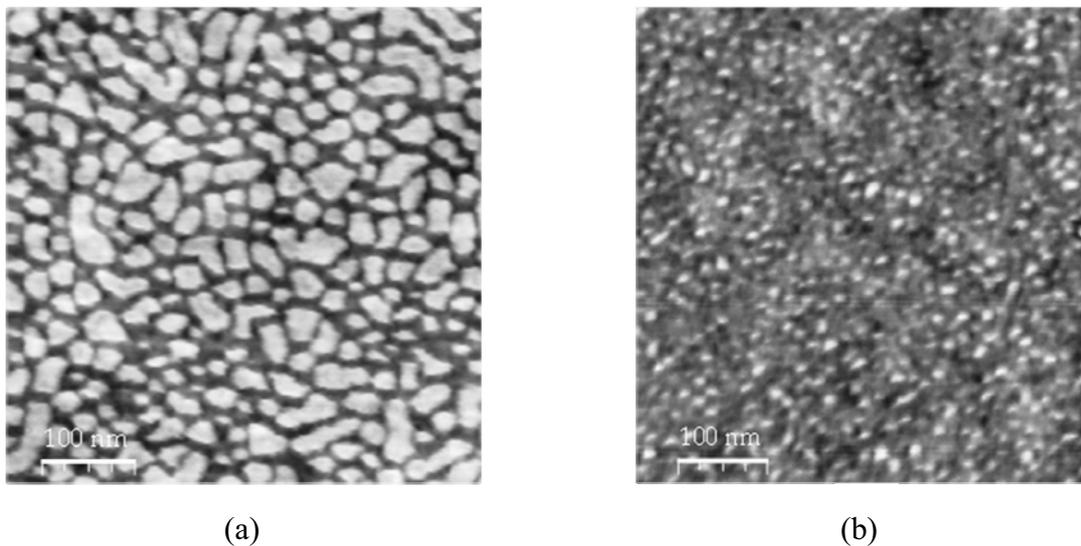


Figure V. 19 : Observations AFM de couches 16-18-18 (2) séchées synthétisées à partir de TMB (a) et toluène (b).

L'évolution du pic de diffraction (110) de la mésostructure CC en fonction des conditions de synthèse, a été réalisée par DRX 1D, technique la plus adaptée.

Malgré l'ajout des solvants, l'organisation des mésostructures après calcination est maintenue mais avec une longueur de cohérence réduite. Une augmentation significative de la distance interréticulaire est observée sur les échantillons calcinés. Cette augmentation est plus marquée avec le TMB (Tableau V.5). L'ajout de solvant a donc une incidence directe sur la

## Chapitre V : Etude mésostructurale et microstructurale des couches minces organosiliciées mésostructurées déposées par voie sol-gel

mésostructure des films, puisque la distance interréticulaire est de **8,7 nm** pour l'échantillon 16-18-18 sans ajout de TMB ou de toluène.

Tableau V. 5 : Evolution des distances interréticulaires en fonction de la quantité relative d'agent de gonflement introduite.

Nombre de molécules/styrène	$d_{110}$ (Toluène) (nm)	$d_{110}$ (TMB) (nm)
1	9,0	9,0
2	9,1	9,6
3	-	9,3

Des mésostructures CC (ou plutôt OFC) pour 16-18-18 (2) avec le toluène et le TMB ont été déterminées à partir des clichés de DRX 2D et GISAXS (Figure V.20b). La structure OFC semble être maintenue pour 16-18-18 (3) déposée avec le TMB.

L'incertitude du type de mésostructure concerne les échantillons 16-18-18 (1) pour lesquels une mésostructure Hexagonale 2D a été indexée à partir des clichés de DRX 2D. Par TEM une mésostructure de type CC semble être observée avec le TMB (Figure V.21).

Par analyses GISAXS, c'est une mésostructure Hexagonale 3D (groupe d'espace :  $P6_3/mmc$ ) qui est déterminée (Figure V.20a). Le GISAXS est ici plus fiable sachant que les observations TEM locales avec seulement deux axes de zones sont insuffisantes pour discriminer les deux mésostructures. La mésostructure 16-18-18 (1) est moins organisée que 16-18-18 (2) au vu des clichés GISAXS (Figure V.20). Pourtant, à partir de l'image AFM, on suspectait qu'un excès de TMB serait préjudiciable à l'organisation du matériau. Un rejet partiel du TMB peut être envisagé dans des zones ou « joints de grains », intercalés par des domaines organisés parfaitement texturés.

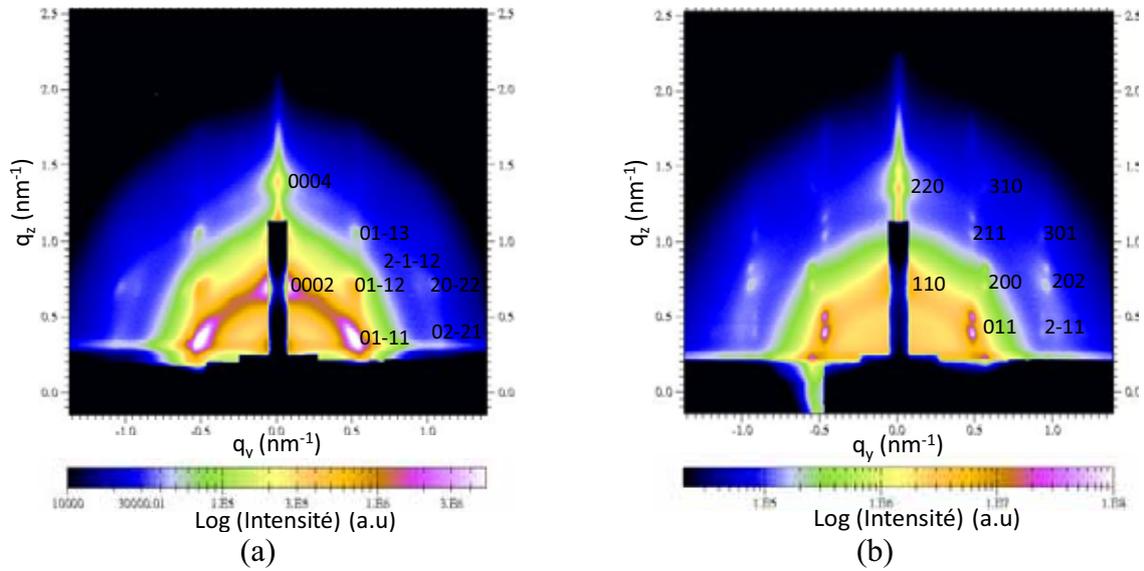


Figure V. 20 : Clichés GISAXS des échantillons calcinés 16-18-18 (1) (Hex 3D) (a) et 16-18-18 (2) (OFC) (b) obtenus à partir de TMB.

La distance interréticulaire peut atteindre 9,6 nm avec les agents de gonflement. Ceci permet de prévoir une faible augmentation de la taille des mésopores. Par TEM, la taille des pores avoisine les 5 nm pour 16-18-18 et 16-18-18 (1) et augmente jusqu'à 6-7 nm pour 16-18-18 (2) (TMB). Ceci est observable sur la figure V.21. A noter que par TEM, une contraction de la couche souple sous le faisceau électronique peut conduire à des sous estimations des dimensions mesurées.

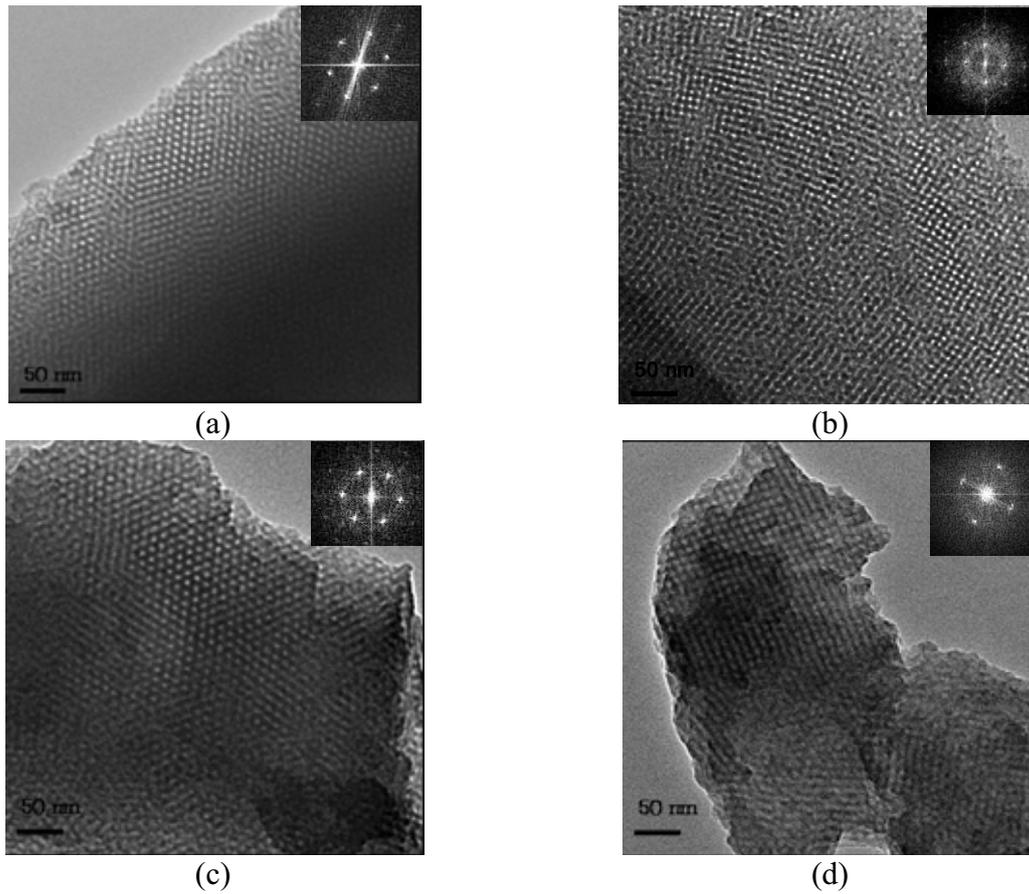


Figure V. 21 : Images TEM d'un échantillon calciné 16-18-18 (1) selon l'axe [0001] (a) et [01-10] (b) (Hex 3D) (TMB); images TEM d'un échantillon calciné 16-18-18 (2) selon l'axe [111] (c) et [100] (d) (TMB).

L'étude du gonflement de la mésostructure a permis de mettre en évidence une augmentation de la distance interréticulaire et probablement de la taille des mésopores dans les mésostructures. De plus, l'ajout de solvant peut engendrer une transition de phase vers une structure Hexagonale 3D qui s'avère être une première dans des films minces organosiliciés totalement hybride. Cela avait été observé auparavant avec des compositions à 50 % molaire en TEOS [13, 14]. De manière générale, la conservation des mésostructures bien ordonnées est plus délicate. Ces résultats constituent aussi une confirmation indirecte de la formation de micelles directes avec un cœur hydrophobe.

### **V.3) Etude microstructurale des films minces**

L'étude de l'évolution thermique des matériaux a montré une contraction de la mésostructure dès le traitement à 150 °C et une stabilisation des paramètres de maille jusqu'à la calcination à 450 °C sous N<sub>2</sub>. Les mesures de DRX in-situ ne nous ont pas permis de confirmer une rigidité plus importante du réseau après le séchage en température. L'étude microstructurale vise à suivre l'évolution de la réticulation du réseau organosilicié en température ainsi que l'élimination du porogène susceptible d'intervenir sur la condensation des silanols et la formation des ponts siloxanes.

La spectroscopie infrarouge a été principalement utilisée sur les couches justes après dépôt, les couches séchées puis les couches calcinées. Pour étudier l'influence du porogène sur la réticulation, des couches de MTES sans PS-*b*-PEO (notées MTES) ont été déposées et traitées dans les mêmes conditions. Ces résultats sont confrontés aux analyses par RMN du solide (<sup>29</sup>Si) et XPS effectuées à différentes étapes du cycle thermique sur des échantillons MTES et 16-18-14.

#### **V.3.1) Mode d'exploitation des spectres infrarouges**

##### **V.3.1.1) Décomposition spectrale de la bande associée aux siloxanes**

La décomposition spectrale a été appliquée sur des compositions significativement différentes en porogène avec  $r = 0,14$  et  $0,22$  ainsi que l'échantillon MTES.

Pour une étude détaillée de l'évolution du réseau par FTIR, les bandes caractéristiques des siloxanes (Si-O-Si) ( $950-1250\text{ cm}^{-1}$ ) et les bandes de vibration à plus faibles nombre d'ondes ( $720-950\text{ cm}^{-1}$ ) associées aux silanols (Si-O(H)) et les liaisons H<sub>3</sub>C-Si-(O) ont été décomposées en différentes contributions à l'aide du logiciel Labspec. Les largeurs à mi hauteur et l'intensité des pics sont automatiquement tracées en vue de minimiser l'écart entre le spectre expérimental et simulé. Les meilleurs résultats sont obtenus pour des bandes associées à des fonctions Gaussienne Lorentzienne. Le suivi de la bande à  $1273\text{ cm}^{-1}$  liée à la vibration de la liaison Si-CH<sub>3</sub> [15] renseigne sur le maintien ou la perte du caractère hybride de la matrice au même titre que la bande spectrale (H<sub>3</sub>)C-Si-O située à plus faible nombre d'onde.

La décomposition des bandes associées aux ponts siloxanes est basée sur les travaux de Grill et al. [16] et se trouve appliquée pour suivre l'évolution thermique de chacune des bandes contenues dans le massif expérimental. Ce dernier est divisé en trois bandes relatives aux liaisons « linéaires » avec un angle de liaison Si-O-Si inférieur à  $144^\circ$  dans l'intervalle  $[1020-1040 \text{ cm}^{-1}]$ . Entre  $1060$  et  $1070 \text{ cm}^{-1}$ , les liaisons intermédiaires présentent un angle de liaison de  $144^\circ$  alors que dans la gamme  $[1130-1150 \text{ cm}^{-1}]$ , les liaisons cycliques (ou cages) ont un angle de  $150^\circ$ . Il faut préciser l'absence totale de la bande SiO(C) à  $1100-1150 \text{ cm}^{-1}$  en raison de l'hydrolyse totale du MTES dans nos conditions de synthèse. Ceci est confirmé par l'absence du pic  $T^0$  (T correspond aux atomes de silicium trifonctionnalisés et l'exposant au nombre de siloxane lié à chaque atome Si) relatif au MTES non hydrolysé à  $-40 \text{ ppm}$  [17] sur les spectres de RMN du  $^{29}\text{Si}$  des matériaux élaborés (Figure V.22).

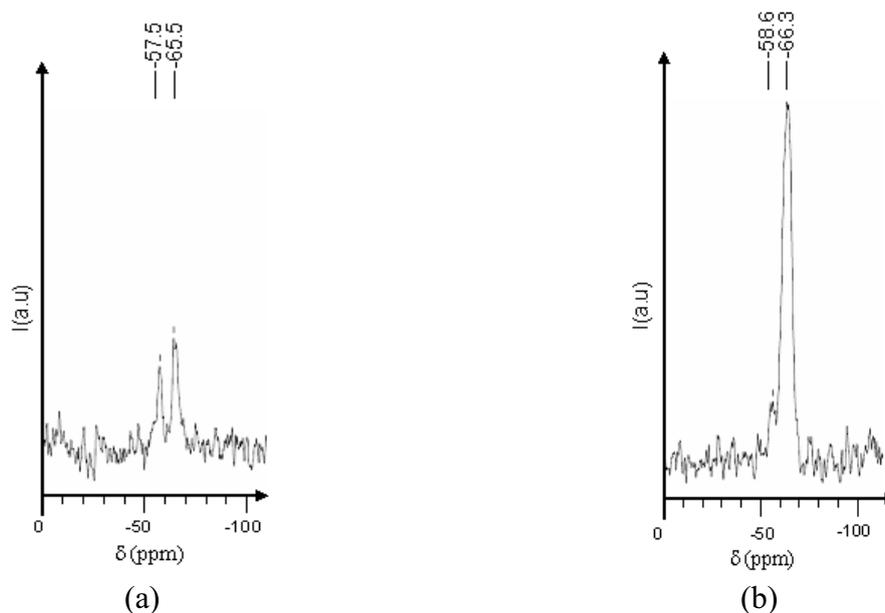


Figure V. 22 : Spectres de RMN du solide ( $^{29}\text{Si}$ ) effectués sur une poudre équivalente à un échantillon 16-18-14 séché (a) puis calciné (b).

### V.3.1.2) Influence du porogène dans la décomposition spectrale des siloxanes

Pour les échantillons après dépôt et les échantillons séchés avec porogène, une contribution supplémentaire doit être considérée dans le massif des siloxanes. En effet, à  $1103 \text{ cm}^{-1}$ , se trouve la bande de vibration principale  $\nu\text{C-C(-O)}$  [18] des chaînes PEO observée sur les spectres ATR-FTIR des copolymères (Figure V.23).

## Chapitre V : Etude mésostructurale et microstructurale des couches minces organosiliciées mésostructurées déposées par voie sol-gel

Il faut noter que l'apparence de ces spectres ne sont pas en complet accord avec la formule des copolymères. Par exemple, le rapport des aires des bandes  $\delta\text{C-H}$  (phényl) ( $700\text{ cm}^{-1}$ ) des chaînes PS et de la bande  $\nu\text{CCO}$  ( $1103\text{ cm}^{-1}$ ) des PEO est attendu avec une valeur supérieure pour le 16-18 par rapport au 16-25. La bande  $\nu\text{CH}_2$  des PEO ( $2875\text{ cm}^{-1}$ ) est, en valeurs relatives, plus faible dans le 16-25. Son HLB supérieure devrait aussi être marquée par une adsorption d'eau supérieure à celle du 16-18. L'environnement chimique différent en terme de conformation et les conditions différentes de stockage des produits (niveaux d'hydratation différents) peuvent expliquer ces écarts par rapport aux résultats quantitatifs attendus sur la base des formules chimiques. La présence des bandes caractéristiques des PS-*b*-PEO est malgré tout confirmée qualitativement.

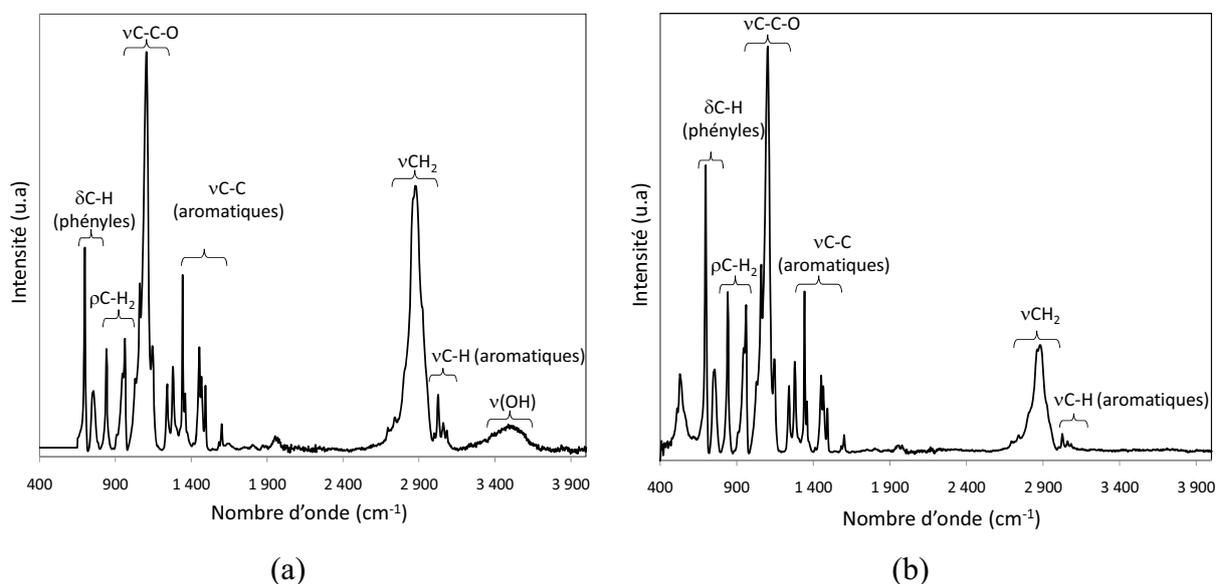


Figure V. 23 : Spectres FTIR en mode ATR des copolymères 16-18 (a) et 16-25 (b).

### V.3.1.3) Décomposition spectrale pour les bandes Si-O(H) et H<sub>3</sub>-C-Si(O)

Concernant le domaine spectral  $720\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ , la décomposition est effectuée en 5 contributions correspondant aux vibrations de liaisons : Si-CH<sub>3</sub> à  $769, 780$  et  $850\text{ cm}^{-1}$ , Si-O-Si à  $810\text{ cm}^{-1}$  et Si-O(H) vers  $900\text{ cm}^{-1}$  (Tableau V.6). De plus, la bande de faible intensité à  $700\text{ cm}^{-1}$  relative au mode de vibration  $\delta\text{C-H}$  [19] dans les groupements phényles (chaîne PS des PS-*b*-PEO) est observée pour suivre l'élimination thermique des porogènes. D'autres contributions faibles, relatives aux copolymères, sont recensées dans ce domaine spectral à

## Chapitre V : Etude mésostructurale et microstructurale des couches minces organosiliciées mésostructurées déposées par voie sol-gel

843 et 960  $\text{cm}^{-1}$  (dues aux vibrations  $\rho^a\text{C-H}_2$  dans les chaînes PEO) ou à 760  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta\text{C-H}$  des groupes phényles de la chaîne PS). Elles sont cependant partiellement ou totalement masquées par des bandes plus intenses [20, 21].

**Tableau V. 6 :** Classification des bandes d'absorption infrarouge pour les liaisons rencontrées dans le MTES.

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Bande de vibration associée
2975	$\nu^a\text{C-H}$ pour $\text{CH}_3$ [22]
1273	$\delta^s\text{C-H}$ in $\text{Si-CH}_3$ [15]
1030-1140	$\nu^{as}$ $\text{Si-O-Si}$ [15]
900	$\nu\text{Si-OH}$ [21]
843-850	$\text{Si-C}$ [23, 24]
810	$\delta\text{Si-O-Si}$ [24]
780	$\nu\text{Si-C}$ pour $\text{Si-CH}_3$ [15]
769	$\rho\text{C-H}$ $\text{Si-CH}_3$ [18]
440	$\delta\text{Si-O-Si}$ [22]
<i><math>\nu</math> = élongation, <math>\delta</math> = cisaillement, <math>\rho</math> = rotation, <math>a</math> = asymétrique, <math>s</math> = symétrique</i>	

### V.3.2) Evolution thermique de la microstructure en présence du porogène

#### V.3.2.1) Caractéristiques des échantillons calcinés

Les films calcinés de silice hybride sont fortement réticulés au vu de la disparition des bandes d'absorption de  $\text{Si-O(H)}$  vers 900  $\text{cm}^{-1}$  et de l'eau adsorbée (autour de 3500  $\text{cm}^{-1}$ ) (Figure V.24a). Les résultats de RMN du silicium sur l'échantillon 16-18-18 confortent cette observation par la disparition quasiment complète du pic  $\text{T}^2$  (-57 ppm) au bénéfice du pic  $\text{T}^3$  (-65 ppm) (avec 3 ponts siloxanes par Si) [17] après calcination (Figure V.22). La persistance du pic  $\text{T}^3$  après traitement thermique à 450 °C sans apparition de signaux Q relatifs à la silice ( $\text{SiO}_4$ ) indique la conservation des liaisons  $\text{Si-CH}_3$ . De même, la présence des bandes d'absorption à 769, 780, et 1273  $\text{cm}^{-1}$  sur les spectres FTIR (Figure V.24a) est en total accord avec le caractère hydrophobe de la couche mis en évidence au préalable par les mesures d'angle de goutte à l'eau.

## Chapitre V : Etude mésostructurale et microstructurale des couches minces organosiliciées mésostructurées déposées par voie sol-gel

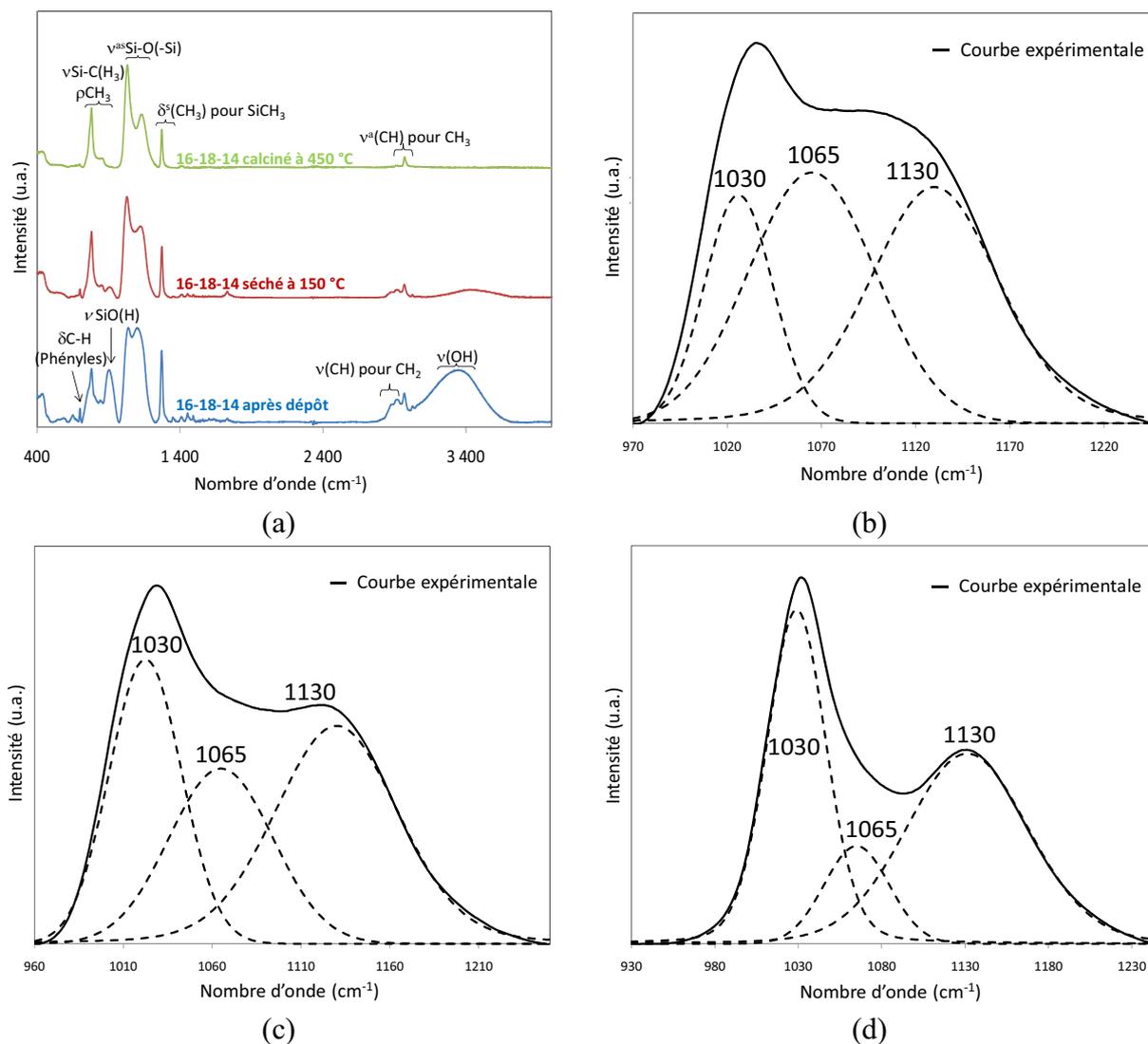


Figure V. 24 : Spectres FTIR de l'échantillon 16-18-14 après chaque étape du cycle thermique (a) ; Décomposition spectrale de la bande des siloxanes (FTIR) pour MTES après dépôt (b), séché (c) et calciné (d).

La décomposition de la bande spectrale des siloxanes permet d'affirmer en tenant compte des incertitudes de calcul et expérimentales ( $\pm 3\%$ ), de l'obtention d'un réseau silicaté quasiment similaire pour MTES et pour les films mésoporeux après calcination (Figure V.25d). Pour ce qui est des copolymères, leurs bandes principales d'absorption à  $2875\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CH}_2$ ) [21],  $1103\text{ cm}^{-1}$  ou à  $700\text{ cm}^{-1}$  ont complètement disparu quelle que soit la quantité relative introduite (Figure V.24a et V.25c).

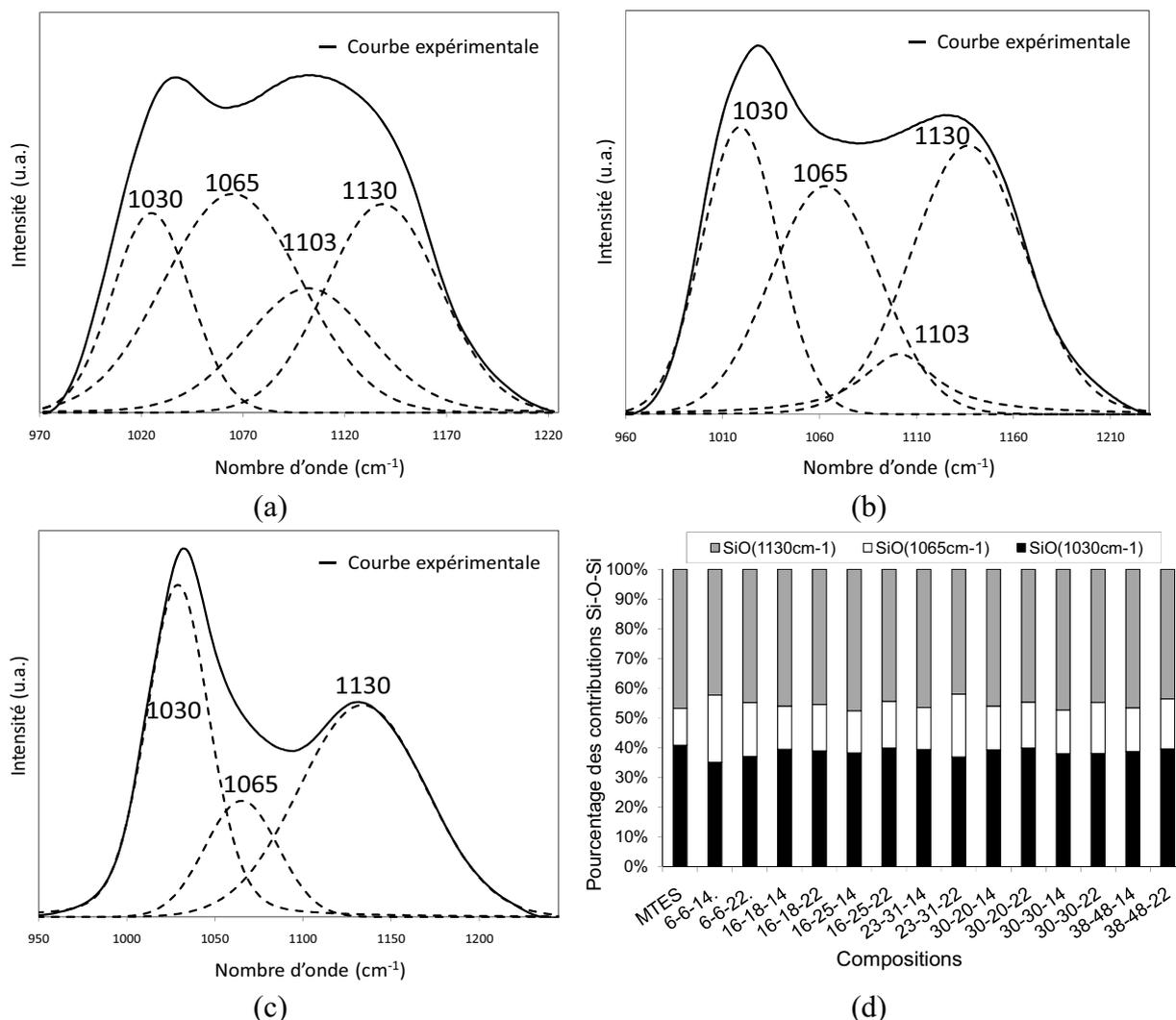


Figure V. 25 : Décomposition spectrale de la bande des siloxanes (FTIR) de 16-18-14 après dépôt (a), séché (b) et calciné (c) ; Pourcentage de chaque contribution molaire des 3 types de Si-O-(Si) pour les différentes compositions calcinées.

### V.3.2.2) Evolution thermique des paramètres microstructuraux

Un taux de silanols croissant avec la quantité de copolymère introduite dans le film est visible à température ambiante en raison de la partie hydrophile PEO présentant une affinité avec l'eau et avec ces silanols, qui limite la condensation de ces derniers. Ceci se traduit par un élargissement de la bande Si-O(H) également décalée vers  $906 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  au lieu de  $899 \text{ cm}^{-1}$  pour MTES.

L'étape de séchage à  $150 \text{ °C}$  entraîne ensuite une forte condensation du réseau associée à une diminution importante de la bande relative aux silanols (Figure V.26a,b). Ces résultats sont en

## Chapitre V : Etude mésostructurale et microstructurale des couches minces organosiliciées mésostructurées déposées par voie sol-gel

---

accord avec les analyses mésostructurales précédentes et aussi avec les mesures spectroscopiques de RMN  $^{29}\text{Si}$  (Figure V.22a). La condensation s'effectue rapidement à faible température et n'est pas significativement perturbée par la présence des copolymères. Les ponts Si-O-Si (angle de liaison  $< 144^\circ$ ) sont principalement formés (Figure V.25 a,b) alors que les liaisons cages ( $150^\circ$ ) observées à température ambiante sont conservées (Tableau V.7). La bande située à  $843\text{ cm}^{-1}$  également attribuée à la liaison Si-CH<sub>3</sub> est décalée à  $850\text{ cm}^{-1}$  après séchage puis calcination (Figure V.26).

Malgré cette forte condensation, l'angle de goutte de MTES ou l'échantillon 16-18-14 avoisine  $86 \pm 5^\circ$ , indiquant encore la présence non négligeable de silanols. Le matériau devient hydrophobe pour des températures supérieures à  $200\text{ }^\circ\text{C}$  (Figure V.26d). L'hydrophobie similaire en température entre les échantillons poreux et MTES témoigne d'une surface chimiquement très proche, même si nous l'avons précédemment discuté, la présence d'agrégats de copolymères à la surface n'est pas exclue.

Entre  $150$  et  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , la réorganisation du réseau et la condensation finale du réseau favorise majoritairement la formation de liaisons linéaires et, dans une moindre mesure, la création de liaisons cages supplémentaires (Tableau V.7).

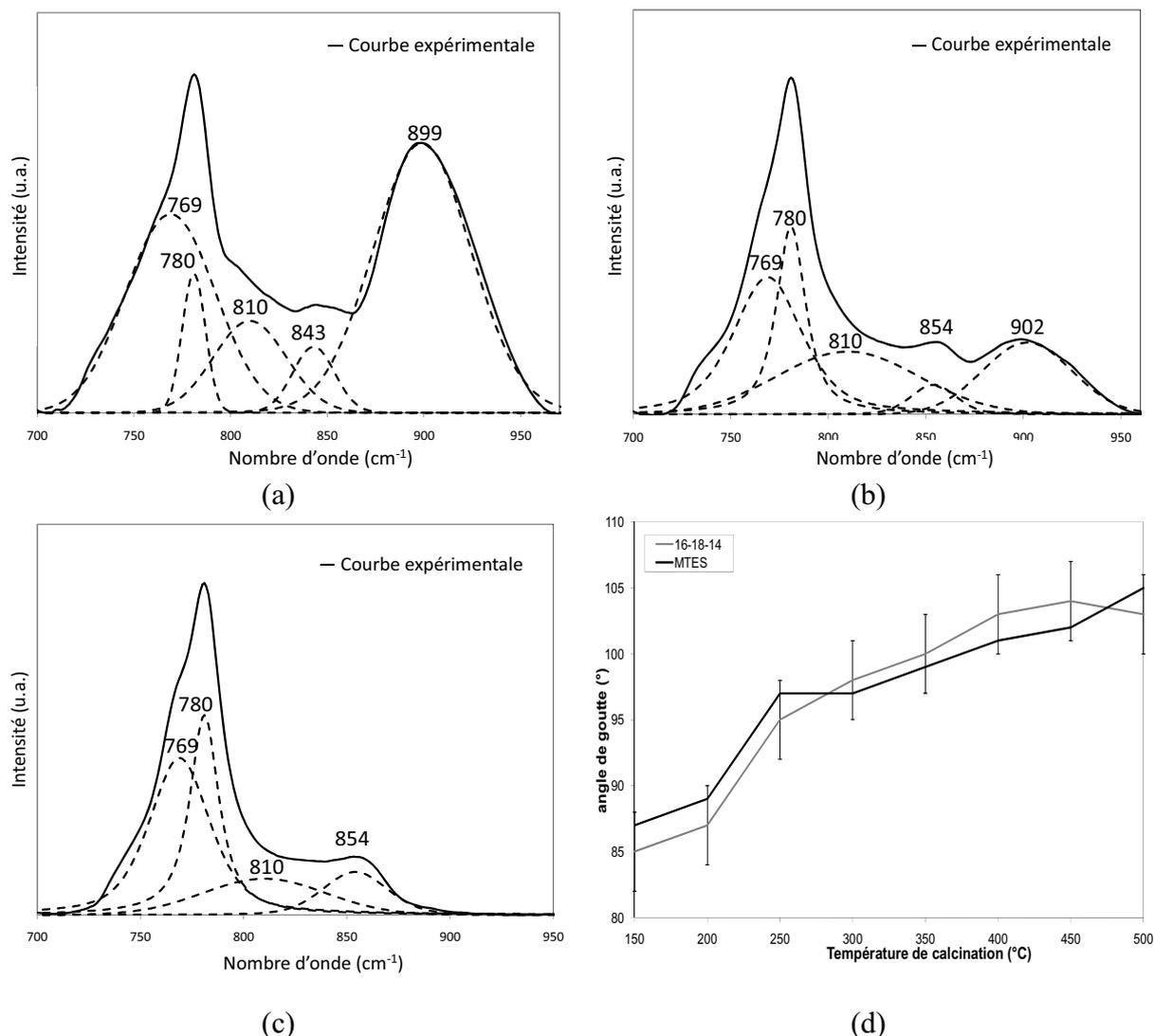


Figure V. 26 : Décomposition spectrale de la bande associée aux silanols (Si-O(H)) et (H<sub>3</sub>)C-Si-O pour MTES après dépôt (a), séché (b) et calciné (c) ; Evolution de l'angle de goutte en fonction de la température de calcination pour MTES et 16-18-14 (mesures réalisées à 25 °C) (d).

Sur les échantillons séchés, la contribution principale du porogène à 1103 cm<sup>-1</sup> (chaines PEO) est difficile à évaluer par décomposition spectrale (Figure V.25b) alors que la bande à 700 cm<sup>-1</sup> (chaînes polystyrène) de faible intensité est quasiment similaire avant et après ce traitement thermique. La diminution et l'élargissement de la bande PEO pourrait être attribuée à une modification des conditions de vibration des liaisons en raison du confinement des chaînes dans les murs déjà fortement condensés. Il faut rajouter que la température de dégradation de ces entités débute au-delà de 300 °C.

## Chapitre V : Etude mésostructurale et microstructurale des couches minces organosiliciées mésostructurées déposées par voie sol-gel

La quantification du taux de porogène avant traitement thermique a été étudiée à partir de la bande PEO. Le positionnement de cette bande au centre du massif des siloxanes complique sa décomposition spectrale. De plus, les échantillons après dépôt sont difficilement exploitables en raison de leur variabilité de composition et de structure en fonction des conditions de vieillissement avant analyses.

Tableau V. 7 : Evolution thermique de chaque contribution des siloxanes (aires en %) pour MTES et 16-18-14 (incertitude  $\pm 3$  %) sur les spectres FTIR.

