

**République Algérienne Démocratique et Populaire**

**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE  
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR**

**Département d'Electronique**

N° d'ordre :  
Série :

**Mémoire**

Présenté pour obtenir le diplôme de **Magister**  
En Electronique

**OPTION**

Systemes Microélectroniques et Matériaux

**Par**

**Melle BOULEDJNIB Leila**

**THEME**

**CARACTERISATION DE FILMS MINCES DEPOSES PAR PLASMA  
RCER A PARTIR DE DIPHENYLEMETHYLESILANE (DPMS) EN VUE  
DE L'OBTENTION D'UN MATERIAU A FAIBLE PERMITTIVITE (low k)  
POUR DES APPLICATIONS MICROELECTRONIQUES**

**Soutenu le : 15 / 06 /2005**

**Devant le jury composé :**

<b><u>Président:</u></b>	<b>S. LASSOUED</b>	<b>Prof. à l'Université de Constantine</b>
<b><u>Rapporteur:</u></b>	<b>S. SAHLI</b>	<b>Prof. à l'Université de Constantine</b>
<b><u>Examineurs:</u></b>	<b>S. REBIAI</b>	<b>M.C. à l'Université de Constantine</b>
	<b>A. TELIA</b>	<b>M.C. à l'Université de Constantine</b>

Ce travail a été supporté par l'action intégrée CMEP 04MDU613

# Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au laboratoire de Microsystèmes et Instrumentation (LMI) au sein de l'équipe "*Plasma*" de l'université de Constantine.

C'est avec beaucoup de bonheur que je tiens à remercier vivement Monsieur *S. SAHLI*, professeur à l'université de Constantine, d'avoir bien voulu rapporter mon travail. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour m'avoir confié ce sujet, pour sa disponibilité ainsi que pour ses conseils bénéfiques. J'espère par ce modeste travail avoir été à la hauteur de ses aspirations.

Je remercie également toutes les personnes qui m'ont fait l'honneur d'accepter de participer à mon jury de soutenance :

Madame *S. LASSOUED*, Professeur au département d'Électronique, à l'Université de Constantine, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant la présidence de mon jury de magistère.

Madame *S. REBIAI*, maître de conférence au département d'Électronique, à l'Université de Constantine, et monsieur *A. TELIA* maître de conférence au département d'Electronique, à l'Université de Constantine, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant de participer à ce jury.

Je tien à remercier *Mrs A.Zenasni*, *Y.Segui* et *P. Raynaud* pour leur grande contribution dans la préparation des échantillons qui m'ont permis de mener cette étude.

Il m'est par ailleurs agréable de présenter mon profond respect à Mr *S. MOUISSAT*, maître assistant au département d'Électronique, à l'Université de Constantine, qui n'a pas manqué d'apporter son aide tant appréciable.

Je remercie également *Mlle Z. Ziari* maître assistante au département d'Électronique pour ses conseils ainsi que mes collègues du laboratoire *Mlle R. Chabane*, *Mlle S. Mérahi* et *Mr M. Kihel*.

Enfin, je réitère mes vifs remerciements à tous ceux ou celles qui ont contribué à l'amélioration de mes connaissances scientifiques.

# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

## Chapitre I

### *Propriétés générales sur les films à faibles permittivités*

INTRODUCTION.....	3
<b>I-2 Implantation du modèle.....</b>	3
<b>I-3 Diélectrique .....</b>	5
I-3-1 Définition .....	5
I-3-2 Moment Dipolaire.....	6
I-3-3 La constante diélectrique.....	7
I-3-3-1 Définition.....	7
I-3-3-2 La polarisation.....	7
<b>I-4 L'équation de DEBYE .....</b>	11
<b>I-5- Représentation du diélectrique.....</b>	12
I-5-1 Circuit Sérié.....	13
I-5-2 Circuit parallèle.....	14
<b>I-6 La constante diélectrique et la fréquence.....</b>	14
<b>I-7 Matériaux à faible permittivité.....</b>	16
I-7-1 Définition.....	16
I-7-2 Les films poreux.....	16
I-7-3 Les films low k.....	17
I-7-3-1 Exemple de films low k.....	17
I-7-3-2 Structure des pores.....	19
I-7-3-3 Catégories des pores.....	20
I-7-3-4 Fermeture des pores.....	20
I-7-3-5 La permittivité et la porosité.....	20

## Chapitre II

### *Propriétés physico-chimiques des films déposés à partir de vapeurs de DPMS*

<b>II-1 Introduction.....</b>	22
<b>II-2 La molécule DiPhényle Méthyle Silane "DPMS" .....</b>	22
II-2-1 Le Benzène.....	22
II-2-2 Le DPMS ( Diphényle MéthyleSilane).....	23
<b>II-3 Caractérisation physico-chimique.....</b>	23
II-3-1 protocole de travail.....	23
II-3-2 La Spectroscopie Infrarouge FTIR .....	23
II-3-3 Banc de caractérisation par spectroscopie FTIR.....	25
<b>II-4 Le spectre FTIR de films déposés à partir de vapeurs de "DPMS" pur.....</b>	25
II-4-1 Identification des liaisons.....	25

II-4-2 L'effet de la puissance de décharge.....	27
II-4-3 L'effet de l'addition d'une pression partielle d'oxygène sur le spectre FTIR des films.....	30
II-4-4 L'effet de la puissance dans un mélange de 50% DPMS, 50% O <sub>2</sub> .....	32
<b>II-5 Conclusion.....</b>	<b>34</b>

**Chapitre III**      *Propriétés diélectriques des films déposés à partir de vapeurs de DPMS*

<b>III-1 Introduction .....</b>	<b>36</b>
<b>III-2 Cas des structures MIM des électrodes en Al.....</b>	<b>36</b>
III-2-1 Films déposés à partir de vapeurs de DPMS seules.....	36
III-2-2 Films déposés à partir d'un mélange de DPMS /O <sub>2</sub> .....	40
III-2-3 Films déposés à partir d'un mélange de 1 mtorr DPMS et en variant la pression partielle d'O <sub>2</sub> .....	44
<b>III-3 Cas des structures MIM des électrodes en Cu .....</b>	<b>46</b>
III-3-1 La constante diélectrique.....	46
III-3-2 les pertes diélectrique.....	48
<b>III-4 Conclusion.....</b>	<b>49</b>

**Chapitre IV**      *Caractéristiques I (t) et I (V) de films déposés à partir de vapeurs de DPMS*

<b>IV-1 Introduction.....</b>	<b>50</b>
<b>VI- 2 La conduction dans les cycles aromatiques.....</b>	<b>50</b>
VI- 2 -1 Définition.....	50
VI- 2 -2 L'origine de la conduction.....	50
<b>IV-3 Résultats expérimentaux .....</b>	<b>51</b>
IV-3-1 Étude des courants transitoires et permanents d'une structure MIM élaborée avec 100 % de vapeurs de DPMS.....	54
IV-3-1-1 Étude des courants transitoires.....	54
IV-3-1-2 Étude des courants permanents.....	59
V-3-2 Étude des courants de charge et de décharge d'une structure MIM élaborée avec un mélange de 50% DPMS, 50% O <sub>2</sub> .....	64
<b>IV-4 Conclusion.....</b>	<b>65</b>

<b>Conclusion générale .....</b>	<b>66</b>
----------------------------------	-----------

**Bibliographie**



## Introduction générale

Le recours dans les technologies microélectroniques ULSI (*Ultra Large Scale Intégration*) aux circuits multicouches a permis la conception de composants de dimensions de plus en plus réduites et ainsi de plus en plus rapides, indispensables aux technologies de transfert de l'information employées dans les industries informatiques, spatiales et de télécommunications. Cependant, en technologie multicouches, l'effet de la diaphonie devient très prononcé au fur et à mesure que la distance séparant deux lignes conductrices devient de plus en plus petite. Cette diaphonie engendre un retard de propagation du signal délivré par le composant dans les interconnexions. Ce retard est tributaire d'une part de la résistivité du métal constituant les lignes conductrices et d'autre part de la valeur de la permittivité du diélectrique d'interconnexion. A cet effet, l'aluminium a été récemment remplacé par le cuivre (qui possède une plus faible valeur de résistivité). Beaucoup de recherches sont actuellement menées dans le but de trouver des matériaux à faible permittivité (communément appelés matériaux *low-k*).

Le travail présenté dans ce mémoire rentre dans ce cadre. Il consiste à élaborer un matériau de permittivité plus faible que celle de l'oxyde de silicium (permittivité du  $\text{SiO}_2$  proche de 4 [1]). Il s'intéresse à la caractérisation physico-chimique, diélectrique et électrique de films minces déposés par PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) à partir de molécules de Diphényle Méthyle Silane (DPMS).

Diminuer la valeur de la constante diélectrique d'un matériau revient en fait à diminuer la polarisabilité et/ou la densité de ce matériau. L'utilisation d'une molécule cyclique telle que celle du DPMS pourrait permettre l'élaboration d'un matériau à faible permittivité du fait de l'existence de vide créé par ces cycles dans le film déposé.

Le premier chapitre comprend un rappel sur les propriétés générales des diélectriques et des films à faible permittivité (*low-k*)

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des résultats relatifs à une étude physico-chimique de films déposés à partir de vapeurs de DPMS pures ou de mélange DPMS/ $\text{O}_2$ , et ce, en variant la puissance de la décharge plasma micro-ondes.

Le troisième chapitre sera dédié à la caractérisation diélectrique de films déposés à partir de vapeurs de DPMS pures ou dans un mélange DPMS/O<sub>2</sub>, ainsi qu'une corrélation des résultats de cette caractérisation avec ceux obtenus dans le deuxième chapitre.

Le quatrième chapitre sera consacré dans un premier temps à un rappel sur les mécanismes de conduction électrique qui peuvent exister dans les diélectriques ainsi qu'à la présentation des résultats obtenus à travers le relevé des caractéristiques I(V) et I(t).

Nous terminerons notre mémoire par une conclusion générale qui fera la synthèse des résultats obtenus.

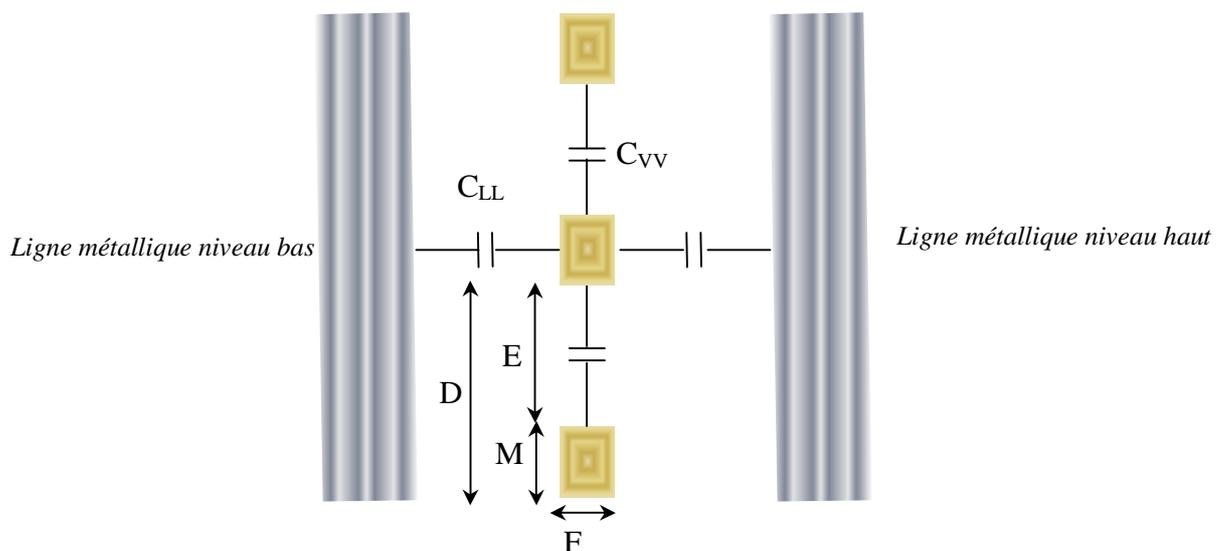
## I-1 Introduction

L'industrie microélectronique est en progrès constant et la course à la miniaturisation permet actuellement d'intégrer sur quelques centimètres carrés de silicium des centaines de millions de transistors. La réduction des dimensions des composants a augmenté considérablement la vitesse de fonctionnement des composants, ce qui a mené à la réalisation de circuits plus rapides et plus performants. Cependant, les concepteurs de puces microélectroniques se heurtent actuellement à de nouveaux problèmes, comme par exemple la diaphonie qui peut exister lorsque deux lignes conductrices sont très se rapprochées. La diaphonie est due à un courant qui en circulant dans une ligne métallique, va apparaître dans l'autre ligne séparée de la première par un diélectrique. Les deux lignes forment alors une capacité. Pour avoir une bonne isolation, il faut que le diélectrique séparant ces deux lignes possède une faible valeur de la permittivité. Beaucoup de recherches sont actuellement menées pour trouver des matériaux ayant des valeurs de permittivité inférieures à celle du  $\text{SiO}_2$  ( $\epsilon_r = 4$ )[1].

## I-2 Implantation du modèle

Pour mieux visualiser l'effet de la miniaturisation des composants microélectroniques, on a recours à l'étude d'un modèle de multicouche, constitué de lignes conductrices rapprochées.

La figure I-1 montre une coupe d'une structure d'une ligne d'interconnexion séparée par deux étages de lignes conductrices. L'épaisseur du diélectrique entre deux niveaux est égale à  $F$ .



**Figure I-1:** Coupe d'une structure d'une ligne d'interconnexion.

M: Largeur de la ligne

E: Espace entre deux lignes

F: Épaisseur du film isolant

On pose :

$$\begin{cases} D = E + M \\ E = M \end{cases} \quad (1)$$

$$\quad \quad \quad (2)$$

Donc:

$$E = M = D / 2 \quad (3)$$

Soit  $R$  la résistance totale de la ligne conductrice

$$R = r.L / S = r.L / F.M \quad (4)$$

$$R = 2Lr / F.D \quad (5)$$

$S$  : la section de la ligne conductrice

$r$  : la résistivité de la ligne

D'après le schéma de la figure1, il existe deux capacités, une capacité latérale (ligne-ligne)  $C_{LL}$ , une capacité verticale (couche \_ couche)  $C_{VV}$ .

$$C_{LL} = 2ee_0 S_{LL} / E \quad (6)$$

$$C_{VV} = 2ee_0 S_{VV} / F \quad (7)$$

$S_{LL}$ : la section latérale de la ligne.