Film	Etat	Bande à $\approx 1030 \text{ cm}^{-1}$	Bande à $\approx 1065 \text{ cm}^{-1}$	Bande à $\approx 1130 \text{ cm}^{-1}$
MTES	Après dépôt	20	40	40
	Sec	31	27	42
	Calciné	41	12	47
16-18-14	Après dépôt	20	43	37
	Sec	30	29	41
	Calciné	40	14	46

Ces caractérisations microstructurales permettent de conclure que la réticulation du réseau organosilicié est très faiblement perturbée par la présence des copolymères à blocs PS-*b*-PEO quelles que soient leurs caractéristiques chimiques ou leurs quantités relatives. Le niveau de réticulation est similaire à MTES avec la persistance des liaisons Si-CH<sub>3</sub> et la disparition des silanols. Le porogène est totalement éliminé quelles que soient les conditions de synthèse. Des analyses par spectroscopie Raman ont été effectuées sans succès pour vérifier la présence ou non de carbones graphitiques issus d'une éventuelle calcination incomplète. L'effet du temps de vieillissement de la solution avant dépôt sur les propriétés microstructurales s'est par ailleurs avéré indécélable par FTIR.

Ces résultats sont en total accord avec les mesures d'angle de goutte présentées auparavant.

### V.3.2.3) Analyses des couches mésoporeuses par XPS

Sur la base des résultats précédents, des mesures complémentaires par XPS ont été réalisées. Ces analyses de surface à partir des bandes du carbone et du silicium essentiellement

## Chapitre V : Etude mésostructurale et microstructurale des couches minces organosiliciées mésostructurées déposées par voie sol-gel

montrent la présence en faibles proportions de liaisons C-C ( $E_{nj} = 285,1 \pm 0,1$  eV) et C-O ( $E_{nj} = 286,3 \pm 0,1$ eV) issues du porogène après calcination et une légère oxydation de la matrice avec la présence de liaisons Si-O ( $\text{SiO}_2$ ) ( $E_{nj} = 103,2 \pm 0,1$ eV) (Figure V.27 et V.28).

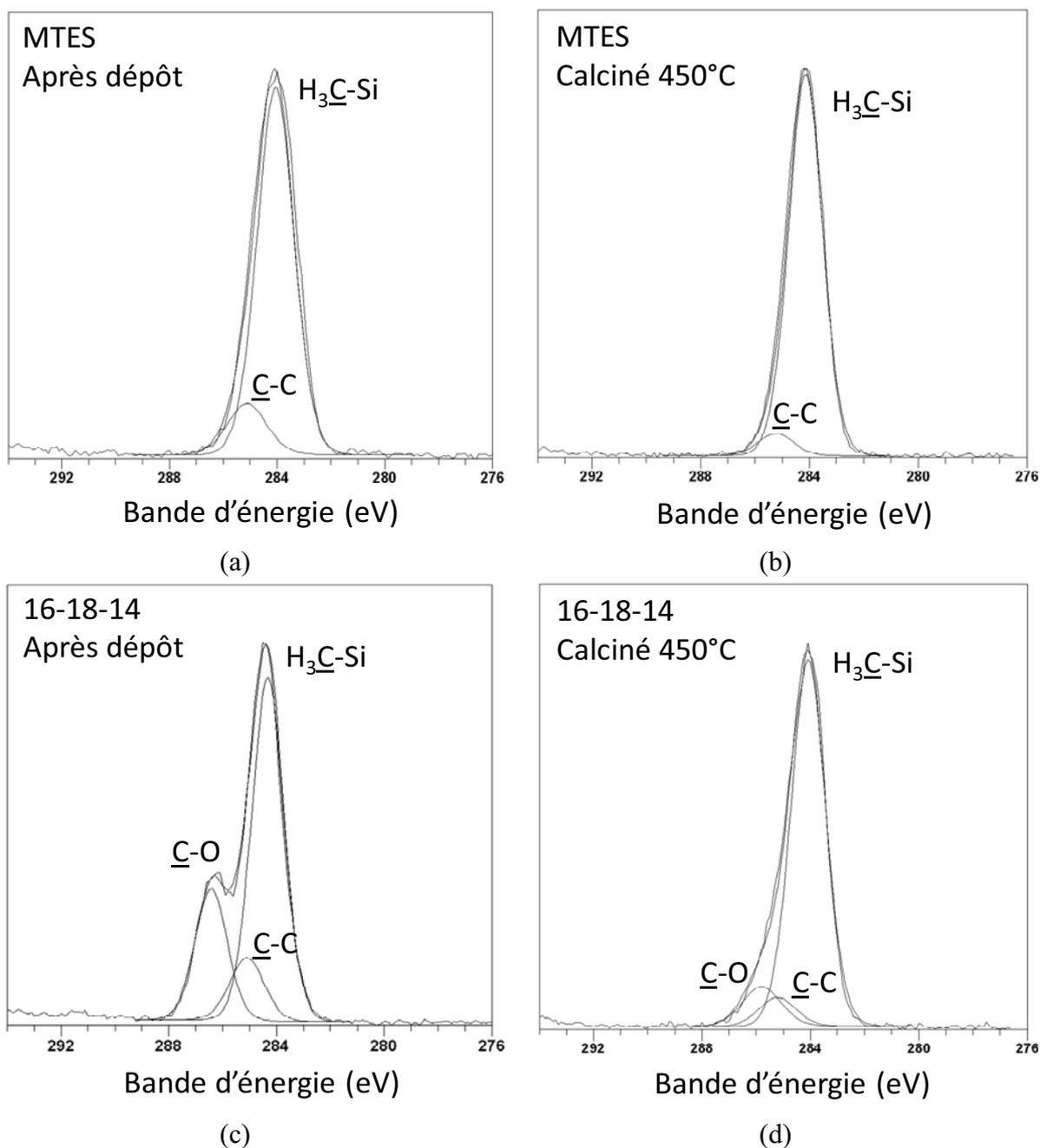


Figure V. 27 : Spectres XPS du carbone C(1s) pour MTES après dépôt (a) et calciné (b), 16-18-14 après dépôt (c) et calciné (d).

## Chapitre V : Etude mésostructurale et microstructurale des couches minces organosiliciées mésostructurées déposées par voie sol-gel

Pour l'échantillon MTES, la contribution des liaisons SiO<sub>2</sub> (ou SiOH) apparaît à température ambiante et décroît en température alors que pour l'échantillon 16-18-14, cette contribution n'est visible qu'au dessus de 250 °C. De même, des liaisons C-C sont présentes dans MTES pour toutes les températures étudiées. La faible pénétration de l'analyse XPS induit une forte influence des pollutions de surface accumulées aléatoirement sur chacun des échantillons. De plus, des effets de charge d'autant plus marqués sur les échantillons poreux peuvent expliquer un élargissement des pics indépendamment de l'apparition de nouvelles contributions.

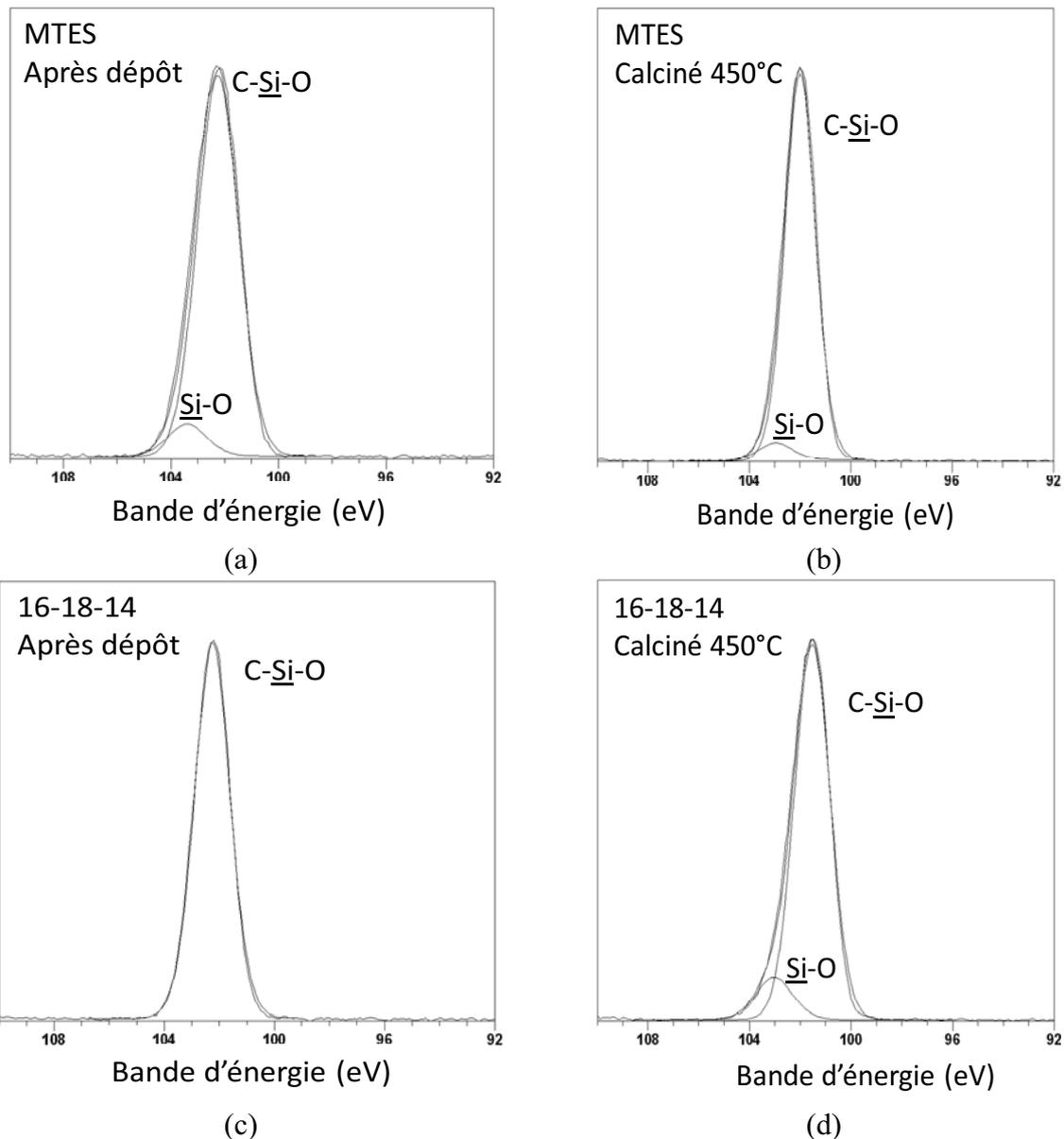


Figure V. 28 : Spectres XPS du silicium Si(2p) pour MTES frais (a) et calciné (b), 16-18-14 frais (c) et calciné (d).

## Chapitre V : Etude mésostructurale et microstructurale des couches minces organosiliciées mésostructurées déposées par voie sol-gel

L'analyse de la bande de l'oxygène, souvent exploitée avec précaution, montre la disparition des liaisons OH (O-H,  $E_{nj} = 533,4 \pm 0,1\text{eV}$ ) au dessus de 150 °C pour MTES en accord avec les spectres FTIR. Au contraire cette contribution diminue puis réaugmente à 450 °C pour 16-18-14 (Figure V.29c,d).

Les analyses XPS de surface s'avèrent inadaptées pour corroborer les analyses précédentes obtenues par spectroscopie moléculaire FTIR et de RMN du solide ( $^{29}\text{Si}$ ).

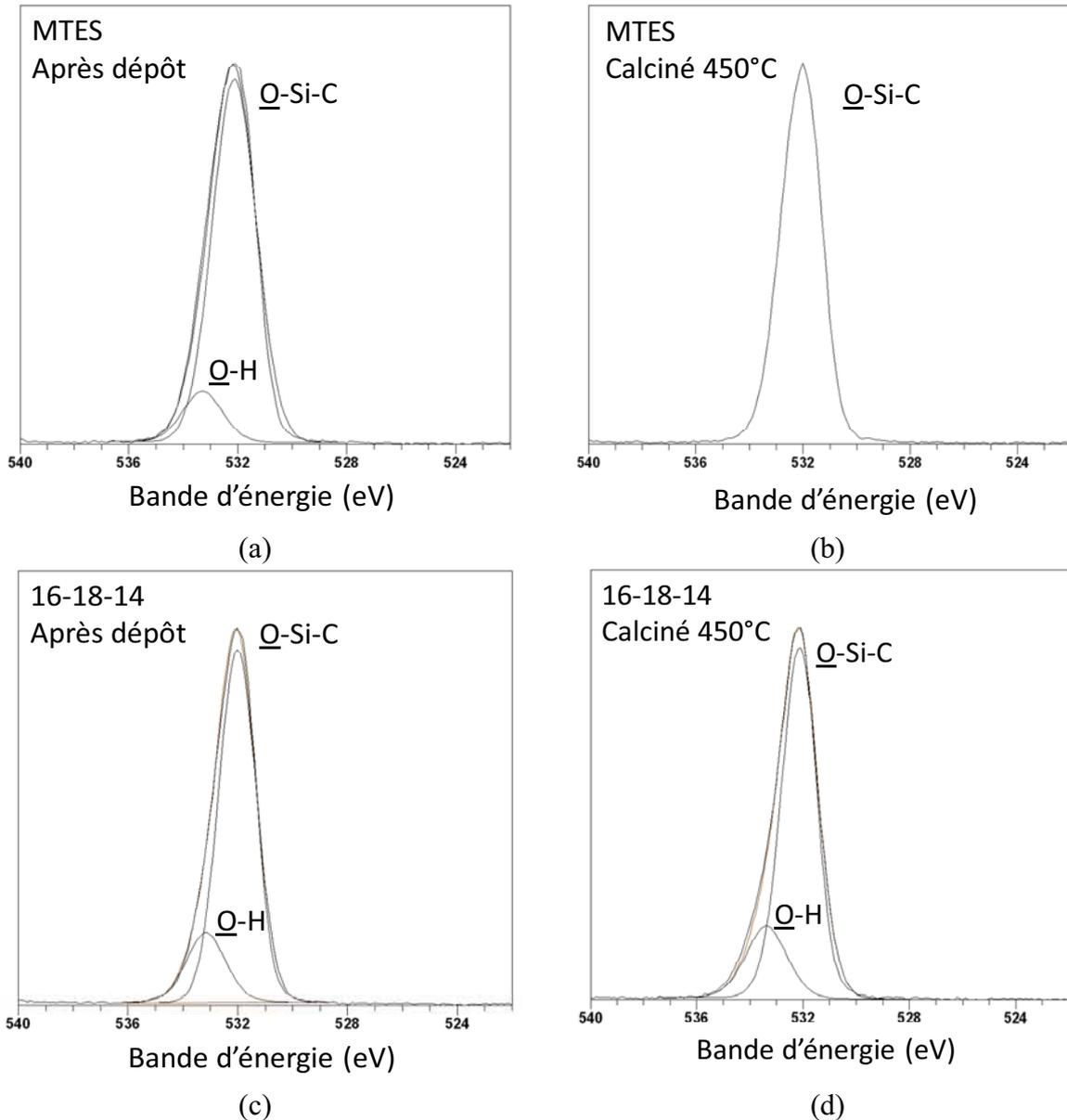
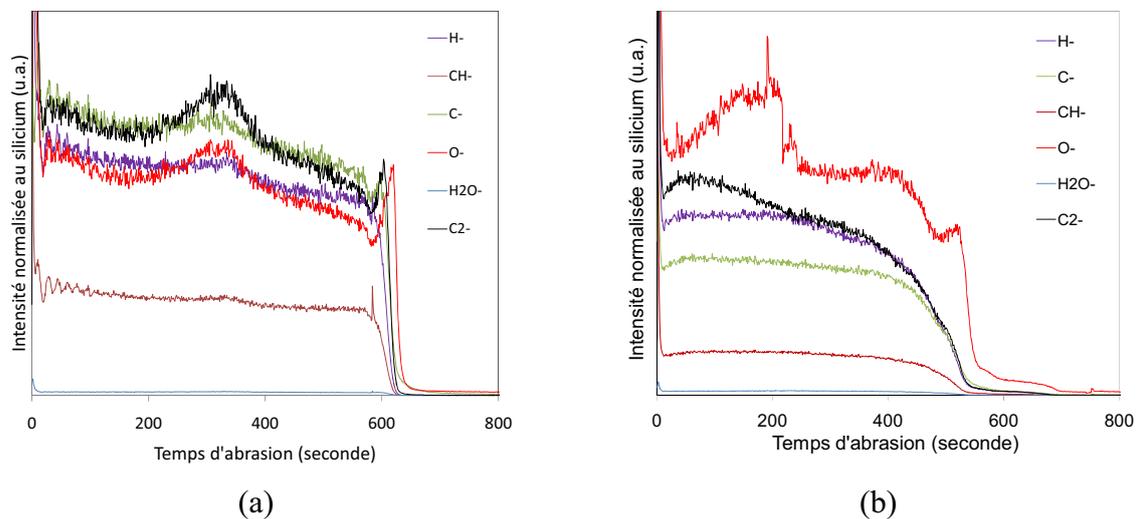


Figure V. 29 : Spectres XPS de l'oxygène (1s) pour MTES après dépôt (a) et calciné (b), 16-18-14 après dépôt (c) et calciné (d).

### V.3.3) Analyses chimiques profilométriques par TOF-SIMS

L'homogénéité chimique du matériau calciné a été évaluée par TOF-SIMS et comparée avec un échantillon séché à 150 °C. La technique ne permet nullement de déterminer la stoechiométrie de la composition de la couche en raison d'un rendement d'ionisation différent des diverses espèces chimiques ionisées avant leur séparation et leur détection. Seules des variations relatives de composition en profondeur sont considérées en tenant compte d'une possible abrasion sélective. Au temps d'abrasion, est associé la profondeur d'analyse de la couche. L'interface de la couche avec le substrat silicium est marquée par une brusque variation des profils des différentes caractéristiques de la couche (Figure V.30).



**Figure V. 30 :** Evolution des signaux en ions collectés par TOF-SIMS en fonction du temps d'abrasion pour un échantillon 16-18-18 séché (a) et calciné (b). L'intensité est normalisée au signal du silicium.

Les variations importantes de compositions en oxygène dans la couche sont difficilement expliquées pour l'échantillon calciné. Plus généralement, les fluctuations en profondeur de tous les éléments sont difficilement attribuables à un changement réel de compositions en épaisseur mais plutôt à des variations expérimentales d'analyses des conditions d'abrasion. De manière générale, l'élimination totale du porogène est confirmée par une concentration constante en carbone (C) et inférieure à celle de l'oxygène après calcination. Au contraire, les contributions de carbone sont majoritaires pour l'échantillon séché, en conformité avec la présence du porogène. La technique ne permet pas de rendre compte d'une élimination totale

de ce dernier. Il faut ajouter que la présence importante d'ions de type  $C_2^-$  est difficilement interprétable après calcination à 450 °C. La recombinaison des groupements méthyles de la matrice pulvérisée est la seule hypothèse pour l'instant avancée.

#### **V.4) Transfert à l'échelle salle blanche du LETI**

Les matériaux les plus prometteurs et reproductibles développés à l'IEM ont été préparés en salle blanche au CEA Leti Minatec sur des wafers de silicium 200 mm pour vérifier leur faisabilité et la conservation de leurs propriétés à l'échelle d'une salle blanche de transfert technologique. La préparation a nécessité un aménagement des conditions expérimentales telles qu'une augmentation de la concentration des solutions pour atteindre des épaisseurs conformes pour les caractérisations recherchées. En effet, malgré des paramètres d'accélération, vitesse et temps similaires, la mouillabilité de la solution sur les supports et/ou les paramètres du spin coater semblent différer, ce qui a conduit à des échantillons inhomogènes de faibles épaisseurs (< 50 nm). L'ajout d'une vasque supérieure pour maintenir une pression de solvant constante en tout point du wafer a permis d'obtenir des couches homogènes en épaisseur (200 - 300 nm) pour des solutions 3 fois plus concentrées (et avec un temps de vieillissement de 45 minutes). Un autre point est l'absence de traitement thermique intermédiaire à 150 °C sur les échantillons en raison de l'impossibilité de mettre en place ce type de procédure sur les fours de la salle blanche. Les échantillons sont directement enfournés à 80 °C (température minimale du four) après dépôt et suivent le programme de calcination à 450 °C préalablement détaillé au chapitre IV.

##### **V.4.1) Caractéristiques des films obtenus dans la salle blanche du LETI**

Les échantillons présentent une rugosité similaire voire inférieure aux échantillons IEM avec l'absence totale de défaut de surface telle que la présence d'agrégats de copolymères (Figure V.31). De meilleures précautions de distillation et de conservation du THF (réalisé par Yann Kervalla du CENG) peuvent expliquer une meilleure dissolution des copolymères en solution. De plus, les échantillons 16-25 sont dépourvus de structure vermiculaire en surface. A contrario, un des échantillons 16-18-22 a présenté exceptionnellement ce type de défauts de

## Chapitre V : Etude mésostructurale et microstructurale des couches minces organosiliciées mésostructurées déposées par voie sol-gel

surface. L'image MEB sur la tranche difficilement exploitable révèle une porosité non interconnectée (Figure V.31d).

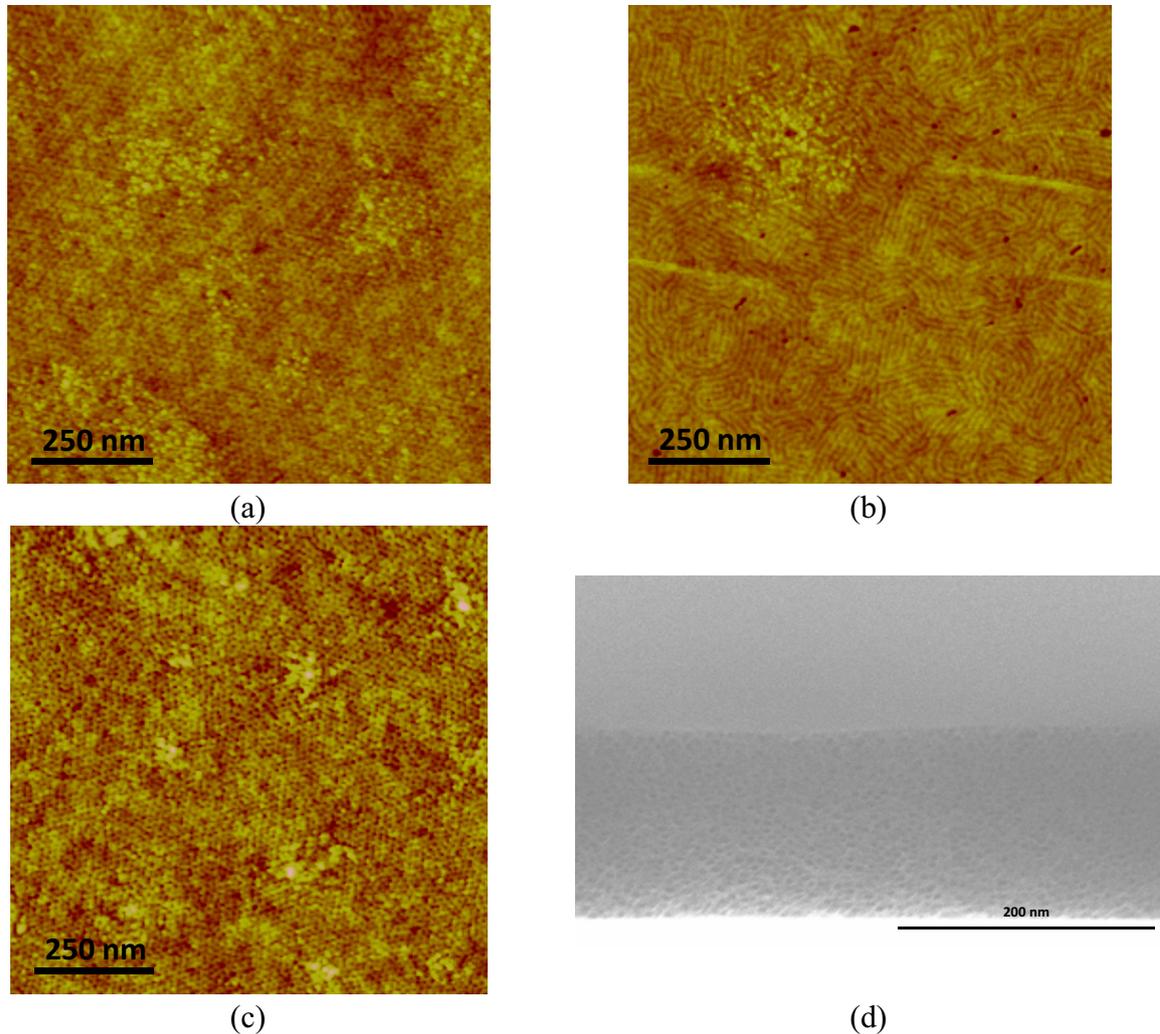


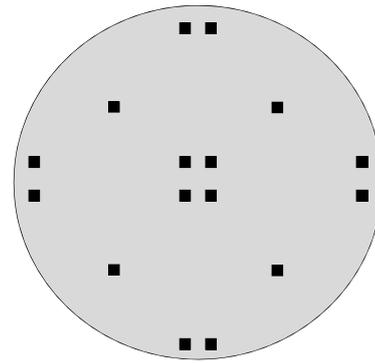
Figure V. 31 : Images AFM des échantillons 16-18-14 (a) 16-18-22 (b) 16-25-14(c) calcinés; image MEB de la tranche d'un échantillon 16-18-14 après calcination (d).

L'analyse par DRX 1D réalisée sur des compositions 16-18, 16-25 et 23-31 ( $r \leq 0,22$ ) montre le désordre des compositions 16-25-18 et 23-31-18 en désaccord avec les résultats observés sur les échantillons élaborés à l'IEM. L'augmentation de la concentration des solutions pourrait expliquer ce phénomène avec une modification des conditions de mobilité en solution pour les molécules amphiphiles. De même, les distances interréticulaires ont significativement changé avec ces conditions expérimentales (Figure V.32). Le pic de diffraction 16-18-18 est élargi avec la présence de deux maxima traduisant l'existence d'un mélange de phases.

## Chapitre V : Etude mésostructurale et microstructurale des couches minces organosiliciées mésostructurées déposées par voie sol-gel

Réf. échantillon	$d_{\text{interr moy}}$ (nm)	Longueur de cohérence (nm)
16-18-14	$8,9 \pm 0,2$	178
16-18-18	$\approx 9,6 \pm 0,1$	-
16-18-22	$8,9 \pm 0,2$	154
16-25-14	$8,3 \pm 0,1$	120
23-31-14	$8,9 \pm 0,1$	159

(a)



(b)

**Figure V. 32 :** Distances moyennes interplanaires et longueur de cohérence des films organisés calcinés (a) ; Représentation schématique des points de mesures de DRX 1D utilisés pour calculer  $d_{\text{interr moy}}$  (b).

L'analyse cartographique en DRX 1D (Figure V.32b) des échantillons à porosité organisée montre une faible disparité des paramètres de distances interréticulaires en tout point du wafer. Ceci montre la faisabilité de ces matériaux à une échelle industrielle mise en doute par Volksen et al. [25].

La modification des compositions de départ semble influencer sur le type de mésostructure puisque des mésostructures Hexagonale 3D ont été mise en évidence pour les compositions 16-18-18 (aucun mélange de phase) et 16-18-22, déjà observées préalablement par gonflement de la mésostructure (partie V.2.5.2). Pour le reste, les mésostructures sont cubiques centrées ou amorphes.

La mesure précise des épaisseurs et de la distance interréticulaire avant et après calcination rend compte d'une contraction cohérente à la fois de la mésostructure et de l'épaisseur de la couche (Figure V.33a). Ces deux paramètres augmentent avec le taux de porogène et se trouvent plus marqués avec l'échantillon 16-25-14 en accord avec la variation de la contraction calculée, Cont (Figure V.33d). La contraction de la mésostructure apparaît inférieure à celles des matériaux synthétisés à l'IEM. L'absence du traitement thermique à 150 °C pourrait donc avoir une incidence directe sur la mésostructure finale.

La contraction des mésostructures hexagonales 3D est probablement surestimée en raison de la méconnaissance des paramètres de maille avant traitement thermique. En effet les contractions sont ici calculées par comparaison du rapport des paramètres de mailles ( $c/a$ ) expérimentaux et théoriques ( $c/a = 1,633$  pour une structure hexagonale compacte) [4].

## Chapitre V : Etude mésostructurale et microstructurale des couches minces organosiliciées mésostructurées déposées par voie sol-gel

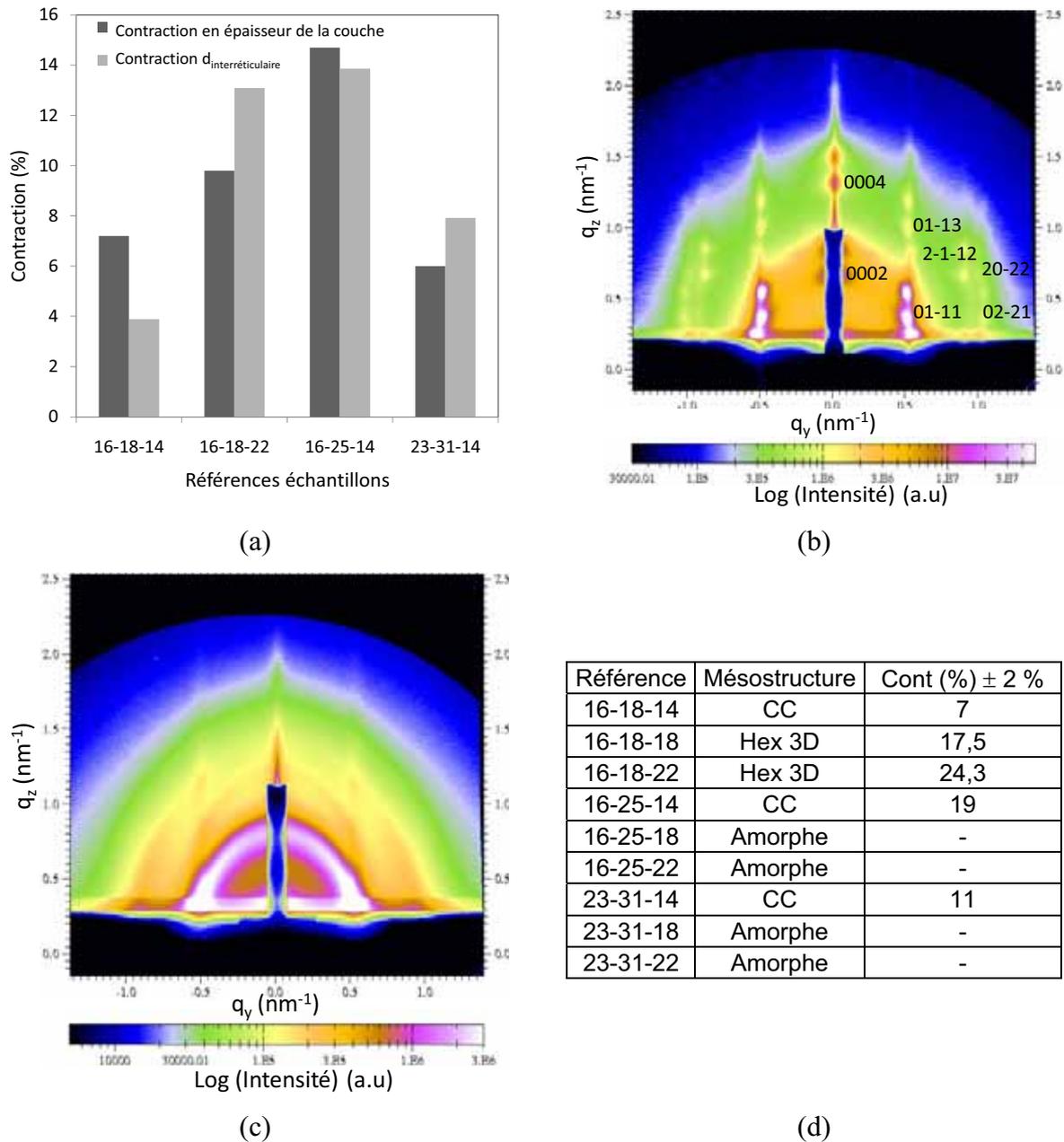


Figure V. 33 : Evolution de la distance interréticulaire et de l'épaisseur avant et après calcination (a) ; clichés GISAXS de la mésostructure hexagonale 3D de l'échantillon 16-18-18 (b) et amorphe pour 16-25-22 calcinés (c) ; Récapitulatif des mésostructures obtenues en salle blanche et de leur contraction associée (d).

Malgré des conditions de synthèse différentes, des films à mésopores organisés et isolés ont pu être obtenus. Ceci démontre la robustesse des mélanges PS-*b*-PEO/MTES quant à leur capacité à obtenir ce type de mésostructures.

#### V.4.2) Etude du traitement UV sur les échantillons

Le traitement UV a été ici réalisé à 400 °C avec des lampes de 400 W pendant 3 minutes. Son influence sur les propriétés microstructurales et mésostructurales ainsi que la vérification de l'élimination du porogène ont été étudiées.

##### V.4.2.1) Analyse morphologique et mésostructurale

L'observation AFM des couches révèle la présence de défauts importants en surface en raison des conditions thermiques utilisées (Figure V.34a). En effet le passage rapide de la température ambiante à 400 °C couplée à l'irradiation UV induit une mobilité élevée des chaînes polymères qui s'agglomèrent rapidement et migrent vers la surface en créant des trous après leur retrait total. Ces derniers atteignent une taille supérieure à 100 nm et engendrent une rugosité élevée (Figure V.34a).

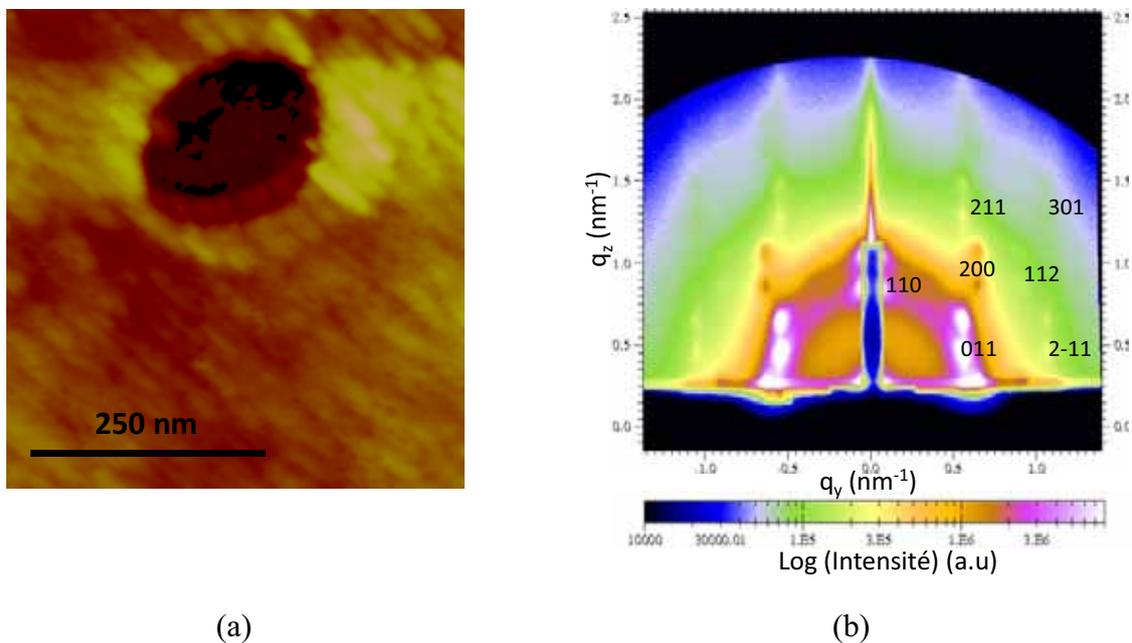


Figure V. 34 : Image AFM d'un film 16-25-14 exposé sous UV (a) ; Cliché GISAXS de la mésostructure OFC (indexée en CC) d'une couche 23-31-14 après traitement UV (b).

Ces conditions expliquent également la forte contraction en épaisseur de la couche de 16 % jusqu'à 30 % pour 16-25-22. Par DRX 1D, un désordre important est observé pour les échantillons 16-18-14, 16-25-14 et 23-31-14. Pourtant, l'indexation aisée des taches de diffraction en GISAXS (Figure V.34b) démontre la conservation de leur organisation alors que la contraction atteint 28 % pour l'échantillon 16-25-14.

### V.4.2.2) Retrait UV du porogène et réticulation du réseau

L'exposition de 3 minutes sous UV induit un retrait complet du porogène sans destruction de la matrice (Figure V.35a). De même le réseau est totalement réticulé avec l'absence totale de silanols en cohérence avec un angle de goutte à l'eau supérieur à 105 °C. Le spectre FTIR est quantitativement superposable à ceux des échantillons ayant subi un traitement thermique conventionnel, en normalisant les spectres infrarouges par l'épaisseur et la densité massique des couches (Figure V.35b). En effet, le traitement UV engendre surtout une densification forte du réseau avec une augmentation de la densité massique de l'ordre de 25 % et une forte contraction de la couche. Le taux de réticulation n'est pas augmenté au cours du procédé, comme en témoignent les rapports des aires des pics Si-CH<sub>3</sub>/Si-O-Si inchangés entre les échantillons traités UV et conventionnellement.

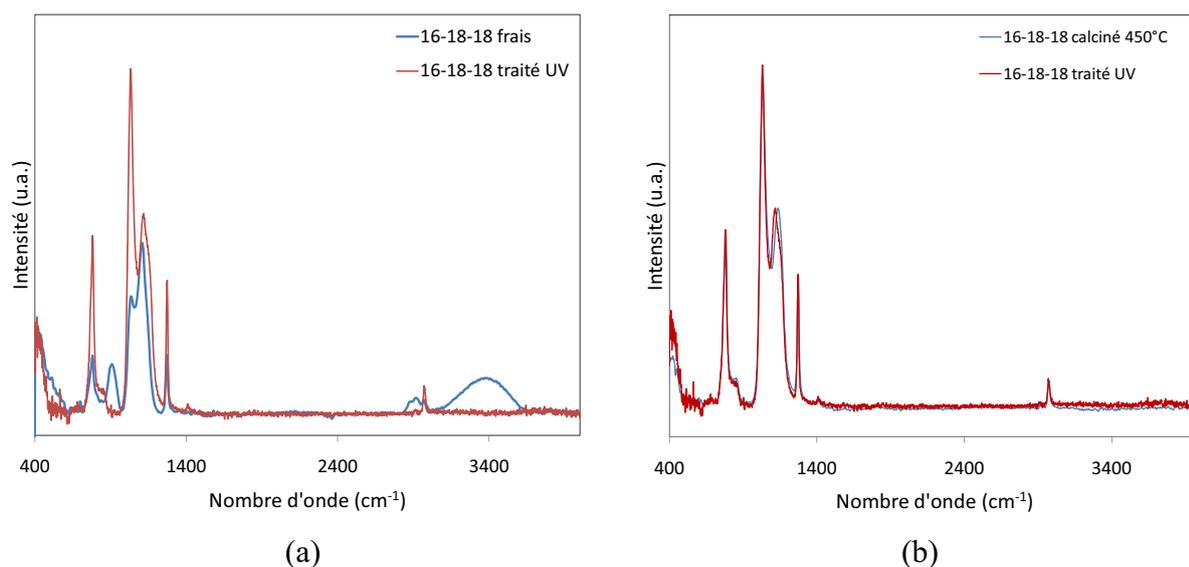


Figure V. 35: Spectres FTIR de l'échantillon 16-18-18 frais et traité UV (a) ; Superposition des spectres de l'échantillon 16-18-18 calciné et traité UV normalisés par l'épaisseur et la densité massique des couches.

## Chapitre V : Etude mésostructurale et microstructurale des couches minces organosiliciées mésostructurées déposées par voie sol-gel

On observe un élargissement du pic vers  $1130\text{ cm}^{-1}$ , par ailleurs décalé vers  $1120\text{ cm}^{-1}$  pour l'échantillon traité UV. Ceci peut être dû à une modification du réseau des siloxanes ou à l'apparition, sous UV, d'une contribution supplémentaire des SiOC [26]. Les spectres d'une couche MTES traitée UV ou calcinée sont exactement superposables, l'interaction avec le porogène pourrait donc être responsable de cette légère modification du réseau à moins que ce ne soit des traces de copolymères. L'analyse TOF-SIMS de la couche démontre un rapport des intensités (C/Si) supérieur en carbone dans le matériau traité UV par rapport aux matériaux traités conventionnellement (Figure V.30b et V.36). La bande d'absorption IR principale du porogène est positionnée au centre de la bande des vibrations Si-O-Si et ne permet pas de confirmer son retrait total. La quantité de porogène restante est probablement minime et difficilement estimée par TOF-SIMS. La détermination du taux de porosité des matériaux, en tenant compte des fortes contractions du matériau, renseignera sur l'efficacité de l'élimination du porogène.

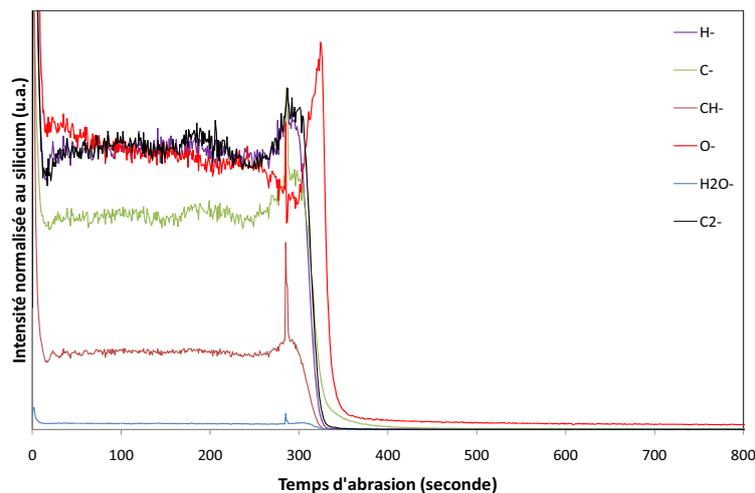


Figure V. 36 : Signaux des ions collectés par TOF-SIMS en profondeur pour un échantillon 16-18-18 traité sous UV à  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . L'intensité est normalisée au signal du silicium contenu dans la couche.

L'élimination par UV (et en température) du porogène est une première sur des films mésoporeux sol-gel [27]. Le retrait quasi-total du porogène et une réticulation importante du réseau ont été démontrés avec le maintien de la mésostructure fortement contractée. Le point noir concerne principalement les défauts de surface créés par la probable coalescence d'amas de copolymères.

### **V.5) Conclusion**

Ce chapitre rend compte de la faisabilité des films minces hydrophobes organosiliciés à mésoporosité isolée et organisée en accord avec l'objectif du projet PICSSEL. Des copolymères avec une masse molaire  $< 5400 \text{ g.mol}^{-1}$  et majoritairement hydrophiles (HLB  $\approx 11$ ) sont nécessaires pour produire ces films. Les couches obtenues présentent essentiellement des mésostructures CC alors que l'obtention de mésostructures CFC et Hexagonale 3D ont été mises en évidence pour la première fois pour cette famille de matériaux. La contraction des mésostructures dès le séchage à  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  a été confirmée par une transition des structures CC vers des structures OFC.

De plus, l'organisation et le type de mésostructures sont très sensibles aux conditions d'humidité, temps de vieillissement et taux de porogène. La conservation de l'organisation des mésostructures durant le traitement thermique est fortement dépendante du programme de calcination impliquant des paliers pour stabiliser le retrait du porogène.

Le gonflement de la mésostructure a été prouvé par une augmentation de la distance interréticulaire. Des transitions de phases vers des mésostructures Hexagonales 3D sont rendues possibles. L'augmentation de la taille des pores est attendue mais des analyses complémentaires de la porosité sont nécessaires.

La microstructure des matériaux a été caractérisée. On a pu mettre en évidence un fort degré de condensation du réseau organosilicié dans nos conditions de synthèse et l'élimination totale du porogène.

La faisabilité et la conformité des films à pores isolés et fermés en salle blanche de transfert technologique démontrent la robustesse de leur synthèse malgré des conditions expérimentales différentes. La contraction des mésostructures de ces films est moindre en absence de traitement à  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Les essais d'irradiation UV effectués sur ces matériaux ont montré un retrait quasi-total du porogène pour un niveau de condensation comparable à celui des échantillons calcinés conventionnellement. Les mésostructures et le réseau sont fortement contractés mais la porosité ordonnée peut être conservée. L'handicap majeur du traitement UV est la formation en surface de défauts engendrés par la coalescence d'amas de copolymères sous l'effet de la température.

## **Références**

- [1] Yu K., Smarsly B., Brinker C.J., *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 47.
- [2] Liu N., Assink R.A., Smarsly B., Brinker C.J., *Chem. Com.* (2003) 1146.
- [3] Pepy G., K. A. Boesecke P., Manceau E., Schiedt B., Siwy Z., Toulemonde M., Trautmanne C., *J. Appl. Crystal.* 40 (2007) 388-392.
- [4] Besson S., Thèse « Films organisés de silice mésoporeuse : synthèse, caractérisation structurale et utilisation pour la croissance de nanoparticules », Ecole polytechnique Palaiseau, 2002.
- [5] Yacou C., Thèse "Développement de membranes céramiques multifonctionnelles à porosité hiérarchique pour le traitement et la séparation de gaz", Université Montpellier II, 2009.
- [6] Innocenzi P., Malfatti L., Kidchob T., Falcaro P., Costacurta S., Guglielmi M., Mattei G., Bello V., Amenitsch H., *J. Synchrotron Rad.* 12 (2005) 734.
- [7] Yu K., Wu X., Brinker C.J., Ripmeester J., *Langmuir* 19 (2003) 7282.
- [8] Fan J., Yu C., Gao F., Lei J., Zhao D., *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 3146.
- [9] Lefèvre B., Galarneau A., Iapichella J., Petit C., *Chem. Mater.* 17 (2005) 601.
- [10] Lu T., Yao X., Lu G. Q., He Y., *J. Colloid. Interf. Sci.* 336 (2009) 368.
- [11] Ogawa M., *Langmuir* 11 (1995) 12.
- [12] Zhou X., Qiao S., Hao N., Wang X., *Chem. Mater.* 19 (2007) 1870.
- [13] Matheron M., Bourgeois A., Brunet-Bruneau A., Albouy P.A., Biteau J., Gacoin T., Boilot J.P., *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 4741.
- [14] Matheron M., Gacoin T., Boilot J.P., *Soft Matter* 3 (2007) 223.
- [15] Celichowski G., Piwonski I., Cichomski M., Koralewski K., Plaza S., Olejniczak W., Grobelny J., *Tribology Letters* 14 (2003) 181-185.
- [16] Grill A., Neumayer D. A., *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 6697.
- [17] Brunet F., *J. of Non-Crystal. Sol.* 231 (1998) 58-77.
- [18] Siqueira R.L., Yoshida I.V.P., Pardini L.C., Schaivon M.A., *Mater. Res.* 10 (2007) 147-151.
- [19] Karwa A., Thèse "Printing Studies with Conductive Inks and Exploration of New Conducting Polymer Compositions", Rochester Institute of Technology, USA, 2006.
- [20] Jeevanandam P., Vasudevan S., *Chem. Mater.* 10 (1998) 1276-1285.
- [21] Jiang H., Zheng Z., Wang X., *Vibrational Spectroscopy* 46 (2008) 1-7.
- [22] Desmartin Chomel A., Dempsey P., Latournerie J., Hourlier-Bahloul D., J. U.A., *Chem. Mat.* 17 (2005) 4468-4473.
- [23] Lee S., Cha Y.C., Hwang H.J., Moon J.W., Han I.S., *Mat. Lett.* 61 (2007) 3130-3133.
- [24] Ma Y., Kanezashi M., Tsuru T., *J. Sol-gel Sci. Technol.* 53 (2010) 93-99.
- [25] Volksen W., Miller R.D., Dubois G., *Chem. Rev.* 110 (2010) 56-110.
- [26] Colthup N.B., Daly L.H., Wiberley S.E., "Introduction to Infrared and Raman spectroscopy", Boston, 1990.
- [27] Theotis Clark Jr., Ruiz J.D., Fan H., Brinker C.J., Swanson B.I., Parikh A.N., *Chem. Mat.* 12 (2000) 3879-3884.

## **Chapitre VI : Analyses de la porosité, des propriétés mécaniques et électriques des couches mésostructurées déposées par voie sol-gel**

La faisabilité de films minces hybrides organosiliciés à mésoporosité isolée et organisée a été démontrée au chapitre précédent. Ce but étant atteint, nous nous sommes ensuite attachés à déterminer les potentialités de ces matériaux en vue de leurs applications ULK sur la base des conditions d'intégration définies au chapitre I. Ainsi les tailles des mésopores et la microporosité ont été caractérisées en fonction du taux et du type de copolymère utilisé. Des essais de perméation de gaz ont été conduits pour corrélérer ces caractérisations avec les mesures statiques de porosité et pour évaluer via le transport d'espèces, les propriétés barrières de ces couches. Les caractéristiques mécaniques des couches reliées aux paramètres structuraux, de porosité et synthèse seront discutées et comparées aux modélisations effectuées au SIMAP. Les mesures de constante diélectrique seront confrontées aux résultats de la littérature. Des stratégies pour améliorer les propriétés fonctionnelles des matériaux seront finalement proposées.

### **VI.1) Analyse de la porosité des couches après retrait du porogène**

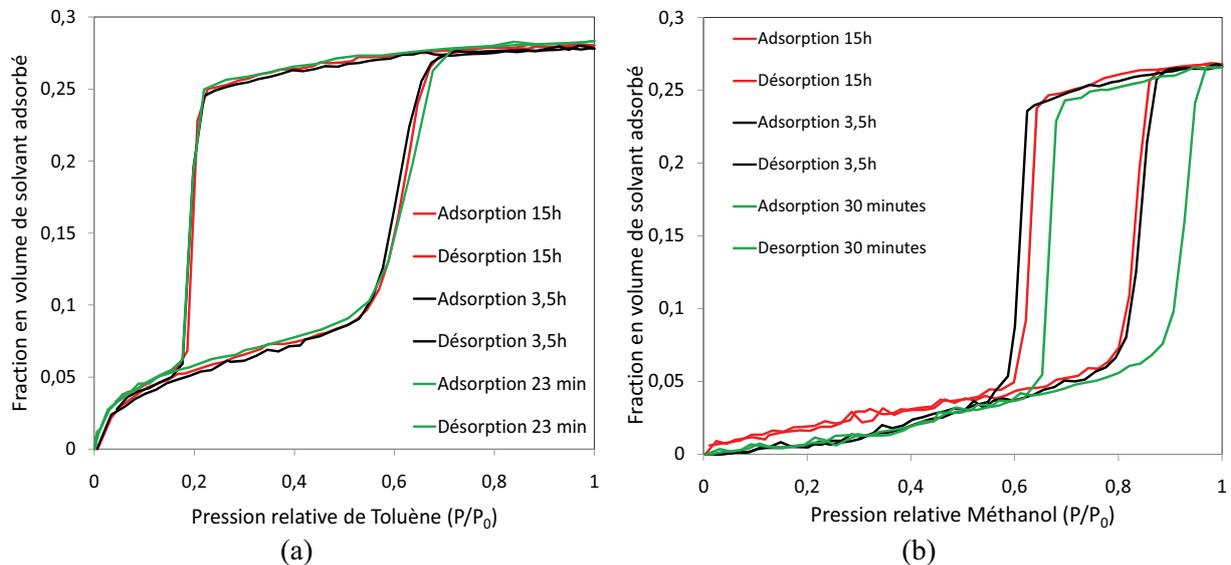
#### **VI.1.1) Etude de la mésoporosité**

##### **VI.1.1.1) Conditions d'analyses en ellipsométrie porosimétrique**

La taille des mésopores a été mesurée principalement par Ellipsométrie Porosimétrique (EP) au CEA-LETI Minatec sur les échantillons préparés en salle blanche. Il faut préciser que les tailles des mésopores estimées par TEM se situent vers des diamètres compris entre 5 et 7 nm environ.

En EP, l'influence des temps d'acquisition du tracé des courbes d'adsorption- désorption a été étudiée en détail avec un échantillon 16-18-14. Le remplissage des mésopores fermés est attendu par la diffusion des molécules sondes à travers la microporosité intrinsèque de la

matrice condensée. Un temps d'acquisition relativement long peut donc être nécessaire pour atteindre l'équilibre.



**Figure VI. 1 :** Isothermes d'adsorption et désorption d'un échantillon 16-18-14 calciné, obtenues pour différents temps d'acquisitions avec le toluène (a) et méthanol (b).

La figure VI.1 met en évidence l'effet du temps d'acquisition global sur les isothermes d'adsorption et désorption. Les isothermes sont de type IV pour le toluène et de type V pour le méthanol (Figure VI.2) [1]. Ceci correspond à une affinité chimique particulière du toluène pour la matrice caractérisée par un remplissage rapide de la microporosité à faible pression de solvant et surtout un remplissage rapide et reproductible des mésopores entre 23 minutes et 15 h d'acquisition. Au contraire, les isothermes obtenues avec le méthanol démontrent une affinité chimique plus réduite entre l'adsorbat et l'adsorbant. Une pression partielle de solvant supérieure est nécessaire pour le remplissage de la microporosité puis de la mésoporosité. Le temps requis pour des conditions proches de l'équilibre est d'environ 3,5h. L'affinité chimique est bien responsable de cette différence de comportement comme en témoignent les valeurs de diamètres cinétiques du méthanol et du toluène respectivement de 0,47 et 0,57 nm [2].

En conséquence, les mesures EP ont été réalisées avec un temps global d'acquisition de 1h pour le toluène et de 7h pour le méthanol. Il faut par ailleurs noter la confirmation du caractère hydrophobe de la couche mis en évidence par l'imperméabilité totale aux vapeurs

d'eau sur une période de 7h (aucune variation de l'indice observée même pour une humidité relative élevée).

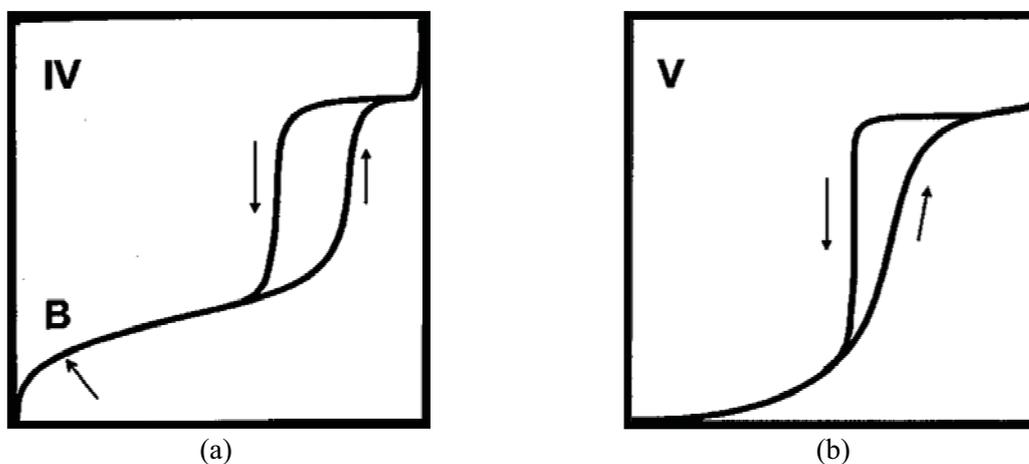


Figure VI. 2 : Isothermes de type IV (a) et V (b) référencées par l'IUPAC (d'après [3]).

#### VI.1.1.2) Détermination des tailles de mésopore par EP

##### a) Echantillons calcinés dans un four conventionnel

Pour l'échantillon 16-18-14, présenté en figure VI.1, les isothermes présentent de larges boucles d'hystérésis pour le toluène, associées à des mésopores isolés dans une matrice microporeuse. Les diamètres moyens  $d_K$  calculés avec la relation de Kelvin [4] à partir des branches d'adsorption sont respectivement de 10 et 8 nm avec le toluène et le méthanol. A partir de la branche de désorption, ces diamètres sont de l'ordre de 3 nm pour les deux molécules sondes. Les calculs tiennent compte dans la relation de Kelvin de l'angle de mouillage  $\theta_m$  de l'adsorbat sur le matériau mesuré par angle de goutte à la surface de la couche : respectivement  $23$  et  $30 \pm 5^\circ$  pour le toluène et le méthanol. Pour atteindre la taille totale des mésopores, il convient de tenir compte de l'épaisseur  $t$  de la couche (voir annexe 2) [5] comprise entre 0,4 et 0,6 nm pour ces solvants dans la gamme de pression relative 0,2-0,6. Les tailles de mésopore calculées à partir des courbes d'adsorption semblent alors surestimées ( $> 8$  nm) alors que les calculs issus de la branche de désorption sous-estiment leur taille ( $< 5$  nm).

Les distributions étroites en tailles des pores (Figure VI.3a) sont validées par la forme des boucles d'hystérésis avec des domaines très étroits de pression relative tant pour le remplissage que pour la vidange (Figure VI.3a).

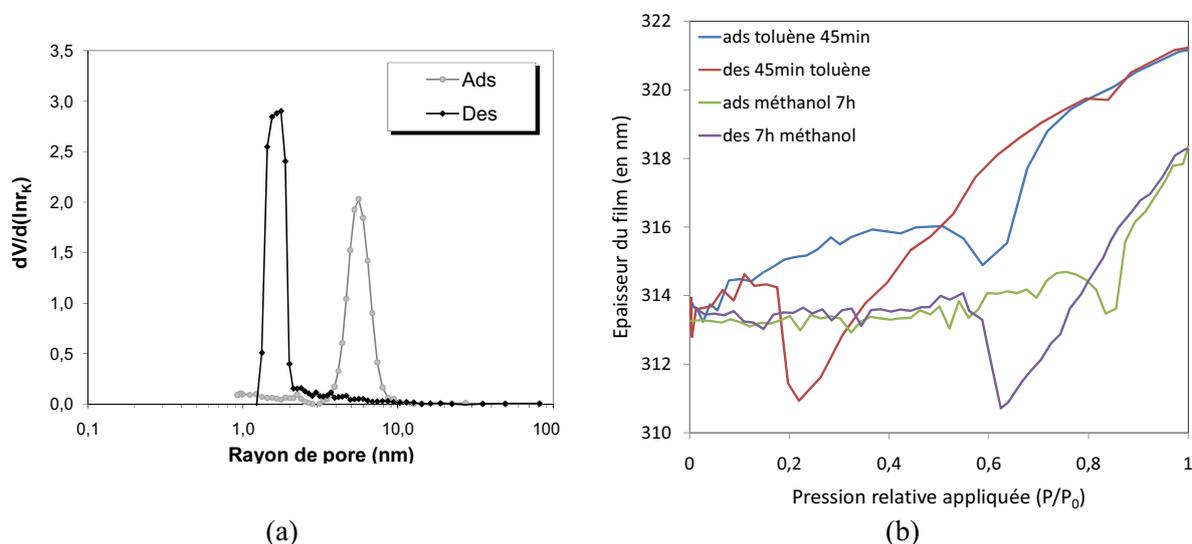
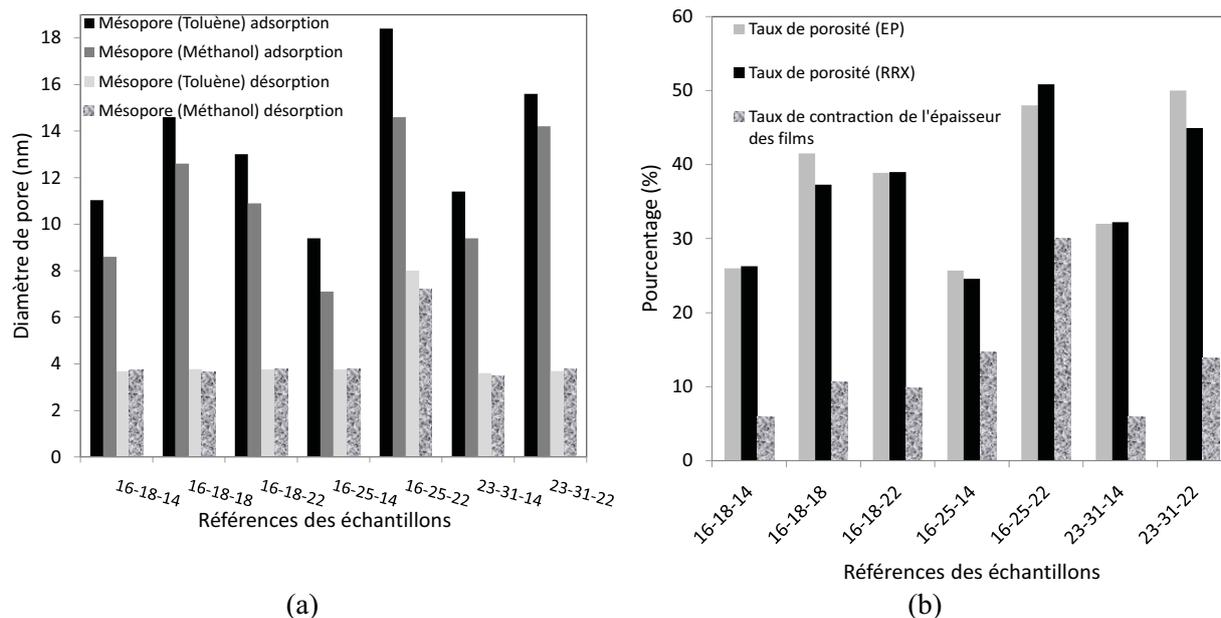


Figure VI. 3 : Représentation de la distribution étroite de rayon des mésopores déterminée à l'adsorption et à la désorption d'une isotherme établie sur l'échantillon 16-18-14 avec le toluène (a) ; Gonflement en épaisseur du film 16-18-14 avec le toluène et le méthanol (les phénomènes de condensation capillaire sont responsables des contractions de la couche).

La surévaluation des diamètres de mésopore vis-à-vis des observations TEM, est confirmée pour l'ensemble des compositions analysées par EP (Figure VI.4a). Une augmentation de la taille des mésopores avec le taux de copolymères et de porosité induite est par ailleurs observée (Figure VI.4b). La taille de mésopore supérieure avec le toluène peut s'expliquer, en plus de l'affinité chimique, par un gonflement supérieur de la couche sous l'effet de ce solvant avant la condensation capillaire (Figure VI.3.b), ce qui modifie la mesure. Les tailles déduites des courbes de désorption sont plus petites et plus resserrées à l'exception de l'échantillon 16-25-22. Cette observation permet de conclure que les courbes de désorption, en plus de sous estimer le diamètre des pores, ne permettent pas de discriminer précisément les tailles de mésopore entre les différents échantillons. L'affinité chimique de la molécule sonde pour le matériau ne semble pas notablement affecter la taille déduite à partir des branches de désorption.

## Chapitre VI : Analyses de la porosité, des propriétés mécaniques et électriques des couches mésostructurées déposées par voie sol-gel



**Figure VI. 4 :** Evolution de la taille des mésopores déduite des courbes d'adsorption et désorption de différentes compositions testées avec le méthanol et le toluène en EP (a) ; Comparaison du taux de porosité déterminé par EP et RRX en fonction des compositions et du taux de contraction des couches.

Les taux de porosité obtenus ne sont pas forcément en accord avec la mésoporosité théorique attendue (équation IV.2). Tout d'abord, ils diffèrent légèrement ( $\pm 2\%$ ) en fonction de la molécule sonde choisie, probablement en raison du gonflement du film. L'encombrement stérique fonction du mode d'empilement des molécules dans les pores est également susceptible de modifier la quantité introduite. Les contractions de couches pour 16-18-14 ou 16-25-14 peuvent expliquer une légère réduction de la porosité par densification du matériau. Par ailleurs, quelques résultats inattendus sont constatés pour de fortes concentrations en porogène puisque les échantillons 16-25-22 et 23-31-22 pourtant fortement contractés affichent une porosité d'environ 50 % confirmée à la fois par RRX et par EP. Par comparaison avec les échantillons de mêmes compositions synthétisés à l'IEM et analysés sur le même appareil de RRX, la densité des films issus de la salle blanche est inférieure d'environ 10 à 30 %. Ceci permet de revenir sur l'étude menée en température avec l'échantillon 16-18-14 après dépôt (partie V.2.4.3) et calciné directement à 450 °C. Le gonflement de la mésostructure et du film observé en température est vérifié pour les échantillons de la salle blanche non stabilisés à 150 °C. Il en résulte que la dilatation des

## Chapitre VI : Analyses de la porosité, des propriétés mécaniques et électriques des couches mésostructurées déposées par voie sol-gel

---

copolymères a probablement déformé la mésostructure et augmenté le volume d'empreinte (comme un agent de gonflement). En conséquence, le taux de porosité et la dimension des pores de ces films peuvent être augmentés (non confirmé par TEM) sachant que la contraction de ces matériaux est inférieure à celle des échantillons IEM (partie V.4.1). De plus, une surestimation du taux de porosité (par EP) est engendrée par le gonflement du film avec l'augmentation de l'épaisseur du film (jusqu'à 5 % pour 16-25-22) et donc de son volume sous l'effet du solvant utilisé comme adsorbat.

La création de porosité a également été confirmée par une diminution de l'indice de réfraction des couches compris, entre 1,21 et 1,3 après calcination, contre environ 1,45 après dépôt.

### b) Echantillons traités par radiation UV

Les analyses EP ont également été effectuées sur des compositions traitées UV (Figure VI.5). On observe, pour ces échantillons, un taux de porosité fortement diminué par rapport aux échantillons calcinés, jusqu'à -30 % pour 16-18-22 alors que la taille de mésopore décroît légèrement. Le désordre créé dans les matériaux engendre un élargissement de la distribution en taille de mésopore. La densification des couches induite par une forte contraction des matériaux explique ces résultats. Pourrait s'y ajouter mais dans une moindre mesure, une élimination incomplète du copolymère.

Ces matériaux plus denses et donc plus rigides sont moins sensibles au gonflement par les solvants. De plus, la diffusion du toluène ne semble pas perturbée par les murs de densité supérieure, puisque les isothermes sont de même type et non décalées en  $P/P_0$ .

## Chapitre VI : Analyses de la porosité, des propriétés mécaniques et électriques des couches mésostructurées déposées par voie sol-gel

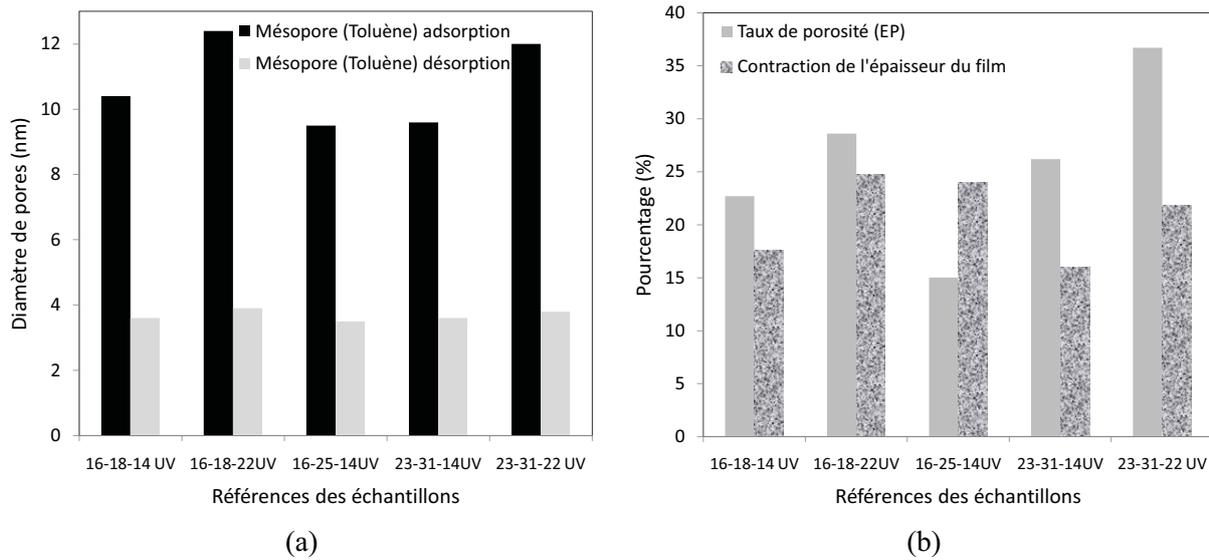


Figure VI. 5 : Diamètres de mésopore des échantillons UV déterminés par EP (a) ; Taux de porosité et contraction des couches traitées par radiation UV (b).

En définitive, la taille de mésopore mesurée est supérieure à ce qui est attendu, compte-tenu des paramètres de maille établis par diffraction X et des observations TEM. La limitation du transport entre l'atmosphère régulée en pression relative de solvant et les mésopores isolés, ajoutée au faible gonflement du film peuvent expliquer les tailles de mésopore élevées mesurées à partir de la branche d'adsorption. L'élargissement des boucles d'hystérésis dépend à la fois de l'affinité de la molécule sonde avec le matériau et de la microporosité des murs du matériau.

Les modèles théoriques pour les pores isolés tel que le modèle de Broekoff de Boer (BdB) [6] ou Broekhoff de Boer Frenkel Halsey Hill (BdB-FHH) [7] et Derjaguin-BdB amélioré (IDBdB) [8] valident la méthode que nous avons appliquée par détermination de la taille des mésopores à partir de la branche d'adsorption selon l'équation de Kelvin avec  $f = 2$  pour le facteur de forme (Annexe 2). Ces modèles se différencient exclusivement par la considération de la couche  $t$  intégrée selon différentes équations développées pour l'adsorption de  $N_2$ . Il faut ajouter que ces modèles conduisent à une sous-estimation de la taille des mésopores [9].

Une autre approche serait l'utilisation de la méthode simulée NLDFT (Non-Local Density Function Theory en anglais) [10] pour laquelle l'équation de Kelvin n'est pas considérée. Elle s'appuie sur la thermodynamique statistique des fluides aux abords des parois des pores en considérant le fluide hétérogène. Cependant cette technique appliquée aux mésopores isolés

avec du diazote conduit à une sous estimation de la taille de pore jusqu'à 100 % dans des silices mésoporeuses [10].

En définitive, nos matériaux étudiés ne semblent correspondre à aucun modèle publié dans la littérature. Ils pourraient donc utilement servir de matériaux modèles pour le développement de nouvelles théories relatives à leur comportement en adsorption-désorption.

### VI.1.1.3) Détermination de la taille des mésopores à partir de la mésostructure

Une approche plus indirecte pour déterminer les tailles de mésopore peut s'appuyer sur les résultats de DRX et du taux de mésoporosité déduit des courbes d'adsorption-désorption. A partir de ces données et en tenant compte des paramètres de maille, un diamètre de pore approximatif peut être calculé pour les mailles orthorhombique faces centrées ou hexagonales 3D (voir annexe VII).

Les tailles de mésopore calculées apparaissent plus cohérentes avec les valeurs attendues (Tableau VI.1). Pour le calcul, la déformation des mésopores (ellipsoïdes) avec la contraction n'est pas prise en compte et l'incertitude sur les paramètres de maille n'est pas considérée. Le diamètre de pore ne peut excéder le paramètre minimal de la maille ( $a$ ) situé autour de 15 nm pour l'ensemble des échantillons (aucune interconnexion entre mésopores). Les diamètres de pore des mésostructures hexagonales 3D sont supérieurs et justifiés par un taux de mésoporosité augmenté en adéquation avec le taux de porogène. Les tailles de pores très proches pour les mésostructures OFC répondent à une distribution de distances interréticulaires étroite entre ces couches (Figure V.32a).

Sur la base des caractérisations de la mésoporosité, nous pouvons supposer que le diamètre des mésopores se situe dans un intervalle compris entre 5 et 9 nm. Ceci démontre que malgré l'utilisation de copolymères avec une masse molaire nettement inférieure en comparaison aux travaux de Yu et al. [11], les tailles des mésopores sont du même ordre de grandeur. La conformation des chaînes polymères, fonction de leurs interactions avec la matrice et l'ensemble du milieu polaire-apolaire, peuvent être avancés pour justifier une porosité du même ordre.

## Chapitre VI : Analyses de la porosité, des propriétés mécaniques et électriques des couches mésostructurées déposées par voie sol-gel

---

Par ailleurs, en s'appuyant sur les observations TEM et les calculs de rayons des mésopores, l'épaisseur des murs est environ égale à la taille des pores. Cette donnée est très précieuse pour l'étude et la modélisation des propriétés mécaniques.

Tableau VI. 1 : Taille de mésopores calculée pour les échantillons préparés en salle blanche, calcinés, à mésoporosité organisée.

Référence échantillons	Type de mésostructure	Diamètre de mésopore calculé (nm)
16-18-14	OFC	7,6
16-18-18	Hex 3D	8,9
16-18-22	Hex 3D	8,7
16-25-14	OFC	7,6
23-31-14	OFC	7,8

Une approche originale de détermination des mésopores par RX couplée à l'adsorption a été explorée en collaboration avec le docteur Pierre-Antoine Albouy. La méthode initialement utilisée avec des silices mésoporeuses et simple adsorption-désorption s'est avérée inapplicable ici du fait de l'absence d'harmonique de diffraction. Une nouvelle approche a donc été adoptée visant à remplir les mésopores par condensation capillaire de solvant, à provoquer la cristallisation du liquide contenu dans les mésopores par refroidissement, puis à mesurer la taille des nanocristallites ainsi formées. Cependant la cristallisation en milieu confiné est influencée par des énergies interfaciales très importantes [12]. Malgré une descente en température largement inférieure à leur température de cristallisation prévue, les molécules utilisées de toluène, dichlorométhane, azote ou cyclohexane n'ont pu être cristallisées si l'on s'en tient à l'absence d'anneaux de diffraction correspondant à leur présence. Cependant cette absence est peut être due à l'insuffisance de l'intensité diffractée par les éventuelles cristallites présentes dans la couche mince.

### VI.1.2) Etude de la microporosité des murs

Les caractéristiques de porosité des murs sont essentielles pour les propriétés mécaniques et de perméation au gaz. Malheureusement peu de mesures et moyens de caractérisation étaient à notre disposition. Le volume de microporosité des échantillons et la distribution en taille est difficile à quantifier en raison de l'adsorption de gaz à la fois dans les micropores et sur les parois des mésopores à faible pression. De plus, une désorption en température serait nécessaire pour vidanger totalement les micropores avant de les remplir en molécules sondes pour remonter au volume microporeux. Il faut rajouter à cela l'absence de modèles pour déterminer les tailles de micropores à partir de l'adsorption de vapeur de solvant car ils ont été jusqu'ici principalement appliqués au diazote [13, 14]. Ainsi des supermicropores ( $0,7 < d < 2$  nm) et des ultramicropores ( $d < 0,7$  nm) sont susceptibles de former le réseau poreux de la matrice de MTES, sachant que les groupements méthyles encore présents après calcination sont connus pour créer des ultramicropores par leur encombrement stérique [15].

Les courbes de diffusion  $I = f(q)$  obtenues en GISAXS, sont susceptibles d'apporter des informations sur la microporosité des murs via le tracé de Guinier [16] ( $\ln(I) = f(q^2)$ ; Figure VI.6) susceptible de conduire à un rayon de giration caractéristique des hétérogénéités des murs ou bien via le tracé  $\ln I = f(\ln q)$  pouvant fournir des renseignements sur la nature fractale et la dimension fractale associée de ces murs permettant une évaluation indirecte de leur compacité.

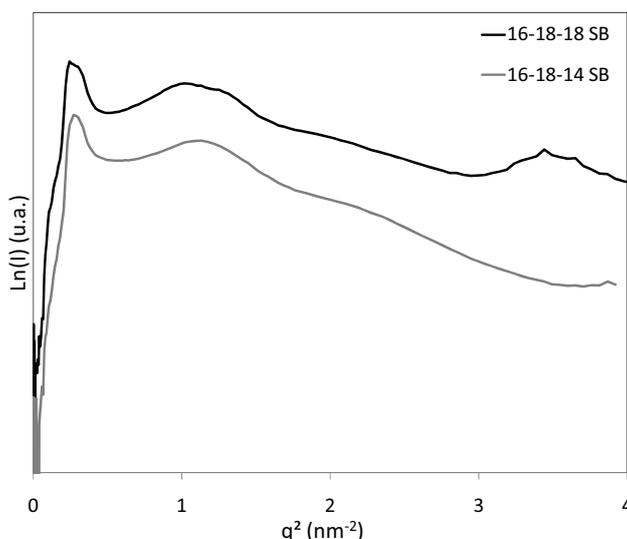


Figure VI. 6 : Courbes GISAXS de diffusion  $\ln(I) = f(q^2)$  pour les échantillons calcinés 16-18-14 et 16-18-18 préparés en salle blanche.

## Chapitre VI : Analyses de la porosité, des propriétés mécaniques et électriques des couches mésostructurées déposées par voie sol-gel

---

L'exploitation des courbes GISAXS rendue complexes par la présence de la mésostructure ordonnée n'a cependant pas permis d'accéder aux informations visées.

Des analyses d'adsorption couplées aux RX sont susceptibles d'apporter une information sur la porosité des murs en étudiant la variation de contraste associée au remplissage de la porosité. Une porosité de 64 % a été déduite de telles mesures dans les murs d'un échantillon 16-18-14 préparé en salle blanche avec l'utilisation de toluène. Ces résultats ne sont cependant pas compatibles avec les mesures de porosité globale et de mésoporosité préalablement réalisées. L'application de cette technique mise en œuvre pour la première fois sur des films minces nécessitera un développement supplémentaire du dispositif de mesures avec la mise en place d'un système de contrôle de la pression de solvant appliquée. En effet, les analyses effectuées sont basées sur le contraste électronique du pic de diffraction avant et après remplissage totale de la porosité. Un remplissage sélectif de la microporosité à faible pression est à même d'améliorer la précision des mesures.

### **VI.2) Etude de la perméation des gaz**

Les mesures de perméation aux gaz des couches minces déposées sur supports poreux ont été réalisées en collaboration avec Jérémy Frugier de l'IEM.

#### **VI.2.1) Morphologie des couches déposées sur supports poreux**

Les mesures ont exclusivement été réalisées sur des échantillons de composition 16-18-18. L'homogénéité des couches n'est pas chose facile sur les supports poreux où le recouvrement homogène de toute la membrane est vérifié macroscopiquement par observation MEB (Figure VI.7). Les conditions expérimentales utilisées ont permis d'obtenir une couche suffisamment fine pour conduire à des perméances suffisamment élevées afin de faciliter la détermination du débit de perméat à travers la couche sans affecter la sélectivité aux gaz.

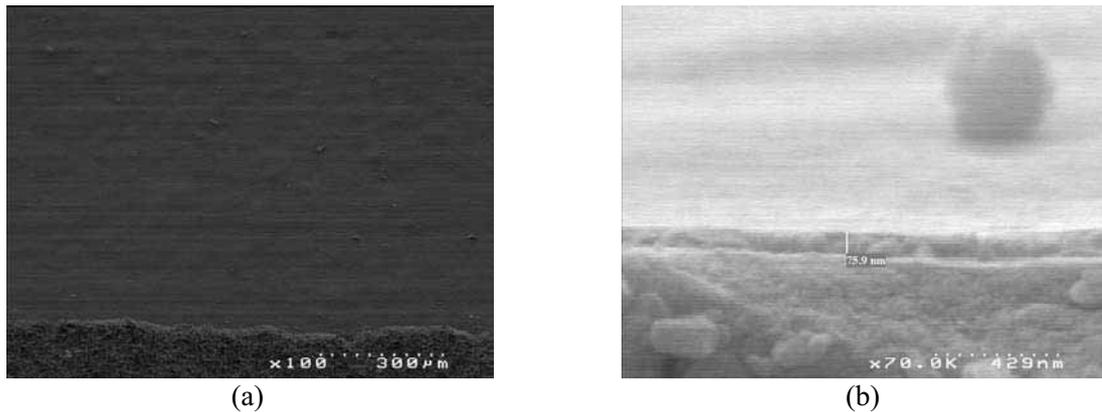


Figure VI. 7 : Images MEB en surface de la couche poreuse (tiltée de  $45^\circ$ ) avec aperçu de la tranche du support (a) ; Image de la tranche de la couche déposée avec une épaisseur proche de 80 nm.