$S_{VV}$ : la section verticale de la ligne.

$$C_{LL} = 2ee_0 (2.L.F / D) \quad (8)$$

$$C_{VV} = 2ee_0 L.D / 2F \quad (9)$$

D'après les équations (5), (8) et (9) on obtient:

$$t = RC = R(C_{LL} + C_{VV}) = 2ee_0 (L^2 / F^2 + 4L^2 / D^2) \quad (10)$$

La constante de temps  $t$  désigne en fait le retard de propagation du signal à travers les interconnexions et par conséquent limite la rapidité du signal. Il est inversement proportionnel à  $F$  (l'épaisseur de l'isolant).

Pour réduire son effet on a recours à trois possibilités :

- ✓ Réduire la résistivité  $\rho$  des lignes d'interconnexions. Pour cela, on a remplacé la technologie de l'aluminium qui possède une valeur de la résistivité égale à  $2.66 \mu\Omega.cm$  par celle du cuivre qui possède une résistivité  $1.65 \mu W.cm$  [2].
- ✓ Changer le rapport largeur sur épaisseur des lignes conductrices.
- ✓ Réduire la constante diélectrique des lignes diélectriques intermétalliques.

Les deux premières solutions sont limitées. Les recherches actuelles se sont alors dirigées vers l'utilisation des matériaux à faible permittivité (*low-k*). Elles sont arrivées à une valeur de permittivité de  $\epsilon_r = 2.6-3.1$ , la prédiction est d'arriver à une valeur de  $\epsilon_r < 1.6$  en 2016[3].

### I-3 DIELECTRIQUE

#### I-3-1 Définition d'un diélectrique

Un diélectrique est un matériau qui est caractérisé par l'existence d'un champ électrique à l'état stationnaire. Les électrons dans ce matériau sont fortement liés aux atomes; cette forte liaison entre les électrons et leurs ions est un critère pour la qualité d'isolation électrique.

Un diélectrique est constitué d'un nombre de molécules. Il existe deux types de molécules:

##### a- Les molécules de nature apolaire

Lorsque deux atomes de même nature sont réunis pour former une molécule, les barycentres des charges positives et des charges négatives coïncident du fait que la distance du nuage électronique est répartie entre eux (figure.I-2).



**Figure I-2:** Molécule de nature apolaire.

### b- Les molécules de nature polaire

Une molécule de nature polaire (ou un dipôle) est constituée de deux atomes de nature différente dans laquelle les électrons vont être attirés vers l'atome qui possède une plus forte électronégativité (figure I-3). Il en résulte que les barycentres des charges positives et des charges négatives ne coïncident pas.

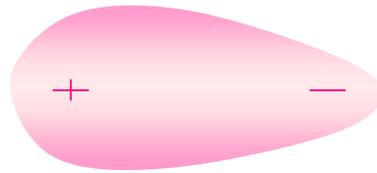


Figure I-3: Molécule de nature polaire.

### I-3-2-Moment Dipolaire

Si on applique un champ électrique à un dipôle, il y a création d'un moment dipolaire causé par un couple de forces ( $\vec{F}_1$  et  $\vec{F}_2$ ) qui mène la molécule à s'orienter selon les lignes du champ  $\vec{E}$  (figure I-4).

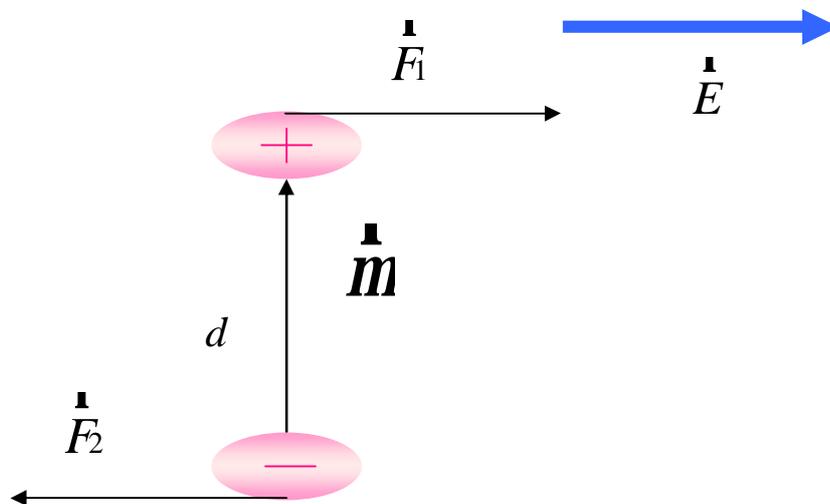


Figure I-4: Moment dipolaire.

Le moment dipolaire est un vecteur, parallèle à la liaison; par convention il est orienté du pôle négatif vers le pôle positif; son amplitude s'écrit:

$$\vec{m} = |q| \cdot d \quad (11)$$

$q$  : la charge portée par des atomes.

$d$  : la longueur de la liaison.

L'unité du moment dipolaire est le Debye

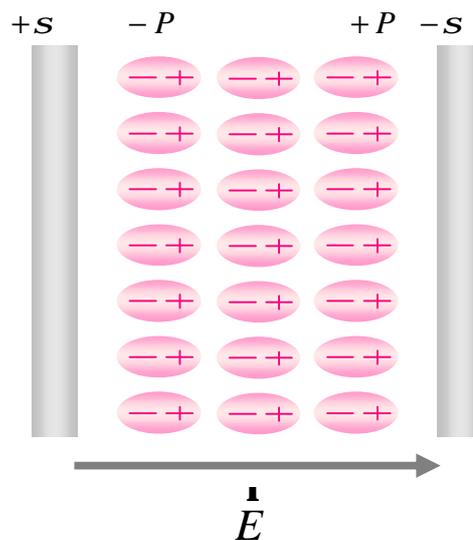
$$[\mu] = D \quad (1D = 3,335640 \cdot 10^{-30} \text{ Coulomb-mètre [2]})$$

### I-3-3 La constante diélectrique ou la permittivité

#### I-3-3-1 Définition de la permittivité:

La constante diélectrique  $\epsilon_r$  est définie comme étant le rapport entre une capacité remplie d'un diélectrique et une capacité vide de mêmes géométrie. Cette grandeur caractérise la qualité du diélectrique.

Considérons un condensateur plan rempli d'un diélectrique. Si on applique un champ électrique, des charges  $P$  apparaissent à la surface du diélectrique et compensent les charges amenées par la source sur les armatures (figure I-5).



**Figure I-5:** Schéma d'un condensateur plan rempli d'un diélectrique sous l'action d'une excitation externe.

#### I-3-3-2 La polarisation

Si on applique un champ électrique à un condensateur, le champ électrique est relié à la charge accumulée sur les armatures par :

$$E = S / e \quad (12)$$

Les charges  $p$  apparaissent à la surface du diélectrique et compensent les charges amenées par la source sur les armatures; le champ électrique entre les deux armatures est:

$$E = (s - p) / \epsilon_0 \quad (13)$$

D'après les équations (12) et (13), on a l'expression:

$$P = s (\epsilon - \epsilon_0) = s \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) \quad (14)$$

$$P = E \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) \quad (15)$$

Sous forme vectorielle on écrit :

$$\vec{P} = \vec{E} \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) \quad (16)$$

Le vecteur polarisation est défini par le déplacement des charges positives et négatives sous l'application d'un champ électrique statique ou alternatif, et permet au matériau d'emmagasiner de l'énergie, fournie par ce champ. Donc la polarisation est définie comme étant la réponse des molécules du diélectrique à un champ électrique par un moment dipolaire électrique.

D'autre part :

$$P = N \cdot \langle m \rangle = a \cdot N \cdot E^* \quad (17)$$

$\langle m \rangle$  : la valeur moyenne du moment dipolaire.

$E^*$  : le champ effective.

$N$  : la concentration des dipôles polarisables.

$a$  : la polarisabilité.

Selon la fréquence appliquée à un diélectrique, il existe quatre types de polarisation:

- Polarisation électronique.
- Polarisation ionique.
- Polarisation dipolaire.
- Polarisation par charge d'espace.

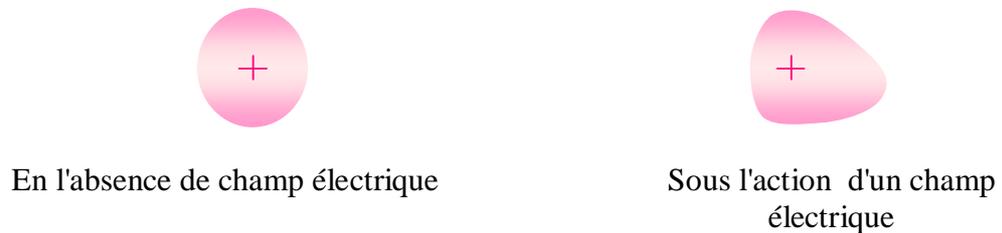
#### a) Polarisation électronique " $a_e$ "

Elle décrit le déplacement du nuage électronique par rapport au centre de l'atome sous l'action d'un champ électrique (figure I-6). Il en résulte un moment dipolaire électrique défini par [3]:

$$P_e = a_e E^* \quad (18)$$

$a_e$  : la polarisabilité électronique.

$E^*$  : le champ effective.



**Figure I-6:** Polarisation électronique.

b) *Polarisation ionique "a<sub>i</sub>" ou polarisation de distorsion*

Sous l'application d'un champ électrique, la polarisation ionique est reliée à la distorsion de la liaison entre les atomes, soit par la dilatation soit par la compression (figure I-7). Vu la masse de l'ion, la polarisation ionique est présente en basse fréquence et aux ondes infrarouge.

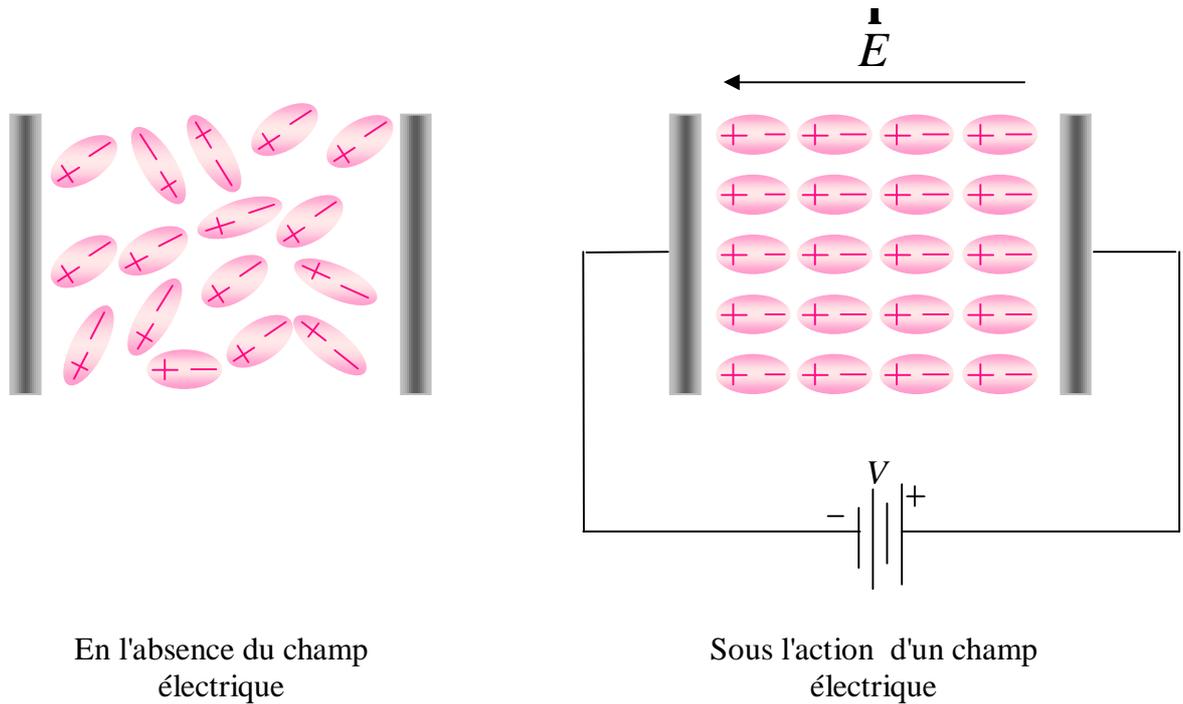


**Figure I-7:** Polarisation ionique.

c) *Polarisation dipolaire (polarisation d'orientation ou de Debye)*

Les dipôles (molécules) vont s'orienter sous l'action d'un champ électrique selon le sens de ce champ. Cette polarisation existe dans la gamme des hautes fréquences et des hyper

fréquences à cause de la grande diversité des dipôles impliqués et de leur environnement moléculaire (figure I-8).



**Figure I-8:** Polarisation dipolaire.

**d) Polarisation par charge d'espace ou Inter faciale (effet MAX WELL-WAGNER-SILLARS)**

Cette polarisation est due à l'existence des charges en excès (soit intrinsèques du matériau ou injectées par les électrodes) à l'interface de deux matériaux ayant des permittivités et des conductivités différentes (figure I-9). On peut avoir cette polarisation dans la gamme des basses fréquences.

La polarisation totale est définie comme étant la somme des polarisations individuelles.

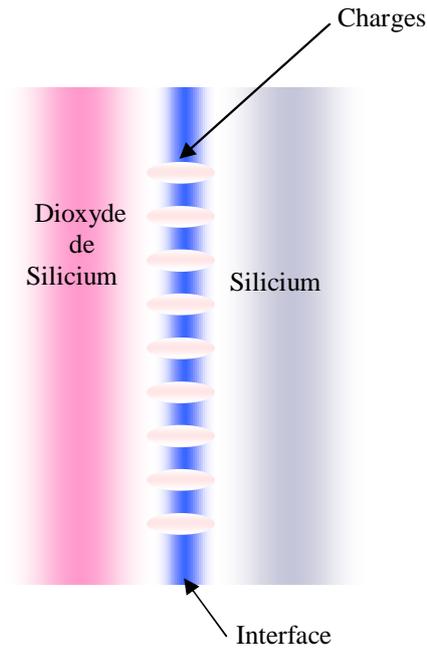
$$P = \sum P_i = P_e + P_o + P_l + P_c \quad (19)$$

$p_e$  : la polarisation électronique.