### VI.2.2) Rappels sur les mécanismes de transport mis en jeu dans les membranes poreuses

La perméation gazeuse à travers une membrane poreuse est basée sur l'établissement d'un flux sous l'effet d'une différence de pression,  $\Delta P$ , entre les deux faces de la membrane.

La densité de flux molaire d'un gaz  $i$ ,  $J_i$  s'écrit :

$$J_i = P_{e_i} \times \Delta P = \frac{F_i}{e} \times \Delta P \quad (\text{VI.1})$$

Avec :

$J_i$ , la densité de flux molaire du gaz  $i$  ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) ;

$P_{e_i}$ , la perméance au gaz  $i$  ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ ) ;

$F_i$ , la perméabilité de la membrane pour le gaz  $i$  ( $\text{mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ ) ;

$e$ , l'épaisseur de la couche (m) ;

$\Delta P$ , la différence de pression partielle du gaz  $i$  entre les deux faces de la membrane (Pa).

Le transport de gaz dans les membranes poreuses est habituellement régi par plusieurs mécanismes selon la taille de pore. Ces principaux mécanismes sont le flux visqueux, la

## Chapitre VI : Analyses de la porosité, des propriétés mécaniques et électriques des couches mésostructurées déposées par voie sol-gel

---

diffusion de Knudsen, la diffusion de surface et en volume, la condensation capillaire, la diffusion microporeuse ou le tamisage moléculaire [17].

Dans un matériau mésoporeux à mésoporosité connectée, la perméabilité totale  $F$ , se décompose généralement en deux contributions fonction du flux visqueux ( $F_v$ ) [18] (Equation VI.2) et du flux de Knudsen ( $F_K$ ) (Equation VI.3). Le flux de Knudsen est indépendant de la pression appliquée, au contraire du flux visqueux qui croît avec la pression transmembranaire. Plus le libre parcours moyen des molécules de gaz devient du même ordre ou supérieur à la taille des pores, plus la diffusion de Knudsen devient prépondérante par rapport au flux visqueux.

**Flux visqueux,  $F_l$  :**

$$F_l = \frac{r_p^2 \cdot \varepsilon_p \cdot P_a}{8 \cdot \tau_t \cdot \eta \cdot R \cdot T} \quad (\text{VI.2})$$

Avec :

$F_l$ , la perméabilité visqueuse ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ) ;

$P_a$ , la pression appliquée (Pa) ;

$\eta$ , la viscosité (Pa. s) ;

$\varepsilon_p$ , la porosité ;

$r_p$ , le rayon moyen des pores (m) ;

$\tau_t$ , la tortuosité ;

$R$ , la constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ;

$T$ , la température (K) ;

**Diffusion de Knudsen,  $F^{Kn}$  [18, 19]:**

$$F^{Kn} = \frac{2 \cdot r_p \cdot \varepsilon \cdot v}{3 \cdot \tau_t \cdot \theta_K \cdot R \cdot T} \quad (\text{VI.3})$$

Avec :

$F^{Kn}$ , la perméabilité due à la diffusion de Knudsen ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ) ;

$v$ , la vitesse moléculaire moyenne ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) ( $v = \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}}$ ) ;

$\theta_K$ , le paramètre lié à la rugosité des pores ;

$M$ , la masse moléculaire du gaz ( $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ;

### **VI.2.3) Perméation et perméabilité des couches hybrides mésoporeuses**

Les courbes expérimentales donnant la variation de la perméance en fonction de la pression transmembranaire sont présentées sur la figure VI.8a.

On observe pour les différents gaz, une très légère augmentation de la perméance avec  $\Delta P$ , généralement attribuée à une faible contribution de flux visqueux. Dans le cas de nos matériaux à mésopores isolés et murs microporeux, une contribution du flux visqueux ne peut être imputée qu'à des défauts de la couche ou bien des défauts d'étanchéité de la cellule de mesure.

Pour vérifier l'hypothèse de la responsabilité du flux visqueux dans l'augmentation de la perméance, il conviendrait de réaliser des mesures en température car les équations sont en  $1/T$  pour  $F_v$  et  $1/\sqrt{T}$  pour  $F_K$ .

Les perméances obtenues sont du même ordre de grandeur que les matériaux hybrides mésoporeux de Yu et al.[11] déposés et analysés par Smarsly et al. [20]. La perméance du seul support d' $Al_2O_3$  sans couche déposée est situé autour de  $10^{-6}$ - $10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ . On observe que le  $CO_2$  présente la perméance la plus élevée des gaz sélectionnés. Pourtant son diamètre cinétique est supérieur à celui de l'hélium et comparable à celui du diazote (Tableau VI.2). L'affinité chimique et les phénomènes d'adsorption associés sont à prendre en compte à côté des processus de tamisage moléculaire.

Tableau VI. 2 : Diamètre cinétique des gaz étudiés par perméation de gaz.

Gaz	Diamètre cinétique (nm)
Hélium	0,26
$CO_2$	0,33
$N_2$	0,36
$SF_6$	0,49

La sélectivité idéale entre deux gaz  $i$  et  $j$ , notée  $\alpha_{i/j}^*$ , correspond au rapport des perméabilités de ces deux gaz ( $\alpha_{i/j}^* = \frac{F_i}{F_j}$ ). D'après l'équation VI.3, on peut déduire dans le cas de la

## Chapitre VI : Analyses de la porosité, des propriétés mécaniques et électriques des couches mésostructurées déposées par voie sol-gel

diffusion de Knudsen, que cette sélectivité idéale est égale à la racine carrée de l'inverse du rapport des masses molaires  $\alpha_{i/j}^* = \sqrt{\frac{M_j}{M_i}}$ .

La sélectivité idéale la plus élevée ( $\alpha_{CO_2/SF_6}^* = 6,5$ ) (Tableau VI.3) est atteinte pour le couple  $CO_2$  et  $SF_6$ . Ce dernier possède le rayon cinétique le plus élevé alors que le  $CO_2$  est le plus perméable à la membrane hydrophobe. Smarsly et al. [20] ont présenté une sélectivité de 14 pour ces deux gaz. La sélectivité attendue suivant un mécanisme de Knudsen est égale à 1,82 pour  $CO_2/SF_6$ .

Les phénomènes d'adsorption du  $CO_2$  dans la membrane sont confirmés expérimentalement par la difficulté de dégazage après les tests au  $CO_2$ . D'autre part, la sélectivité  $\alpha_{CO_2/SF_6}^*$  est égale à 19 lorsque le  $SF_6$  est analysé après le  $CO_2$ , de même avec l'azote (avec  $\alpha_{CO_2/N_2}^* = 6,8$ ) (Figure VI.8a).

Tableau VI. 3 : sélectivités idéales calculées pour les différents gaz testés sur les membranes IEM.

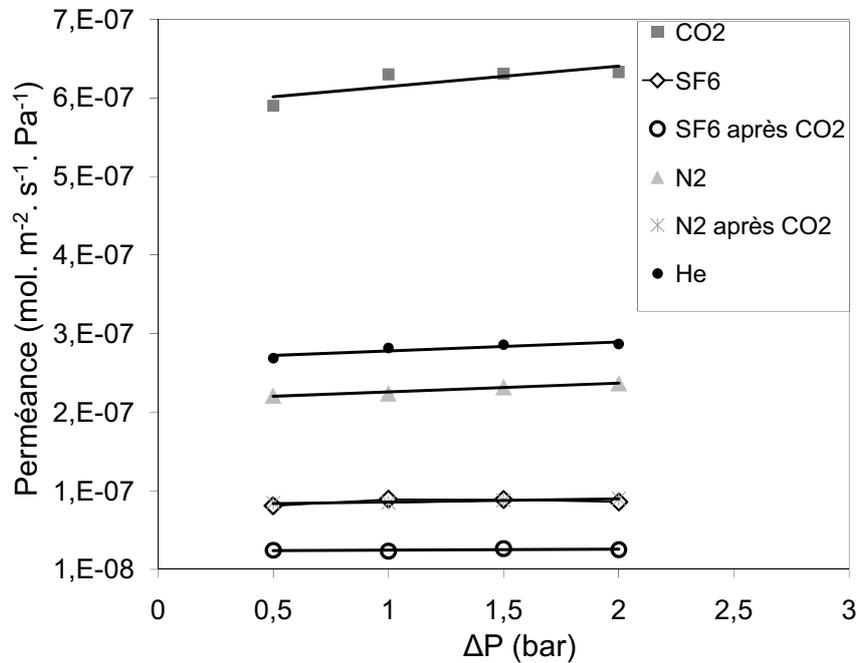
Gaz	Sélectivité $\alpha^*$
$CO_2/SF_6$	6,5
$He/SF_6$	2,9
$CO_2/N_2$	2,7
$CO_2/He$	2,2

Ces résultats sur des sélectivités idéales supérieures à celle attendues pour un mécanisme de Knudsen ainsi que le rôle spécifique du  $CO_2$  lié à sa probable adsorption dans les murs microporeux, sont conformes aux hypothèses préalablement avancées de mésopores isolés (pas d'interconnexion directe entre mésopores) et de murs microporeux formés de supermicropores et d'ultramicro-pores interconnectés.

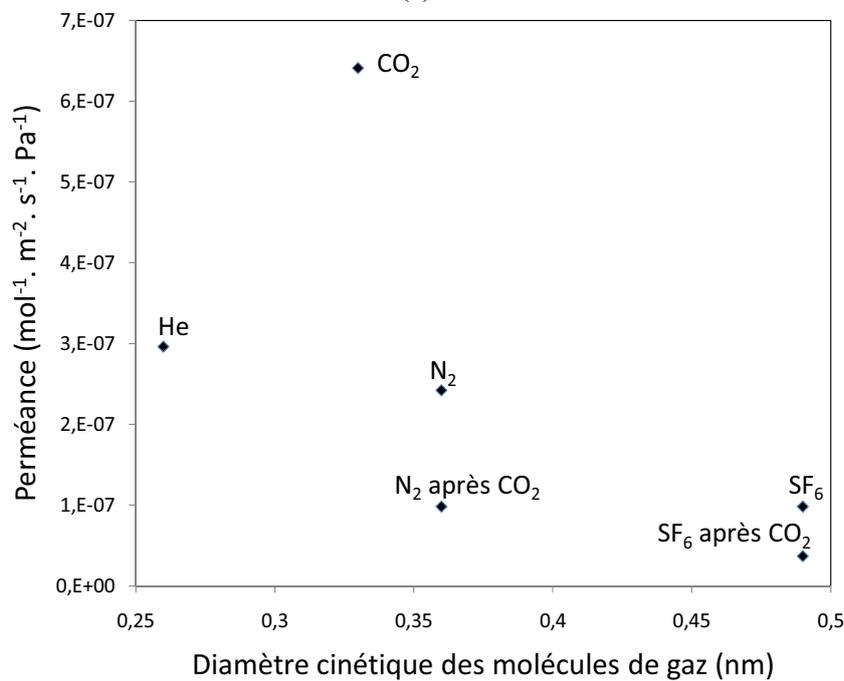
Le potentiel de ces matériaux pour des applications de séparation aux gaz n'a pu être testé avec des mélanges de gaz alors que l'association  $CO_2/SF_6$  paraît prometteuse en raison de l'augmentation de la sélectivité via l'adsorption de  $CO_2$ . La forte hydrophobie de ces matériaux leur confère une stabilité à l'humidité améliorée par rapport à la silice

## Chapitre VI : Analyses de la porosité, des propriétés mécaniques et électriques des couches mésostructurées déposées par voie sol-gel

microporeuse. Ceci pourrait être particulièrement intéressant en pervaporation (séparation de mélanges gazeux polaires et apolaires).



(a)



(b)

**Figure VI. 8 :** Evolution de la perméance pour différents gaz à température ambiante, en fonction de la pression appliquée (a) ou du diamètre cinétique des molécules gazeuses (b) sur une membrane 16-18-18 pour une pression transmembranaire de 2 bars.

### **VI.3) Propriétés mécaniques des films**

La modélisation des propriétés mécaniques des films par éléments finis (EF) et les mesures expérimentales par nanoindentation ont été réalisées en collaboration avec les docteurs David Jauffrès, Rémy Dendievel et Marc Verdier du SIMAP de Grenoble, partenaire du projet PICSSEL.

#### **VI.3.1) Modélisation des propriétés mécaniques et diélectriques**

Les mésostructures hexagonales 2D avec des pores tubulaires parallèles au substrat ont largement été modélisées par éléments finis. Il a été démontré que l'ordonnement des pores améliore le rapport  $E/k$  [21] que nous prendrons comme référence pour comparer les propriétés mécaniques (module élastique  $E$ ) à la constante diélectrique ( $k$ ). La contraction de ces mésostructures sous l'effet de la calcination diminue malencontreusement  $E/k$  [22].

Les mésostructures 3D ont été moins étudiées. Myiوشي et al. [22] ont comparé par EF des mésostructures hexagonales 2D à CC et CFC avec, pour conclusion, une amélioration de  $E/k$  avec les pores sphériques. Torquato et al. [23] sur une approche analytique sont arrivés à la même conclusion avec les meilleures propriétés  $E/k$  pour un empilement CFC.

Notre objectif a été d'améliorer les modèles CFC, CC, CS (Cubique Simple) et de les relier au rapport  $E/k$  en tenant également compte de l'influence de la contraction de la couche sur les propriétés.

##### **VI.3.1.1) Méthodologie**

Les simulations ont été effectuées à partir du logiciel COMSOL Multiphysics FE en considérant la répétabilité de mailles élémentaires pour les pores ordonnés et un élément de volume poreux représentatif pour les matériaux désorganisés (Figure VI.9a). L'hypothèse faite est que la matrice est un milieu continu homogène non microporeux de propriétés

## Chapitre VI : Analyses de la porosité, des propriétés mécaniques et électriques des couches mésostructurées déposées par voie sol-gel

constantes entre chaque pore, quelle que soit la densité. Seuls la forme des mésopores et leur arrangement sont considérés.

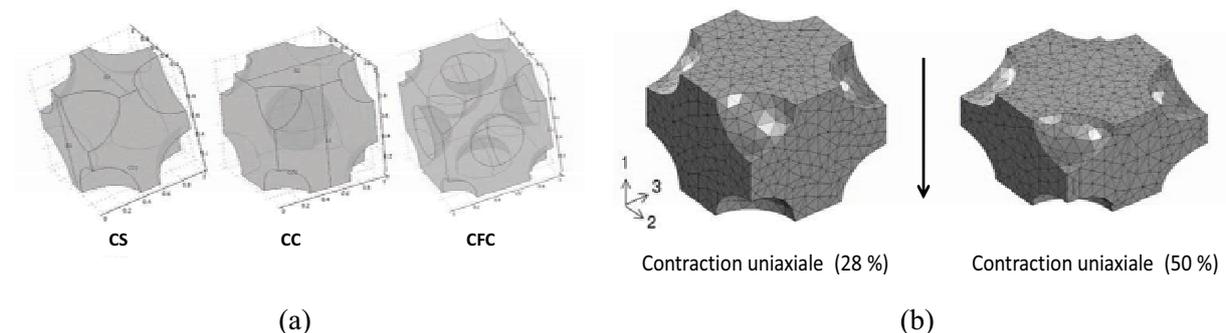
Les rayons de pores sont ajustés en fonction de la densité pour des pores fermés avec une contraction du réseau unidirectionnelle perpendiculaire au film (Figure VI.9b) en accord avec les résultats de la partie V.2.4. Les pores sphériques évoluent vers des formes ellipsoïdales.

Pour les matériaux désorganisés, considérés isotropes, les pores sont fermés non interconnectés et répartis de manière aléatoire pour différentes fractions de porosité.

Plusieurs simulations sont nécessaires pour les matériaux anisotropes ordonnés afin d'évaluer les propriétés élastiques selon les directions de l'espace en s'appuyant sur la loi de Hooke pour un matériau élastique :  $E = \frac{\rho_c}{\varepsilon_d}$  avec  $\rho_c$  la contrainte et  $\varepsilon_d$  la déformation. Les contraintes en volume sont déterminées pour des déformations imposées  $\varepsilon_{dij}$  :

$$\overline{\sigma_{ij}} = \frac{1}{V} \int_V \sigma_{ij} \times dV \tag{VI.4}$$

Les valeurs de modules sont situées entre le module minimum observé selon l'axe [100] (indice de Miller : h,k,l) de la structure cubique et le module maximum obtenu selon la direction [111] alors qu'une déformation supérieure est prise en compte perpendiculairement au substrat [24].



**Figure VI. 9** : Représentation des mailles poreuses cubiques CS, CC et CFC (a) ; simulation de la contraction uniaxiale d'une structure CS (b).

## Chapitre VI : Analyses de la porosité, des propriétés mécaniques et électriques des couches mésostructurées déposées par voie sol-gel

---

Les déformations latérales induites par la contraction unidirectionnelle sont également retenues avec la simulation des modules de cisaillement engendrés (G).

Concernant l'influence de la mésostructure sur les mesures diélectriques, seule la direction perpendiculaire au film est considérée en fonction du gradient de potentiel appliqué. La constante diélectrique de la matrice choisie par commodité est celle de la silice ( $k = 4,0$ ) ( $\approx 3,0$  pour les matrices SiOCH) appliquée à une structure CC. La permittivité diélectrique effective est simulée en fonction de la densité de charge de surface :

$$\tilde{k} = \frac{\frac{1}{S} \int_S^{S_f} \vec{n} \times \vec{D} \times dS}{\varepsilon_0 \times \overline{\nabla V}} \quad (\text{VI.5})$$

Avec :

$\vec{n}$ , le vecteur normal à la surface ;

$\vec{D}$ , le déplacement électrique ( $\text{C.m}^{-2}$ );

$\varepsilon_0$ , la permittivité de l'air ( $8,85 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ )

S, la surface (m).

### VI.3.1.2) Résultats des simulations

#### a) Couches minces poreuses dépourvues de déformation

Pour des structures idéales non affaissées, c'est-à-dire avec des pores sphériques et une structure maintenue cubique, les modules  $E_{100}$  et  $E_{111}$  sont très proches pour les structures CC et CFC en raison d'une quasi isotropie alors que la structure CS plus anisotrope est marquée par un  $E_{100}$  significativement supérieur à  $E_{111}$  [25].  $E_{100}$  est choisi perpendiculaire au substrat.

En comparant les structures aléatoires et ordonnées, une amélioration du module est seulement marquée pour la phase CS notamment selon l'axe du module  $E_{100}$  (figure VI.10a).

Les résultats sont en accord avec l'approche analytique (Random Analytic) de Torquato et al. [26] alors que la limite de Hashin-Strickman (H-S) [27] correspond au module théorique maximum atteint pour un matériau isotrope. Cette limite peut être dépassée en raison de

l'anisotropie des structures (CS) au profit d'un module d'Young plus élevé ( $E_{100}$ ) pour la structure CS alors que son module de cisaillement et  $E_{111}$  sont réduits.

La constante diélectrique est peu influencée par l'ordonnancement des pores [25] en accord avec les travaux de Miyoshi et al.[28].

Finalement la structure CS conduit au meilleur rapport  $E/k$  (Figure VI.10b) avec, cependant, un seuil de percolation des pores inférieur aux autres structures et un module de cisaillement inférieur.

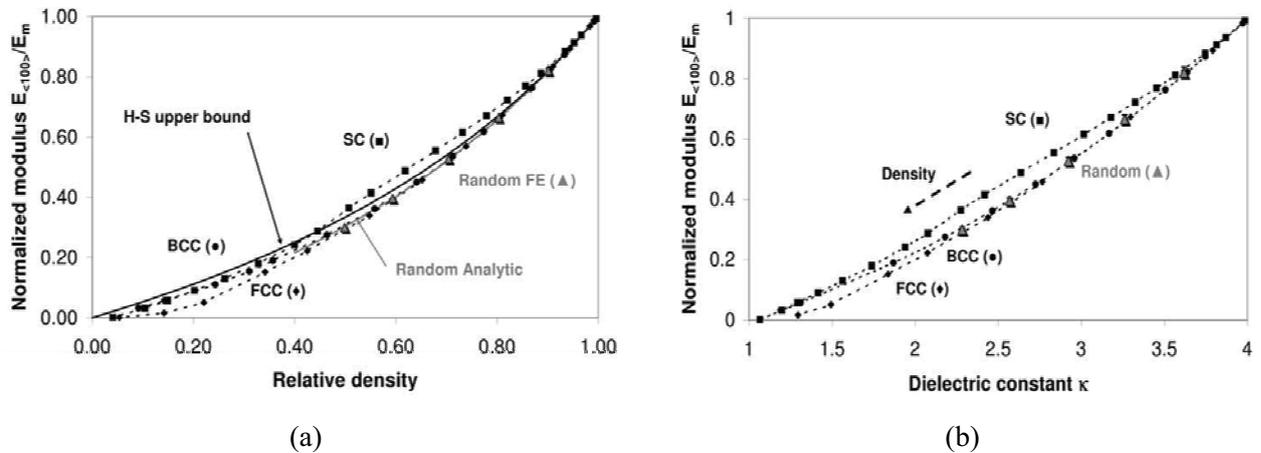


Figure VI. 10 : Evolution des Modules de Young ( $E_{100}$ ) normalisés au module de la matrice sans porosité ( $E_m$ ) en fonction de la densité et du type d'arrangement de pores (a); Représentation du module ( $E_{100}$ ) en fonction de la constante diélectrique, de la densité et des réseaux de pores CFC (FCC), CC (BCC), CS (SC) et aléatoire (random) (b).

#### b) Couches minces poreuses soumise à la déformation

Pour les structures contraintes, plus en phase avec la réalité des couches contractées sous l'effet de la calcination, les pores deviennent des ellipsoïdes introduisant de l'orthotropie [29] : c'est-à-dire des propriétés mécaniques différentes selon des axes perpendiculaires.

De plus, les structures déformées évoluent vers des mésostructures orthorhombique simple (SO), orthorhombique centrée (BCO), orthorhombique faces centrées (FCO) et aléatoire. **Nos matériaux de mésostructure CC évoluent bien vers la structure FCO, cependant l'axe perpendiculaire à l'interface doit être l'axe [110] et non [100] considéré ici pour l'ensemble des simulations (partie V.2.4).** En effet, une contraction avec l'axe [100] normal

à l'interface, conduit à des mésostructures tétragonale simple, tétragonale centrée et tétragonale faces centrées. Les simulations portent sur une contraction uniaxiale de 28 et 50 % normale à la surface de la couche pour une déformation latérale nulle (Figure VI.9b et VI.11). En conséquence, la contraction de la couche induit une augmentation des modules dans le plan du film aux dépens du module normal au substrat. La structure SO est moins sensible à l'orthotropie qui peut être jusqu'à 2,5 fois moins importante par comparaison du rapport des modules parallèles et perpendiculaires aux films avec une structure FCO [25]. Ainsi, les mésostructures FCO et les arrangements de pores aléatoires possèdent les modules les plus faibles selon l'axe [100]. L'effet de la contraction uniaxiale exacerbe les différences de propriétés mécaniques ( $E_{100}$ ) entre la structure SO avec un module double par rapport à la forme désordonnée (Random) pour 50 % de contraction (Figure VI.11). Les modules de cisaillement sont nivelés pour l'ensemble des structures par rapport aux structures sans déformation.

Pour les constantes diélectriques, la contraction engendre une faible diminution de la permittivité selon l'axe [100] et une augmentation dans les autres directions, la structure SO moins orthotrope subit à une échelle moindre cette modification [25].

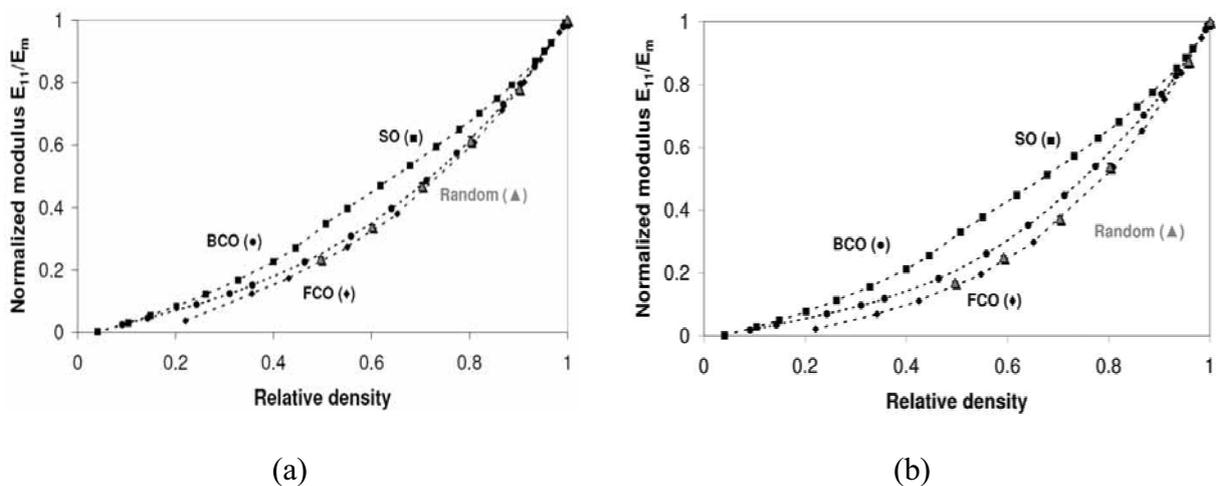


Figure VI. 11 : Module normalisé  $E_{11}$  (ou  $E_{100}$ ) en fonction de la densité et des arrangements SO, FCO, BCO et random pour un affaissement de 28 (a) et 50 % de la couche (b).

## Chapitre VI : Analyses de la porosité, des propriétés mécaniques et électriques des couches mésostructurées déposées par voie sol-gel

Pour un taux de contraction nul et de 28 %, le comportement de  $E$  en fonction de  $k$  est très proche pour les structures FCO, BCO et aléatoire. A 50 % d'affaissement, la structure BCO se distingue d'avantage par rapport au deux premières par des propriétés supérieures mais toujours inférieures à la structure SO (Figure VI.12).

La contraction croissante de la couche conduit à une diminution du rapport  $E/k$  en raison de pertes en propriétés mécaniques supérieures au gain en constante diélectrique (Figure VI.10b et VI.12).

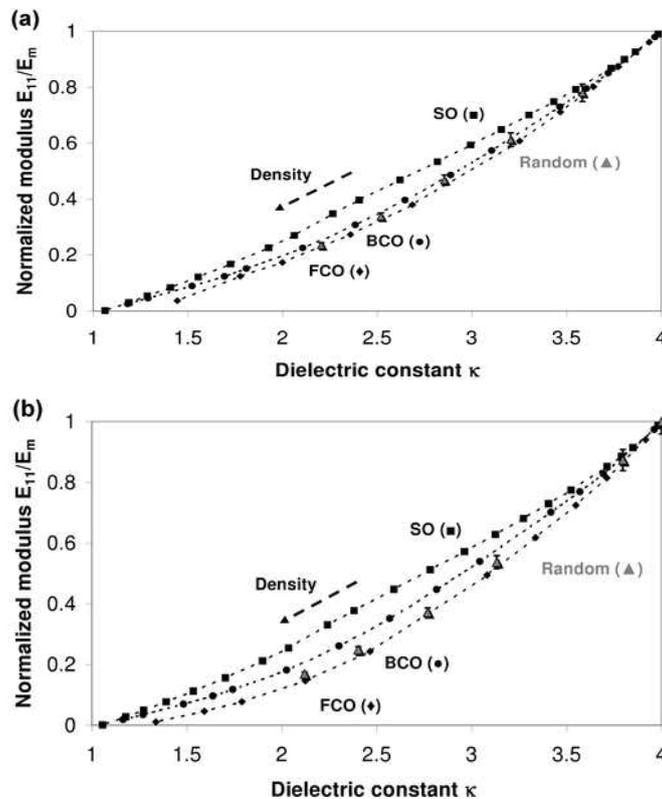


Figure VI. 12 : Module normalisé  $E_{11}$  (ou  $E_{100}$ ) en fonction de la constante diélectrique et des arrangements SO, FCO, BCO et random pour un affaissement de 28 (a) et 50 % (b) de la couche.

En définitive, seules les mésostructures CS (ou SO) malgré leur anisotropie sont recherchées en vue d'améliorer encore les propriétés des matériaux ULK, quel que soit l'affaissement de la couche, alors que la littérature ne recense aucun film mince hybride avec ces caractéristiques (chapitre III). Au contraire, les mésostructures FCO et BCO n'améliorent en

## Chapitre VI : Analyses de la porosité, des propriétés mécaniques et électriques des couches mésostructurées déposées par voie sol-gel

---

aucun cas les propriétés  $E/k$  par rapport à des matériaux désordonnés. La contraction de couche est non désirable car associée à une perte des propriétés.

L'amélioration de la modélisation nécessitera la correction de l'orientation des mésostructures CC, par exemple, avec l'axe [110] perpendiculaire à la surface du substrat et non [100]. Pour CFC, l'axe [111] doit être considéré normal à la surface. De plus, la considération de l'interconnexion des mésopores dans la structure désorganisée et la microporosité des murs sont des facteurs susceptibles d'améliorer la précision des calculs de simulations.

L'apparition de mésostructures hexagonales 3D dans les films préparés en salle blanche induit également un intérêt à modéliser leurs propriétés associées.

### VI.3.2) Propriétés mécaniques des films poreux mesurées par nanoindentation

Les mesures et leur exploitation ont été effectuées en suivant la méthode d'Oliver Pharr (OP) décrite en annexe 5 pour des indents autour de 300 nm.

#### VI.3.2.1) Propriétés mécaniques des couches en fonction du type de mésostructure

Les valeurs mesurées du module normalisé des couches mésoporeuses au module des couches MTES (sans porogène) sont reportées dans la figure VI.13. Le module élastique pour les films MTES est de l'ordre de 4,2 GPa (pour  $\nu = 0,2$ ), ce qui est faible par rapport à la silice microporeuse ( $E = 25$  GPa pour une densité de  $1,9 \text{ g. cm}^{-3}$ ) [18] et aussi par rapport au cahier des charges sur les matériaux low k. Ceci s'explique par un niveau de réticulation plus faible en raison de trois groupements siloxanes contre 4 pour la silice, mais aussi par la création de porosité supplémentaire due aux groupements méthyles (densité de la couche :  $1,2 \text{ g.cm}^{-3}$ ).

**Des écarts importants ont été observés entre les mesures de densité effectuées au CEA-LETI Minatec et à l'IEM. Alors que les taux de porosité mesurés par RRX en salle blanche au CEA-LETI sont en adéquation avec les mesures EP, les densités mesurées sur ces mêmes échantillons à l'IEM sont supérieures (+ 0,1 en moyenne). Pour homogénéiser les résultats, les mesures de RRX réalisées à l'IEM ont été appliquées à l'ensemble des données.**

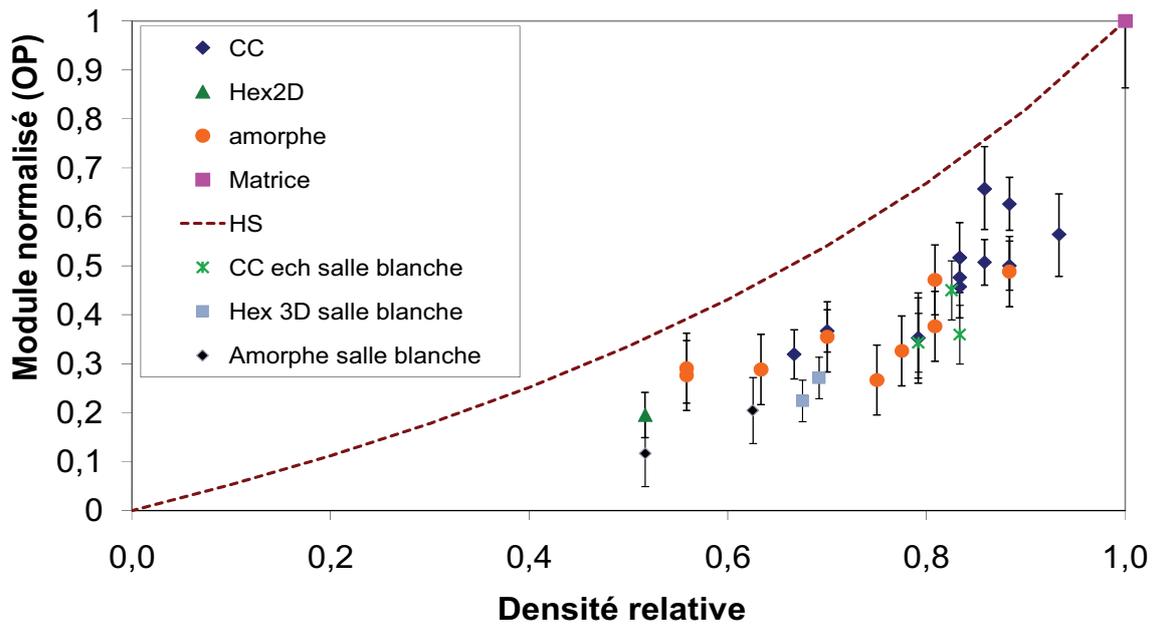


Figure VI. 13 : Evolution du module d'Young en fonction du type de mésostructure et de la densité des films. Les modules et la densité des couches sont normalisés en fonction du module d'une couche référence de méthyltriéthoxysilane sans PS-*b*-PEO et sa densité. Les mesures sont mises en comparaison avec la limite de Hashin-Strickman (HS) des matériaux isotropes.

Il ressort de la figure VI.13, un regroupement des valeurs de module en dessous de la limite de Hashin-Strickman [27]. Les erreurs sur la densité ont été omises pour des questions de clarté du graphique, mais elles peuvent atteindre  $\pm 0,1$  en raison de courbes de réflectivité non-conformes pour certains échantillons. Ces résultats sont en accord avec les simulations présentées précédemment pour des couches expérimentales affaissées en dessous de 30 %. A densité égale, difficile d'observer une amélioration du module avec l'ordonnement de la porosité à l'exception des films un peu plus denses (densité autour de 0,9). Les échantillons obtenus en salle blanche (SB) comportent des propriétés légèrement inférieures aux échantillons IEM. L'absence de séchage à 150 °C et une densification moins marquée de la mésostructure sont des éléments d'explication pour ces différences.

L'augmentation apparente du module avec la décroissance de la densité relative (Figure VI.13) peut être attribuée à des paramètres de synthèse et calcination différents que nous allons essayer de décorrélérer par la suite.

VI.3.2.2) Propriétés mécaniques en fonction du taux et du type de copolymère

Les choix des copolymères et leur quantité relative sont susceptibles d'influer sur la taille des mésopores, l'épaisseur et la microporosité des murs alors que du type de mésostructure dépend l'amélioration des propriétés fonctionnelles. Les matériaux ont ici des modules très proches, la discrimination de leurs propriétés est rendue difficile compte tenu des incertitudes de mesures. Nous nous attacherons seulement à dégager quelques tendances.

Pour les couches 16-18 et 23-31 préparées à l'IEM, un comportement du module quasi-linéaire est observé en fonction du taux de porosité ou de copolymères (Figure VI.14). Au contraire, les échantillons 16-25 ont un comportement plus inhomogène, la contraction des couches induisant une augmentation de la densité des couches pour  $r > 0,18$  et du module jusqu'à  $r = 0,22$ . Une densification des murs qui n'a pu être mise en évidence par DRX couplée à l'adsorption, pourrait expliquer ce bénéfice en module alors que les simulations mécaniques ne tiennent aucunement compte de ce paramètre. A contrario, le module élastique de la couche 16-25-27 s'effondre complètement. L'affaissement important de la couche au-delà d'un certain seuil peut créer une forte anisotropie néfaste à ses propriétés, plus en adéquation avec la modélisation.

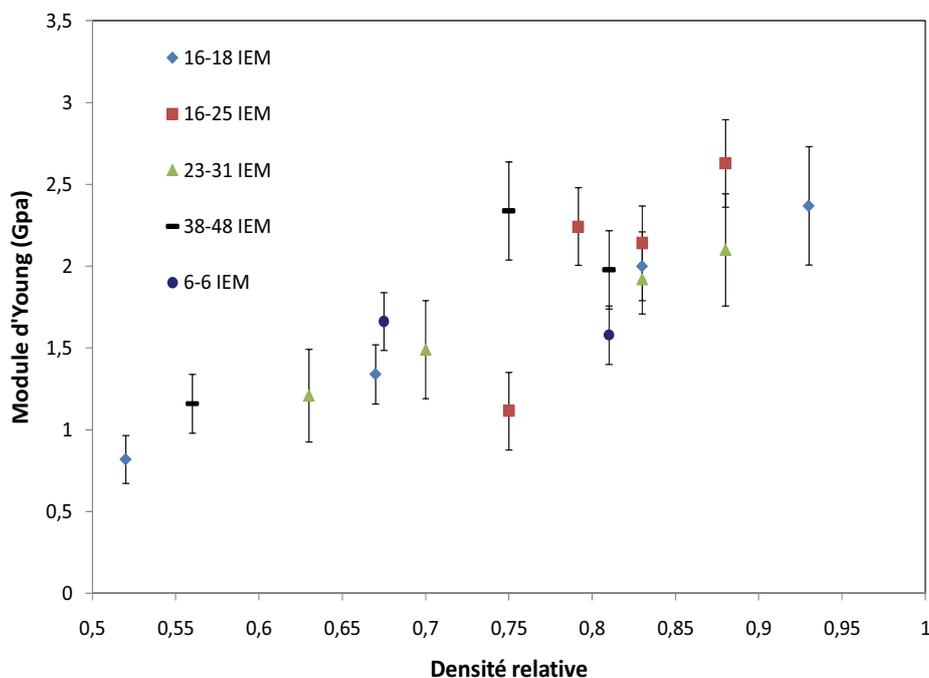


Figure VI. 14 : Evolution du module d'Young des films mésoporeux IEM en fonction de leur densité relative.

## Chapitre VI : Analyses de la porosité, des propriétés mécaniques et électriques des couches mésostructurées déposées par voie sol-gel

---

Pour comparer au mieux l'influence du type de porogène, des essais de nanoindentation avec les copolymères de masses moléculaires les plus extrêmes à notre disposition (38-48 et 6-6) donnant lieu à des mésostructures amorphes, ont été réalisés. Les densités de ces couches sont cohérentes avec les matériaux à porosité organisée. Surtout, il ressort des propriétés mécaniques légèrement améliorées avec 38-48 par rapport aux matériaux de référence. Les pores importants non interconnectés observés en surface pour le film 38-48-18 (Figure V.3d) peuvent nous orienter vers un matériau avec des tailles de pores supérieures (non vérifié expérimentalement) et moins nombreux. La création de pores isolés avec des murs plus épais dans le matériau est susceptible d'expliquer une moindre diminution des propriétés mécaniques. Cette hypothèse s'appuie également sur les travaux de modélisation de Gungor et al. [30] qui revendiquent une augmentation du module avec la taille de pore. La dispersion des molécules de copolymère 6-6 dans l'ensemble du matériau, suspectée de créer uniquement de la microporosité, conduit à l'obtention de couches aux propriétés comparables aux films mésostructurés.

L'influence du traitement thermique sur les propriétés est cruciale. En effet le taux de porosité des échantillons élaborés à l'IEM est inférieur à celui des échantillons élaborés en salle blanche du LETI, pour des conditions de dépôt quasi-identiques (Figure VI.15). La contraction des mésostructures pour les échantillons préparés à l'IEM est plus importante, alors que les modules sont légèrement supérieurs toujours en désaccord avec les modélisations. Une densification supplémentaire des murs pendant le traitement thermique est fort probable mais n'a pu être vérifiée par comparaison d'analyses microstructurales quantitatives ou DRX couplée à l'adsorption.