$p_d$  : la polarisation de distorsion ou ionique.

$p_l$  : la polarisation inter faciale.

$p_o$  : la polarisation d'orientation.



**Figure I-9:** Polarisation Inter faciale.

#### I-4 L'équation de DEBYE

La relation quantitative entre la permittivité relative et leur propriétés est décrit par l'équation de Debye [3]:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N}{3\epsilon_0} \left( a_e + a_d + \frac{m^2}{3kT} \right) \quad (20)$$

$\epsilon_r$  : la permittivité relative.

$N$  : la densité de molécules.

$\epsilon_0$  : la permittivité du vide.

$a_e$  : polarisabilité électronique.

$a_d$  : polarisabilité ionique.

$m$  : polarisabilité d'orientation.

$k$  : la constante de Boltzmann.

$T$  : la température en degré K.

La relation de Claussius-Mossotti s'écrit sous la forme:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N}{3\epsilon_0} (a_e + a_d) \quad (21)$$

D'après ces équations, l'obtention d'une faible permittivité est réalisée si le matériau ne contient pas de molécules polaires. Cela est vérifié soit par la réduction du nombre de molécules, ou par la réduction de la valeur de la polarisabilité électronique  $a_e$  (par l'introduction de petits éléments dans le matériau pour réduire la densité des électrons) et/ou la polarisabilité ionique  $a_d$  (minimiser le nombre des ions).

L'équation de Debye s'écrit également sous la forme:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty)/(1 + j\omega t) = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (22)$$

Où:

$\epsilon_s$  : la permittivité en statique.

$\epsilon_\infty$  : la permittivité à l'infini (hautes fréquences).

$t$  : la constante du temps.

D'après l'équation (22), on obtient :

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 t^2} \quad (23)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \cdot \omega t}{1 + \omega^2 t^2} \quad (24)$$

Sachant que le facteur de pertes diélectriques s'écrit:

$$\text{tg}d = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (25)$$

On a donc la relation:

$$\text{tg}d = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \cdot \omega t}{\epsilon_s + \epsilon_\infty \omega^2 t^2} \quad (26)$$

Cette dernière équation montre l'existence d'un déphasage entre l'excitation et sa réponse (Polarisation).

Les pertes sont proportionnelles à la polarisation, en d'autres termes, si le matériau contient des molécules polaires, il va engendrer des valeurs de pertes diélectriques élevées.

## I-5 Représentation du diélectrique

Un isolant parfait serait exempt de toute perte ou courant de fuite. Cependant, en réalité il présente sous l'effet d'un champ électrique, une faible conduction causée par le déplacement des

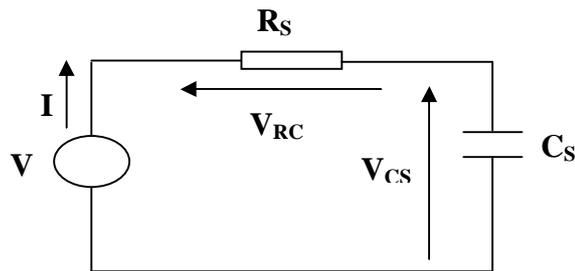
dipôles. Ainsi, un diélectrique est assimilé à un circuit RC; cette représentation est due au déphasage qui existe entre le champ appliqué et la polarisation, provenant du diélectrique.

Il existe deux types de représentation:

- Circuit série.
- Circuit parallèle.

### I-5-1 Circuit Série

Le circuit RC série est représenté sur la figure I-10.



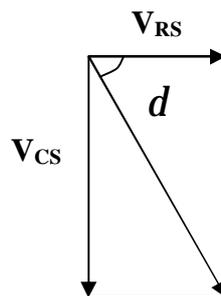
**Figure I-10:** Circuit Série.

L'impédance équivalente  $Z$  du circuit est donnée par:

$$Z_s = R_s + \frac{1}{jC_s \omega} = R_s (1 + j\omega t) / j\omega t \quad (27)$$

avec :

$$t = R_s C_s \quad (28)$$



**Figure I-11:** Le diagramme de Fresnel.

D'après le diagramme de Fresnel (figure I-11) le facteur des pertes s'écrit:

$$\operatorname{tg} d = \frac{V_{CS}}{V_{RS}} = \frac{I}{jC_s \omega} \cdot \frac{1}{IR_s} = \frac{1}{jR_s C_s \omega} \quad (29)$$

### I-5-2 Circuit parallèle

C'est la représentation la plus utilisée (figure I-12), car aux basses fréquences la capacité  $C_p$  est considérée comme un circuit ouvert, donc le courant total est égal au courant qui circule dans la conductance  $G_p$ .

Du diagramme de Fresnel (figure I-13), on déduit la valeur des pertes sous forme :

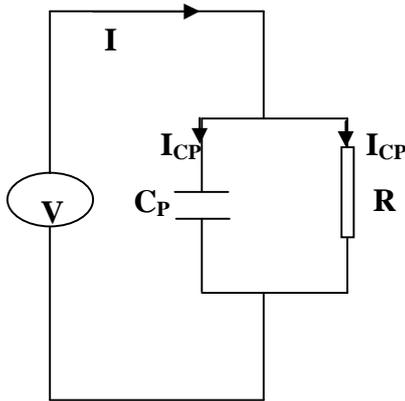


Figure I-12: Circuit parallèle.

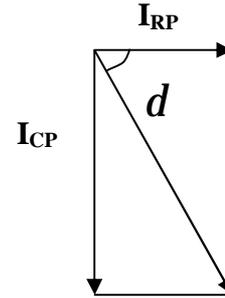


Figure I-13: Diagramme de Fresnel.

$$\operatorname{tg} d = \frac{I_{CP}}{I_{RP}} = \frac{jC_p \omega V}{V / R_p} = jC_p R_p \quad (30)$$

La valeur des pertes diélectriques donne une idée sur la qualité de l'isolant, du fait qu'elle traduit l'inertie des entités constituant l'isolant [2].

### I-6 La constante diélectrique et la fréquence :

Lorsque un champ électrique alternatif est appliqué, la fréquence du signal joue un rôle important. Pour un champ  $\vec{E}$  de forme sinusoïdale, et s'écrivant:

$$E = E^0 e^{-j\omega t} \quad (31)$$

La forme du vecteur polarisation a pour expression:

$$P = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) E^0 e^{-j\omega t} \quad (32)$$

En considérant en première approximation que  $\epsilon_r$  va prendre une valeur réelle, la densité du courant est alors donnée par:

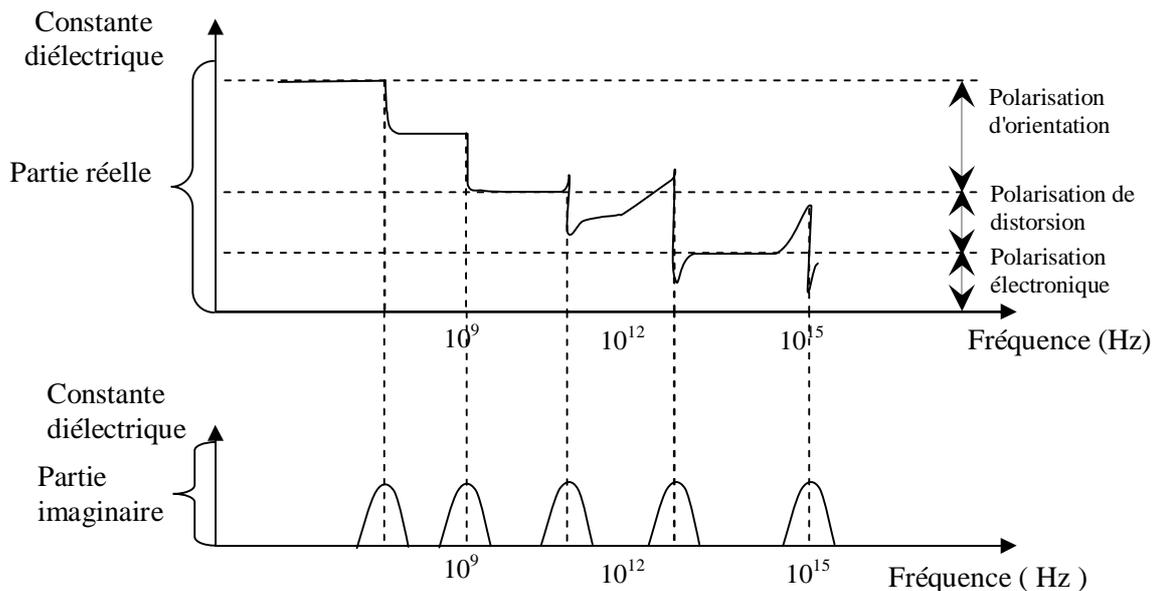
$$J = \frac{dP}{dt} = -j\omega \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) E^0 e^{-j\omega t} \quad (33)$$

La polarisation électronique suit le champ électrique instantanément, car seulement le déplacement du nuage électronique est impliqué. Par contre, la polarisation de distorsion (ionique) ne peut pas répondre rapidement à la vitesse du changement du champ à cause du déplacement entier de l'ion.

Les polarisations (électronique et ionique) sont sujettes de la force de restauration contractive, donc elle est responsable de l'augmentation de la fréquence de résonance. La polarisation dipolaire (d'orientation) exige le mouvement de la molécule complète, et elle s'oppose au désordre thermique.

Aux basses fréquences, les trois types de polarisation contribuent à la partie réelle de la constante diélectrique.

La réponse de la polarisation au champ appliqué va être liée à la fréquence du signal. Cette dépendance a un impact soit sur la partie réelle de la valeur de la constante diélectrique, soit sur la partie imaginaire (figure I-14). Elle est reliée à la force de restauration contractive dans le cas des polarisations électronique et ionique et au désordre thermique dans le cas de la polarisation d'orientation. Il en résulte un déphasage du courant d'environ  $\pi/2$ .



**Figure I-14:** Contribution des polarisations à la valeur de la permittivité en fonction de la fréquence.

D'après l'équation de Maxwell, l'indice de réfraction est lié à la permittivité relative, au delà de la fréquence optique par [3] :

$$n_r = \epsilon_r^{1/2} \quad (34)$$

Sachant qu'il existe une relation entre la permittivité et la polarisabilité moléculaire, l'une peut relier l'indice de réfraction  $n_r$  aux propriétés moléculaires par la relation:

$$n_r = \left( \frac{1 + (2aN / 3e_0)}{1 - (aN / 3e_0)} \right)^{1/2} = 1 + \frac{aN}{2e_0} \quad (35)$$

$a$  : la polarisabilité du matériau.

$N$  : la densité de molécule.

L'équation (21) conduit à la formule de Lorentz-Lorentz:

$$\frac{n_r^2 - 1}{n_r^2 + 2} = \frac{N \cdot a(w)}{3e_0} \quad (36)$$

L'effet de la densité  $N$  sur la permittivité des films est plus fort que celui de la polarisabilité des molécules (car la possibilité de diminuer la valeur de la polarisabilité des molécules est limitée) [3].

## I-7 Matériau à faible permittivité

### I-7 -1 Définition

Les matériaux à faible permittivité ou « *low-k* » sont des matériaux qui possèdent de faibles valeurs de la permittivité  $\epsilon_r$  ; un diélectrique *low-k* idéal serait un matériau qui est composé d'un ensemble matière plus pores.

### I-7-2 Les films poreux

Les avancées technologiques montrent que la meilleure façon de réduire la constante diélectrique (permittivité relative), c'est de réduire la densité des films. En effet, d'après les équations 17 et 21, le nombre de molécules joue un rôle important dans la réduction de la permittivité du film. C'est pourquoi, pour atteindre cet objectif, on réduit la densité des films en introduisant des pores d'une manière contrôlée dans le film. Les films poreux vont être considérés comme constitués de deux composantes: la première est constituée du solide (squelette) qui contient le diélectrique et la deuxième est constituée des pores qui ont une permittivité relative égale à 1 (la permittivité du vide).

### I-7-3 Les films low k

#### I-7-3-1 Exemple de films low k

##### a- Les films à base de Siloxane "SSQ"

Le Siloxane (T-resins) est un polymère composé de groupements organiques et inorganiques; il a une formule empirique de la forme :  $R-Si_{3/2}-O$  (figure I-15). Le substitut R dans le silicone peut être un hydrogène, alkyl ou alkoxy.

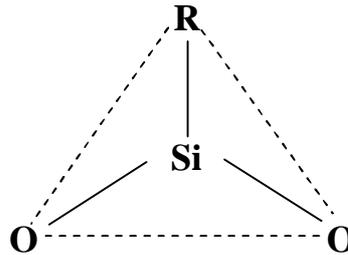


Figure I-15: Ossature du Siloxane.

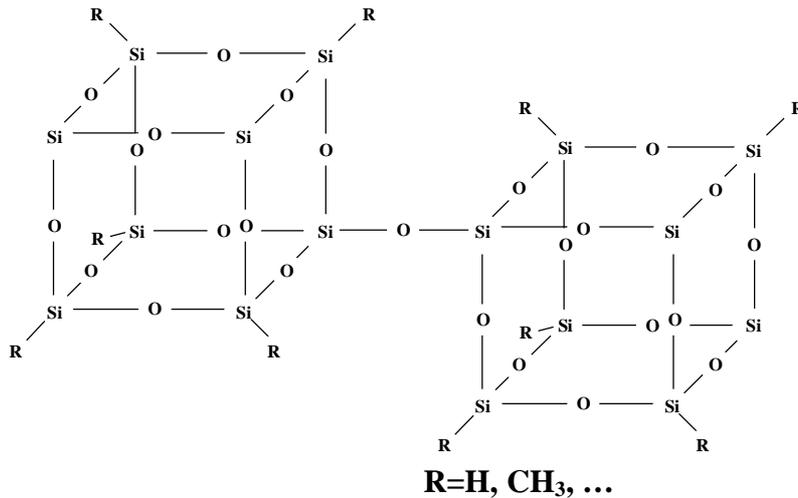
Les substitutions organiques donnent une faible densité et une faible constante diélectrique aux films car la liaison Si-R est moins polarisable par rapport à la liaison Si-O dans  $SiO_2$ .