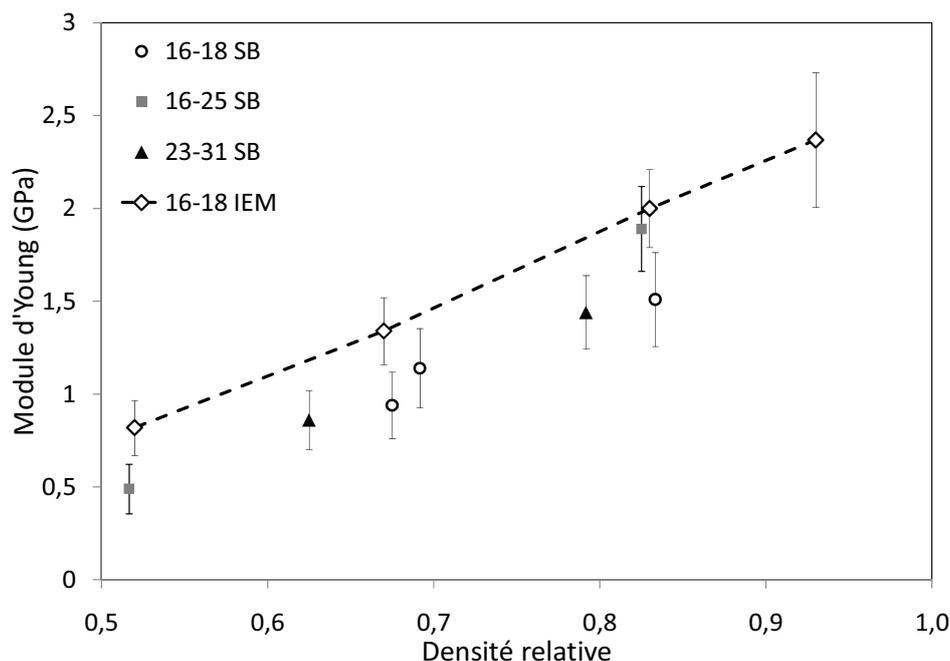


Figure VI. 15 : Evolution du module d'Young des films mésoporeux préparés en salle blanche (SB) en fonction de leur densité relative et mis en comparaison avec les couches 16-18 élaborées à l'IEM.

Les mesures de dureté affichent la même décroissance des propriétés avec le taux de porosité. La loi de comportement plastique et élastique des échantillons est linéaire (Figure VI.16) quelles que soient les compositions. Ceci est en accord avec l'utilisation d'une matrice microstructurée similaire, calcinée dans les mêmes conditions (Figure V.25d).

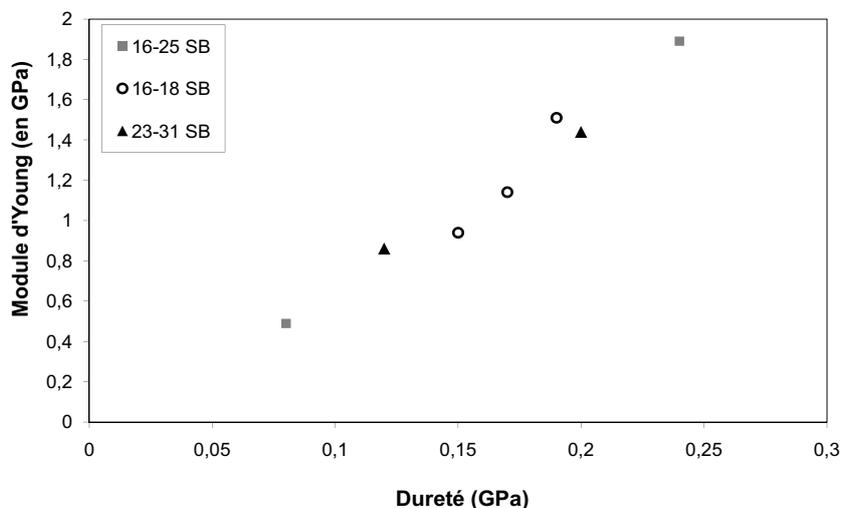


Figure VI. 16 : Représentation du module d'Young en fonction de la dureté pour les échantillons élaborés en salle blanche.

### VI.3.2.3) Propriétés mécaniques en fonction du temps d'hydrolyse

Ce paramètre a été peu étudié, mais il joue un rôle sur l'ordonnement de la porosité et sur la contraction de la mésostructure qui se traduit par une diminution de la distance interréticulaire avec le temps d'hydrolyse (Figure V.7a).

Un échantillon 16-18-18 déposé à différents temps d'hydrolyse puis calciné montre une augmentation du module pour une faible variation en densité, cette dernière étant à considérer avec beaucoup de précaution (Figure VI.17). L'organisation de la mésostructure CC est maintenue jusqu'à trois heures de vieillissement. Les caractéristiques mécaniques obtenues à 4h de maturation sont les plus élevées. Par comparaison avec l'ensemble des matériaux obtenus précédemment, le gain en module peut atteindre environ 40 % en tenant compte de l'incertitude sur la densité ( $\pm 0,1$ ).

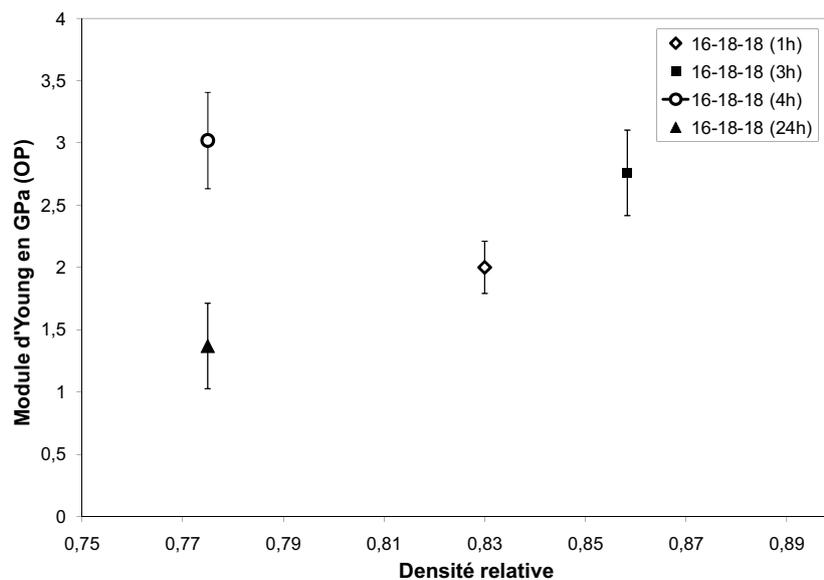


Figure VI. 17: Evolution du module élastique en fonction de la densité relative des échantillons calcinés élaborés à l'IEM et du temps de vieillissement avant dépôt.

Le temps d'hydrolyse-condensation en solution a donc un impact notable sur les propriétés mécaniques alors qu'une densification significative du matériau n'est nullement mise en évidence pour les échantillons 16-18-18 (3h et 4h). A 24h, la densité est équivalente et des

effets stériques entre les oligomères en solution peuvent atteindre hypothétiquement une taille critique, néfaste ensuite à une organisation du réseau mais invisible par spectroscopie IR. Il en résulte pour ce matériau des propriétés mécaniques inférieures à celles des autres matériaux élaborés à l'IEM (Figure VI.14). Des expériences supplémentaires sont envisagées pour étudier plus en détail l'influence du temps de vieillissement et tenter d'expliquer les gains et pertes en propriétés mécaniques selon les conditions de dépôt.

### VI.3.2.4) Amélioration des propriétés par UV et ajout de TEOS

Pour améliorer les propriétés mécaniques insuffisantes des matériaux car incompatibles avec le cahier des charges requis, deux solutions ont été privilégiées, le traitement thermique par UV et l'ajout de TEOS (Figure VI.18). Le traitement UV n'augmente en aucun cas le degré de réticulation (voir V.4.2.2)) mais augmente la densification des murs. Les résultats montrent une augmentation du module difficilement comparable en raison de densités très différentes entre les échantillons traités conventionnellement ou par UV. A densité équivalente, les échantillons 16-25-14 et 23-31-14 bénéficient respectivement d'une augmentation du module d'environ 20 et 40 %. Ceci démontre que la densification obtenue par traitement UV est responsable d'une amélioration des propriétés mécaniques.

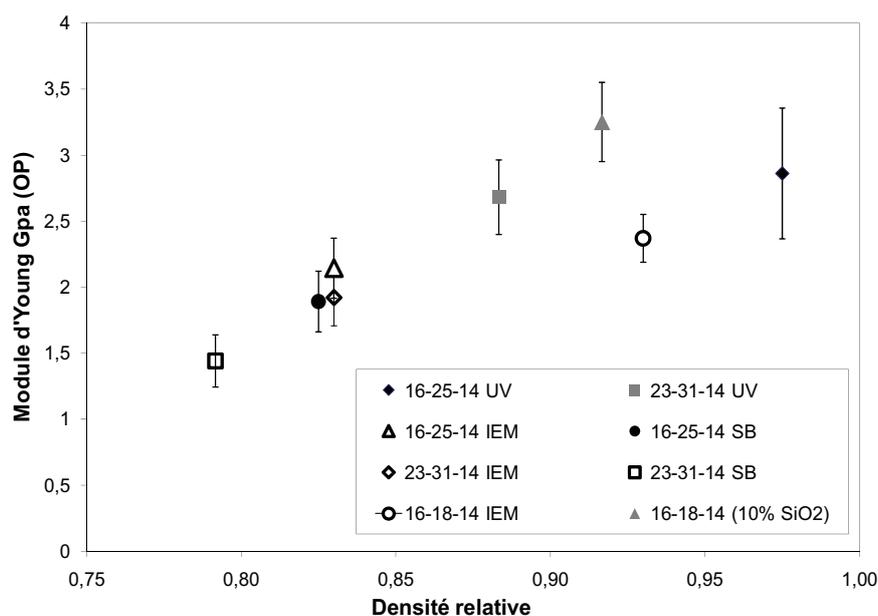


Figure VI. 18 : Evolution du module d'Young en fonction de la densité relative pour des échantillons élaborés à l'IEM et en salle blanche traités thermiquement ou UV.

## Chapitre VI : Analyses de la porosité, des propriétés mécaniques et électriques des couches mésostructurées déposées par voie sol-gel

---

L'autre approche est une modification du réseau par augmentation du nombre de ponts siloxanes grâce à l'ajout de 10 % molaire en TEOS. La mésostructure CC des échantillons 16-18-14 ainsi modifiée est maintenue. Le module de la couche est augmenté pour une densité équivalente. L'amélioration des propriétés mécaniques est significative (+ 25 %) alors que l'hydrophobie du matériau est diminuée mais suffisante (angle de goutte à l'eau de  $94 \pm 3^\circ$ ). Ce matériau référence à porosité isolée possède un module de 3,3 GPa et une dureté de 0,7 GPa pour une masse volumique de  $1,1 \text{ g.cm}^{-3}$ .

De manière générale, les couches développées ici ont cependant des modules inférieurs aux recommandations nécessaires pour leur intégration (4 GPa minimum).

### VI.3.2.5) Influence de l'affaissement du matériau sur les propriétés mécaniques

L'affaissement de la couche et de la mésostructure discuté à mainte reprise est suspecté d'être à l'origine d'une amélioration des propriétés mécaniques par densification du matériau. Il est observé effectivement (Figure VI.19), une évolution similaire du module et de la densité en fonction de l'affaissement. L'augmentation du module est principalement liée à une croissance de la densité du matériau. La contraction du film n'est donc pas forcément associée à une perte des propriétés mécaniques (modélisation), particulièrement pour les échantillons 16-25-14. Une détermination quantitative de la quantité de siloxanes dans chaque couche permettrait de confirmer une augmentation des propriétés mécaniques liée à la concentration de ces groupements.

Cependant la structure du matériau a aussi un effet puisque l'échantillon 16-25-14 traité par UV et fortement affaissé, montre une densité proche de MTES mais avec un module de 30 % inférieur. De manière générale, une faible diminution de la densité par introduction de porogène se traduit par une baisse très significative des propriétés élastiques malgré un taux de réticulation du réseau élevé comme cela a été discuté au chapitre V.

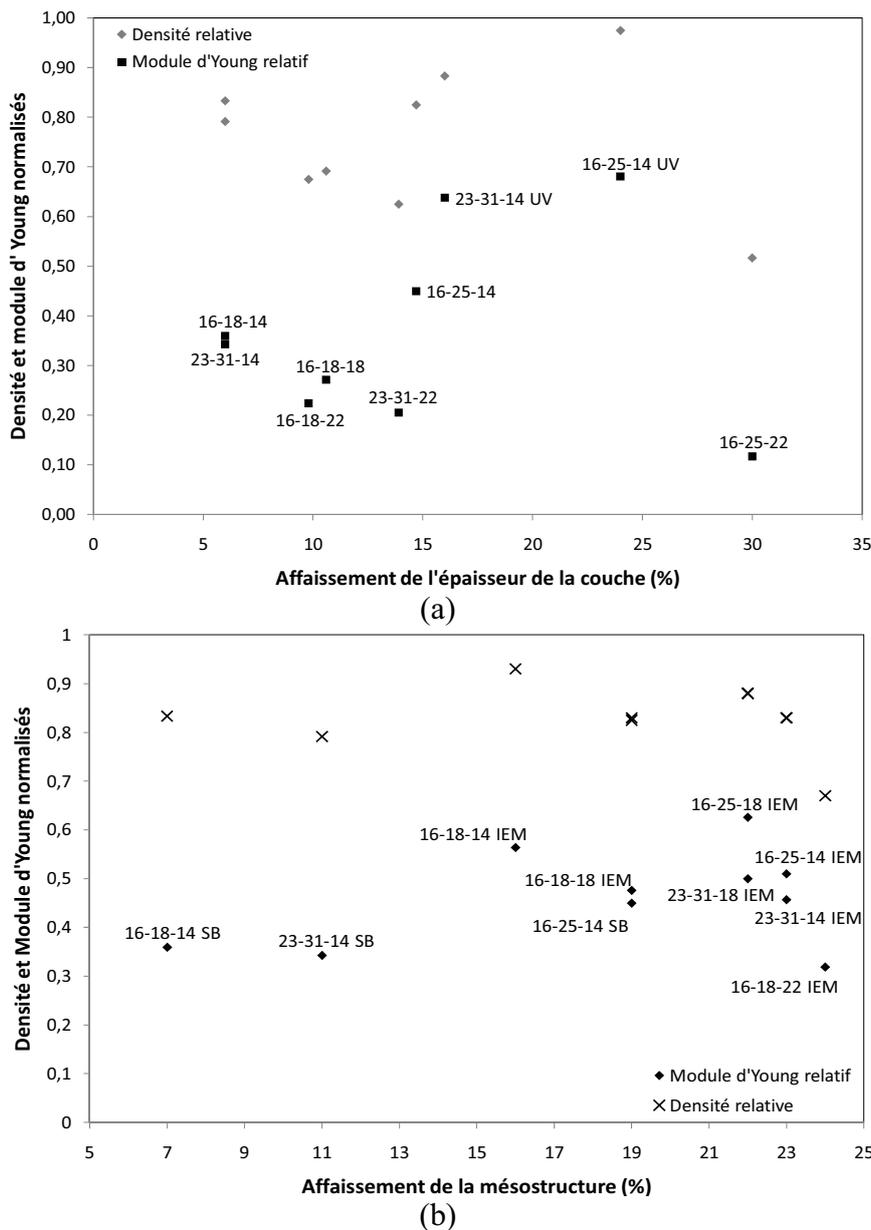


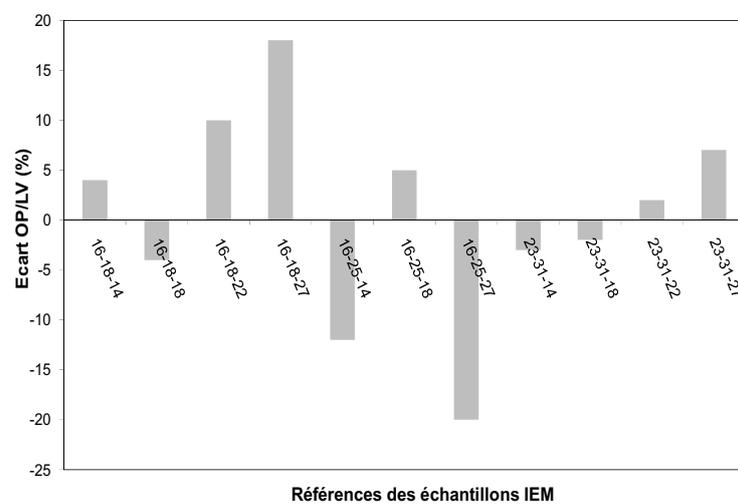
Figure VI. 19 : Evolution de la densité relative et du module, normalisés aux paramètres de la couche de MTES, en fonction de l'affaissement de l'épaisseur de la couche des échantillons élaborés en salle blanche (a) ou de la contraction de la mésostructure (Cont) (b).

### VI.3.3) Confrontation du modèle OP à l'approche Liu-Vlassak (LV) et aux résultats obtenus par EP

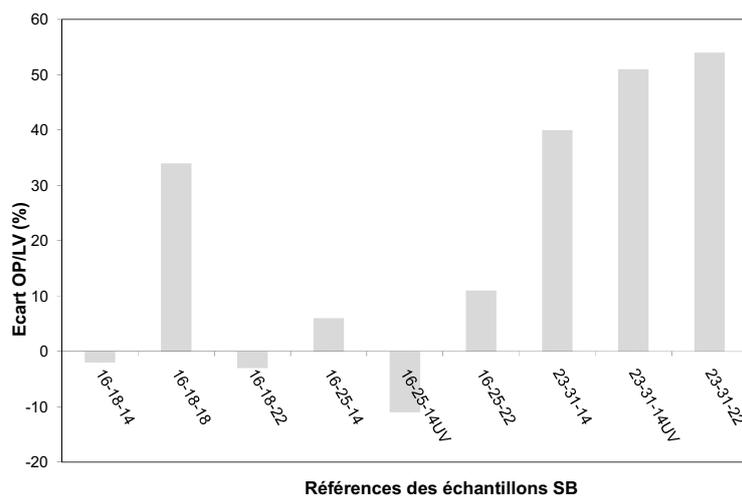
La réponse des matériaux au contact de l'indent est très complexe, et les paramètres pris en compte pour remonter aux modules d'élasticité diffèrent selon les modèles (voir annexe 5).

## Chapitre VI : Analyses de la porosité, des propriétés mécaniques et électriques des couches mésostructurées déposées par voie sol-gel

L'idée est ici de comparer le modèle d'Oliver Pharr utilisé jusqu'ici, au modèle de Liu-Vlassak (LV) afin d'estimer au mieux les propriétés réelles des couches. Ces comparaisons sont réalisées sur un indent de profondeur compris entre 30 nm et la demi épaisseur du film. Il ressort de la figure VI.20 une disparité importante des résultats entre les deux méthodes. Aucune tendance ne permet de définir une surestimation ou sous estimation d'une méthode envers l'autre. La dispersion des résultats de la famille 23-31 est la plus homogène pour les échantillons élaborés à l'IEM. Au contraire, ces mêmes échantillons développés en salle blanche affichent des écarts supérieurs à 50 % selon les deux modèles.



(a)



(b)

Figure VI. 20 : Comparaison des mesures de modules élastiques obtenues avec les modèles d'Oliver Pharr (OP) par rapport à Liu-Vlassak (LV) pour les échantillons élaborés à IEM (a) et en salle blanche (b).

## Chapitre VI : Analyses de la porosité, des propriétés mécaniques et électriques des couches mésostructurées déposées par voie sol-gel

C'est le comportement des matériaux sous l'indent qui est principalement mis en cause. En effet, il faut préciser que la méthode LV s'applique pour un comportement élasto-plastique sans formation d'un bourrelet en surface. Or les observations AFM des indents montrent un endommagement faible à 100 nm. Le comportement est très peu plastique et la profondeur de la marque est de seulement quelques nanomètres. Ceci signifie un retour élastique très important. De plus, un léger bourrelet est visible avant l'endommagement. Par conséquent, même en réduisant la zone d'ajustement pour s'affranchir de la déformation de la couche, il n'est pas possible d'obtenir des résultats corrects par cette méthode.

Pour les analyses EP, le module déduit de la courbe de désorption (Annexe 2) s'avère en règle générale sous-estimer les propriétés mécaniques des matériaux (Figure VI.21). Ceci peut s'expliquer essentiellement par le rôle du solvant présent dans le matériau et dont l'impact sur les propriétés n'est pas pris en compte dans le calcul du module.

En définitive, ces comparaisons démontrent bien la complexité d'analyses des propriétés mécaniques des couches minces. Le comportement du matériau sous l'indent est mal connu et varie avec le matériau testé. Nos résultats de nanoindentation seront donc considérés avec beaucoup de précaution, d'autant plus que les variations observées pour le module sont très faibles.

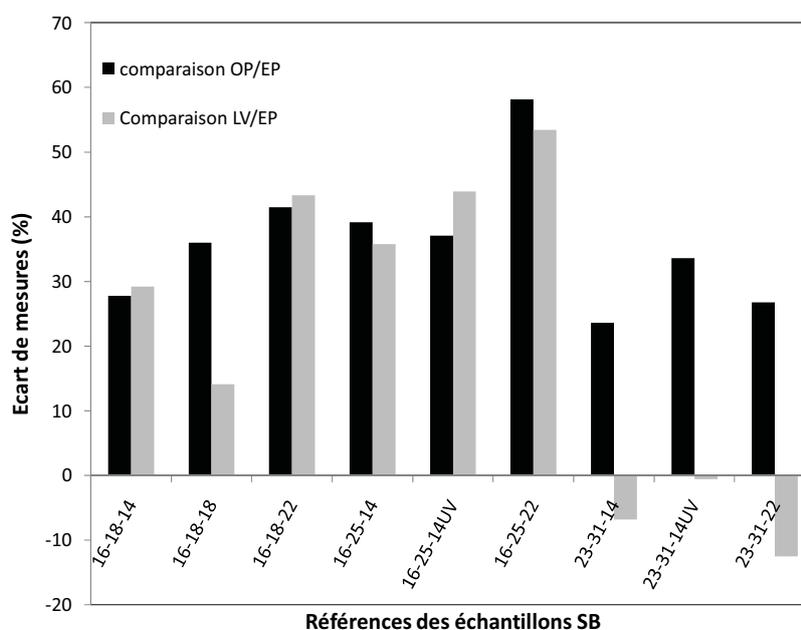


Figure VI. 21 : Comparaison des mesures de modules élastiques obtenues par les modèles d'Oliver Pharr (OP) et Liu-Vlassak (LV) avec les modules déduits par EP.

## VI.4) Mesures de la constante diélectrique des films

### VI.4.1) Mesures en fonction du taux de porosité

En raison de problèmes d'appareillage, seulement quelques mesures ont pu être effectuées sur les matériaux élaborés en salle blanche.

Les résultats sont confrontés aux prévisions de constante diélectrique selon la loi de Lorentz-Lorentz pour un matériau dense de constante diélectrique théorique  $k = 3,0$  en fonction de son taux de porosité (Figure I.8 et VI.22).

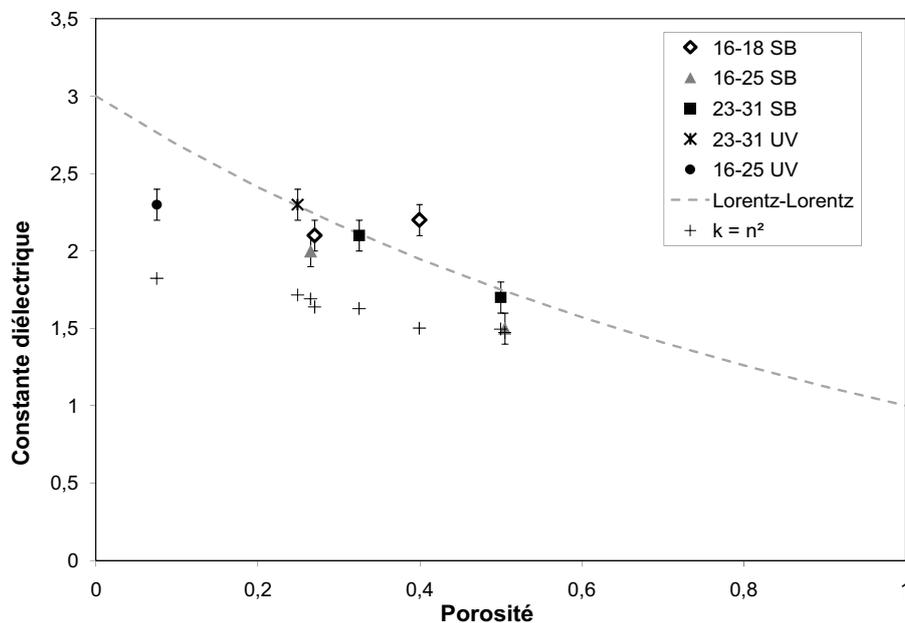


Figure VI. 22 : Comportement de la constante diélectrique des matériaux élaborés en salle blanche en fonction du taux de porosité mis en comparaison avec la loi de mélange de Lorentz-Lorentz avec  $k_m = 3$ .

Les matériaux obtenus suivent en règle générale les prédictions de la loi de mélange, si l'on tient compte de l'incertitude de mesure. Les échantillons 16-25 présentent des valeurs de constantes inférieures aux autres matériaux. La forte anisotropie du matériau en raison d'une contraction importante du réseau semble diminuer la constante diélectrique en accord avec les simulations et la littérature [31]. Une observation intéressante concerne l'échantillon 16-25-14 traité par UV qui se trouve significativement en dessous de la limite théorique. La forte

densification constatée pour ce matériau peut améliorer le module et la forte anisotropie induite contribue à une baisse de la constante diélectrique. L'influence du traitement UV sur les propriétés des échantillons avec une plus forte teneur en porogène n'a malheureusement pu être mesurée pour confirmer cette tendance.

La constante diélectrique déduite de l'indice de réfraction de la couche (Equation I.12) sous-estime la valeur des propriétés électriques. La fréquence de 0,1 kHz utilisée pour les mesures par goutte de mercure rend d'avantage compte de toutes les contributions de porteurs de charges et se rapproche de la valeur globale de la constante diélectrique des matériaux (Figure I.7).

### VI.4.2) Mesures en fonction du module d'Young

La mise en comparaison de la constante diélectrique et du module d'Young est indispensable pour les matériaux ULK de futures générations. Les matériaux élaborés en salle blanche sont ici comparés aux films les plus performants décrits dans la littérature et discutés au chapitre II (Figure VI.23). Il s'agit seulement de ceux pour lesquels des informations suffisantes sur leurs caractéristiques permettent de les considérer. Il faut noter que ces couches présentent toutes une porosité interconnectée avec des tailles de pores inférieures à 5 nm, et pour certains, une hydrophobie moindre que celle induite par le MTES, et même parfois hydrophiles ( $\theta_m < 90^\circ$ ) pour les PMOs. De plus, les mesures de la constante diélectrique ne sont pas toujours réalisées à la même fréquence (0,1 kHz au LETI) dans les travaux publiés d'où la difficulté de les comparer rigoureusement.

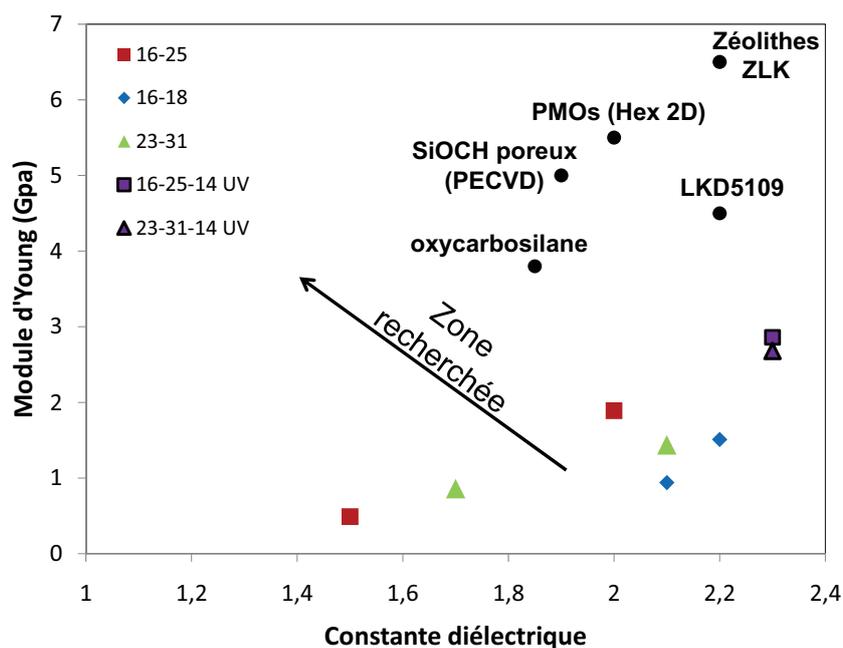


Figure VI. 23 : Représentation du module élastique en fonction de la constante diélectrique des matériaux poreux élaborés en salle blanche et comparés à des couches présentées dans la littérature (LKD5109 [32], ZLK [33], SiOCH poreux (PECVD)[34], PMOs [35], oxycarbosilane [36]).

Les résultats révèlent des propriétés mécaniques/électriques améliorées avec le taux d'affaissement en accord avec les études précédentes (16-25-14). Les échantillons 16-18, pourtant connus pour la robustesse de leur synthèse, affichent les propriétés les moins intéressantes et les films 23-31 ont un comportement intermédiaire. Par comparaison avec les matériaux décrits dans la littérature, les faibles propriétés mécaniques du squelette de MTES sont responsables de propriétés mécaniques faibles non compensées par un gain en porosité dû aux groupements méthyles. La voie à suivre est une augmentation de la densité de liaisons dans le réseau mis en évidence par l'introduction de TEOS substituant partiellement le MTES, favorable à l'amélioration du module. Malheureusement la constante diélectrique de ce type de matériaux n'a pu être mesurée. La connaissance précise de la porosité des murs microporeux permettrait également de montrer si l'utilisation d'amphiphiles interpénétrés dans le réseau avant calcination est néfaste aux propriétés mécaniques. La difficulté rencontrée pour mesurer les propriétés mécaniques de nos couches est également à prendre en compte pour considérer les résultats de la littérature. Le nombre de matériaux ULK (avec  $k <$

2,0) référencés avec des propriétés acceptables ( $E/k$ ) est réduit et concerne plutôt l'approche sol-gel. Ceci démontre aisément la difficulté à répondre au cahier des charges de l'industrie microélectronique en termes de synthèse mais aussi de caractérisation de ces matériaux.

### **VI.5) Conclusion**

Ce chapitre dédié principalement à l'évaluation de la porosité, des propriétés mécaniques et électriques de nos matériaux rend compte avant tout de la difficulté de caractériser finement les matériaux ULK.

En effet, la caractérisation de la taille des mésopores s'est avérée complexe et nécessitera des travaux théoriques et expérimentaux complémentaires. Les techniques d'adsorption-désorption semblent inadaptées pour l'analyse des mésopores isolés dans ces matériaux flexibles. De même, la détermination de la porosité dans les murs, considérée comme un paramètre clé pour une amélioration des propriétés mécaniques requiert des techniques nouvelles pour l'évaluer précisément. La taille des mésopores supposée entre 5 et 9 nm en moyenne est supérieure à nos attentes et se trouve supérieure au diamètre requis. Les résultats de perméation de gaz ont mis en évidence des possibilités d'utilisation de ces films pour d'autres applications telles que la pervaporation ou la séparation de mélange de gaz contenant du  $\text{CO}_2$ .

La difficulté d'évaluation des modules d'Young est aussi à retenir. Les modèles théoriques proposés sont difficilement applicables à nos couches et les disparités de résultats sont élevées. Les modules obtenus sur les couches sont insuffisants alors que l'effet d'organisation de la mésostructure est réduit conformément aux résultats de simulation. La densité de liaison faible du MTES et l'encombrement stérique de son groupement méthyle sont des inconvénients majeurs à son utilisation comme précurseur unique. L'étude de ces matériaux a montré l'effet bénéfique d'un traitement thermique supplémentaire sur les échantillons élaborés à l'IEM (séchage  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ) ou UV pour améliorer le module élastique par densification du matériau. L'apport réel d'un temps d'hydrolyse supérieur (4h) avant dépôt sur les propriétés mécaniques et l'influence du porogène sur l'organisation du réseau microporeux restent à démontrer.

Les paramètres de constantes diélectriques liés aux propriétés mécaniques apparaissent légèrement inférieurs à ceux publiés dans la littérature, même si les matériaux élaborés par

## Chapitre VI : Analyses de la porosité, des propriétés mécaniques et électriques des couches mésostructurées déposées par voie sol-gel

---

substitution partielle du MTES par du TEOS et non testés sont à même d'afficher des performances comparables, pour  $k \approx 2,2$ . La mésostructuration de nos matériaux ULK reste un point fort face aux problématiques croissantes créées par la porosité interconnectée. Un renforcement de la structure des murs, une diminution de la taille des mésopores et la vérification de l'impact des amphiphiles sur les propriétés mécaniques des murs sont des points à approfondir.

De tous les résultats obtenus, l'utilisation du copolymère 16-25 apparaît comme la plus prometteuse pour la combinaison de ses propriétés électriques/mécaniques améliorées par la forte contraction de son réseau, synonyme d'anisotropie ( $k$ ) et de densification du réseau ( $E$ ). Reste à savoir si l'anisotropie créée n'est pas néfaste aux propriétés électriques selon les autres directions de l'espace lorsque le matériau est intégré.

## Références

- [1] Lowell S., Shields J.E., Powder Surface Area and Porosity, 2nd edition, Chapman and Hall London, 1984.
- [2] <http://www.fluidat.com>.
- [3] Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K., "Adsorption by Powders & Porous Solids, Academic Press, London, 1999.
- [4] Licitra C., Bouyssou R., Chevolleau T., Bertin F., Thin Solid Films 518 (2010) 5140.
- [5] Rouessac V., Van der Lee A., Bosc F., Durand J., Ayrat A., Micro. Meso. Mat. 111 (2008) 417-428.
- [6] Broekhoff J.C.P., De Boer J.H., J. Cat. 10 (1968) 153.
- [7] Lukens W.W., Schmidt-Winkel P., Zhao D., Feng J., Stucky G. D., Langmuir 15 (1999) 5403-5409.
- [8] Kowalczyk P., Jaroniec M., Kaneko K., Terzyk A.P., Gauden P.A., Langmuir 21 (2005) 10530-10536.
- [9] Sorensen M.H., Corkery R.W., Pedersen J.S., Rosenholm J., Alberius P.C., Micro. Meso. Mat. 113 (2008) 1-13.
- [10] Ravikovitch P.I., Neimark A.V., Langmuir 18 (2002) 1550-1560.
- [11] Yu K., Smarsly B., Brinker C.J., Adv. Funct. Mater. 13 (2003) 47.
- [12] Charpin J., Rasneur B., Tech. Ingénieur (1999) p1050.
- [13] Lautrette S., "Utilisation des Fibres de Carbone Activé comme catalyseurs de O- et N-glycosylation Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides", in: Université de Limoges, 2004.
- [14] Rouquerol F., Luciani L., Llewellyn P., Denoyel R., Rouquerol J., "Texture des matériaux pulvérulents ou poreux" in: Techniques de l'Ingénieur, 2003, p. 1050.
- [15] Volksen W., Miller R.D., Dubois G., Chem. Rev. 110 (2010) 56-110.
- [16] Guinier A., Théorie et Technique de la Radiocristallographie ed Dunod, 1956, p. 462.
- [17] Burggraaf A.J., Cot L., "Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology", Chapter 9, Elsevier, Amsterdam, 1996, p. 331.
- [18] Yacou C., Thèse "Développement de membranes céramiques multifonctionnelles à porosité hiérarchique pour le traitement et la séparation de gaz", in: Université Montpellier II, 2009.
- [19] Nishiyama N., Park D.H., Koide A., U. K. Egashira Y., J. Memb. Sci. 182 (2001) 235-244.
- [20] Smarsly B., Xomeritakis G., Yu K., Brinker C.J., Langmuir 19 (2003) 7295-7301.
- [21] Miyoshi H., Matsuo H., Oku Y., Tanaka H., Yamada K., Mikami N., Takada S., Hata N., Kikkawa T., Japan. J. Appl. Phys. 43 (2004) 498-503.
- [22] Mioshi H., Matsuo H., Tanaka H., Yamada K., Oku Y., Takada S., Hata N., Kikkawa T., Japan. J. Appl. Phys. 44 (2005) 1161.
- [23] Fan H., Hartschorn C., Buchheit T., Tallant D., Assink R., Simpson R., Kissel D. J., Lacks D. J., Torquato S., Brinker C. J., Nature materials 6 (2007) 418.
- [24] Zhang J.-M., Zhang Y., Xu K.-W., Ji V., J. Phys. Chem. Sol. 68 (2007) 503-510.
- [25] Jauffres D., Dendievel R., Verdier M., Thin Solid Films (soumise) (2011).
- [26] Torquato S., J. Mech. Phys. Sol. 46 (1998) 1411.
- [27] Pabst W., Gregorová E., Tichá G., J. Eur. Ceram. Soc. 26 (2006) 1085.
- [28] Miyoshi H., Yamada K., Kohmura K., Fujii N., Matsuo H., Tanaka H., Oku Y., Seino Y., Hata N., Kikkawa T., Japan. J. Appl. Phys. 44 (2005) 5982.

## Chapitre VI : Analyses de la porosité, des propriétés mécaniques et électriques des couches mésostructurées déposées par voie sol-gel

---

- [29] Yacou C., Ayral A., Giroir-Fendler A., Fontaine M., Julbe A., *Micro. Meso. Mat.* 126 (2009) 222.
- [30] Gungor M. R., Watkins J.J., Marouda D., *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 251903.
- [31] Liu Y. L., Fangchiang M. H., *J Mater. Chem.* 19 (2009) 3643.
- [32] Das A., Kokubo T., Furukawa Y., Struyf H., Vos I., Sijmus B., Iacopi F., Van Aelst J., Le Q. T., Carbonell L., Brongersma S., Maenhoudt M., Tokei Z., Vervoort I., Sleenckx E., Stucchi M., Schaekers M., Boullart W., Rosseel E., Van Hove M., Vanhaelemeersch S., Shiota A., Maex K., *Microelectron. Eng.* 64, (2002) 25.
- [33] Eslava S., Urrutia J., Busawon A. N., Baklanov M. R., Iacopi F., Aldea S., Maex K., Martens J. A., Kirschhock C. E. A., *J. Am.Chem. Soc.* 130 (2008,) 17528.
- [34] Urbanowicz A.M., Vanstreels K., Verdonck P., Shamiryan D., De Gendt S., Baklanov M.R., *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 104122.
- [35] Wang W, Grozea D., Kim A., Perovic D.D., Ozin G.A., *Adv. Funct. Mater.* 22 (2010) 99.
- [36] Rathore J. S., Interrante L. V., Dubois G., *Adv.. Funct. Mater.* 18 (2008) 4022.

## **Chapitre VII : Caractérisation des films minces de type polystyrène élaborés par PECVD**

Ce chapitre décrit la caractérisation des films minces élaborés par PECVD à partir de styrène. Les applications visées de ces couches minces de type « polymère plasma » concernent plus particulièrement la séparation de gaz. Ces travaux ont été menés afin de valoriser les résultats des expériences exploratoires conduites dans le cadre du développement de couches hybrides à porosité ordonnée par voie PECVD. Nous montrerons la difficulté de mettre en évidence les phénomènes de  $\pi$ -stacking du porogène à l'échelle de films minces solides. Nous présenterons également l'évolution de la microstructure des matériaux élaborés en fonction de la puissance de dépôt avant d'aborder les corrélations entre les propriétés structurales et les mesures de porosité, de perméation aux gaz et de nanoindentation. Enfin nous concluons sur l'intérêt potentiel de ces matériaux et les stratégies à suivre pour améliorer leur reproductibilité et leurs performances.

### **VII.1) Caractérisation macroscopique des couches minces polystyrène**

#### **VII.1.1) Analyses morphologiques des couches**

Les observations MEB des échantillons déposés à différentes puissances sont homogènes. Aucune craquelure n'est observable (Figure VII.1). A 40 W, la structure révèle une structure granuleuse dite en « choux fleur » souvent observable pour des épaisseurs importantes, ici supérieures à 800 nm (Figure VII.1d). Ce type de morphologie est souvent souligné mais peu expliqué, particulièrement à faible pression de dépôt. La croissance rapide et anarchique à plus forte puissance pourrait être une limite pour la diffusion et l'homogénéisation des espèces à la surface de la couche [1]. Les quelques défauts, par ailleurs observés en surface, sur les images relatives aux puissances de dépôt 10 et 30 W sont dus à des poussières déposées lors de la remise à l'air ou dans le réacteur. Des imperfections peuvent également favoriser des croissances d'îlots de styrène supplémentaires en fin de dépôt. Ceux-ci sont visibles sur la couche 40 W.

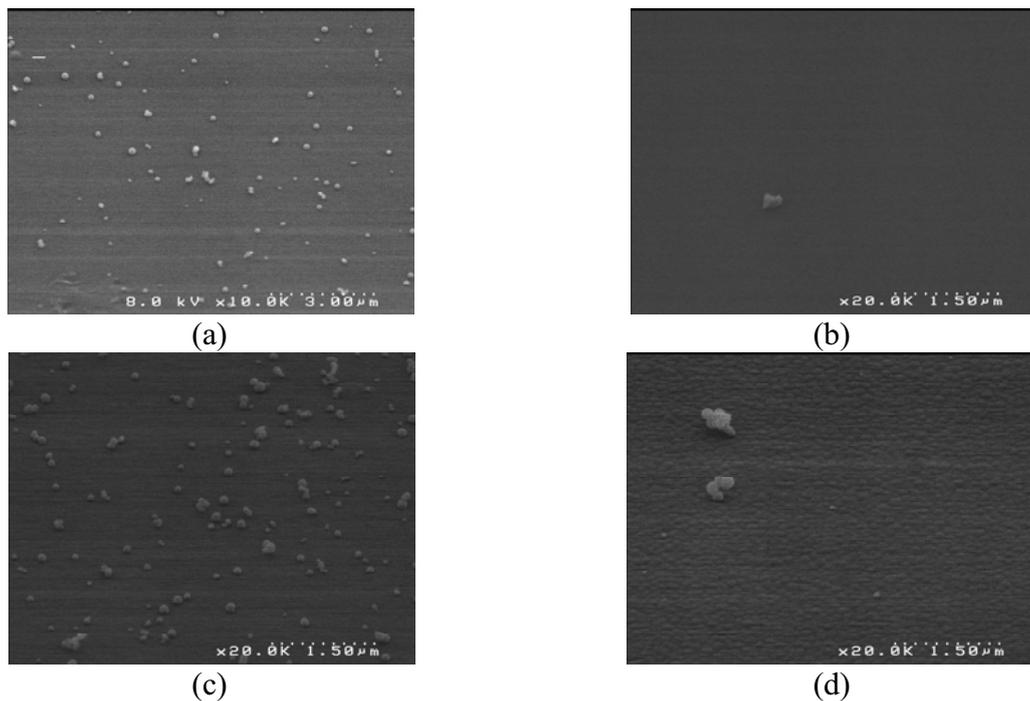


Figure VII. 1 : Images MEB de la surface des échantillons polystyrène déposés à 10 W (a), 20 W (b), 30 W (c) et 40 W (d) pour une période de 10 minutes.

### VII.1.2) Cinétique de croissance des couches

La vitesse de croissance des couches par PECVD est un paramètre essentiel étudié avec intérêt pour un développement industriel. Cette cinétique est influencée par les différents paramètres de dépôt décrits au chapitre II et par le type de substrat. Pour des dépôts sur silicium, l'épaisseur déposée en fonction du temps est illustrée sur la figure VII.2. Il est clairement observé une corrélation directe entre la vitesse de croissance et la puissance de l'énergie plasma, justifiée par une activation accrue des molécules de précurseur. Cette cinétique de croissance est minimale à 10 W et quasi-maximale à partir de 20 W environ (Figure VII.2). Les cinétiques de dépôts sont rapides, et trois fois supérieures à un exemple donné dans la littérature pour une puissance de 20 W [2], une pression de travail et un débit d'argon similaires. Le flux de styrène inconnu (seule la pression relative est accessible) dans le réacteur semble suffisant pour assurer une croissance intéressante des couches polystyrène. Par comparaison avec les travaux de Choudhury et al. [2], le débit de précurseur est probablement plus faible, facilitant ainsi l'activation des molécules de précurseur pour former

## Chapitre VII : Caractérisation des films minces de styrène pour des applications membranes de séparation aux gaz

les dépôts mais aux dépens d'un temps de résidence plus important dans le réacteur, responsable d'une fragmentation supérieure.

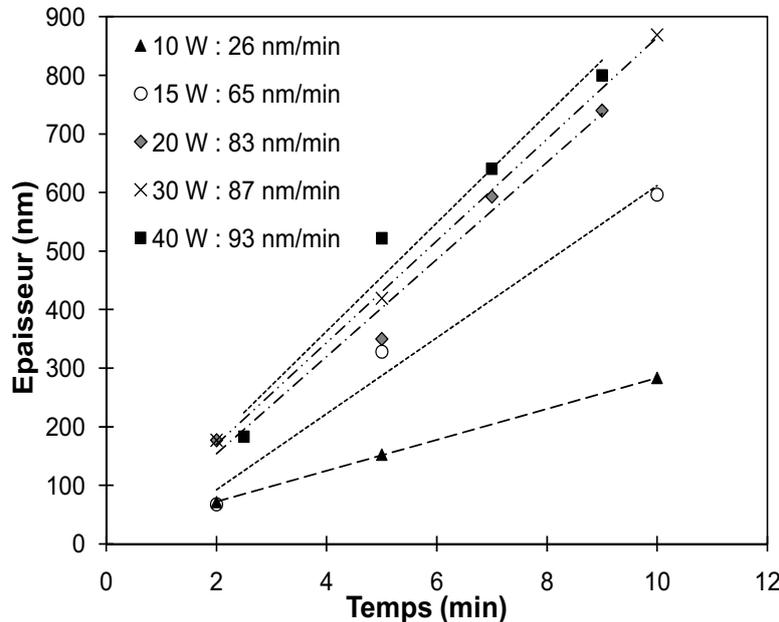


Figure VII. 2 : Cinétiques de croissance des films polystyrène pour différentes puissances.

### VII.2) Analyses microstructurales des couches polystyrène

La puissance apparaît généralement comme le facteur prépondérant à l'ouverture des cycles aromatiques en PECVD. Bien évidemment, d'autres paramètres importants tels que la pression de travail et le débit en précurseur ont tendance à diminuer ou augmenter l'ouverture du cycle aromatique du styrène.

Yasuda et al. [3] a défini un paramètre  $W/F_pM$  pour rendre compte de la dissociation, et de la fragmentation du précurseur gazeux lors de la polymérisation plasma. Le paramètre  $W/F_pM$  ( $J. kg^{-1}$ ) représente la quantité d'énergie apportée par unité de masse du précurseur où  $W$  correspond à la puissance de la décharge,  $F_p$  au débit et  $M$  à la masse molaire du précurseur. En jouant sur ce paramètre, la structure du polymère plasma varie. Malheureusement, ce paramètre ne peut être ici appliqué quantitativement en raison de la méconnaissance du débit en styrène. Nous nous contenterons de l'analyse microstructurale des couches réalisées

## Chapitre VII : Caractérisation des films minces de styrène pour des applications membranes de séparation aux gaz

---

pour une pression relative identique en styrène afin de fournir un débit constant pour toutes les puissances plasma utilisées.

### VII.2.1) Influence de la puissance de dépôt sur l'ouverture des cycles benzéniques

#### VII.2.1.1) Aromaticité des couches polymères plasma

Les analyses FTIR et XPS des couches sont les méthodes de référence exploitées ici. L'utilisation de l'XPS est plus propice que dans le cas des couches sol-gel précédemment traité, les couches polymères étant beaucoup moins sensibles aux pollutions de surface et les matériaux obtenus faiblement poreux. Un recours à la spectroscopie Raman s'est soldé par un signal trop faible dû à une sensibilité insuffisante de l'appareillage à disposition, peu adapté pour des couches très fines.

Les spectres FTIR des échantillons indiquent un changement très significatif de la structure du matériau avec la puissance. En dessous de 30 W, les spectres sont caractéristiques de matériaux dits polymères plasma. La structure moléculaire du matériau est proche de celle du précurseur, le styrène (Figure VII.3).

A partir de 30 W, on observe sur les spectres une disparition des bandes d'absorption relatives aux cycles aromatiques, dans les zones vers 700 et 3000  $\text{cm}^{-1}$  (Tableau VII.1). Le matériau obtenu à 40 W apparaît comme dépourvu de cycles aromatiques. L'ouverture croissante des cycles aromatiques avec la puissance peut être associée à une augmentation du taux de réticulation du réseau. L'intervalle [1400-1800  $\text{cm}^{-1}$ ] est difficilement exploitable, une adsorption d'eau importante perturbant le signal infrarouge. Une conservation des échantillons dans un environnement très sec après dépôt et sous flux de gaz inerte pendant la mesure serait à même d'améliorer la situation dans cette zone du spectre FTIR.

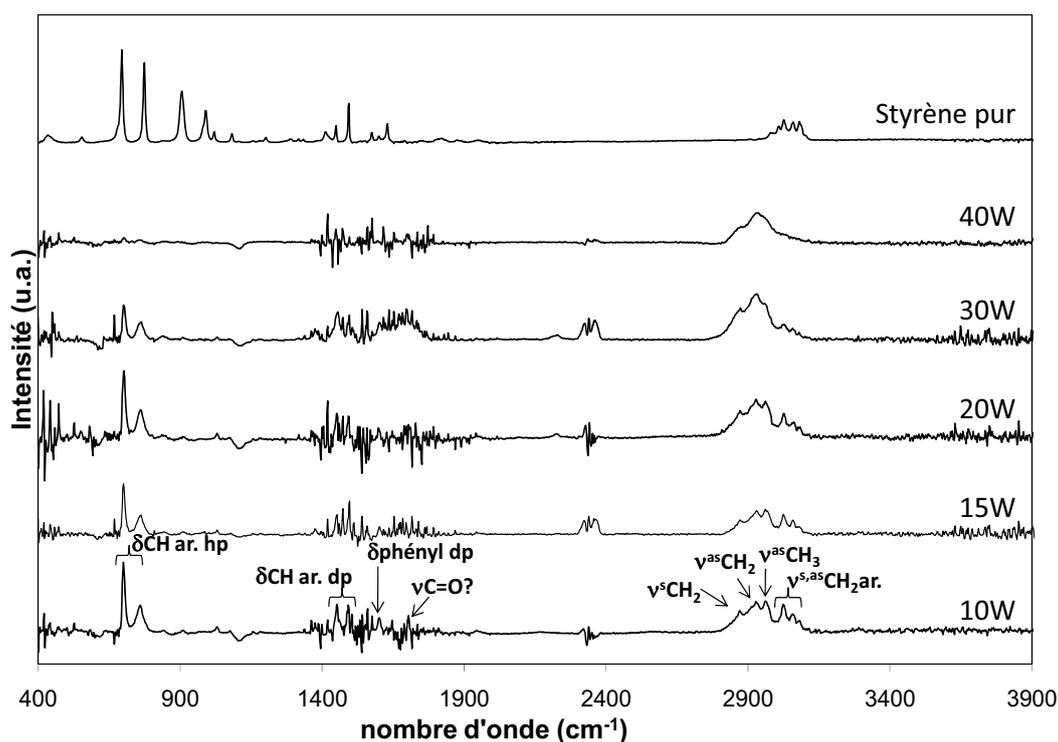


Figure VII. 3 : Spectres FTIR des échantillons déposés à différentes puissances mis en comparaison avec le spectre du styrène pur ; les spectres ne sont pas normalisés à l'épaisseur et ne donnent qu'une information qualitative en fonction de la puissance. *hp* = hors du plan, *dp* = dans le plan et *ar.* = groupement aromatique.

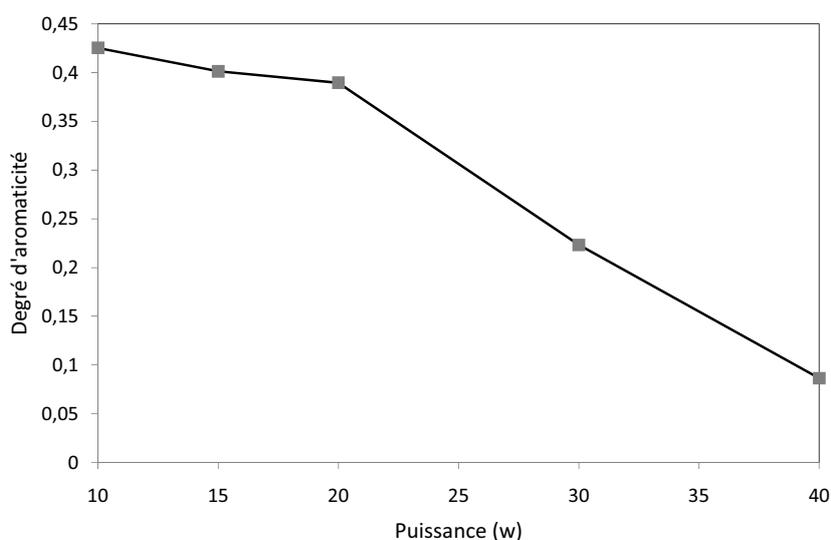
La quantification de l'ouverture des cycles aromatiques à partir des spectres FTIR est rendue complexe par la difficulté de séparer les bandes d'absorption relatives aux liaisons aliphatiques et aromatiques (2850-3120  $\text{cm}^{-1}$ ). En effet, ces bandes sont peu intenses et mal définies. Une décomposition spectrale précise ne peut être envisagée. Pour simplifier, des rapports (appelés degré d'aromaticité) entre les aires des pics à 700-760  $\text{cm}^{-1}$  exclusivement liées à l'aromaticité par les aires des pics de la zone 2850-3120  $\text{cm}^{-1}$  ont été réalisés pour rendre compte approximativement de l'ouverture des cycles benzéniques avec la puissance (Figure VII.4).

## Chapitre VII : Caractérisation des films minces de styrène pour des applications membranes de séparation aux gaz

**Tableau VII. 1 :** Classification des bandes d'absorption infrarouge des liaisons rencontrées dans les polymères plasma de type polystyrène.

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Bande de vibration associée
3000-3120	$\nu^{as,s}$ CH aromatique [4-7]
2960	$\nu_{as}CH_3$ [6]
2925	$\nu^{as} CH_2$ [6]
2850	$\nu^s CH_2$ [6]
1710	$\nu C=O$ [7]
1600	$\delta$ phényl dans le plan [4, 6]
1595, 1400-1800	$\delta$ HOH (eau)
1450,1493	$\delta$ CH aromatique dans le plan [6]
1250	$\nu C-O$ [4]
700, 760	$\delta$ CH aromatique hors du plan [4, 6, 7]
<i><math>\nu</math> = élongation, <math>\delta</math> = cisaillement, as = asymétrique, s = symétrique</i>	

Le degré d'aromaticité chute au-delà de 20 W, il est divisé par 5 environ entre 10 et 40 W. Ceci confirme la tendance d'une augmentation nette de l'ouverture des cycles au dessus de 20 W. Ce degré d'aromaticité permet seulement de comparer les échantillons PECVD. Il est difficilement comparable aux spectres du styrène ou de polystyrène réalisés par polymérisation conventionnelle pour évaluer le taux réel d'ouverture des cycles. En effet, le réseau complexe obtenu par voie plasma perturbe les modes de vibrations classiques des groupements aromatiques. Nous avons précédemment constaté la sensibilité des bandes de vibrations à l'environnement chimique pour les copolymères PS-*b*-PEO (partie V.3.1.2).



**Figure VII. 4 :** Evolution du degré d'aromaticité en fonction de la puissance de dépôt.

## Chapitre VII : Caractérisation des films minces de styrène pour des applications membranes de séparation aux gaz

La technique XPS (Figure VII.5) est également à même de détecter l'aromaticité des matériaux. Les analyses du carbone révèlent la coexistence des liaisons C-C de type aliphatiques ( $sp^3$ ) et aromatiques ( $sp^2$ ) ( $E_{nj} = 284,8 \pm 0,1$  eV). Il convient de supposer ici l'ouverture prioritaire de la double liaison C=C du styrène. Cependant, la proximité en énergie des carbones impliqués dans ces liaisons ( $\pm 0,2$  eV) ne permet pas de les discriminer quantitativement. L'observation du signal relatif au satellite de relaxation  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $E_{nj} = 291,2 \pm 0,1$  eV) est un indicateur précis de la présence de groupements aromatiques. Plus étonnant ce pic de faible intensité est quasiment invisible à 10 W alors que son maximum d'intensité est observé à 15 W. Il disparaît ensuite peu à peu avec l'augmentation de la puissance puis complètement à 40 W. Ceci est cohérent avec les spectres FTIR à l'exception de l'échantillon obtenu à 10 W où un problème expérimental est suspecté à moins qu'il ne s'agisse d'une altération de surface de la couche.

Le signal XPS faible des aromatiques ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) est comparable à ce qui est décrit dans la littérature des polymères polystyrène plasma [2, 6], mais également à celui des polystyrènes synthétisés par voie liquide conventionnelle [8]. En conséquence, la détermination du degré d'aromaticité est rendue encore plus difficile avec l'XPS qu'à partir des spectres IR.

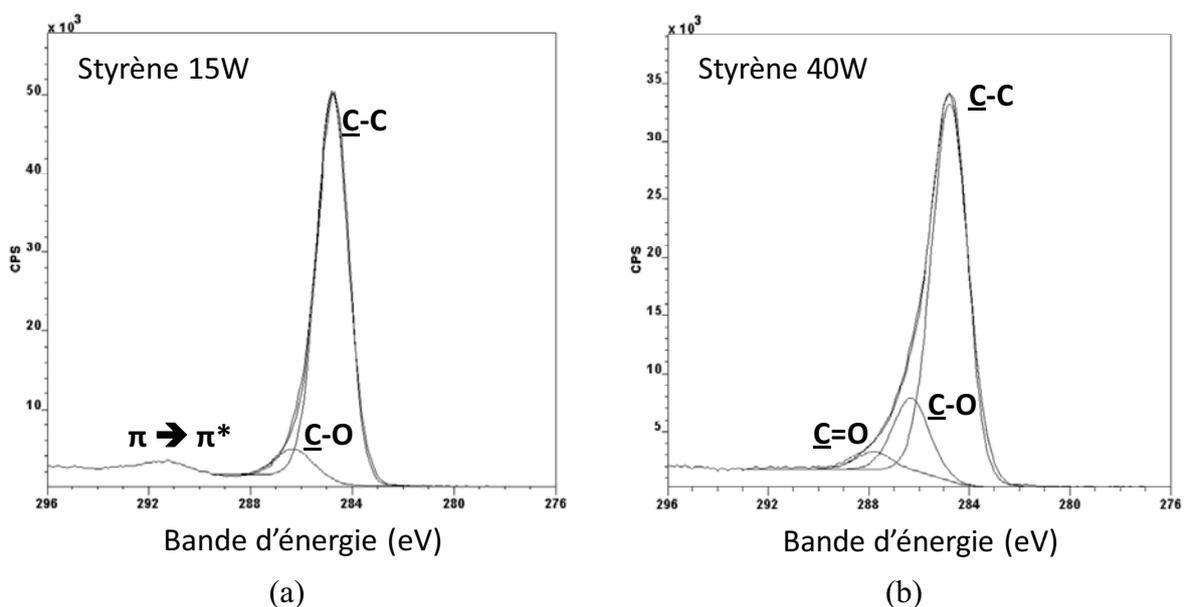


Figure VII. 5 : Spectres XPS du carbone pour des dépôts de styrène à 15 W (a) et 40 W (b).

## Chapitre VII : Caractérisation des films minces de styrène pour des applications membranes de séparation aux gaz

L'autre information importante apportée par les spectres XPS est l'augmentation de l'oxydation du matériau avec la puissance via la mise en évidence de la formation de liaisons C-O ( $E_{nj} = 286,2 \pm 0,1$  eV) et même C=O ( $E_{nj} = 287,6 \pm 0,1$  eV), à partir de 30 W (Figure VII.6). Les analyses ERDA et NRA confirment cette légère augmentation de la teneur en oxygène atomique avec la puissance jusqu'à 4 % étendue à l'ensemble du matériau (Figure VII.6). Au contraire, les analyses FTIR moins sensibles révèlent difficilement des liaisons de type C=O ( $1710\text{ cm}^{-1}$ ) ou C-O ( $1250\text{ cm}^{-1}$ ) dues à l'oxydation.

La présence des liaisons entre le carbone et l'oxygène, quelle que soit la puissance peut expliquer les raisons d'une adsorption rapide de l'eau dans le matériau rendu plus hydrophile. Des mesures d'angle de goutte à l'eau après dépôt, sont envisagées pour rendre compte de ce changement de composition chimique. L'origine de l'oxydation est inconnue et pourrait être expliquée par la réaction des espèces activées issues du précurseur avec l'eau et /ou l'oxygène adsorbés sur les parois du réacteur voire présents dans le réservoir de styrène [2]. L'augmentation croissante de l'oxydation avec la puissance pourrait aussi être liée à une croissance de la réactivité des radicaux encore actifs à la surface pour se combiner à l'oxygène de l'air lors de l'ouverture du réacteur.

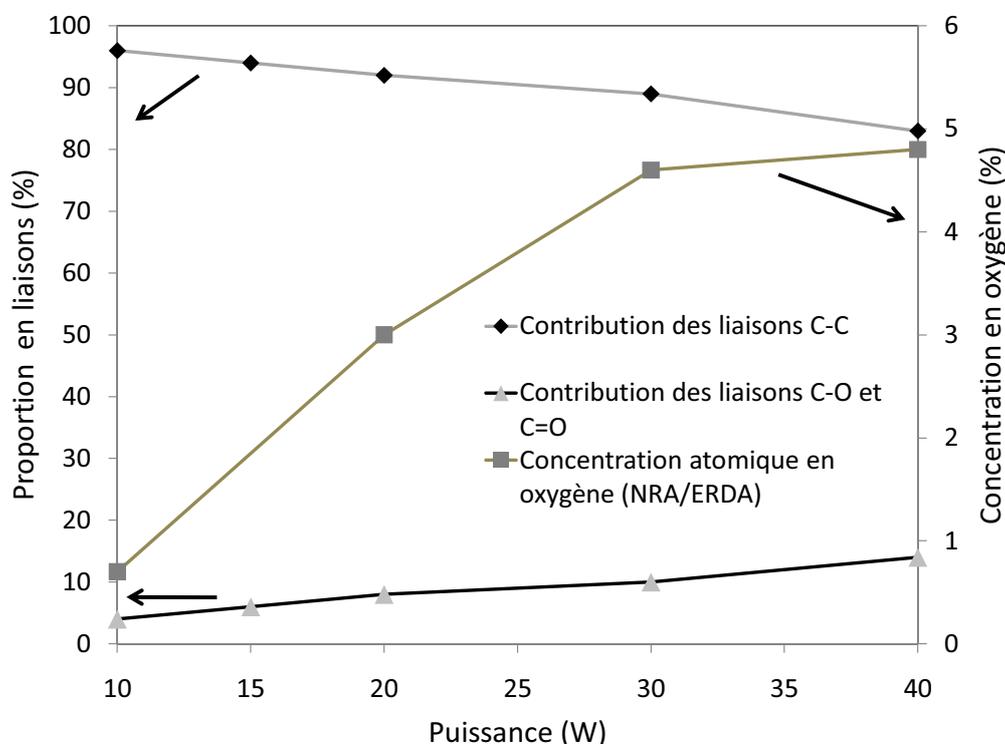


Figure VII. 6 : Evolution de la proportion en liaisons C-C et C-O (plus C=O) (XPS), et de la concentration en oxygène (ERDA-NRA) en fonction de la puissance plasma utilisée.

## Chapitre VII : Caractérisation des films minces de styrène pour des applications membranes de séparation aux gaz

En terme de composition chimique, le taux en carbone et d'oxygène augmentent légèrement avec la puissance au dépend de la teneur en hydrogène (Tableau VII.2). Les phénomènes de carbonisation du matériau avec la puissance sont ceux attendus [9] alors que l'oxydation est principalement liée aux conditions de synthèse. L'environnement des carbones est habituellement modifié ( $sp^2$ ,  $sp^3$ ). L'apport des analyses par spectroscopie Raman aurait été bénéfique pour le confirmer. Le taux d'hydrogène autour de 30-40 % est synonyme de carbones amorphes durs [10], ce qui prouve que les conditions expérimentales utilisées ne sont pas forcément douces malgré l'utilisation de faibles puissances (10 W). Le faible débit en précurseur est suspecté d'être à l'origine de ces résultats.

Tableau VII. 2: composition chimique des couches polystyrènes plasma déposées à différentes puissances.

Echantillon	Si (%) (RBS) $\pm 0,06$	O (%) (NRA) $\pm 0,3$	C (%) (NRA) $\pm 3$	H (%) (ERDA) $\pm 4$
10W	<0,10	0,7	61,1	38,2
20W	0,60	3,0	65,3	31,1
30W	<0,10	4,6	63,7	31,7
40W	<0,10	4,8	67,2	28,0

### VII.2.1.2) Problématique du $\pi$ -stacking en couche mince

Les techniques de caractérisations mises en œuvre dans cette étude ne permettent pas de mettre en évidence le phénomène de  $\pi$ -stacking. La complexité d'analyse est liée à une faible quantité de matière solide. En voie liquide, les techniques les plus probantes pour révéler l'empilement des cycles organiques sont la spectroscopie d'absorption UV [11-13] et la diffraction des rayons X [14-17].

Dans quelques travaux relatifs à la PECVD, les auteurs ont essayé de mettre en évidence le  $\pi$ -stacking à partir d'analyses UV. En effet, le pic d'absorption de la transition  $\pi$ - $\pi^*$  des groupements aromatiques est décalé vers de plus grands nombres d'ondes lorsque l'empilement des cycles est avéré. Dans certains cas, le pic d'absorption de cette transition est élargi en raison d'une amorphisation du réseau aucunement associé au  $\pi$ -stacking [18]. Jobanputra et al. [19] ont par ailleurs montré le décalage du pic d'absorption relatif à ce

phénomène à partir de dépôts de benzène et de furane. Ce dernier exemple est à notre connaissance la seule expérience montrant un processus de  $\pi$ -stacking par polymérisation plasma mais des analyses complémentaires manquent pour le confirmer.

La caractérisation UV n'a pu être menée à l'IEM et aurait nécessité le dépôt des films sur des couches transparentes aux UV tels que des substrats en silice vitreuse.

### VII.2.2) Etude des couches polystyrène en température

L'utilisation potentielle de ces couches en vue d'une application membranaire de séparation de gaz requiert des tests thermiques. En effet, pour des matériaux de type polymère, la structure est formée de chaînes dont la mobilité et le gonflement augmentent en température et peuvent permettre de modifier le transport des gaz, leur perméabilité et donc la sélectivité de la couche (voir partie VII.4.1).

La membrane testée a été déposée à 20 W. Cette puissance est un bon compromis entre conservation de l'aromaticité et un niveau de réticulation suffisant du réseau solide.

Les spectres FTIR (Figure VII.7) réalisés in-situ dans une cellule en température et sous vide ( $10^{-1}$  mbar) montrent une stabilité du matériau jusqu'à 200 °C. Les bandes d'absorption relatives aux cycles aromatiques sont conservées. L'intensité des bandes décroît légèrement en température, ce qui pourrait être attribué à une modification du mode de vibration des liaisons ou une déformation de la structure. De manière générale, une forte absorption dans l'infrarouge est observée pour ces matériaux, les variations infimes d'absorptions sont donc difficile à considérer compte tenu de l'incertitude de mesure.

Des tests en température en présence d'air seront par ailleurs à réaliser pour vérifier la robustesse de ce type de matériau en atmosphère oxydante.

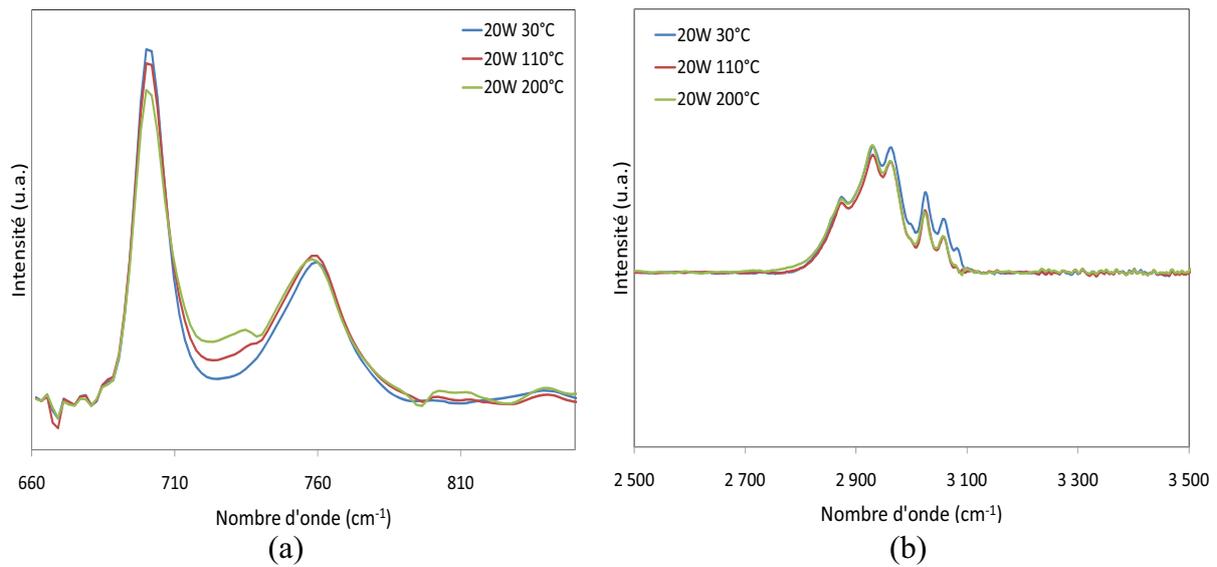


Figure VII. 7 : Evolution de la bande d'absorption infrarouge 680-800  $\text{cm}^{-1}$  (a) et 3850-3120  $\text{cm}^{-1}$  (b) d'un échantillon polystyrène déposé à 20 W en fonction de la température.

L'influence du temps de dépôt sur la microstructure a aussi été étudiée. En effet, les croissances de films minces en phase gaz basées sur des phénomènes d'adsorption-nucléation-croissance sont très sensibles aux variations des conditions expérimentales. De plus, au cours du dépôt, un effet mineur du support sur la formation du film peut conduire à une modification de la structure, particulièrement pour de faibles épaisseurs. Les spectres FTIR des échantillons déposés à chaque puissance et différents temps de dépôts (3, 6 et 10 minutes) ne peuvent être distingués. Sur la base de cette caractérisation, le changement de structure est indécélable et montre une reproductibilité des films quelle que soit leur épaisseur. La combinaison de techniques d'analyses complémentaires (RMN du solide  $^{13}\text{C}$ ) serait plus à même d'évaluer précisément les modifications microstructurales mineures de ces couches.

### **VII.3) Caractérisation de la porosité des couches polystyrènes**

#### **VII.3.1) Etude de la microporosité**

Le réseau des matériaux polymères plasma est dense. Le terme de microporosité est ici un abus de langage car il correspond à des volumes libres entre chaînes polymères considérées comme des hétérogénéités. Le remplissage par des molécules gazeuses ou de vapeurs dans les membranes polymères denses ne s'effectue aucunement au travers d'un milieu continu mais par sauts successifs des espèces dans la matrice polymère mobile, sous l'effet de l'agitation thermique [20]. En conséquence, le transport est régi par des phénomènes d'adsorption à l'entrée du matériau, puis de dissolution-diffusion qui entraînent le plus souvent un gonflement de la couche. L'étape déterminante est la dissolution-diffusion dans le matériau car elle est généralement la plus lente. Elle dépend également du gradient de concentration du pénétrant dans la membrane.

Les isothermes de sorption concentration = f(pression) peuvent obéir à une variété de lois différentes. La théorie de Flory-Huggins [21] est couramment observée pour décrire l'adsorption gazeuse dans les polymères et s'exprime par :

$$\ln a_1 = \ln \phi_1 + (1 - \phi_1) + \chi \times (1 - \phi_1)^2 \quad (\text{VII.1})$$

Avec :

$a_1$ , l'activité du gaz ( $a_1 = \phi_1 \frac{P}{P_0}$ ) ;

$P_0$ , la pression de vapeur saturante du solvant ;

$\phi_1$ , le coefficient de fugacité (égal à 1 à température ambiante) ;

$\phi_1$ , la fraction volumique de solvant adsorbé.

Le paramètre d'interaction de Flory-Huggins  $\chi$  est théoriquement relié à la solubilité du polymère et du solvant selon l'équation de Van Laar-Hildebrand (équation VII.2) [22] où  $V_m$  représente le volume molaire du solvant,  $\delta_m$  et  $\delta_p$  sont les paramètres de solubilité du solvant et du polymère et  $\chi_s$  est le paramètre de correction pour l'interaction entropique. Le

## Chapitre VII : Caractérisation des films minces de styrène pour des applications membranes de séparation aux gaz

paramètre de solubilité  $\delta$  varie avec la température, mais  $\chi_s$  est souvent considéré comme égal à 0,34 quelle que soit la température :

$$\chi = \frac{V_m}{RT} (\delta_m - \delta_p)^2 + \chi_s \quad (\text{VII.2})$$

Dans nos conditions expérimentales, avec l'utilisation de la balance à quartz, nous nous focaliserons sur le suivi de prise en masse des films en fonction de la pression relative de solvant. Des mesures en fonction du temps seraient pertinentes pour déterminer le coefficient de solubilité ( $S_u$ ) [23]. Nous reviendrons ultérieurement sur cette grandeur et son mode de détermination.

Les analyses microstructurales ont montré essentiellement une augmentation de l'ouverture des cycles benzéniques avec la puissance. La réticulation du réseau doit par ailleurs augmenter avec la puissance plasma. La hausse constatée de la densité massique des films mesurée par RRX est conforme avec cette hypothèse (Tableau VII.3). Cependant, l'exploitation des caractérisations GISAXS montre une diffusion moyenne des hétérogénéités du réseau vers de plus petits vecteurs d'onde ( $q$ ) lorsque la puissance augmente (Figure VII.8). Pour l'échantillon à 10 W pourtant, analysé à la même distance échantillon-détecteur (270 mm), le maximum de diffusion est situé hors du champ du détecteur pour des  $q$  supérieurs. En d'autres termes, la distance entre volumes libres et leur taille augmentent étonnement avec l'énergie du plasma. L'exploitation du tracé de Guinier ( $\ln(I) = f(q^2)$ ) n'est pas concluante quant à la possibilité de déterminer un rayon de giration (Figure VII.8d). La présence de nombreux volumes interchaînés pourrait rendre l'application de ce modèle invalide [24].

Tableau VII. 3 : Masse volumique des échantillons PECVD polystyrène déposés à différentes puissances.

Puissance de dépôt (W)	Masse volumique ( $\pm 0,1$ ) ( $\text{g.cm}^{-3}$ )
10	1,19
20	1,29
30	1,34
40	1,35

## Chapitre VII : Caractérisation des films minces de styrène pour des applications membranes de séparation aux gaz

En parallèle, les analyses de balance à quartz présentées sur la Figure VII.9 montrent un taux de porosité important et d'autant plus marqué lorsque la puissance augmente. Si des espaces supérieurs entre chaînes polymères existent pour des puissances supérieures à 20 W, le remplissage du matériau peut être facilité. Un accès restreint au volume libre est possible dans les matériaux à 10 et 15 W, conduisant à des temps de diffusion supérieurs.

Les taux de porosité observés ne sont pas conformes à ceux déterminés à partir de la technique RRX par analyses de densité. L'hypothèse la plus crédible est un gonflement de la couche sous l'effet de l'éthanol. Ce phénomène est d'autant plus marqué que les volumes libres sont plus grands. L'échantillon à 20 W affiche ainsi un volume relatif élevé en éthanol de 43 % alors que les échantillons ne sont même pas complètement désorbés avant analyse.

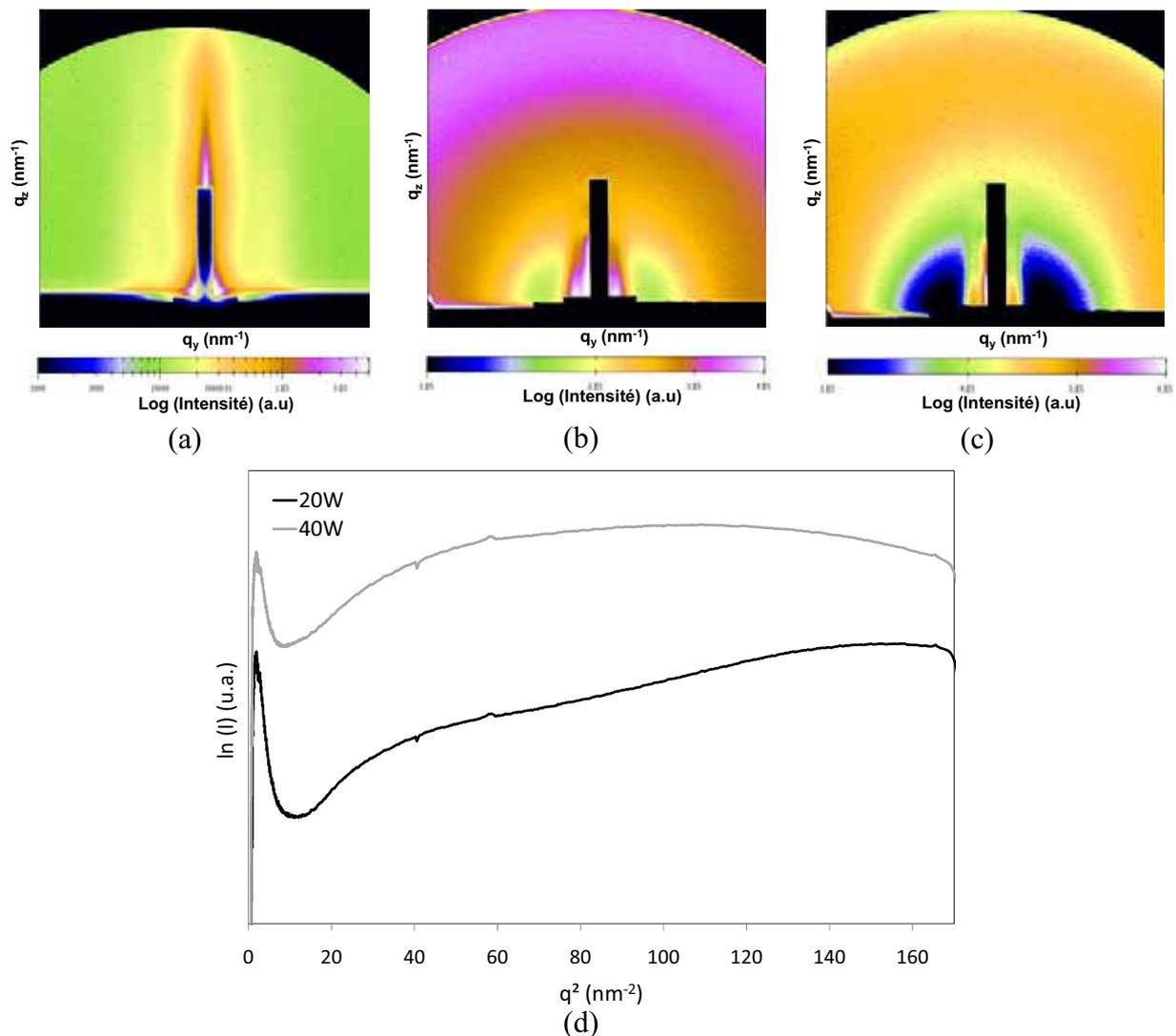


Figure VII. 8 : Clichés GISAXS des échantillons 10 W (a) 20 W (b), 40 W (c) et tracé de Guinier pour les films à 20 et 40 W (d).

## Chapitre VII : Caractérisation des films minces de styrène pour des applications membranes de séparation aux gaz

Sur les analyses de balance à quartz, la forme des courbes d'adsorption-désorption montre un remplissage progressif de la porosité, plus difficile pour un échantillon à 10 W, avec une augmentation importante du volume adsorbé près de la pression de vapeur de saturation. Ce remplissage à haute pression relative engendre probablement le gonflement du matériau. Des mesures en fonction du temps permettraient de vérifier si le remplissage est dû à des effets stériques nécessitant une pression supplémentaire pour forcer le transport dans le matériau ou à une diffusion lente des espèces. L'observation d'une désorption retardée à partir de 20 W pourrait s'expliquer par une diffusion plus lente des molécules d'éthanol dans le matériau ou à une affinité chimique plus importante.