Dans les applications micro électroniques les matériaux à base de siloxane sont principalement le siloxane – hydrogène (HSQ) et le siloxane méthyle (MSQ), ce dernier a une faible constante diélectrique que celle du HSQ.

##### b- Le dioxyde de silicium ( $SiO_2$ )

La silice est formée en tétraèdre ( $SiO_4$ ), où le Si est entouré de quatre atomes d'oxygène. Chaque atome d'oxygène est lié à deux atomes de silicium (figure I-16). L'atome du silicium est au centre du tétraèdre d'oxygène.

Tous les types de silice possèdent une haute stabilité chimique et thermique et leurs densités varient entre 2 et 3  $g/cm^3$ . Les films de silice amorphe utilisés en micro électronique, ont une densité de 2,1 - 2,3  $g/cm^3$  et un indice de réfraction de 1,46. Une faible valeur de la constante diélectrique  $\epsilon_r$  est obtenue lorsque on remplace la liaison Si-O par une liaison moins polarisable, telle que Si-F en produisant un matériau de type FSG (F doped silica glasses).



**Figure I-16:** Structure développée de matériaux à base de siloxane.

### c- Les Polymères organiques

Les polymères organiques sont divisés en deux groupes selon le comportement de leurs propriétés diélectriques.

#### *i-* Polymères organiques apolaires " low loss "

Un polymère organique apolaire ou à faible pertes est caractérisé par une liaison entre ses molécules de type covalent (C-C). La valeur de la constante diélectrique peut être estimée en utilisant uniquement la densité et la composition chimique. La relation entre la constante diélectrique et la densité est donnée par l'équation de Clausius –Mossotti (équation 21). Par définition, les polymères à faibles pertes possèdent une constante diélectrique indépendante de la fréquence.

#### *ii-* Polymères organiques polaires

Les polymères organiques sont composés d'atomes qui possèdent des électronégativités différentes, ce qui favorise la distribution des charges asymétriques. Les polymères polaires ont donc des hautes valeurs de pertes diélectriques et leur constante diélectrique va être dépendante de la fréquence.

## d- Carbone amorphe

Ce matériau est généralement obtenu par la méthode PECVD (Plasma enhanced chemical vapor deposition) à partir de décharges dans des gazes fluor-carbone. Ce matériau n'a pas suscité beaucoup d'attention à cause de la grande difficulté à réaliser une faible valeur de la constante diélectrique bien qu'il possède une stabilité thermique et des propriétés mécanique acceptables.

### I-7-3-2 Structure des pores

La connaissance de la structure des pores, a pour but de donner une interprétation aux résultats obtenus de la caractérisation d'un film. Il est important d'assumer des hypothèses sur la géométrie des pores afin d'estimer la porosité du film.

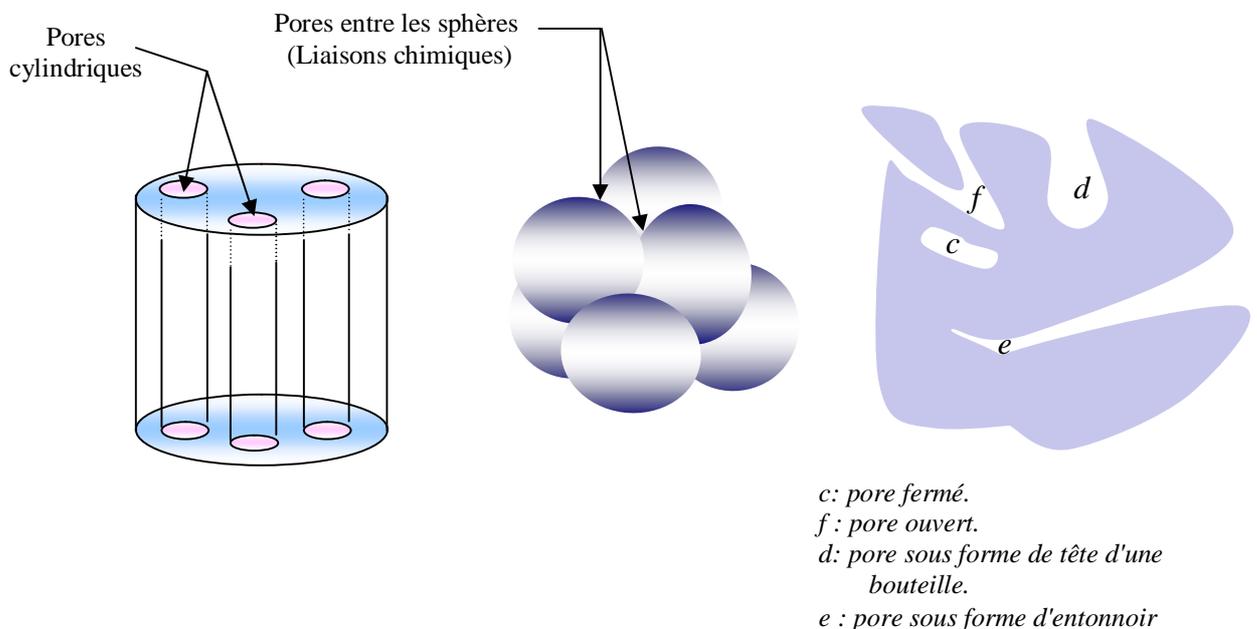
On distingue deux types des pores (figure I-17):

#### a. Les pores ouverts

On appelle pores ouverts, tous les pores qui sont accessibles par une sonde de mesure.

#### b. Les pores fermés

Ces sont des pores possédant un diamètre inférieur au diamètre de la sonde de mesure.



**Figure I-17:** Les différents types de pores.

### I-7-3-3 Catégories des pores

L'IUPAC (*International Union for Pur and Applied Chemistry*) a classé les pores, selon leurs diamètres en deux catégories [3]: micropores et mésopores.

#### *i-* Micropores

Les micropores sont des pores qui possèdent un diamètre inférieur 2 nanomètres.

#### *ii-* Mésopores

Le diamètre de ces pores se situe entre 2 et 50 nanomètres. Cette catégorie est divisée en deux classes :

**a-** Mésopores avec micro-connexion : les pores sont connectées par des micro canaux.

**b-** Mésopores avec méso-connexion : la liaison entre ces pores est réalisée par des méso canaux

### I-7-3-4 Fermeture des pores

Les techniques de dépôt de films minces telles que la CVD (*Chemical Vapor Deposition*), et la PVD (*Physical Vapor Deposition*) sont optimisées pour des substrats non poreux. De ce fait, le dépôt d'une couche métallique (dans le but de réaliser une structure *Métal/Isolant/Métal*) sur des films à micro ou méso-pores est accompagnée d'une pénétration du métal dans les films poreux en diffusant à travers les pores. Pour éviter la pénétration de ces espèces, les films poreux ont besoin d'une couche protectrice déposée au dessus du diélectrique pour fermer les pores existants. La couche protectrice est utilisée comme une barrière contre les contaminations et l'humidité lors de l'exposition des films à l'environnement de réalisation.

La nature de cette couche est dépendante de la géométrie des pores (diamètre). Par exemple, une couche de TaN (nitrure de tantale) est utilisée pour les films à mésopores [3].

### I-7-3-5 La permittivité et la porosité

La porosité  $p$  est défini comme étant le rapport du volume occupé par les pores divisé par le volume total.

$$p = \frac{V_p}{V} \quad (36)$$

$V_p$  : volume des pores

$V$  : volume total

La permittivité relative des films est directement liée à la porosité; cette dépendance est donnée par la relation [3]:

$$\frac{e_r - 1}{e_r + 2} = p \cdot \frac{e_1 - 1}{e_2 + 2} + (1 - p) \frac{e_2 - 1}{e_2 + 2} \quad (37)$$

$e_1$  : La permittivité du matériau inclus dans les pores.

$e_2$  : la permittivité du squelette.

$p$  : la porosité du film.

Hurbesh et al [3] ont montré expérimentalement que lorsque les pores ne sont pas remplis ( $e_r = 1$ ), on obtient la relation :

$$\frac{e_r - 1}{e_r + 2} = (1 - p) \frac{e_2 - 1}{e_2 + 2} \quad (38)$$

## II-1 Introduction

Dans la technologie multicouche, la réduction de la valeur de la permittivité de l'isolant intermétallique est une solution élégante pour réduire le temps de retard du signal se propageant entre les interconnexions. Jusqu'à maintenant, l'oxyde de Silicium a été largement utilisé comme diélectrique d'interconnexion. Cependant sa permittivité reste relativement élevée (de l'ordre de 4) et il est devenu impératif de lui trouver un remplaçant ayant une faible permittivité.

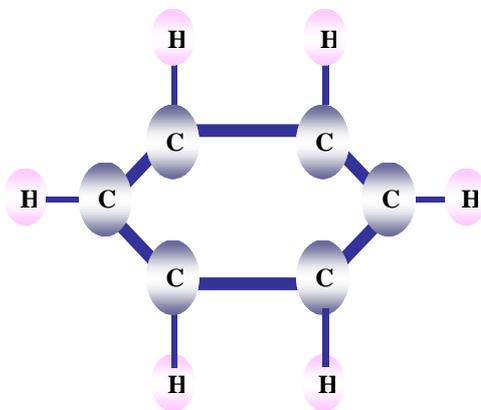
Beaucoup de recherches sont actuellement menées dans le but de trouver des matériaux à faible permittivité. L'utilisation d'une molécule cyclique tel que celle du DPMS pourrait permettre de déposer un matériau à faible permittivité du fait de l'existence de vides créés par ces cycles dans le film déposé.

## II-2 La molécule *DiPhényle Méthyle Silane "DPMS"*

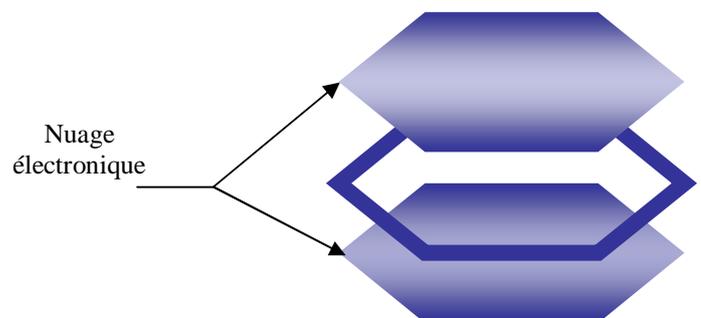
### II-2-1 Le Benzène

Des expériences de diffraction de rayons X et de diffraction électronique ont montré que le cycle de la molécule de benzène est plan et a la forme d'un hexagone régulier dont toutes les liaisons carbone-carbone sont égales et forment entre elles des angles égaux à  $120^\circ$  comme le cas des liaisons C-CH (figure II-1) [4].

Chaque carbone possède un électron non engagé dans une liaison, les six électrons forment un système  $\Pi$  délocalisé, ces électrons forment un nuage au dessus du plan du cycle (figure II-2). L'aromaticité est liée à la présence dans une molécule cyclique d'un système d'électrons  $\Pi$  délocalisé. L'énergie de la molécule de benzène (énergie de formation à partir des atomes du carbone et d'hydrogène) est égale à 1317.1 kilocalories/mole [4].



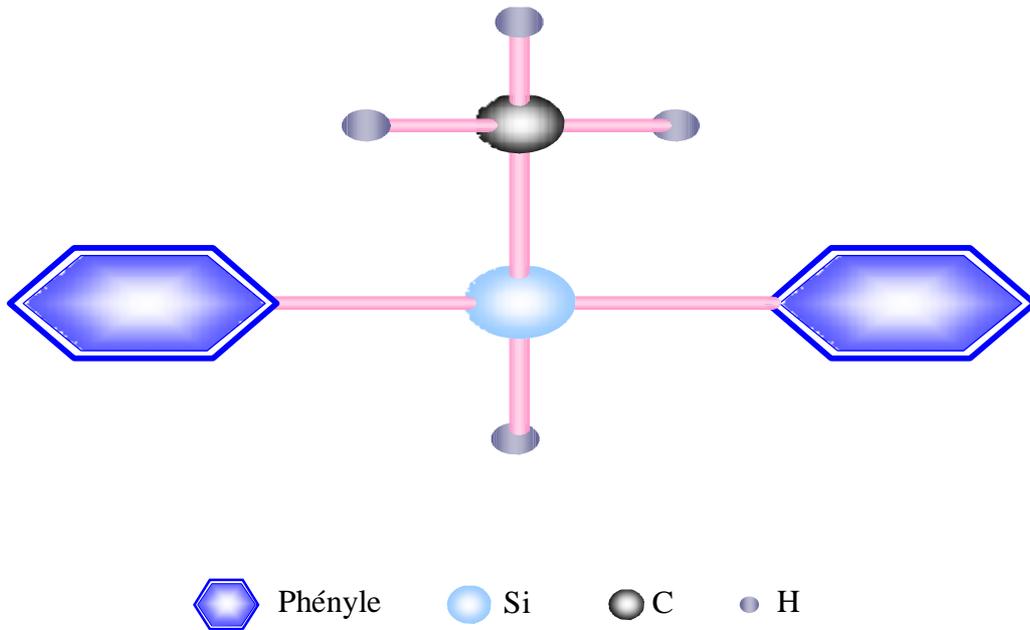
**Figure II-1:** Le Benzène



**Figure II-2:** Nuage électronique dans le benzène

## II-2-2 Le DPMS (DiPhényleMéthyleSilane)

Le Diphényle Méthyle Silane est un organosilicié comportant deux cycles aromatique connectés à un atome de silicium central, lui même lié à un atome d'hydrogène et un groupement méthyle (figure II-2). Sa masse molaire est de 198.34 g/mol et sa température d'ébullition est de 366°C à 1 Atm. Sa tension de vapeur est faible [3].



**Figure II-3 :** Structure de molécule DPMS (*DiPhényle Méthyle Silane*).

## II-3 Caractérisation physico-chimique

### II-3 -1 Protocole de travail

L'élaboration des films déposés à partir de vapeurs de DPMS est réalisée par la technique PECVD dans un réacteur RCER (*Résonance Cyclotronique Électronique Répartie*), excité par un générateur micro-onde (2.45 GHz). Les films sont déposés sur des substrats en verre métallisé avec de l'aluminium ou cuivre, destinés à la caractérisation électrique, et des substrats en silicium intrinsèque, destinés à l'analyse par spectroscopie infrarouge.

### II-3 -2 La Spectroscopie Infrarouge FTIR

La Spectroscopie Infrarouge met en jeu des échanges d'énergie entre une molécule et un rayonnement électromagnétique. L'analyse par cette spectroscopie permet la détection des

liaisons moléculaires existant dans le film ainsi que l'identification des entités nouvelles qui peuvent apparaître. Il en résulte l'obtention d'un spectre représentant l'intensité d'absorption (ou de transmission) des liaisons chimiques (pics de vibration) en fonction du nombre d'onde.

**a. Différents modes de vibration :**

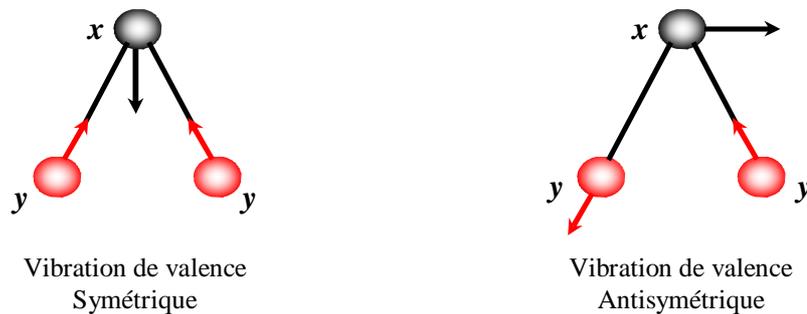
**i- Mode d'élongation (Stretching  $\nu$ ) :**

Le mode d'élongation (ou vibration de valence) correspond à un déplacement des atomes suivant l'axe de la liaison. Les élongations sont au nombre de deux, symétrique et antisymétrique (figure II-4).

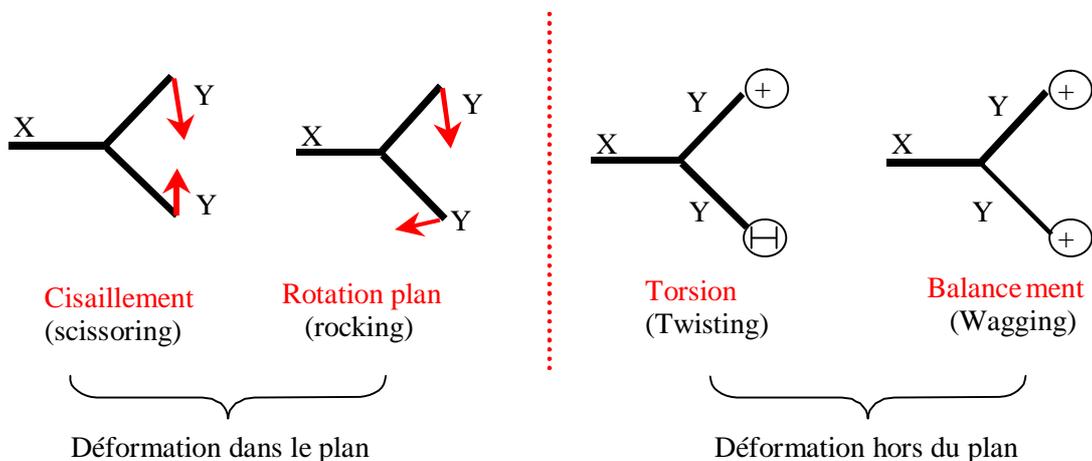
**ii- Modes de déformation:**

Il existe quatre types de modes de déformation [5] (figure II-5) :

- deux modes de déformation dans le plan : - Cisaillement  
- Rotation
- deux modes de déformation hors du plan: - Torsion  
- Balancement



**Figure II-4:** Mode d'élongation.



**Figure II-5:** Modes de déformation.

### II-3-3 Banc de caractérisation par spectroscopie FTIR

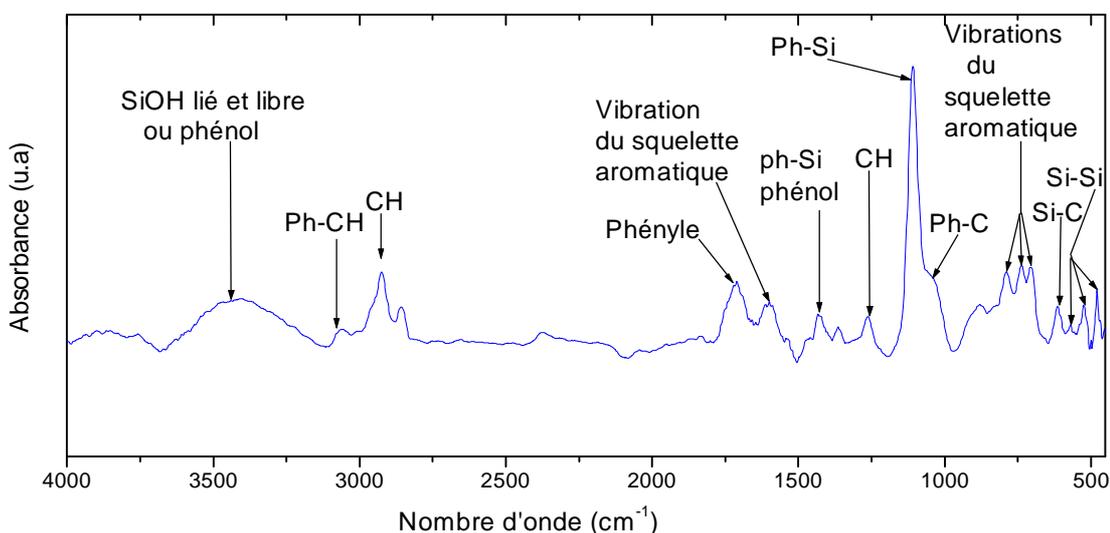
L'étude physico-chimique de nos films qui nous avons fait en utilisant un spectrophotomètre à transformée de Fourier de type Nicolet (avater 360 N) qui travaille en simple faisceau dans une gamme de nombre d'ondes allant de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ . Lors de l'enregistrement des spectres nous commençons par relever en premier lieu le spectre du substrat seul (silicium résistif) qui servira de référence, puis nous enregistrons ensuite le spectre relatif au film avec le substrat.

Le spectre final obtenu est le résultat de la soustraction du spectre de la référence de celui du film avec son substrat. Il correspond à la moyenne de l'accumulation de 32 balayages avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### II-4 Spectre FTIR de films déposés à partir de vapeurs de DPMS pur

#### II-4-1 Identification des liaisons:

Le spectre d'absorption infrarouge d'un film préparé à partir d'un plasma créé dans des vapeurs de Diphényle méthyle silane à une puissance de décharge micro-onde de 100 watts est représenté sur la figure II-6.



**Figure II-6:** Spectre d'absorption infrarouge d'un film déposé à partir de vapeurs de DPMS pures élaboré à une puissance de décharge plasma micro-onde de 100 watts.

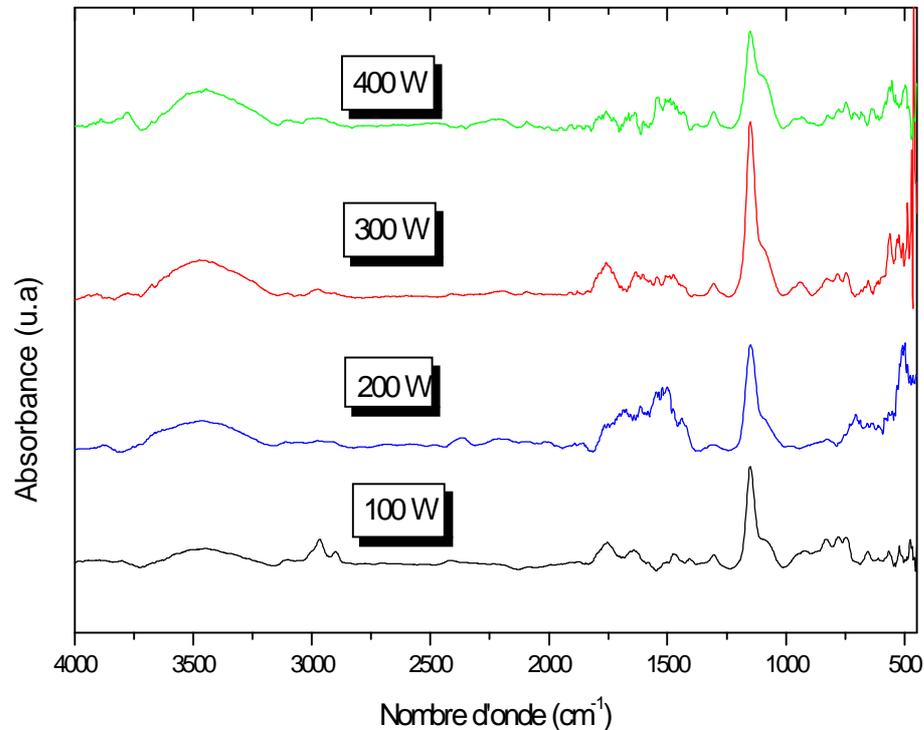
Le spectre d'absorption infrarouge de films déposés à partir de vapeurs de diphénylméthylesilane pures présente les principales régions et pics de vibrations représentés dans le tableau II-1.

Type de liaison	Position $\text{cm}^{-1}$	Référence
Si-Si	480	[6]
Si-Si	524	[7]
Si-Si	568	[7]
Élongation Si-C	613	[7]
Déformation du Ph-Si	736	[6]
Déformation de C-H dans le phényle	788	[7]
Vibration de Ph-C	1050	[7]
Vibration de Ph-Si	1111	[3] [8] [6]
Déformation de CH dans $\text{SiCH}_{2,3}$	1261	[9]
Ph-silane / phénol	1432	[5] [7]
Vibration du squelette aromatique	1600	[6] [7] [10]
Vibration de phényle	1710	[8]
Vibration des CH	2850-2950	[3]
Elongation de Ph-CH	3060	[7]
Vibrations de Si-OH liés et isolés, phénol	3200-3700	[5] [8]

**Tableau II-1:** Identification des bandes de vibrations infrarouges observées sur les spectres de films élaborés à partir de vapeurs de DPMS

### II-4-2 Effet de la puissance de décharge :

Sur la figure II-7, nous avons reporté les spectres FTIR de films déposés à partir de vapeurs de DPMS pur en variant la puissance de décharge plasma micro-onde de 100 à 400 W.

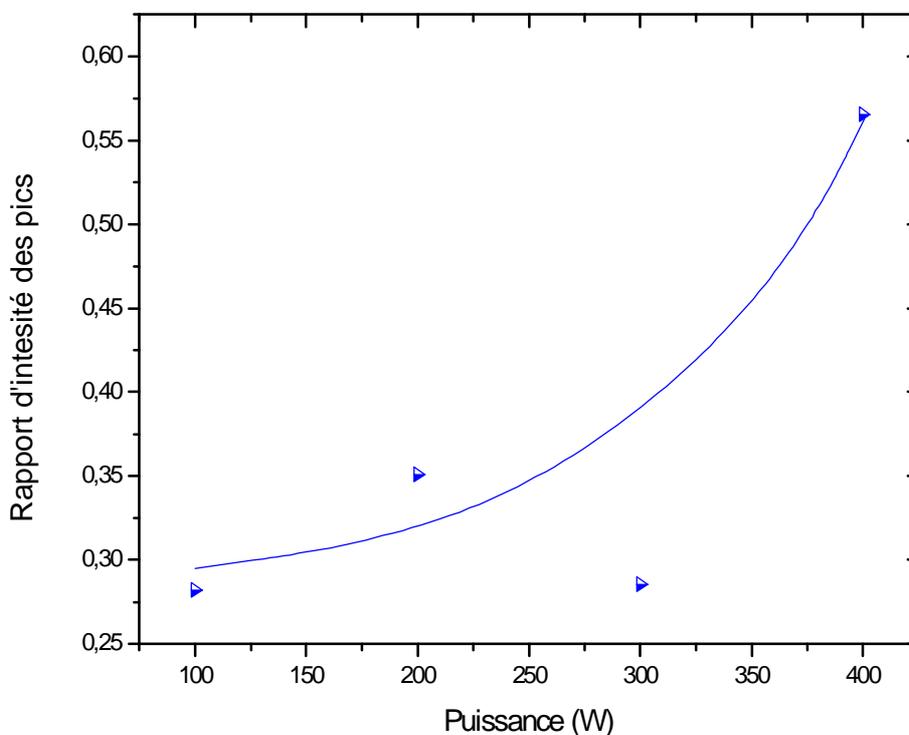


**Figure II-7:** Spectres infrarouges des films élaborés à partir d'un plasma créé dans des vapeurs de DPMS pures, pour différentes puissances de décharge.

L'augmentation de la puissance au delà de 100 watts entraîne :

- Ø La diminution de l'intensité des pics relatifs aux groupes  $\text{CH}_{3,2}$  ( $2960\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ ).
- Ø Une augmentation de l'intensité de la large bande de la liaison OH entre  $3700\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ , traduisant une absorption d'eau. Cette absorption aurait pu se produire peut lors de la remise à l'air.
- Ø L'augmentation de l'intensité du phénol ( $1424\text{ cm}^{-1}$ ).
- Ø L'augmentation de l'intensité de l'épaulement Ph-C ( $1055\text{ cm}^{-1}$ ).
- Ø Le décalage des pics des cycles aromatiques située à  $3045\text{ cm}^{-1}$  dans les films déposés à 100 watts vers les hautes fréquences (nombres d'ondes). Ce décalage de pics pourrait être dû à la formation de films denses et / ou à la différence d'épaisseur entre les films [2].