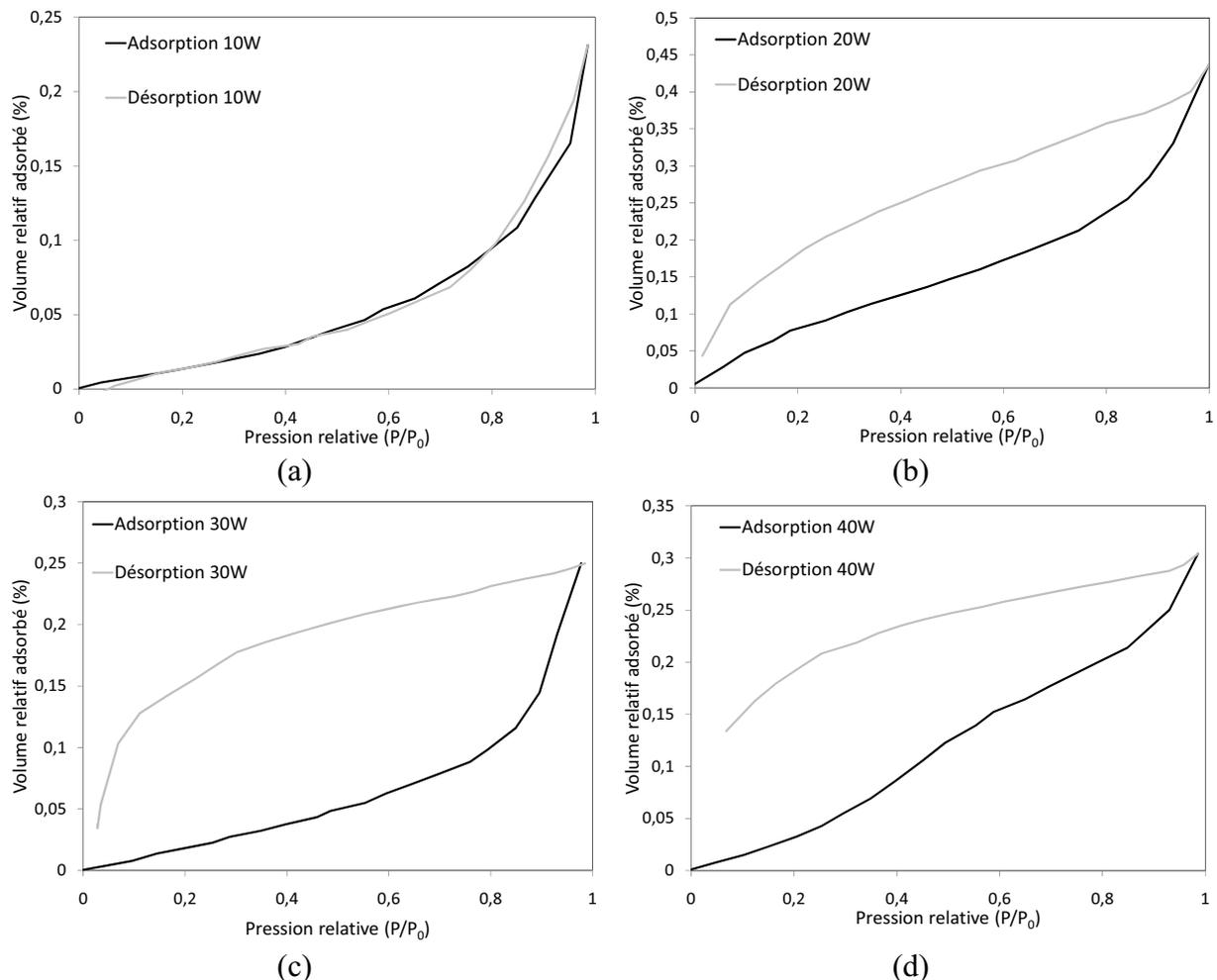


Figure VII. 9 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'éthanol obtenues par balance à quartz sur des échantillons PECVD de polystyrène déposés à 10 W (a), 20 W (b), 30 W (c) et 40 W (d).

## Chapitre VII : Caractérisation des films minces de styrène pour des applications membranes de séparation aux gaz

---

L'encombrement stérique des molécules d'éthanol ( $d_{\text{cinétique}} = 0,45 \text{ nm}$ ) [25] et leur affinité chimique ne sont pas forcément adaptés à ces matériaux. Le choix de l'éthanol a été fait car d'autres solvants organiques tel que le toluène détruisent les joints du débitmètre. Des essais avec l'ammoniac ( $d_{\text{cinétique}} = 0,26 \text{ nm}$ ) sont programmés dès la mise en conformité de l'installation alors que l'adsorption du méthanol a échoué ( $d_{\text{cinétique}} = 0,38 \text{ nm}$ ). En s'appuyant sur les analyses FTIR en température, un chauffage à 160 ou 200 °C pendant 1h sous azote a été réalisé sur plusieurs échantillons afin de les désorber au maximum. Malheureusement, l'éthanol ou le méthanol ne sont quasiment plus adsorbés, (moins de 5 % en volume) après ce traitement. Le matériau est densifié en température alors que les bandes de vibrations des liaisons sont inchangées sur les spectres FTIR (Figure VII.7). Malgré une structure moléculaire globalement conservée, le traitement thermique augmente la réticulation et ce, quelle que soit la puissance utilisée pour le dépôt.

### **VII.4) Etude de la perméation aux gaz des couches polystyrène**

#### **VII.4.1) Rappels sur la perméation de gaz dans les matériaux polymères denses**

Précédemment nous avons mentionné l'étape importante de solubilisation-diffusion dans les membranes denses. Dans le cas de procédés membranaires, il faut ajouter l'étape de désorption en face arrière généralement supposée comme présentant une vitesse comparable à l'adsorption. L'existence de matériaux plutôt vitreux dans notre cas, nécessitent l'utilisation de lois de comportement spécifiques.

Le transport dans les membranes denses est souvent décrit par la loi de Fick, en ne considérant aucun gonflement du matériau sous le flux de gaz:

$$J = -D \times \frac{\partial C_g}{\partial x} = D \times S_u \times \frac{\Delta P}{e} \quad (\text{VII.3})$$

## Chapitre VII : Caractérisation des films minces de styrène pour des applications membranes de séparation aux gaz

---

Avec :

$D$ , le coefficient de diffusion du gaz ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) ;

$C_g$ , la concentration du gaz dans la membrane ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ) ;

$x$ , la fraction de l'épaisseur du film (m) ;

$e$ , l'épaisseur du film (m) ;

$S_u$ , la solubilité du gaz dans la membrane ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ) ;

$\Delta P$ , la variation de pression entre l'amont et l'aval de la membrane.

La capacité de séparation de gaz par une membrane est plus généralement définie par le coefficient de perméabilité  $Pe$  (ou perméabilité):

$$Pe = D \times S = P_{\text{init}} \times e^{\frac{-E_p}{RT}} \quad (\text{VII.4})$$

Avec:

$Pe$ , exprimé en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ;

$E_p$ , l'énergie d'activation du transport global ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ;

$P_{\text{init}}$ , le facteur préexponentiel de perméabilité égal à  $D_{\text{init}} \cdot S_{\text{init}}$  ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ).

$Pe$  est intrinsèque au matériau, elle est indépendante de l'épaisseur du film et de la différence de pression [26].

Les paramètres  $D$  et dans une moindre mesure  $S$  sont dépendants de la température (lois d'Arrhenius) [23, 27] et ne peuvent être déterminés dans nos conditions expérimentales. Le paramètre  $D$  est habituellement évalué à partir de la mesure de la remontée de pression en aval de la membrane en fonction du temps [27],  $S$  est ensuite déduite connaissant  $D$  et  $Pe$ . Nous avons limité notre étude à la détermination des paramètres les plus pertinents de perméabilité (ou perméance) et de sélectivité idéale.

### VII.4.2) Comportements des flux gazeux avec la pression

Les matériaux polystyrène plasma déposés sur les supports d'alumine présentent des perméances de deux ordres de grandeurs plus faibles pour l'ensemble des gaz, de l'ordre de  $10^{-9} \text{ mol}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ , par rapport aux échantillons sol-gel précédemment caractérisés :  $10^{-7} \text{ mol}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ . Ce comportement est classique des couches denses polymères vitreuses où le transport entre chaînes polymères ralentit considérablement le passage des espèces.

Les comportements extrêmes des membranes polystyrène concernent les couches à 15 et 20 W (Figure VII.10). En effet, une légère augmentation de la perméance avec la pression est observée pour l'échantillon à 20 W alors qu'elle décroît très sensiblement dans les mêmes conditions pour celui obtenu à 15 W. La présence de quelques défauts ou plutôt le gonflement du matériau déposé à 20 W est fort probable alors que des phénomènes d'adsorption sont suspectés de faire décroître la perméance de l'échantillon à 15 W. Pour le reste, les membranes à 10, 30 et 40 W affichent une stabilité des perméances avec la différence de pression appliquée.

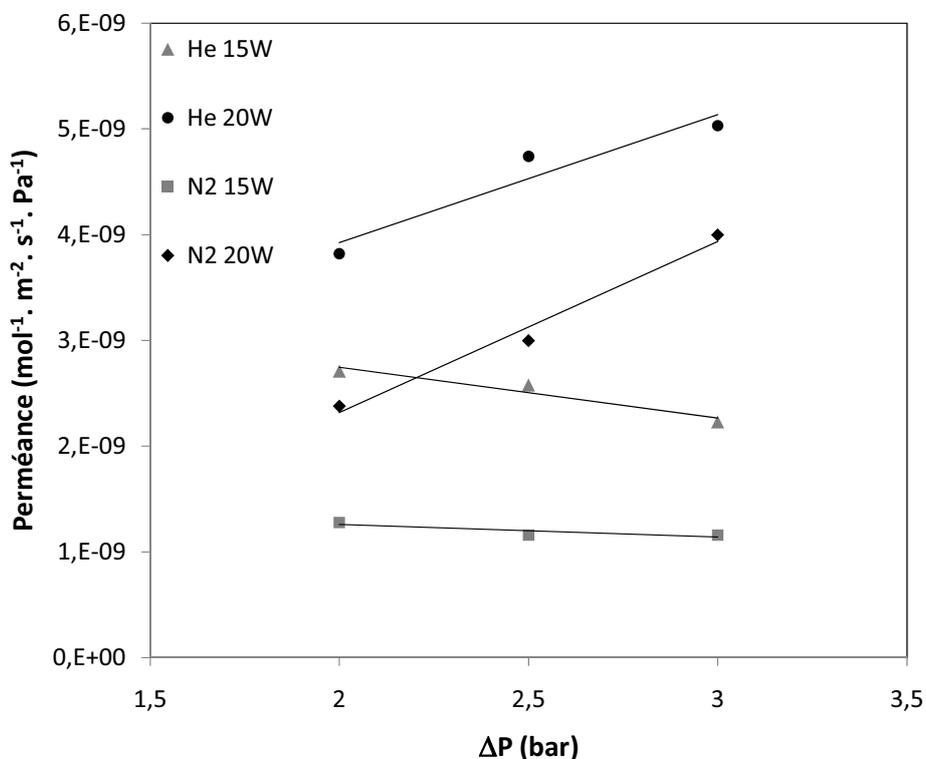


Figure VII. 10 : Evolution en fonction de la pression transmembranaire de la perméance de l'hélium (He) et du diazote (N<sub>2</sub>) pour les films à 15 et 20 W.

### VII.4.3) Permsélectivité des membranes polystyrène en fonction de la puissance

Sur la base des caractérisations GISAXS et de balance à quartz, une perméance nettement plus élevée de l'hélium (grande mobilité) est observée dans la membrane à 10 W qui possède les hétérogénéités de plus faibles dimensions dans son réseau. Néanmoins, ceci est cohérent avec une diminution nette du transport des autres espèces de diamètres cinétiques supérieurs. Un effet tamis guide majoritairement le comportement des molécules dans chacune des membranes où l'on retrouve leur ordre de passage en fonction de leur taille avec un transfert légèrement amélioré pour N<sub>2</sub> par rapport au CO<sub>2</sub> pour des échantillons préparés à 20 et 30 W (Figure VII.11). Dans les membranes polymères, le CO<sub>2</sub> est souvent connu pour être un des gaz les plus perméables en raison d'une température critique élevée (gaz très condensable) pour un rayon cinétique peu élevé. Au contraire N<sub>2</sub> dénué de moment dipolaire mais de taille similaire est connu comme étant moins perméable que le CO<sub>2</sub>, d'où la particularité de nos résultats contraire à ceux généralement présentés dans la littérature [23, 28]. Une affinité particulière de N<sub>2</sub> pour ces membranes est ici avancée comme explication.

Les membranes à 10 et 40 W pourtant relativement différentes en terme de structure moléculaire (FTIR) et de taille des volumes libres (analyses GISAXS) sont les plus perméables à l'ensemble des gaz. Pourtant, on s'attend à une perméance décroissante avec l'augmentation de la puissance en raison d'une augmentation de la réticulation et de la densité du film. Il peut néanmoins se produire de la porosité entre les clusters radicalaires déposés à forte puissance (40 W) car la croissance est plus rapide. La membrane à 15 W est beaucoup plus dense et imperméable au passage des espèces. L'adsorption de gaz diminue cette perméabilité sans bénéfice en terme de sélectivité. La forte porosité mise en évidence dans les membranes à 20 W par balance à quartz n'est pas associée à des perméances élevées. Une sensibilité à l'éthanol responsable d'un fort gonflement ou une reproductibilité défailante du film sur alumine ne sont pas écartées. Sur ce dernier point, une incertitude plane sur la modification des caractéristiques des couches déposées sur les supports alumines. En effet, il est constaté une augmentation en épaisseur de l'ordre de 30 % de matériau déposé sur ce type de substrat par rapport au silicium pour des dépôts à 15 W dans les mêmes conditions. Ceci pourrait expliquer les raisons d'un comportement du film déposé à cette puissance non-conforme aux résultats des caractérisations précédentes réalisés sur des couches déposées sur silicium.

## Chapitre VII : Caractérisation des films minces de styrène pour des applications membranes de séparation aux gaz

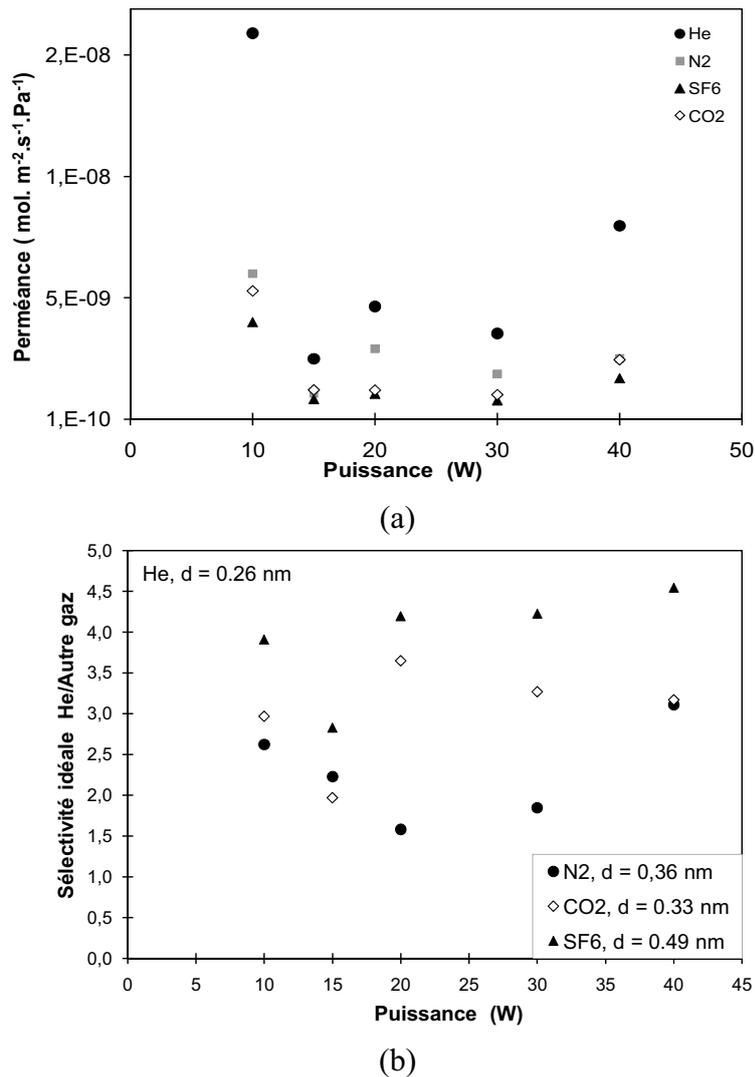


Figure VII. 11 : Variation de la perméance de gaz avec la puissance de dépôt sous une pression transmembranaire  $\Delta P$  de 2,5 bars (a) et sélectivités idéales dans les mêmes conditions expérimentales (b).

Les effets de tamisage permettent d'atteindre une sélectivité idéale entre l'hélium et le SF<sub>6</sub> d'environ 4 pour toutes les membranes à l'exception de celle élaborée à 15 W. Deux matériaux (à 10 et 40 W) ont des sélectivités idéales comparables pour He/N<sub>2</sub> et He/CO<sub>2</sub> alors que les échantillons à 20 et 30 W présentent des différences de sélectivités idéales. Cependant les sélectivités idéales sont faibles pour N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ( $\alpha_{N_2/CO_2}^* \approx 2$ ) en comparaison aux meilleurs résultats de la littérature ( $\alpha_{N_2/CO_2}^* \approx 30$ ) [29].

## Chapitre VII : Caractérisation des films minces de styrène pour des applications membranes de séparation aux gaz

---

Le changement de morphologie au delà de 20 W, avec une perte nette d'aromaticité et une densification du réseau, est difficilement corrélé avec les résultats de perméation gazeuse, puisque tout oppose les membranes à 10 et 40 W en terme de structure et porosité. A noter que les phénomènes de gonflement en présence de ces gaz sont inconnus et pourraient expliquer des propriétés de transport indépendantes de la structure intrinsèque des couches.

### **VII.5) Propriétés mécaniques des couches polystyrène**

Les mesures de propriétés mécaniques ont été réalisées en collaboration avec Hervé Glénât du laboratoire PROMES de Perpignan, à l'aide d'un nanoindenteur et d'une pointe identiques à ceux utilisés pour les mesures sur les couches sol-gel. Le modèle d'Oliver Pharr est également appliqué pour le traitement des données.

#### **VII.5.1) Observations des films indentés**

Deux types de comportement sous charge sont observés pour les films déposés en dessous et au dessus de 30 W (Figure VII.12). La couche à 10 W semble donner lieu à une déformation par écoulement plastique qui se manifeste par une légère remontée de matière au voisinage de la surface libre pour y former un bourrelet (pile-up en anglais). Cet effet conduit en règle générale à une légère surestimation de la dureté obtenue par la méthode d'Oliver Pharr car elle ne tient pas compte de l'augmentation de l'aire de contact projetée générée par la présence du bourrelet. La couche à 30 W présente une empreinte caractéristique d'une accommodation plastique sous l'indenteur, le matériau retrouve quasiment son état initial, sa résistance à la pénétration (dureté) semble supérieure.

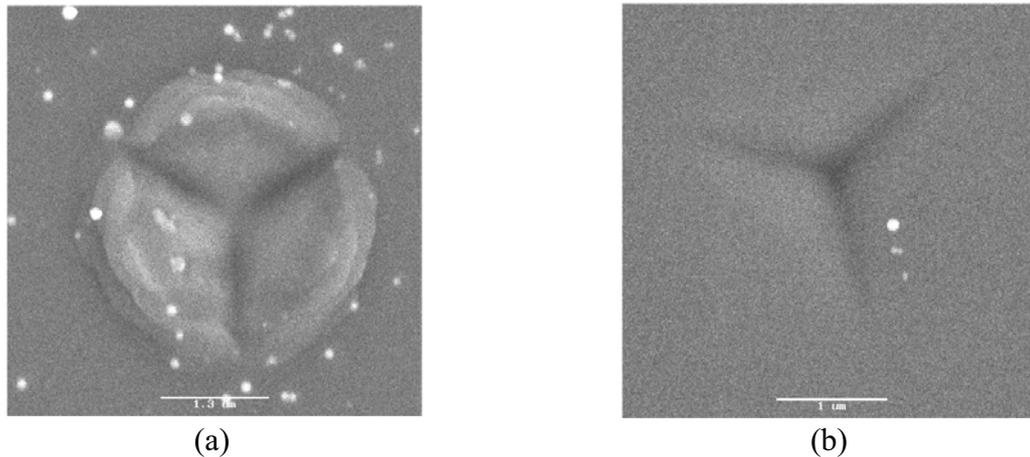
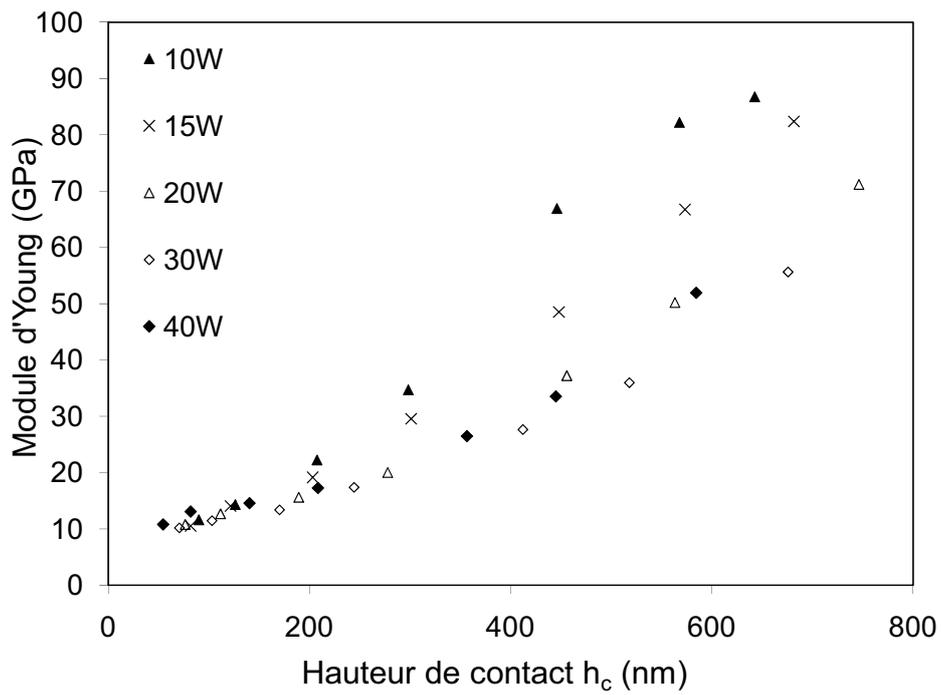


Figure VII. 12 : Images MEB des empreintes d'indents sur les échantillons à 10 W (a) et à 30 W (b).

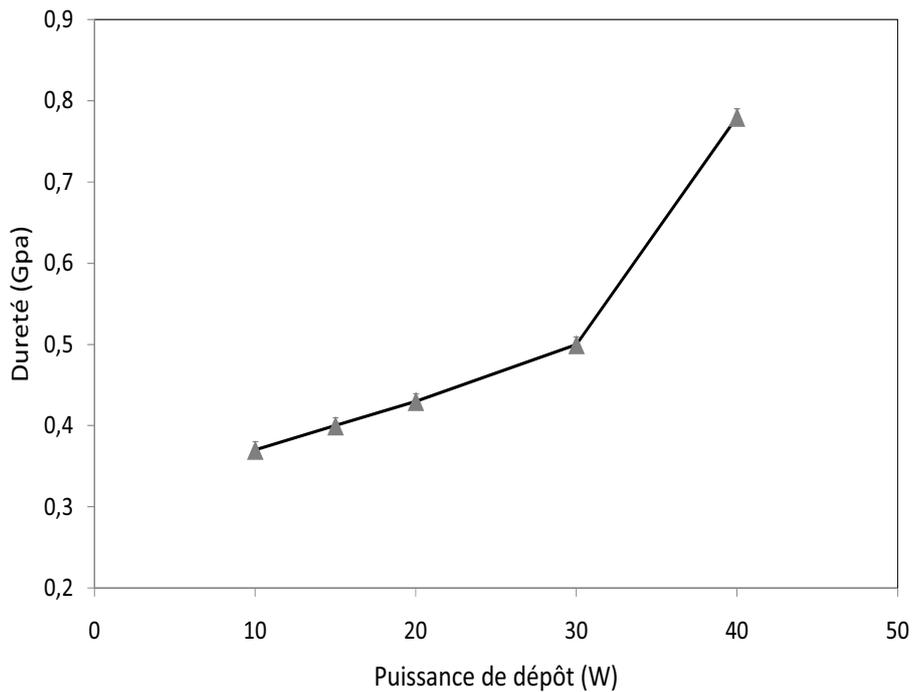
#### **VII.5.2) Elasticité et dureté des couches en fonction de la puissance de dépôt**

Les mesures de nanoindentation sur les couches polystyrène révèlent un comportement élastique similaire à l'ensemble des couches. Compte tenu des nombreuses incertitudes, les modules d'Young ne peuvent être différenciés avec une valeur moyenne de 8 GPa par extrapolation à  $h_c = 0$  nm (Figure VII.13 et annexe 5). Au contraire, une augmentation certaine de la dureté avec la puissance est observée en adéquation avec une baisse de leur sensibilité à la déformation sous faisceau électronique constatée par MEB. Nous avons mis en évidence, dans le cas de matériaux sol-gel une augmentation linéaire de l'élasticité avec la dureté. Ceci n'est pas valable pour les couches polymères.

De manière générale, les résultats sont pour le moins surprenant. Des changements notables de microstructure et densité avec la puissance de dépôt devraient se manifester par des différences significatives de caractéristiques mécaniques. Les matériaux de plus faible densité et probablement moins réticulés (10 W) présentent des hétérogénéités de tailles inférieures qui peuvent favoriser la conservation de l'élasticité. L'influence du niveau de réticulation des films semble se limiter à une croissance de la résistance à la déformation plastique (augmentation de la dureté) (Figure VII.13b).



(a)



(b)

Figure VII. 13 : Evolution du module d'Young en fonction de la hauteur de contact pour les échantillons déposés à 10, 20, 30 et 40 W (a) ; Dureté en fonction de la puissance de dépôt (b).

### VII.5.3) Balance élasto-plastique des couches

La difficulté d'analyse des propriétés mécaniques décrites précédemment n'empêche pas l'analyse du comportement élasto-plastique (Figure VII.14). En effet, Joslin et Oliver [30] ont suggéré que le rapport  $P_c/S_c^2$  (charge appliquée/raideur de contact au carré) est une caractéristique intrinsèque du matériau, attendue comme constante pour les matériaux homogènes. A partir de  $S_c$  extrait de l'équation A.11 (voir annexe 5), on peut écrire:

$$\frac{P_c}{S_c^2} = \pi \times \frac{P_c}{4 \times A_c \times E_r^2} = \frac{\pi H}{4 E_r^2} \quad (\text{VII.5})$$

Avec :

$P_c$ , la charge en Newton ;

$S_c$  : raideur de contact ( $\text{N.m}^{-1}$ )

$E_r$ , le module réduit de la couche (GPa);

$H$ , la dureté (GPa) ;

$A_c$ , l'aire de contact ( $\text{m}^2$ ).

La détermination du rapport  $P_c/S_c^2$  ne nécessite pas de connaître la géométrie de l'indenteur puisque la fonction d'aire est inutile dans cette méthode. Parce que la raideur  $S_c$  quantifie la proportion de la déformation élastique dans la déformation totale, le rapport  $P_c/S_c^2$  (c'est-à-dire  $H/E_r^2$ ) fournit ainsi une mesure de la résistance à la pénétration plastique. Par conséquent, plus ce rapport est élevé et plus le matériau est résistant à la déformation plastique. Pour cette raison, il est attendu que  $P_c/S_c^2$  soit davantage en corrélation avec la résistance à l'usure que la dureté ou le module séparément. Les variations du paramètre  $P_c/S_c^2$  reflètent un changement dans la balance de déformation élastique et plastique selon Joslin et Oliver.

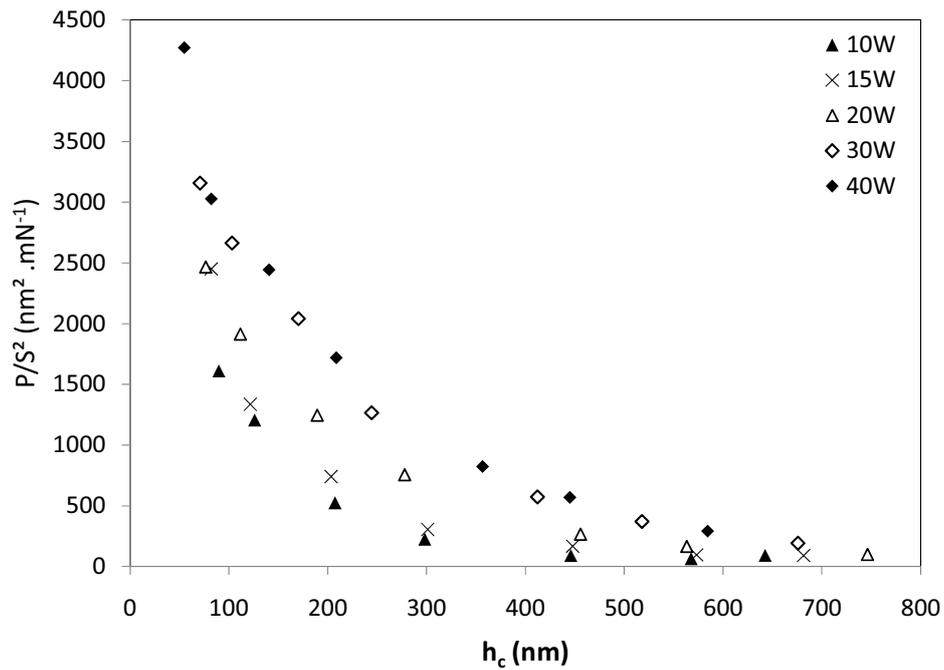


Figure VII. 14 : Suivi du rapport  $P/S_c^2$  en fonction de la hauteur de contact pour des couches polystyrène obtenues à différentes puissances.

Cette approche permet de discriminer avec facilité les comportements des films. L'élasticité de la microstructure diminue avec la puissance alors que la résistance à la déformation augmente. Ceci permet d'expliquer la faible variation des modules élastiques avec l'énergie plasma de dépôt. Le niveau de réticulation entraînant une augmentation de la densité, synonyme d'une diminution du module au bénéfice de sa dureté. Ce comportement est contraire à celui des échantillons sol-gel précédemment étudiés. La diminution de la rigidité (module élastique) des matériaux déposés à plus forte puissance pourrait expliquer une plus forte sensibilité au gonflement à l'éthanol alors que leur densité sous air est plus faible.

### **VII.6) Conclusion**

Cette étude exploratoire rend compte de la conservation d'une partie des groupements aromatiques à faibles puissances en dessous de 30 W dans nos conditions expérimentales. La teneur en hydrogène dans ces matériaux montre des conditions de dépôts de carbones amorphes durs. Une augmentation du débit en styrène pourrait diminuer d'avantage l'ouverture des cycles aromatiques. La mise en évidence du  $\pi$ -stacking du styrène considéré comme porogène potentiel pour des couches PECVD à applications diélectriques, reste à démontrer. Des mesures d'absorption UV sont à envisager.

Par ailleurs, ces matériaux polystyrène synthétisés par voie PECVD nous ont permis d'évaluer leurs propriétés mécaniques et de perméation aux gaz. Leur sensibilité au gonflement par l'éthanol dépend de la puissance de dépôt. Cela pourrait être associé à une rigidité inférieure du réseau comme cela apparaît avec les mesures de nanoindentation. Les sélectivités idéales obtenues en perméation de gaz sont faibles. Elles atteignent au maximum des valeurs de 4 pour  $\alpha_{He/SF_6}^*$  et 3,5 avec  $\alpha_{He/CO_2}^*$ . Les perméances mesurées sont conformes à la famille des matériaux polymères vitreux.

Enfin, une poursuite plus détaillée de ces travaux nécessiterait au préalable la mise en place d'un débitmètre pour le styrène afin d'améliorer le contrôle des paramètres de synthèse et la reproductibilité associée des matériaux obtenus.

## **Références**

- [1] Wrobel A.M., Wertheimer M.R., "plasma-Polymerized Organosilicones and Organometallics ", R. d'Agostino, 1990.
- [2] Choudhury A.J., Barve S.A., Chutia J., Pal A.R., Chowdhury D., Kishore R., Mithal N., Pandey M., Patil D.S., *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 4211-4218.
- [3] Yasuda H., *Plasma polymerization*, Academic Press., New York, 1985, p. 432.
- [4] Chen M., Yang T.C., Ma Z.G., *J. Polym. Sci* 36 (1997) 1265.
- [5] Choi C.H., Kertesz M., *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 3823-3831.
- [6] Haidopoulos M., Larrieu J., Horgnies M., Houssiau L., Pireaux J.J., *Surf. Interf. Analy.* 38 (2006) 1266.
- [7] Luo H.L., Sheng J., Wan Y.Z., *Appl. Surf. Sci.* 253 ( 2007) 5203.
- [8] Nakao A., Suzuki Y., Iwaki M., *J. Colloid. Interf. Sci.* 197 (1998) 257-262.
- [9] Volksen W., Miller R.D., Dubois G., *Chem. Rev.* 110 (2010) 56-110.
- [10] Jeannot S., « Développement de matériaux déposés par PECVD pour les interconnexions optiques dans les circuits intégrés par une approche back end », Insa Lyon, 2006.
- [11] Feng W., Fujii A., Ozaki M., Yoshino K., *Carbon* 43 (2005) 2501-2507.
- [12] Qibin C., Xiaodong L., Shaolei W., Shouhong X., Honglai L., Ying H., *J. Collid. Interf. Sci.* 314 (2007) 651-658.
- [13] Zhai C., Li W., Ma L., Wu L., Wu Y., *Spectrochica Acta A* 61 (2005) 2713-2719.
- [14] Kim D.H., Lee D.Y., Lee W.H., Kim Y.H., Han J. I., Cho K., *Adv. Mater.* 19 (2007) 678-682.
- [15] Temtsin G., Asefa T., Bittner S., Ozin G.A., *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 3202-3206.
- [16] Wang S.D., Dong X., Lee C.S., Lee S.T., *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 9892-9896.
- [17] Lindner S.M., Kaufmann N., Thelakkat M., *Org. electronics* 8 (2007) 69-75.
- [18] Nagai H., Nakata Y., Suzuki M., Okutani T., *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 1897-1905.
- [19] Jobanputra M.C., Durstock M.F., Clarson S.J., *J. Appl. Polym. Sci.* 87 (2003) 523-528.
- [20] Koros W.J., Hellums M.W., "Transport Properties", *Encyclopedia of polymer science*, 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley Interscience Publishers, New York, 1989, p. 724.
- [21] FAYOLLE B., Verdu J., *Tech. Ingénieur* (2005) réf. am3150.
- [22] Barton A., "CRC Handbook of Solubility Parameters and other Cohesion Parameters", CRC Press. Inc., Boca Raton, Florida, 1983.
- [23] Roualdès S., "Elaboration par PECVD et caractérisation de membranes polysiloxanes plasma pour la perméation gazeuse", Université Montpellier II, 2000.
- [24] Vandendorre M.T., Dauger A., Zarzycki J., Tautelle F., Pouxviel J.C., Boilot J.P., Gauthier-Manuel B., Abenoza M., Lours T., Cabane B., Quinson J.F., *Précurseurs moléculaires de matériaux inorganiques. Procédé sol gel*, GRECO, CNRS, Bombannes, 1987.
- [25] Ivanova E., Karsheva M., *J. University of Chemical Technology and Metallurgy* 42 (2007) 391-398.
- [26] Hensema E.R., *Adv. Mater.* 6 (1994) 269.
- [27] Schrotter J.C., "Elaboration et caractérisation de matériaux mixtes polyimide-silice: application à la séparation de gaze et corrélation propriétés-structure", Université Montpellier II, 1996.
- [28] Kim J.H., Koros W.J., Paul D.R., *J. Membrane Sci.* 282 (2006) 21-31.
- [29] Budd P.M., McKeown N.B., Ghanem B.S., Msayib K.J., Fritsch D., Starannikova L., Belov N., Sanfirova O., Yampolskii Y., Shantarovich V., *J. Membrane Sci.* 325 (2008) 851-860.
- [30] Joslin D.L., Oliver W.C., *J. Mater. Res.* 5 (1990) 123.

## Conclusion Générale

Ce travail de thèse, inscrit dans le cadre du projet PICSSSEL, a permis de répondre aux objectifs fixés portant sur la synthèse et la caractérisation de couches minces organosiliciées à mésoporosité ordonnée et pores isolés obtenues par voie sol-gel. Nous avons pu démontrer la reproductibilité de ces films parfaitement hydrophobes et réaliser avec succès l'étape de transfert technologique en salle blanche. La présence des mésopores isolés et ordonnés dans les matériaux a été confirmée par diverses techniques structurales et d'analyses de la porosité. Nous avons ainsi obtenu des mésostructures cubiques centrées, et pour la première fois des mésostructures cubiques faces centrées et hexagonales 3D pour cette famille de matériaux organosiliciés. L'obtention des mésostructures à porosité organisée et pores isolés, requiert l'utilisation de PS-*b*-PEO majoritairement hydrophiles ( $HLB > 10$ ), de faibles masses molaires pour un rapport  $r$  compris entre 0,14 et 0,22. De plus, ces travaux ont montré que l'organisation des mésophases puis des mésostructures, est fortement dépendante des conditions d'humidité lors du dépôt, du pH de la solution acide, du temps de vieillissement de la solution mère, et du cycle thermique appliqué. Une contraction des couches pendant les traitements thermiques a été observée. Ceci s'explique majoritairement par la réticulation du réseau silicié. Les chaînes PEO des copolymères, sont également suspectées de fragiliser le matériau par l'accroissement de la microporosité dans les murs.

La matrice organosiliciée obtenue est conforme à celle attendue avec un retrait total des porogènes après traitement thermique, et un taux de condensation très élevé du réseau de ponts siloxanes. Le traitement thermique et UV a, pour la première fois, été appliqué à de tels films mésostructurés. Comme pour le traitement thermique conventionnel, ceci conduit à un retrait quasi-total du porogène et un matériau fortement condensé. L'organisation de la mésostructure est conservée malgré une forte contraction en épaisseur. Cependant des défauts de surface importants, dus à la coalescence d'amas de copolymère, ont été observés.

Sur la base des diverses techniques de caractérisation utilisées, une taille de mésopore comprise entre 5 et 9 nm est évaluée pour l'ensemble des films préparés. Cette étude rend compte de la difficulté d'analyse de la mésoporosité de ces couches à mésopores isolés dans

une matrice microporeuse, par adsorption-désorption. Des travaux théoriques et expérimentaux complémentaires seront nécessaires pour comprendre leur comportement. La présence de mésoporosité isolée seulement interconnectée par la microporosité a été confirmée par les essais de perméation de gaz. Cette méthode a également révélé une affinité particulière de ces films pour le CO<sub>2</sub>. Les analyses GISAXS et d'adsorption couplée aux rayons X se sont avérées impropres pour la caractérisation de la microporosité. La détermination de ce paramètre important pour la prédiction des propriétés mécaniques des films, nécessitera une amélioration du système de mesure en adsorption couplée aux RX et une exploitation plus approfondie des résultats en GISAXS.

Les mesures de nanoindentation sur les couches mésostructurées et les modélisations mécaniques, ont révélé que l'on peut attendre aucun effet significatif de l'ordonnement des mésopores sur le module élastique des couches. Cette constatation majeure est contraire aux modélisations précédemment publiées et à partir desquelles a été bâti le projet PICSSSEL. De plus, la matrice microporeuse de MTES affiche des propriétés mécaniques insuffisantes. L'ajout de TEOS permet de compenser partiellement ce manque grâce à un taux de réticulation du réseau augmenté. Il faut également retenir la difficulté d'analyse des propriétés mécaniques par nanoindentation sur de telles couches minces.