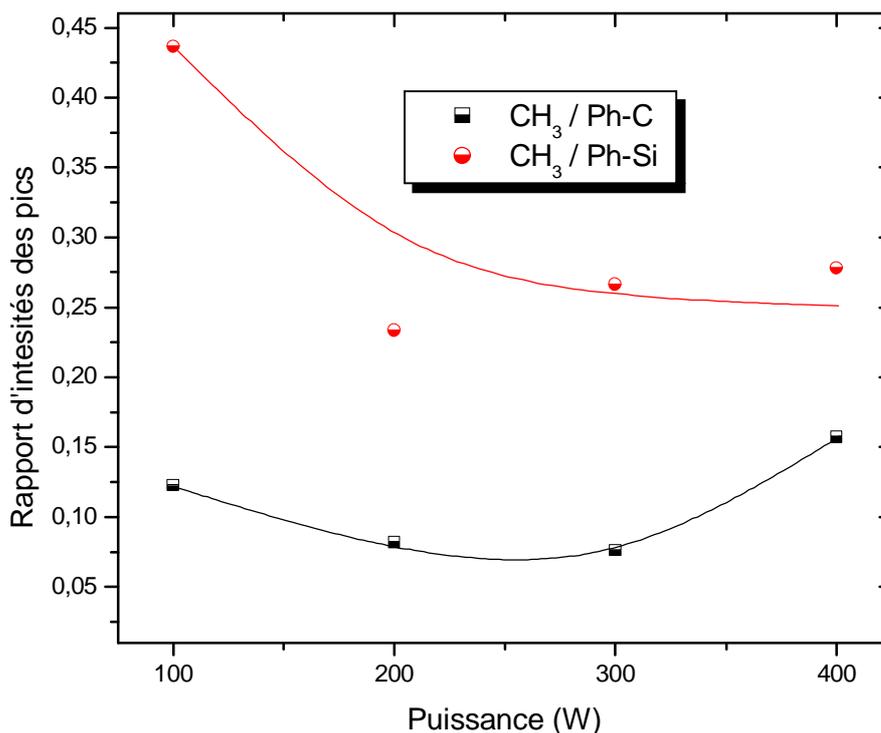
Pour déterminer les différentes entités qui sont sensibles à la variation de la puissance de décharge, nous avons étudié les rapports des intensités des pics Ph-C/Si-Ph, CH<sub>3</sub>/Si-Ph et ce, en fonction de la puissance. La figure II-8 représente la variation du rapport d'intensité des pics Ph-C/Si-Ph en fonction de la puissance de décharge plasma micro-onde.



**Figure II-8:** Variation du rapport d'intensité des pics Ph-C/Ph-Si des films élaborés à partir d'un plasma de vapeurs de DPMS pur, en fonction de la puissance de décharge.

Si on admet l'hypothèse de conservation des cycles du phényle, une faible valeur du rapport Ph-C/Ph-Si est obtenue pour une puissance de décharge 100 W. Si on augmente la puissance de décharge, le rapport Ph-C/Ph-Si augmente. Cette augmentation est probablement causée par la fragmentation de la molécule diphenyle méthyle silane produisant des groupements phényle, et des groupes méthyles ce qui favorise la création des liaisons de type Ph-C.

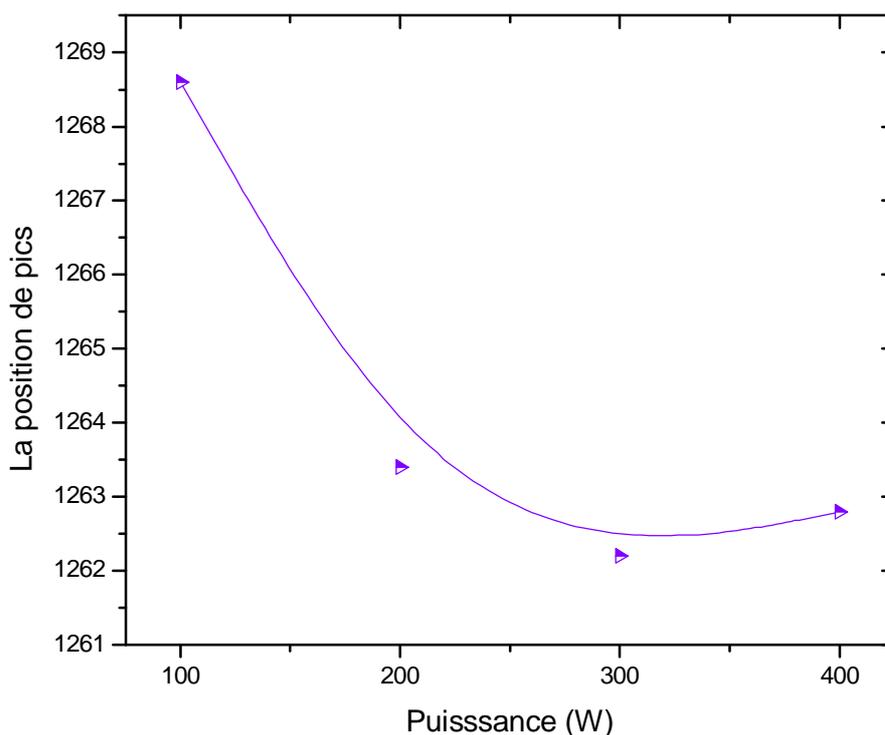
La variation des rapports d'intensités de CH<sub>3</sub> (1261 cm<sup>-1</sup>)/Ph-C, CH<sub>3</sub> (1261 cm<sup>-1</sup>)/ph-Si en fonction de la puissance est reportée sur la figure II-9. Nous observons que le rapport des intensités des groupes CH<sub>3</sub>/ Ph-C ne suit pas une variation monotone, ceci est probablement dû à la variation des intensités des liaisons Si-C-H<sub>3</sub> et Ph-C au même temps.



**Figure II-9:** Variation des rapports d'intensités des pics de CH<sub>3</sub>/Ph-C, CH<sub>3</sub>/Ph-Si de films élaborés à partir d'un plasma créé dans des vapeurs de DPMS pur, en fonction de la puissance de décharge plasma micro-ondes.

Par contre, le rapport CH<sub>3</sub>/Ph-Si prend une valeur maximale pour une puissance de 100 watts (environ 44 %), il diminue ensuite en fonction de la puissance jusqu'à atteindre 28 % à 400 watts. La forte décroissance de ce rapport d'intensité montre que la molécule DPMS est plus en plus fragmentée lorsque la puissance de décharge augmente.

La position du pic relatif aux groupements CH<sub>3</sub> dans les films déposés à 100 watts (figure II-10) se situe à 1269cm<sup>-1</sup> puis elle se décale aux environ de 1262 cm<sup>-1</sup> à 400 watts. Si on admet l'hypothèse que le décalage des pics vers les hautes fréquences est dû à la formation de films denses, à 100 watts la molécule, n'est que faiblement dissociée, alors qu'à 400 watts la position du pic traduit une plus forte dissociation de cette molécule; confirmant les résultats obtenue lors de l'étude de la variation du rapport d'intensité CH<sub>3</sub>/Ph-Si.



**Figure II-10:** Variation de la position du pic de  $\text{CH}_3$  des films élaborés à partir d'un plasma créé dans des vapeurs de DPMS pur, en fonction de la puissance de décharge plasma micro-onde

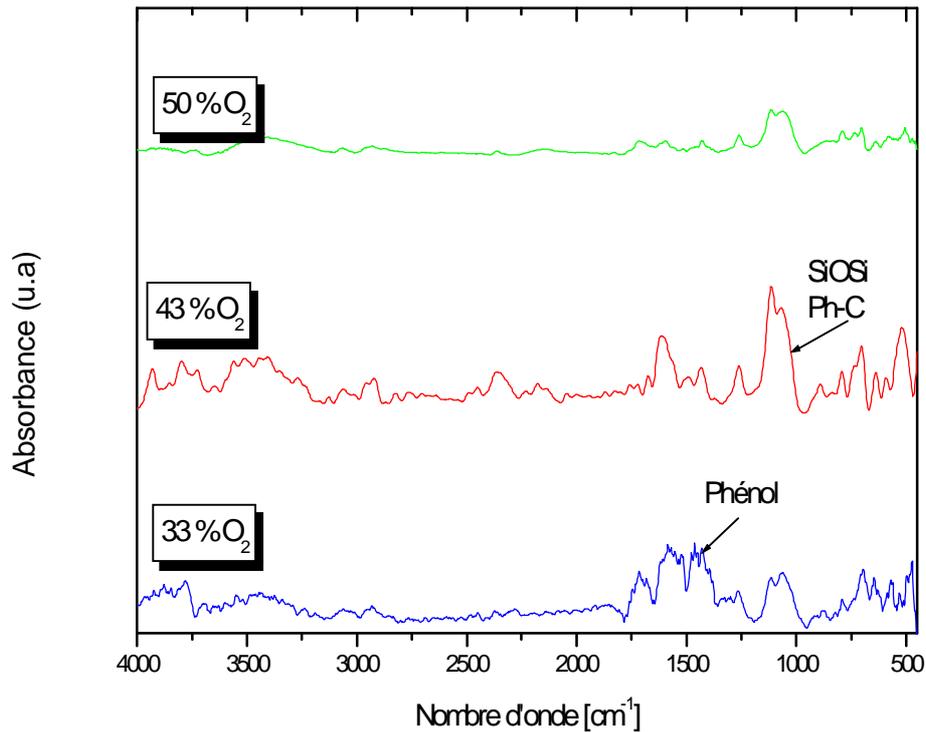
### II-3-4 Effet de l'addition d'une pression partielle d'oxygène sur les spectres FTIR des films

L'addition de l'oxygène aux vapeurs de DPMS a été faite dans le but de réduire la concentration des groupements organiques dans les films déposés. En effet, il est connu que l'oxygène atomique peut s'associer avec le carbone pour former des groupements volatiles tels que  $\text{CO}_2$  [12].

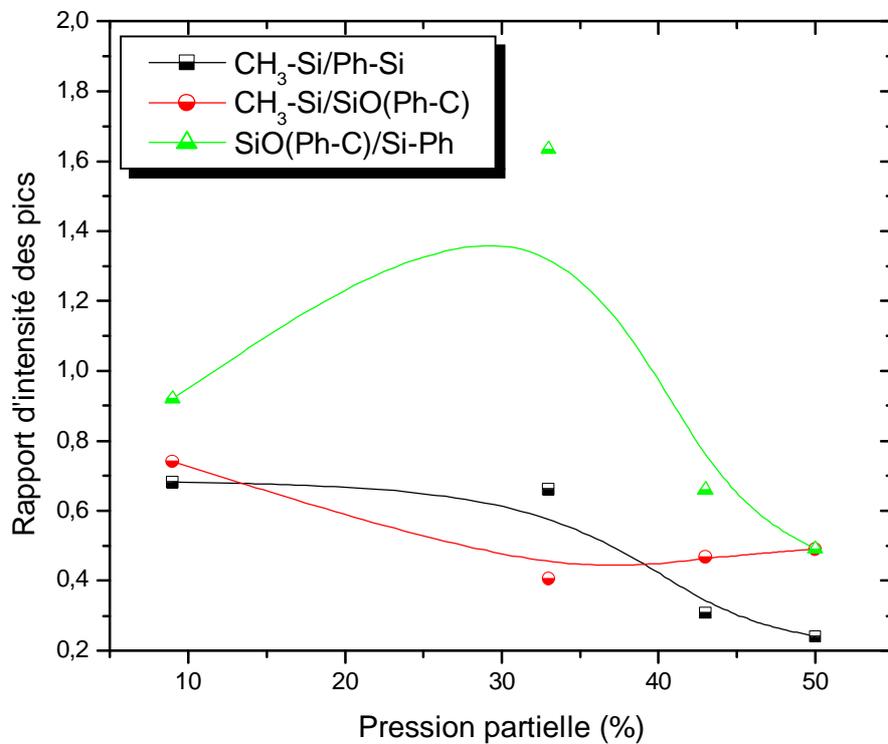
Les spectres infra rouges des films élaborés en utilisant 1mtorr de vapeurs de DPMS, et en variant le pourcentage de l'oxygène, sont reportés sur la figure II-11.

Pour un pourcentage de 33 % d'oxygène dans le mélange DPMS/ $\text{O}_2$ , nous observons nettement le pic de phénol. Cependant, une augmentation plus importante du pourcentage de l'oxygène induit une diminution de l'intensité de ce pic.

Sur la figure II-12, nous avons reporté la variation des rapports d'intensités de SiOSi (Ph-C)/Ph-Si,  $\text{CH}_2$ /Ph-Si et  $\text{CH}_2$ /SiOSi (Ph-C).



**Figure II-11:** Spectres infrarouges des films élaborés à partir d'un plasma créé dans un mélange composé de 1mtorr de vapeurs DPMS et différents pourcentages d'oxygène.



**Figure II-12:** Variation des rapports d'intensité de différents pics dans des films élaborés à partir d'un plasma de 1mtorr DPMS et différents pourcentages d'oxygène.

Le tableau II-2 résume la variation de rapport des intensités de SiOSi (Ph-C)/Ph-Si, CH<sub>3</sub>/Ph-Si et CH<sub>3</sub>/SiOSi (Ph-C).

	Taux d'oxygène dans le mélange 9 %	Taux d'oxygène dans le mélange 50 %	Variation relative des rapports %
SiOSi (Ph-C)/Ph-Si	0.92	0.49	46.7
CH <sub>3</sub> / SiOSi (Ph-C).	0.74	0.49	33.7
CH <sub>3</sub> /Ph-Si	0.68	0.24	64.7

**Tableau II-2:** Variation des rapports des intensités des pics de SiOSi (Ph-C)/Ph-Si, CH<sub>3</sub>/Ph-Si et CH<sub>3</sub>/SiOSi (Ph-C).

Nous remarquons (Tableau II-2) une diminution des rapports des intensités de SiOSi (Ph-C)/Ph-Si, CH<sub>2</sub>/Ph-Si et CH<sub>2</sub>/SiOSi(Ph-C) en fonction de l'accroissement du pourcentage de l'oxygène, et que la variation relative de la diminution de groupes CH<sub>3</sub> est plus importante que celle de groupes SiOSi(Ph-C). L'augmentation de la pression partielle de l'oxygène provoque la diminution des liaisons C-H due probablement à la formation du CO<sub>2</sub> à la surface du films[12] [13].

### II-3-5 Effet de la puissance de décharge sur des films déposés avec un mélange composé de

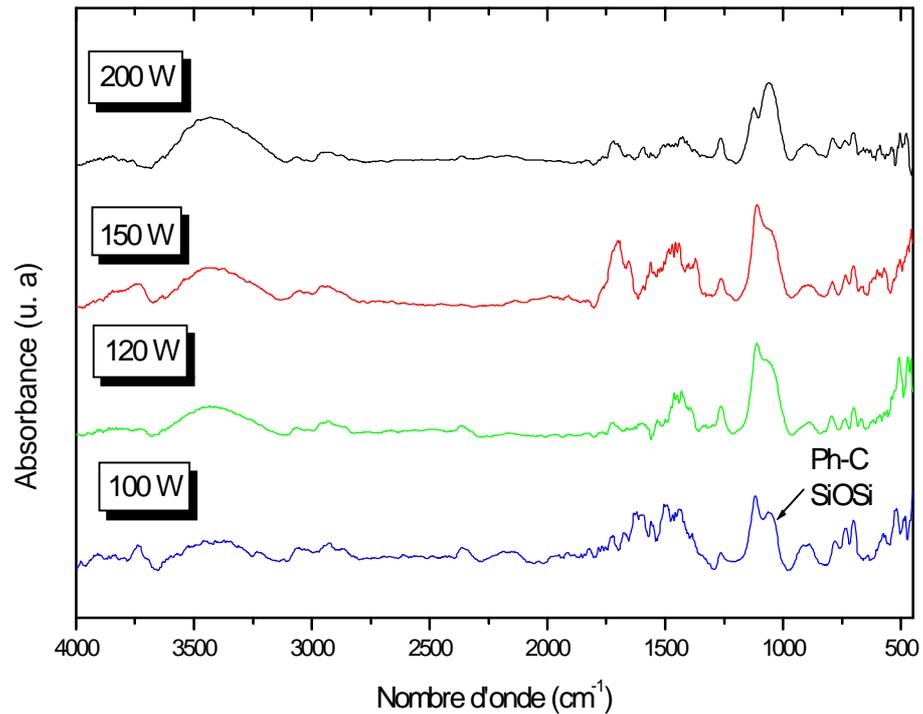
#### 50% DPMS, 50% O<sub>2</sub> :

Les spectres infrarouges des films élaborés à différentes puissances de décharge plasma micro- onde en partant du mélange 50% DPMS/50% O<sub>2</sub>, sont représentés sur la figure II-13.

La présence du groupement phényle est observée à travers la présence des trois pics successifs situés entre 700 et 800 cm<sup>-1</sup> ainsi qu'à travers celle du pic situé à 1100 cm<sup>-1</sup>. L'épaulement aux environs de 1060 cm<sup>-1</sup> provient de l'interférence des deux pics, attribués aux liaisons de Phényle-Carbone et de SiOSi (1050 cm<sup>-1</sup>).

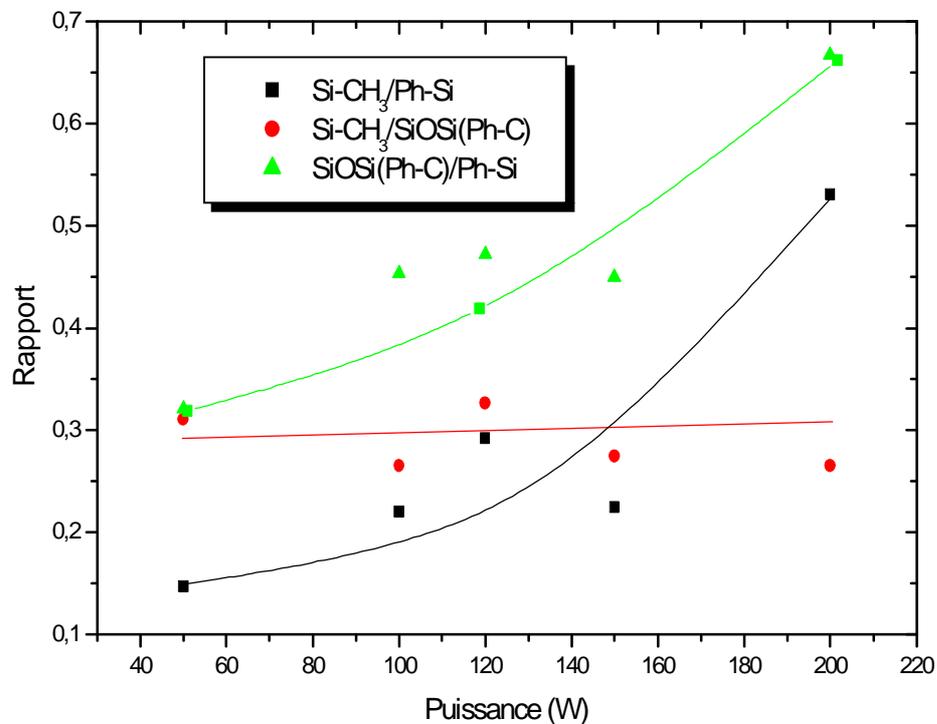
D'après cette figure nous constatons que lorsque la puissance de décharge augmente:

- ✓ L'augmentation de l'absorption du groupes OH, lorsque la puissance de décharge augmente.
- ✓ L'augmentation de l'intensité de l'épaulement (SiOSi, Ph-C).



**Figure II-13:** Spectres infrarouges des films élaborés à partir d'un plasma créé dans 50%DPMS, 50%O<sub>2</sub>, pour différentes puissances de décharge plasma

Sur la figure II-14, nous avons reporté la variation des rapports d'intensités des pics de SiOSi (Ph-C) /Ph-Si, CH<sub>3</sub>/Ph-Si et CH<sub>3</sub>/SiOSi (Ph-C) en fonction de la puissance micro onde.



**Figure II-14:** Variation des rapports d'intensités de différents pics des films élaboré à partir d'un plasma créé dans 50%DPMS, 50%O<sub>2</sub>, pour différentes puissances de décharge plasma micro-ondes.

Nous remarquons une augmentation des rapports des intensités SiOSi (Ph-C) /Ph-Si, CH<sub>3</sub>/Ph-Si en fonction de la puissance de décharge alors que le rapport de CH<sub>3</sub>/SiOSi (Ph-C) diminue légèrement.

Le tableau II-3 résume la variation des rapports des intensités des pics de SiOSi (Ph-C)/Ph-Si, CH<sub>3</sub>/Ph-Si et CH<sub>3</sub>/SiOSi (Ph-C).

	Valeur Min	Valeur Max	Variation relative en %
<b>SiOSi (Ph-C) /Ph-Si</b>	0.32	0.66	106
<b>CH<sub>3</sub>/SiOSi (Ph-C).</b>	0.26	0.32	23
<b>CH<sub>3</sub>/Ph-Si</b>	0.14	0.53	278

**Tableau II-3:** Variation des rapports des intensités des pics de SiOSi (Ph-C) /Ph-Si, CH<sub>3</sub>/Ph-Si et CH<sub>3</sub>/SiOSi (Ph-C)

D'après le tableau II-3, on remarque que la variation relative du rapport CH<sub>3</sub> /Ph-Si est plus prononcée que les variations des rapports restants. Par ailleurs, l'augmentation de la puissance de décharge fragmente davantage les molécules d'oxygène, ce qui mène à une plus grande concentration d'oxygène atomique dans le plasma et ainsi à une oxydation du film et/ou à la diminution plus prononcée de la concentration de carbone (par la formation de molécules volatiles telle que le CO<sub>2</sub>). Ceci explique l'augmentation du rapport SiOSi/PhSi et la légère diminution du rapport CH<sub>3</sub>/SiOSi lorsque la puissance de décharge augmente.

L'augmentation de la puissance de décharge plasma induit une fragmentation plus prononcée la molécule de DPMS. Ceci est traduit par l'augmentation de la concentration des groupements méthyles, au détriment du groupement Ph-Si (augmentation du rapport SiCH<sub>3</sub>/Ph-Si).

#### II-4 Conclusion

L'étude menée dans ce chapitre a été consacrée à la détermination des propriétés physico-chimiques des films élaborés à partir de molécules de DPMS pures et de mélanges DPMS/O<sub>2</sub>, en variant la puissance de décharge plasma micro-onde.

L'analyse par spectroscopie FTIR nous a permis d'assigner les différentes entités, constituants les films élaborés avec et sans l'ajout d'oxygène. Pour les films déposés à partir de DPMS pur, nous avons enregistré l'augmentation des intensités des pics caractéristiques des groupes phényles avec l'accroissement de la puissance de décharge plasma micro-ondes. Cependant, l'ajout de l'oxygène induit d'une part l'apparition des pics SiOSi et grave les groupes Si-CH<sub>3</sub> d'autre part.

### III-1 Introduction:

La caractérisation diélectrique permet d'une part la connaissance de la valeur de la permittivité à travers la mesure de la capacité du l'isolant, et d'autre part les pertes diélectriques dans ce dernier. Dans cette partie, nous présenterons les résultats obtenus sur l'étude des propriétés diélectriques des films et l'effet de certains paramètres sur ces propriétés. L'effet de la nature des électrodes a été étudié sur des structures MIM où les électrodes sont en Al puis sur des structures MIM ayant les électrodes en Cu.

Les mesures diélectriques ont été faites à l'aide d'un pont HP 4284A, couvrant une gamme de fréquence comprise 20 Hz et 1 MHz, et délivrant un signal alternatif qui peut être varié entre 0 et 20V.

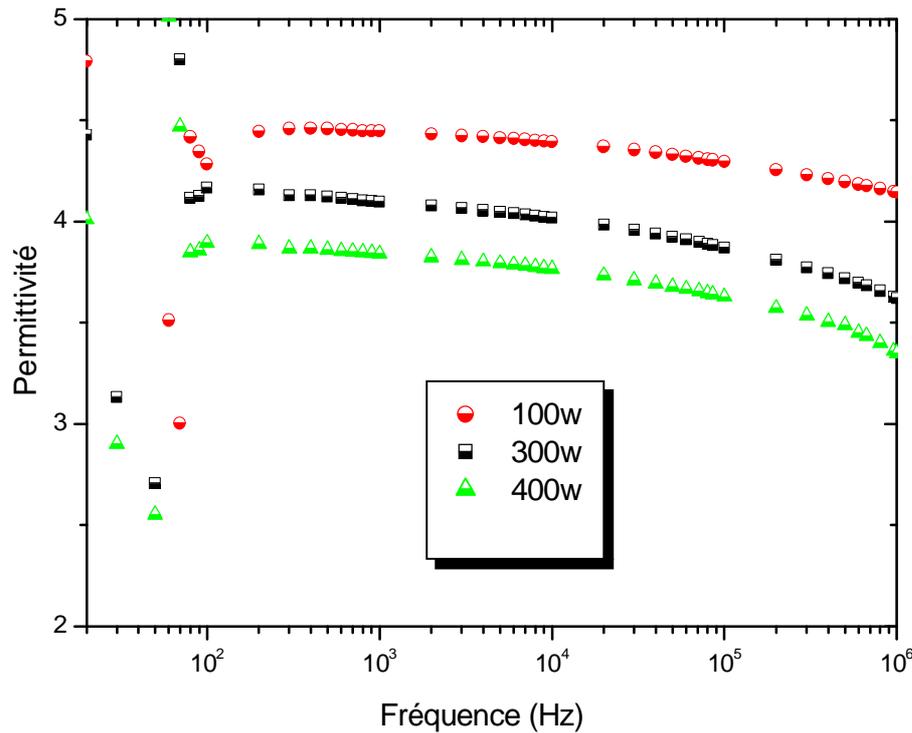
### III-2 Cas des structures MIM avec des électrodes en Al

#### III-2 –1 Films déposés à partir de vapeurs de DPMS seules

##### III-2 –1 –a Etude de la permittivité des films

La figure III-1 représente la variation de la permittivité en fonction de la puissance de décharge plasma. Dans le domaine fréquentiel 20-100 Hz, nous avons enregistré des fluctuations des résultats des mesures, causées par l'interférence du signal alternatif du secteur (50 Hz) avec le signal délivré par le pont RLC.

Lorsque la fréquence varie de 100 à  $10^6$  Hz, la variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence est relativement faible. Pour une puissance de décharge de 400 watts, elle passe du 3.9 à 3.4, soit une variation d'environ 14 % dans le domaine fréquentielle exploré (100 Hz - 1 MHz). Par contre, une diminution de la puissance de décharge micro-onde transmise au plasma induit une augmentation significative de la valeur de la constante diélectrique des films déposés. Ainsi, d'une valeur à 10 kHz de 3.7 pour des films déposés à 400 watts, elle augmente à près de 4.0 dans les films déposés à 300 watts pour atteindre une valeur de près 4.4 dans les films déposés à 100 watts.



**Figure III-1:** Variation de la constante diélectrique de films déposés à partir de vapeurs DPMS seules en fonction de la fréquence (électrodes en Al).

L'augmentation de la puissance du signal micro-onde transmise au plasma produit une diminution de la permittivité des films déposés; cela peut être due à une présence plus importante du cycle du phényle (présence de pore). En effet, aux hautes puissances, à cause des chocs entre les espèces créées par plasma, la fragmentation de la molécule DPMS est plus prononcée ce qui favorise la formation des espèces volatiles de type  $C_x H_y$ , et ainsi le dépôt d'un matériau contenant plus de cycles de phényles et par conséquent d'un film moins dense.