La faible densité des couches a permis d'obtenir des matériaux ULK avec des constantes diélectriques pouvant atteindre 1,5 pour environ 50 % de porosité. La forte contraction unidirectionnelle des couches s'est avérée avoir un impact bénéfique sur les propriétés électriques et mécaniques, notamment sur les films à base de copolymère 16-25 ou traités par UV. En effet la densification des couches apporte une amélioration du module élastique alors que l'anisotropie créée par la contraction favorise une diminution de la constante diélectrique mesurée perpendiculairement à l'interface.

La réorientation de la partie de notre étude consacrée à la voie PECVD a conduit à approfondir la synthèse et la caractérisation de dépôts à base de styrène avec des applications potentielles en séparation de gaz. Les films obtenus présentent des microstructures contrôlées par la puissance de travail. Les matériaux sont de type polymère plasma pour une puissance inférieure à 30 W, caractérisés par un fort maintien de l'aromaticité. L'empilement des cycles benzéniques par  $\pi$ -stacking dans la couche n'a pu être évalué et nécessitera des analyses UV complémentaires. La mesure de la porosité de ces films a révélé leur sensibilité à l'éthanol,

avec un gonflement important, d'autant plus marqué que la puissance augmente. Cette déformation est principalement liée à une diminution du module élastique des couches à forte puissance au bénéfice de leur dureté. Enfin, les résultats de perméation de gaz ont mis en évidence de faibles sélectivités. La reproductibilité des films n'est pas satisfaisante du fait d'un faible contrôle du débit en précurseur. Cela nécessitera la mise en place d'un débitmètre pour de futures études.

Nous avons été capables de synthétiser des films ULK par voie sol-gel, dont la mésoporosité isolée est le principal atout face aux problèmes de diffusion d'espèces lors des procédés d'intégration en microélectronique. Cependant, la sensibilité des conditions de synthèse des films et surtout la stabilité des solutions de quelques heures sont défavorables pour une application industrielle nécessitant une conservation des propriétés de la solution mère pendant deux mois minimum. Il faut ajouter que la réduction des distances entre les lignes de cuivre dans les interconnexions nécessite désormais le développement de matériaux quasi-microporeux (taille des pores  $< 3$  nm). En conséquence, la taille des mésopores de nos échantillons est trop élevée et l'utilisation de nouvelles molécules amphiphiles de type ioniques plus favorable à la formation de petits mésopores est à envisager. Il convient de plus de noter que les interactions entre molécules amphiphiles, précurseurs organosiliciés, solvant de synthèse, eau d'hydrolyse et alcool produit par condensation sont très complexes. Leur compréhension et leur contrôle nécessitent encore de nombreux efforts de recherche.

Les propriétés mécaniques de nos couches sont inférieures à 4-5 GPa, limite acceptable pour le polissage mécano-chimique actuel. L'utilisation de nouveaux précurseurs favorables à un niveau de réticulation supérieur du réseau est recommandée. Les précurseurs de type BTSE ou les résines de polycarbosilanes, ainsi que les zéolithes hybrides présentent un vrai intérêt pour résoudre ces problèmes mécaniques, la difficulté étant de leur associer une mésoporosité non connectée.

Malgré le design intéressant de nos matériaux obtenus par voie sol-gel, l'évaluation de leur potentiel, en l'état, par de nombreuses techniques de caractérisation, révèle la difficulté de leur intégration en tant que couche à très faible constante diélectrique. Par ailleurs, l'hydrophobie de ces films et leur affinité au  $\text{CO}_2$  en font des matériaux dont il convient d'approfondir les performances comme membranes pour la séparation de gaz ou la pervaporation.

# ANNEXES

# Sommaire des annexes

<b>Annexe 1</b> .....	<b>238</b>
1.1) DRX 2D et GISAXS .....	238
<b>Annexe 2</b> .....	<b>240</b>
2.1) Ellipsométrie Porosimétrie (EP) .....	240
<b>Annexe 3</b> .....	<b>243</b>
3.1) Balance à quartz .....	243
<b>Annexe 4</b> .....	<b>244</b>
4.1) Perméation de gaz .....	244
<b>Annexe 5</b> .....	<b>245</b>
5.1) Nanoindentation .....	245
<b>Annexe 6</b> .....	<b>251</b>
6.1) Mesure électrique par goutte de mercure .....	251
<b>Annexe 7</b> .....	<b>253</b>
7.1) Détermination de la taille de mésopore à partir des données de porosité et de DRX .....	253
<b>Références des annexes</b> .....	<b>254</b>

### Annexe 1

#### 1.1) DRX 2D et GISAXS

Par rapport à la DRX 1D, les mesures permettent de remonter à l'orientation et à la symétrie de la mésostructure pour en extraire le réseau de Bravais. Les clichés de diffraction obtenus dépendent de l'orientation des domaines organisés de la couche par rapport au substrat et au faisceau incident. Il s'avère dans le cas des films minces mésostructurés que les plans les plus denses sont souvent parallèles au substrat [1, 2]. En incidence rasante (Figure A.1a), la diffraction d'un plan apparaît à chaque intersection de la sphère d'Ewald avec le réseau réciproque (Figure A.1b). Lorsque le film est texturé par la présence de domaines orientés selon un axe préférentiel, il apparaît sur le détecteur des taches de diffraction caractéristiques des plans concernés. Le réseau réciproque est une projection en 2 Dimensions des plans orientés en 3 Dimensions dans l'échantillon. Les plans de diffraction représentés par des taches de Bragg dans le réseau réciproque sur les clichés sont indexés pour chacune des mésostructures à partir des indices de Miller.

A partir des taches de diffraction, le type de mésostructure (groupe d'espace) peut être déterminé par la position des tâches les unes par rapport aux autres. Pour les échantillons plasmas, la microporosité et le taux de porosité sont évalués à partir de la courbe de diffusion selon le modèle de Guinier [3].

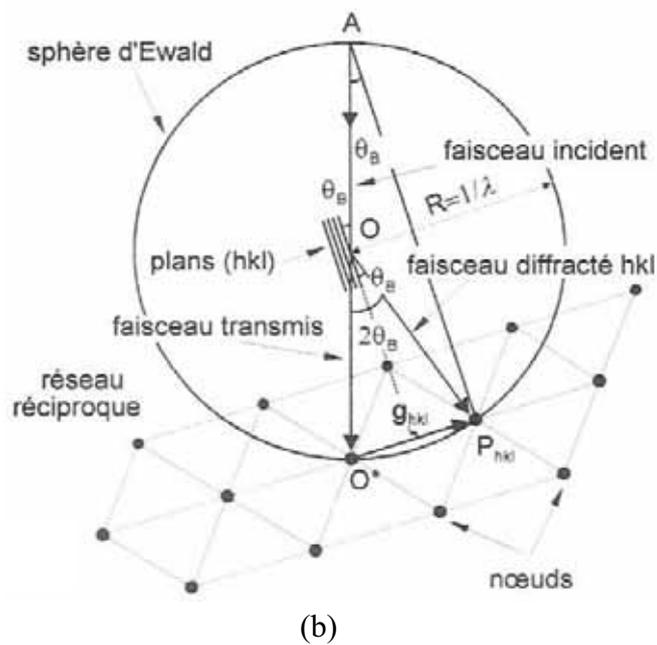
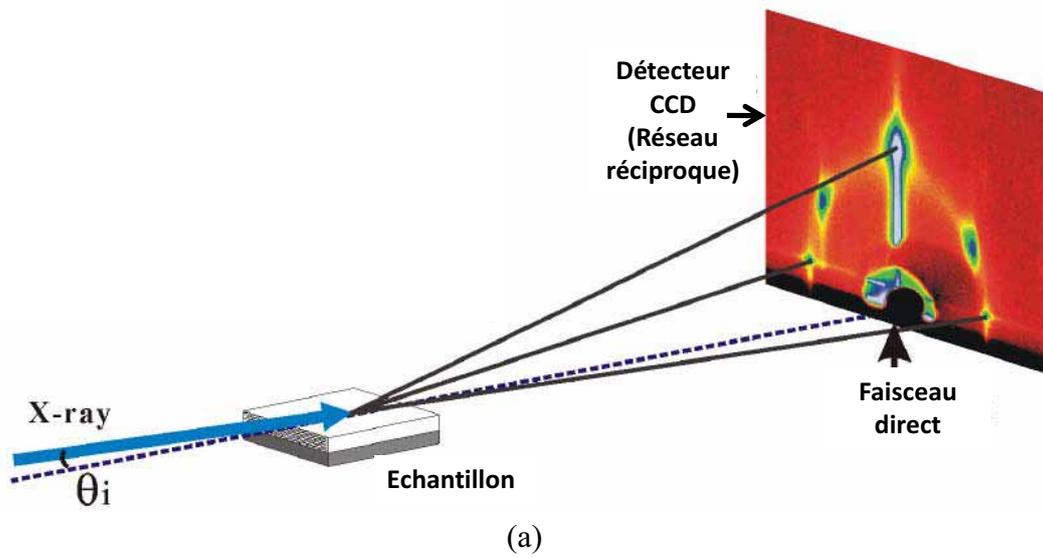


Figure A. 1 : Schéma de montage des expériences de diffraction en incidence rasante en DRX 2D et GISAXS (a) ; Interprétation géométrique de la loi de Bragg par la sphère d'Ewald (b). (d'après [4, 5]).

## Annexe 2

### 2.1) Ellipsométrie Porosimétrie (EP)

Le principe de l'EP repose sur l'adsorption-désorption de solvant, possédant un indice optique propre, dans la porosité d'une couche en fonction des points de pression appliqués. Les variations d'indices optiques de la couche poreuse en raison de l'adsorption ou de la désorption des molécules sondes utilisées peuvent être corrélées au volume adsorbé ou condensé à chaque pression pour déterminer les rayons des pores  $r_p$  par la loi de Kelvin décrivant la condensation capillaire. La loi peut être appliquée sur la branche d'adsorption ou désorption. Elle permet de calculer le rayon de Kelvin  $r_k$  à une pression partielle donnée :

$$r_k = \frac{f\gamma v_l}{RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \cos \theta \quad (\text{A.1})$$

Avec :

$f$ , le facteur de forme ( $f = 2$  pour les mésopores sphériques) ;

$v_l$ , le volume molaire du solvant liquide ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ );

$\gamma$ , la tension de surface entre le liquide et la phase gaz ( $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ) ;

$R$ , la constante des gaz parfaits ( $8,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ;

$T$ , la température (K) ;

$\theta$ , l'angle de mouillabilité par le solvant liquide ( $^\circ$ ).

Le rayon total de pore  $r_p$  est calculé par l'addition du rayon de Kelvin  $r_k$  (qui correspond au rayon de la phase condensée de solvant dans le pore) et de la couche  $t$  (Figure A.2). La couche  $t$  représente la fine couche adsorbée en surface des pores [6].

$$r_p = r_k + t \quad (\text{A2})$$

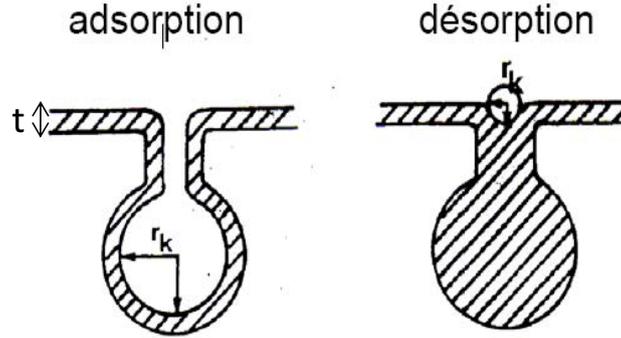


Figure A. 2 : Remplissage et vidange d'un mésopore isolé, au cours de l'adsorption et de la désorption (d'après [7]).

Les lois mises en jeu pour déterminer les variations de volume à partir des variations d'indice s'appuient sur les lois de mélange présentées au chapitre I. La loi de Lorentz-Lorentz est souvent utilisée pour faciliter la résolution des équations. Ainsi on peut écrire pour une couche mince mise sous vide, et avant toute adsorption:

$$\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} = \frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2} \times f_s \quad (\text{A.3})$$

Avec :

$n_0$ , l'indice initial de la couche (squelette + vide) sous vide ;

$n_s$ , l'indice du squelette ;

$f_s$ , la fraction volumique du squelette.

Au cours du remplissage, on peut écrire :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2} \times f_s + \frac{n_L^2 - 1}{n_L^2 + 2} \times f_L \quad (\text{A.4})$$

Avec :

$n$ , l'indice du matériau (solide+solvant) ;

$n_L$  l'indice de la molécule sonde ;

$f_L$ , la fraction volumique de la molécule sonde.

## Annexes

---

En prenant  $f_s$  identique pour le matériau sous vide et après adsorption (en considérant un faible gonflement de la couche), on peut s'affranchir de la connaissance de l'indice du squelette à partir des 2 équations précédentes pour déterminer la fraction volumique d'adsorbant :

$$f_L = \frac{\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} - \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2}}{\frac{n_L^2 - 1}{n_L^2 + 2}} \quad (\text{A.5})$$

### Détermination du module d'Young

Durant la désorption du solvant, une contraction de la couche confirmée par une diminution de l'épaisseur « e » se produit en raison des forces capillaires qui agissent sur le réseau solide. La pente de la section linéaire de la courbe  $e = f(P/P_0)$  correspond au coefficient  $k_{EP}$ , qui permet de calculer le module d'Young E via la relation suivante, découlant de l'équation de Kelvin et de Laplace [8] :

$$E = \frac{t_0 \times R \times T}{k_{EP} \times v_l} \quad (\text{A.6})$$

Avec :

$t_0$ , l'épaisseur de la couche (en mètre) ;

R, la constante des gaz parfait ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) ;

T, la température (en K) ;

$k_{EP}$ , pente de la courbe  $e = f(P/P_0)$  (en mètre).

$v_l$ , le volume molaire de la molécule sonde ( $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$ ).

Il faut préciser que ce module calculé ne tient pas compte de l'effet du solvant sur les propriétés mécaniques du matériau poreux considéré.

**Annexe 3****3.1) Balance à quartz**

Son principe de fonctionnement s'appuie sur la prise en masse d'un support en quartz, sur lequel est déposé la couche poreuse, en fonction des pressions relatives de solvants. La prise en masse est mesurée à partir de la variation associée de la fréquence de vibration du quartz [6].

La prise de masse  $M_p$  peut s'écrire à chaque instant de la manière suivante :

$$M_p = \frac{\Delta f \times 1,65 \times 10^5 \times \rho_{\text{quartz}} \times S_d}{f_q^2} \quad (\text{A.7})$$

Avec :

$M_p$  en  $\text{kg.m}^{-2}$  ;

$\Delta f$ , la variation de fréquence entre l'état initial et final (Hertz) ;

$\rho_{\text{quartz}}$ , la densité du quartz ( $2,65 \text{ kg.m}^{-3}$ ) ;

$S_d$ , la surface de dépôt connue ( $\text{m}^2$ ) ;

$f_q$ , la fréquence de résonance du quartz initial.

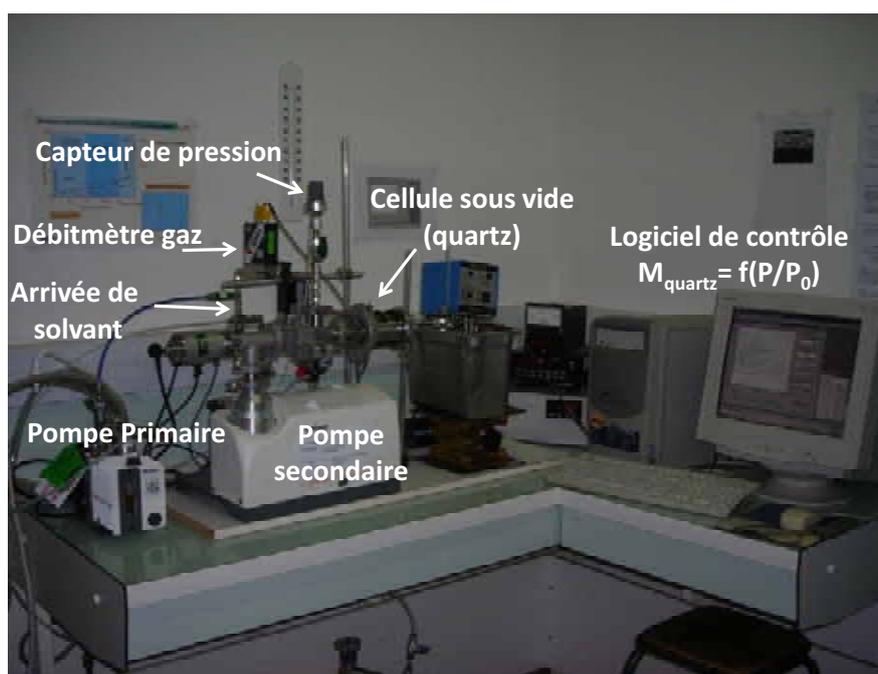


Figure A. 3 : photo du montage de la balance à quartz.

## Annexe 4

### 4.1) Perméation de gaz

Les mesures de perméation de gaz sont réalisées en positionnant la membrane dans un module couplé à une entrée des gaz et une sortie du perméat. La pression de gaz est introduite en entrée du module et le flux en sortie mesuré avec un débitmètre à bulle. Le système permet également de tester la perméation de gaz en température.

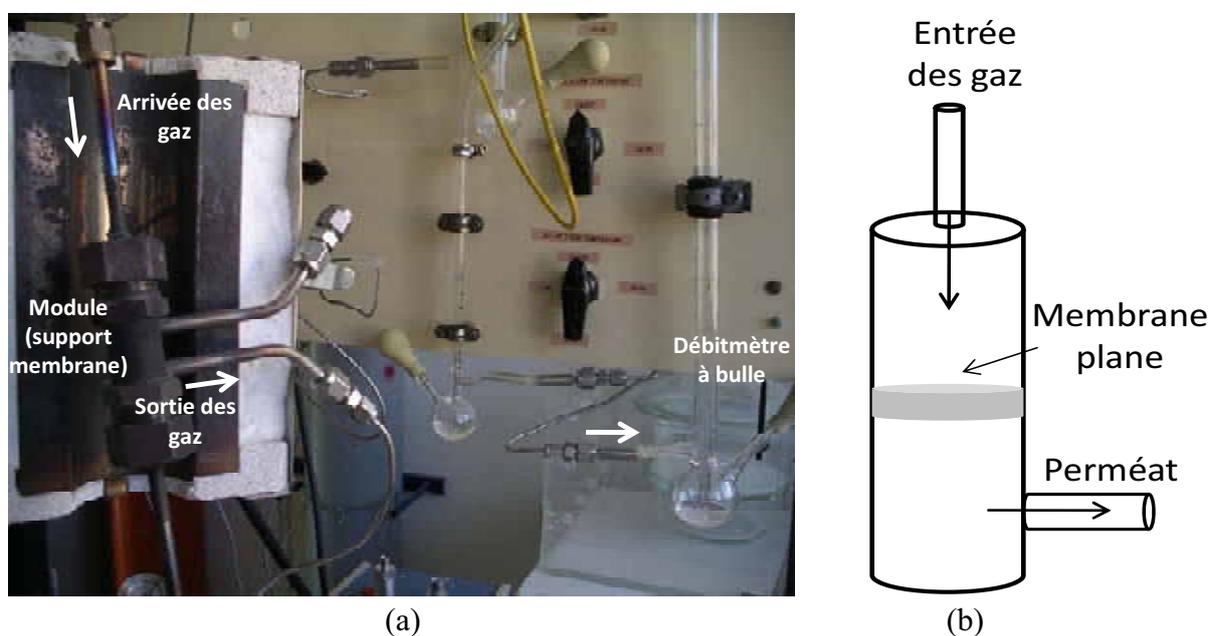


Figure A. 4 : photo du montage de perméation de gaz utilisé (a) et schéma en coupe du module avec la membrane plane (b).

## Annexe 5

### 5.1) Nanoindentation

L'essai d'indentation consiste à enfoncer, en appliquant une force normale, une pointe de géométrie donnée dans le matériau. Ce type d'essai met en jeu à la fois des effets de déformation élastique, réversibles, et des effets plastiques, irréversibles. En règle générale, la charge correspond à une déformation élasto-plastique, tandis que la décharge correspond à la restitution partielle de l'énergie élastique du matériau. Deux modèles théoriques seront comparés pour la caractérisation de ces paramètres mécaniques.

#### **5.1.1) modèle d'Oliver-Pharr**

Il repose sur deux hypothèses principales :

– La décharge infinitésimale d'un indenteur axisymétrique est de nature purement élastique. Elle est donc décrite par la raideur de contact  $S_c$  déterminée expérimentalement à la décharge:

$$S_c = a \times E^* \times 2 \tag{A.8}$$

$$\text{Et } E^* = \frac{E}{1-\nu^2} \tag{A.9}$$

Avec :

a, le rayon de contact (m);

$\nu$ , le coefficient de Poisson ;

$E^*$ , le module réduit (GPa).

– La déflexion  $h_s$  de la surface à l'extérieur de la zone de contact est supposée purement élastique (figure A.5).

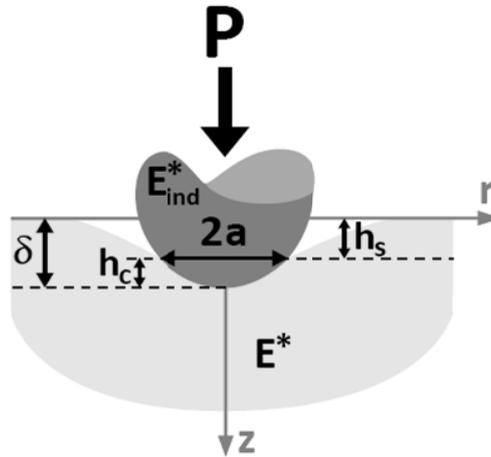


Figure A. 5 : Schéma des paramètres mis en jeu lors d'un essai de nanoindentation selon le modèle d'Oliver-Pharr (d'après [9]).

Le modèle d'Oliver-Pharr nécessite au préalable la détermination du rayon de contact à partir de la hauteur de contact  $h_c$  calculée avec les paramètres  $P$ ,  $S$  et  $\delta$  obtenus expérimentalement. Les paramètres sont déterminés à partir d'une courbe de charge-décharge du matériau sous l'indent (Figure A.7). Pour un comportement élastique on obtient :

$$\text{---} \tag{A.10}$$

Avec :

$P_c$ , la charge appliquée (Newton) ;

$\delta$ , la profondeur de l'indent (m) ;

$\epsilon_{op}$ , le paramètre traduisant la géométrie de la pointe ( $\epsilon_{op} = 0,75$  pour une sphère)

A partir des équations (A.8) et (A.10) est déduit le module réduit  $E^*$ :

$$\text{---} \tag{A.11}$$

## Annexes

Avec :

$\beta$ , le coefficient correcteur proche de 1 permettant de compenser éventuellement le caractère non axisymétrique de l'indenteur ;

A, l'aire de contact ( $m^2$ ).

Le module de la couche est obtenu par extrapolation de la courbe  $E^* = f(h_c)$  à 0 nm de profondeur (Figure A.6).

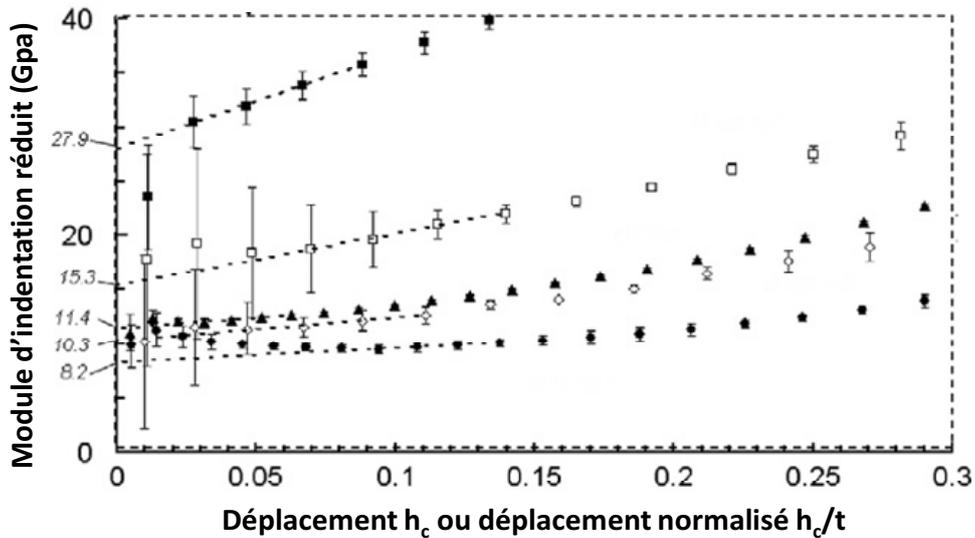


Figure A. 6 : Exemples de courbes du module d'indentation en fonction du déplacement de la pointe en profondeur dans le film ( $t$  correspond à l'épaisseur de la couche). Le module réduit est obtenu par extrapolation linéaire pour une indentation nulle (d'après [10]).

On peut considérer les matériaux quasi-isotropes en ne tenant pas compte du fait que les films se sont affaissés et que le module dans la diagonale d'une mésostructure cubique est légèrement différent des modules dans les autres directions. Un module réel peut alors être calculé à partir du module réduit (équation A.9) en prenant  $\nu$  entre 0,2 et 0,3 [11].

La dureté  $H$  s'exprime de la manière suivante :

$$H = \frac{P_c}{\pi \times a^2} \quad (\text{A.12})$$

La mesure du rayon de contact est le paramètre clé de la méthode, mais n'est pas toujours facile à mesurer précisément.

### 5.1.2) Modèle de Li-Vlassak (LV)

Ce modèle d'éléments finis tient compte de l'influence du substrat par rapport au modèle d'Oliver-Pharr.

Pour cette théorie [10], la relation entre  $S$  et  $a$  est indépendante de la forme précise de la pointe. La déformation élasto-plastique laissée sur le film est considérée sans formation d'un bourrelet. La pointe est considérée sphérique.

La procédure LV consiste à partir de ces hypothèses à modéliser  $E^*$  et  $\eta$  pour superposer les courbes théoriques et expérimentales de  $S$  en fonction de  $a$ .  $\eta$  rend compte de l'amincissement local de la couche sous la contrainte et permet de déterminer une épaisseur effective  $t_{eff}$  utilisée dans la modélisation également.

$$t_{eff} = t - \eta \times h \quad (A.13)$$

Avec :

$t$ , l'épaisseur réelle du film ;

$h$ , la profondeur de l'indent.

La méthode s'appuie ensuite sur des valeurs initiales données à  $E^*$  et à  $\eta$  pour déterminer le rayon de contact expérimental  $a_{eff}$ .  $a_{eff}$  suit le modèle d'Oliver-Pharr avec en plus un coefficient  $\xi$  qui tient compte du substrat donné par l'équation suivante :

$$a_{eff} = \sqrt{\frac{1}{\pi} \times f(h - \xi(a_{exp}, E^*, \eta) \epsilon \frac{P_c}{S_c})} \quad (A.14)$$

$\xi$  est obtenu pour une pointe sphérique de rayon 30 fois supérieur à l'épaisseur du film d'après Hsueh et Miranda [12].

Pour tenir compte de la conformité de la pointe, la raideur réduite ( $S_r$ ) est calculée à partir de  $a_{exp}$  :

$$S_r = \left( \frac{1}{S_c} - \frac{1}{S_p} \right) \cdot -1 \quad (A.15)$$

Avec  $S_p$ , la raideur de l'indenteur donnée par:

$$S_p = 2 \times a_{exp} \frac{E_p}{1 - \nu_p^2} \quad (A.16)$$

Avec :

$E_p$ , le module d'Young de l'indenteur ;

$\nu_p$ , le coefficient de poisson de l'indenteur.

A partir des équations précédentes un algorithme permet l'ajustement de  $E^*$  et de  $\eta$  à partir de la courbe  $S_c = f(a)$ , afin de minimiser l'écart  $\chi$  entre  $a_{théorique}$  ( $a_{théo}$ ) et  $a_{expérimental}$  ( $a_{exp}$ ). On écrit :

$$\chi = \sum (a_{exp} - a_{théo})^2 \quad (A.17)$$

$a_{théo}$  est obtenu à partir des valeurs expérimentales de  $S_r$  déduit de la courbe  $S_c = f(a)$  selon le modèle analytique de Yu [12, 13].

### 5.1.3 Détermination des paramètres expérimentaux à partir des courbes de charge et décharge

La charge  $P_c$  est représentée en fonction de  $h_c$  mais plus souvent de  $h_c/t$  pour normaliser l'indent à l'épaisseur  $t$  de la couche. Ceci permet d'être dans des conditions optimales avec une indentation suffisamment profonde pour répondre aux modèles théoriques et loin du substrat pour minimiser son effet.

Les 50 premiers nanomètres de l'indentation ne sont pas exploitables et ne répondent aucunement aux conditions des modèles théoriques proposés, la pointe n'étant pas considérée sphérique. La plasticité de la couche est marquée par un non retour à la position initiale après décharge (Figure A.7). La raideur  $S_c$  est déduite directement au cours de la décharge.

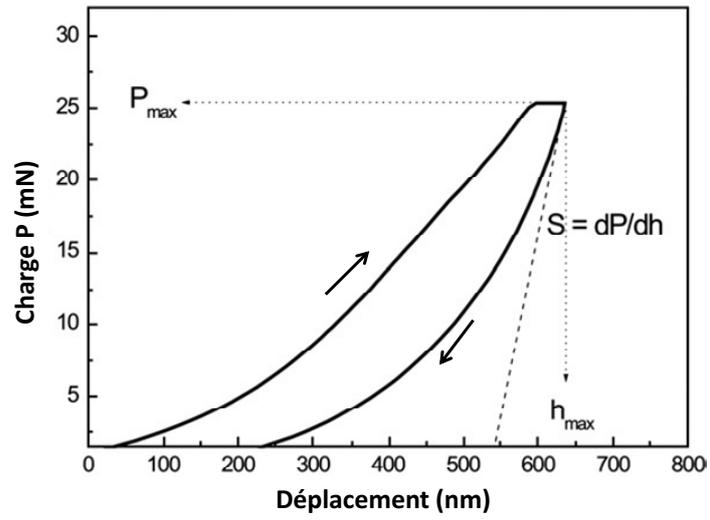


Figure A. 7 : Courbe de charge et décharge lors d'un essai de nanoindentation [14].

## Annexe 6

### 6.1) Mesure électrique par goutte de mercure

Pour la mesure, la structure Métal-Oxyde-Silicium (MOS) est placée entre l'électrode supérieure (goutte de mercure) et l'électrode inférieure (substrat silicium relié à la masse) (Figure A.8). L'expérience est effectuée dans l'obscurité pour éviter le phénomène photo-électronique et sous flux d'azote pour limiter l'oxydation du mercure. Une variation de tension croissante est ensuite appliquée entre -20 et + 15 V.

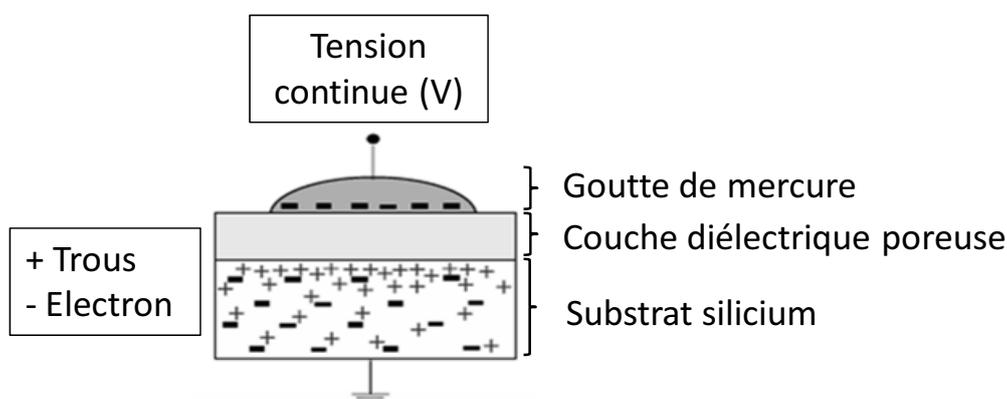


Figure A. 8 : schéma de la structure MOS ou Métal-Oxyde-Métal (MOM) en régime d'accumulation de charges.

La mise sous tension induit pour les échantillons déposés sur support en silicium une accumulation de charge (trous) dans le substrat à l'interface du diélectrique, c'est le régime d'accumulation. La charge mesurée pendant ce régime correspond à la capacité du matériau diélectrique. En connaissant l'épaisseur de la couche et la surface de goutte de mercure, la constante diélectrique est calculée avec l'équation I.2 ( $C = \frac{\epsilon_0 \times \epsilon_r \times S}{d}$ ).

Plus généralement la mesure est effectuée par comparaison avec une couche de silice de référence, de constante diélectrique connue, sur laquelle est également vérifiée la reproductibilité de l'aire de la goutte de mercure déposée. La constante diélectrique du matériau low k est calculée par rapport à la capacité en épaisseur équivalente de SiO<sub>2</sub>.

## Annexes

---

Elle s'exprime de la manière suivante :

$$k_{low\ k} = k_{SiO_2} \times \frac{\textit{épaisseur}_{réelle}}{\textit{épaisseur}_{équivalente}} \quad (\text{A.18})$$

Il faut ajouter que dans notre cas les substrats sont de type p (très basse résistivité), le plateau d'accumulation est quasiment constant sur la gamme de tension car le nombre de trous est très important et n'induit pas de variation du type de charge (trous) lorsque la tension croît. La structure MOS peut être assimilée à une structure MOM (Métal-Oxyde-Métal).

Au contraire, sur les substrats standard de faible résistivité, un régime de déplétion (migration de charge) de trous puis inversion de charge est observé au niveau du semi-conducteur lorsque l'on augmente la tension [15].

## Annexe 7

### 7.1) Détermination de la taille de mésopore à partir des données de porosité et de DRX

Pour une mésostructure OFC, on peut écrire la densité en mésopore pour une maille :

$$8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ mésopores/maille} \quad (\text{A.19})$$

Le volume mésoporeux  $V_{mp}$  d'une maille OFC s'écrit :

$$V_{mp} = 4 \times \frac{4}{3} \pi \times r_{mp}^3 = \frac{16}{3} \pi \times r_{mp}^3 \quad (\text{A.20})$$

Avec  $r_{mp}^3$ , le rayon du mésopore sphérique.

Le volume total d'une maille,  $V_{total}$ , est :

$$V_{total} = a \times b \times c \quad (\text{A.21})$$

La mésoporosité  $\varepsilon_{meso}$  s'exprime par:

$$\varepsilon_{meso} = \frac{V_{mp}}{V_{total}} \quad (\text{A.22})$$

Le rayon des mésopores,  $r_{mp}$ , est donné par la relation suivante :

$$r_{mp} = \sqrt[3]{\frac{\varepsilon_{meso} \times 3 \times V_{total}}{16 \times \pi}} \quad (\text{A.23})$$

Ce type de calcul est applicable pour d'autres mésostructures telles que Hexagonale 3D, pour laquelle 2 mésopores par maille sont considérés alors que les paramètres de maille sont  $a = b$  dans le plan et  $c = 1,633a$  en théorie.

$$r_{mp} = \sqrt[3]{\frac{\varepsilon_{meso} \times 3 \times V_{total}}{8 \times \pi}} \text{ avec } V_{total} = a \times b \times c \quad (\text{A.24})$$

### **Références des annexes**

- [1] Besson S., Thèse « Films organisés de silice mésoporeuse : synthèse, caractérisation structurale et utilisation pour la croissance de nanoparticules », Ecole polytechnique Palaiseau, 2002.
- [2] Yacou C., Thèse "Développement de membranes céramiques multifonctionnelles à porosité hiérarchique pour le traitement et la séparation de gaz", Université Montpellier II, 2009.
- [3] Guinier A., Théorie et Technique de la Radiocristallographie ed Dunod, 1956, p. 462.
- [4] <http://www.unice.fr/DeptPhys/sem6/2008-2009/PagesWeb/MET/echantillon.html>, consulté le 09/05/2011.
- [5] Liu P. H., Huang K. Y. , Guo X. J., Chao K. J., research highlight, Mater. Chem. (2005).
- [6] V. d. L. A. Rouessac V., Bosc F., Durand J., Ayrat A., Micro. Meso. Mater. 111 (2008) 417-428.
- [7] Thèse Puyrenier W., Thèse « Etude d'un matériau diélectrique poreux de type SiOCH. Effets des post traitements plasma et de nettoyage et intégration », Université Montpellier II, 2007.
- [8] Bourgeois A., Thèse "Adsorption et condensation de gaz dans des couches minces diélectriques mésoporeuses suivies par ellipsométrie spectroscopique", Université Pierre et Marie Curie Paris 6, 2005.
- [9] Guillemot F., Thèse « Couches poreuses de silice structurées par des latex : structure, propriétés mécaniques et applications optiques », Ecole polytechnique, Palaiseau, 2010.
- [10] Jauffrès D., Yacou C., Verdier M., Dendievel R., Ayrat A., Micro. Meso. Mater. 140 (2011) 120-129.
- [11] Roberts A.P., Garboczi E.J., J. Amer. Ceram. Soc. 83 (2000) 3041-3048.
- [12] Hsueh C., Miranda P., J. Mater. Res. 19 (2004) 2774-2781.
- [13] Li H., VLassak J.J., J. Mater. Res. 24 (2009) 1114-1126.
- [14] Ballarre J., López D.A., Cavalieri A.L., Thin solid films 516 (2008) 1082.
- [15] Gourhant O., Thèse « Elaboration et caractérisation de matériaux à très faible constant diélectrique de type a-SiOCH élaborés par PECVD », Université Joseph Fourier, Grenoble, 2008.

---

Ce travail de thèse s'inscrit dans la problématique de la préparation et l'intégration des matériaux diélectriques poreux à très faible permittivité (ULK) dans les interconnexions des puces microélectroniques. Cette étude porte sur le développement de couches minces hydrophobes ULK à porosité organisée et isolée, préparées par voies sol-gel et PECVD. Elle vise une amélioration des propriétés mécaniques et une diminution de la diffusion de polluants au cœur des films. Des matériaux hydrophobes mésostructurés et ULK ( $k < 2,2$ ) ont ainsi été obtenus par voie sol-gel, après retrait d'un porogène par traitement thermique, ou pour la première fois, par traitement thermique sous UV. Les caractéristiques mésostructurales et microstructurales des couches ont été reliées aux caractéristiques de porosité et aux propriétés mécaniques. Les mesures électriques et de perméation de gaz de ces matériaux sont également discutées en vue de leurs applications en tant que matériaux ULK ou comme membranes de séparation de gaz. En PECVD, des matériaux polymère plasma à base de styrène ont été synthétisés et également caractérisés en termes de propriétés mécaniques et de séparation de gaz.

---

**Deposition and characterization of dielectric thin films with ordered mesoporosity obtained by Sol-gel and PECVD techniques**

This thesis is dealing with the challenging preparation and integration of porous dielectric materials with ultra low permittivity (ULK) for interconnections in microelectronic devices. This study focuses on synthesis of hydrophobic ULK thin layers with ordered and isolated porosity obtained by sol-gel. An improvement in mechanical properties and a decrease of the impurities migration in the heart of the bulk are expected. Hydrophobic and mesostructured ULK ( $k < 2.2$ ) materials have been obtained by sol-gel after removal of porogen mesophases by thermal treatment and for the first time under UV irradiation. Mesostructural and microstructural properties of the layers were discussed with regard to the porosity and mechanical properties. The electrical and gas permeation measurements were also discussed in the framework of their possible applications as ULK materials and gas separation membranes, respectively. Using PECVD, styrene-based polymers, have been synthesized and also characterized in terms of mechanical and gas separation properties.

---

Mots-clés : ultra low k, sol-gel, couches minces, mesostructure, organosilicié, PECVD

---

Institut Européen des Membranes, UMR CNRS-ENSCM-UM2, Place Eugène Bataillon,  
34095 Montpellier cedex 5