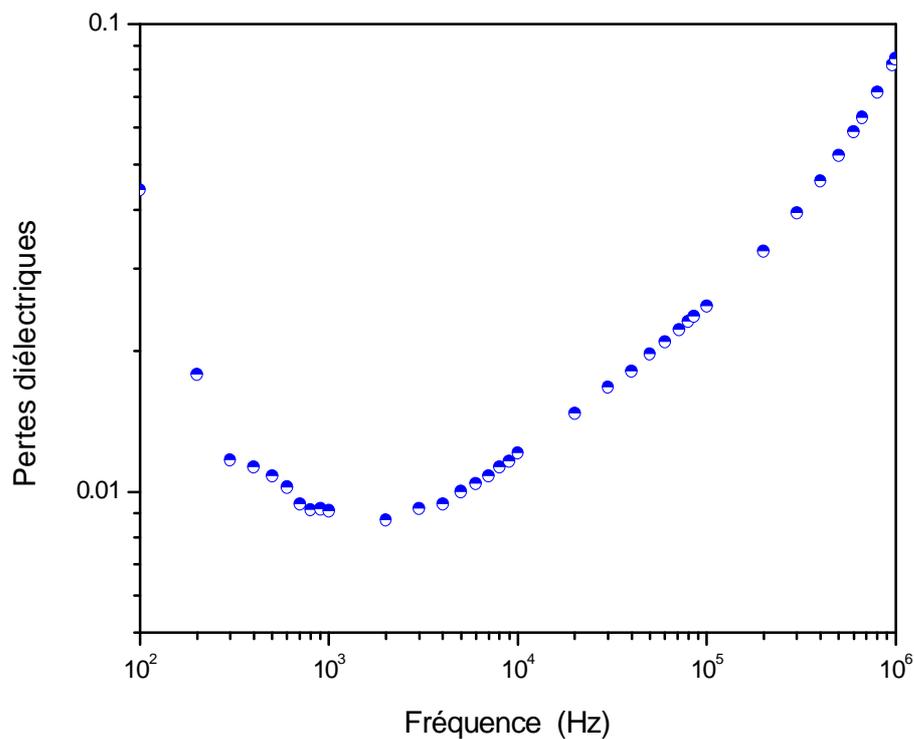
Dans l'analyse par spectroscopie IR, nous avons observé que la présence des groupe  $CH_{3,2}$  est plus significative à 100 W que à 300 et 400 W. D. Shaniryan et al [14] ont montré dans des études menées sur des films SiOCH déposés par PECVD, que les films contenant la plus faible quantité de carbone ont la plus faible densité, et par conséquent une faible permittivité. La présence de  $CH_{3,2}$  dans nos films pourrait favoriser l'augmentation de la permittivité; alors que celle des groupes Ph-C pourrait au contraire diminuer sa valeur. En effet, l'incorporation de cycles dans les films au dépend des groupements  $CH_x$  induit la présence de plus de vide dans le film et ainsi une diminution de leur densité. Par ailleurs, comme la liaison Ph-C est moins polaire que la liaison Si-Ph [3] et comme lorsqu'on augmente la puissance de décharge plasma, la concentration des liaisons Ph-C devient plus importante que celle des liaisons Ph-Si (figure II-8),

ceci peut justifier la diminution de la valeur de la permittivité avec l'augmentation de la puissance de décharge plasma.

Signalons que les films élaborés à 400 watts incorporent plus de groupements OH, en comparaison avec ceux élaborés à 100 watts, confirmant ainsi une plus faible densité des films élaborés à 400 watts (Figure II-7). Néanmoins, la plus faible valeur de permittivité a été obtenue pour ces films (élaborés à 400 watts). Ceci est due probablement au fait que l'effet de la présence des groupes  $\text{CH}_{3,2}$  ainsi que celui des groupes Ph-C sur la valeur de la constante diélectrique sont plus dominant que l'effet de l'absorption de l'eau.

### III-1 –1 –b Les pertes diélectriques

L'allure des pertes diélectriques en fonction de la fréquence de films déposés à partir de vapeurs de DPMS pures à une puissance de 100 watts est reportée sur la figure III-2.



**Figure III-2:** Variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence dans des films déposés à partir de vapeurs de DPMS pures (électrodes en Al).

L'allure des pertes diélectriques suit la loi [2][15]:

$$\operatorname{tg} d = \frac{G_0}{C\omega} + K\omega^{s-1} + rC\omega$$

où

$G_0$  la composante continue de la conductance

$$G_0 = \frac{S_0 d}{S} \quad (S_0 : \text{conductivité en continue, } d : \text{épaisseur du film, } S : \text{surface des électrodes})$$

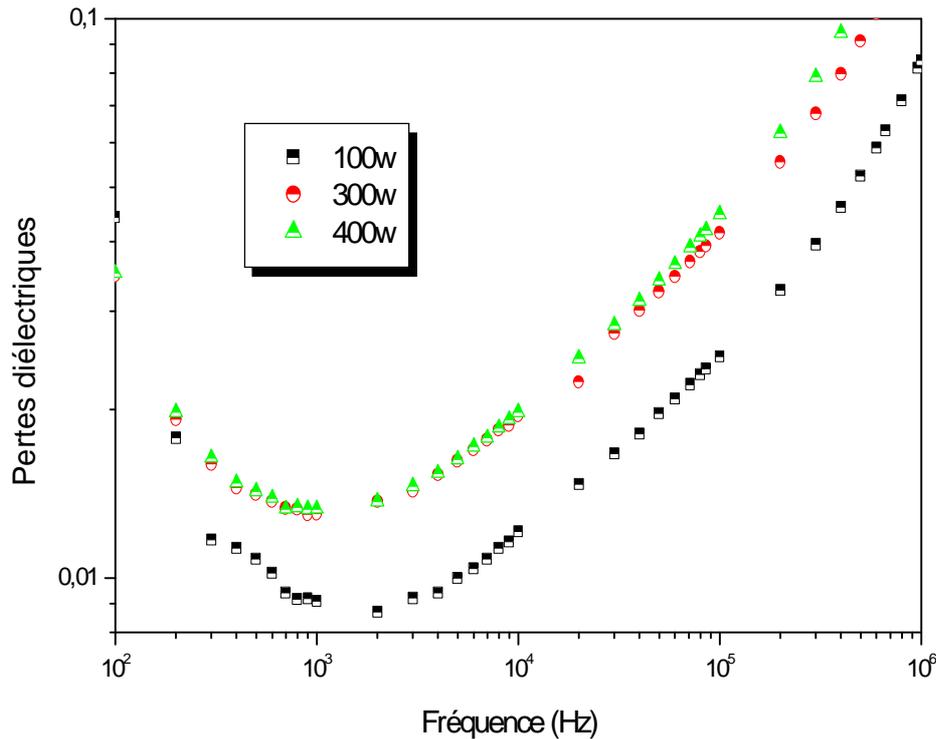
$K$  : une constante.

$r$  : résistance parasites due au contact électrique aux électrodes).

Lorsqu'on se place aux basses fréquences, le terme  $\frac{G_0}{C\omega}$  est dominant, ce qui justifie la décroissance rapide des valeurs des pertes diélectriques dans cette gamme (100-400 Hz): il y a une contribution de la composante continue.

La variation des pertes diélectriques dans le domaine fréquentiel allant de 400 à  $10^5$  Hz, est plus faible, et leur valeur reste de l'ordre de  $10^{-2}$ . C'est le terme  $K$  qui devient prépondérant dans cette zone. Aux hautes fréquences ( $10^5$  à  $10^6$  Hz), une remontée des pertes due à la présence d'une résistance série à l'interface métal diélectrique a été enregistrée. Dans cette gamme de fréquence, les pertes passent de  $2 \cdot 10^{-2}$  à 100 kHz à environ  $10^{-1}$  pour une fréquence de 1 MHz.

L'allure des pertes diélectriques en fonction de la fréquence dans les films déposés à partir de vapeurs DPMS pures, pour différentes puissances de décharge plasma est reportée sur la figure III-3. Les plus faibles valeurs de pertes diélectriques sont obtenues pour une puissance de décharge de 100 watts; lorsque la puissance de décharge augmente de 100 jusqu'à 400 watts, nous constatons une augmentation des valeurs des pertes. La spectroscopie IR a montré que l'accroissement de la puissance entraîne une augmentation de l'absorption des groupes hydroxyles (Figure II-7). Il est connu que ces derniers sont responsables de l'augmentation des pertes diélectriques dans les isolants. A cet effet, nous attribuons l'augmentation des valeurs des pertes diélectriques dans nos films lorsque la puissance de décharge augmente à la variation de ces groupements.

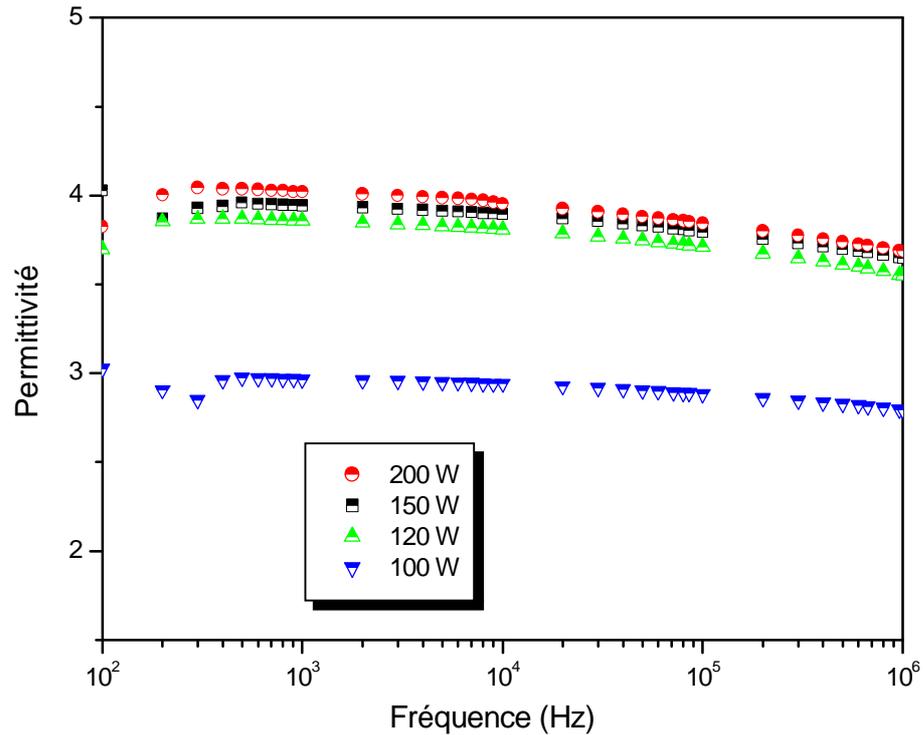


**Figure III-3:** Variation des pertes diélectrique en fonction de la fréquence dans des films déposés à partir de vapeurs de DPMS pures à différentes puissances plasma (électrodes en Al).

### III-2-2 Films déposés à partir de mélanges DPMS / O<sub>2</sub>

Les variations de la permittivité en fonction de la fréquence est représentée sur la figure III-4, pour des films déposés à partir du mélange, 50%DPMS/50%O<sub>2</sub>, en utilisant différentes valeurs de la puissance de décharge.

Lorsque on augment la puissance de décharge plasma de 100 à 200 watts, la permittivité augmente. Pour une puissance de décharge de 100 watts, la constante diélectrique à 10 kHz est égale à 2.9, elle augmente avec la puissance de décharge et se stabilise à la valeur 3.9 pour des puissances comprises entre 150 et 200 watts. Cette augmentation de la constante diélectrique en fonction de la puissance peut être due à la croissance de la concentration des éléments polaires tels que les liaisons Si-O. En effet, comme nous l'avons déjà vu dans l'analyse par spectroscopie IR, l'augmentation de la puissance fait croître les groupes SiOSi par rapport aux groupes Si-Ph. Pour des films élaborés à partir d'un mélange composé de 50%DPMS/50%O<sub>2</sub> une faible permittivité est obtenue à 100 watts, ce qui correspond à un faible rapport de l'intensité des pics d'absorption SiOSi(Ph-C)/Si-Ph déterminés par l'analyse FTIR (figure II-8).

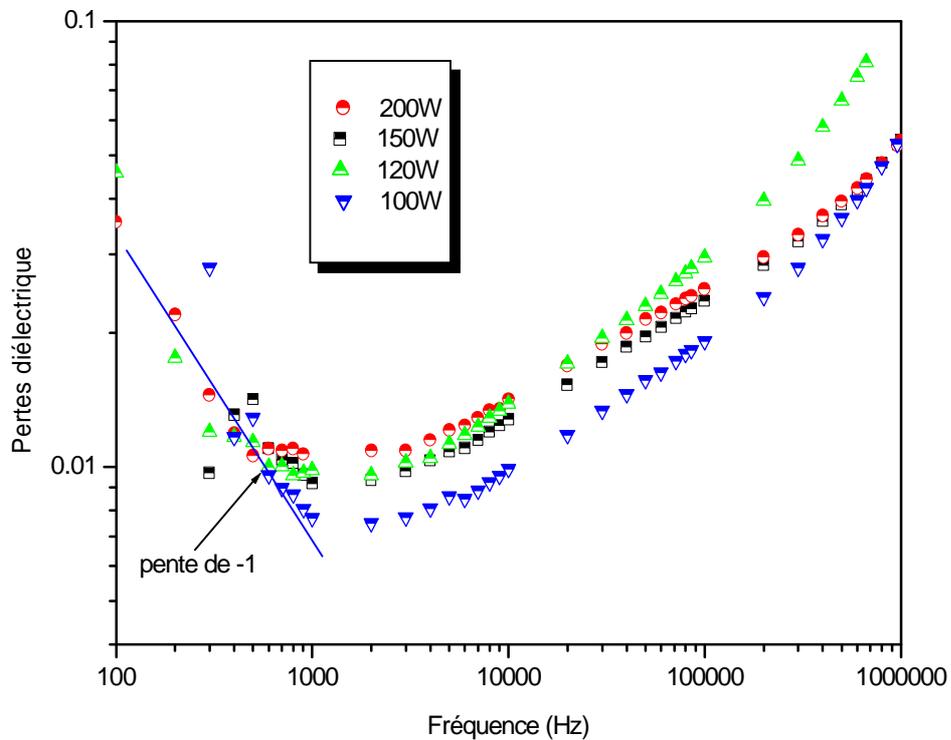


**Figure III-4:** Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence dans un film déposé à partir d'un mélange de 50% DPMS/50% O<sub>2</sub>, pour différentes puissances de décharge (électrodes en Al).

Au fur et à mesure de l'augmentation de la puissance, il y a une augmentation de la valeur du rapport SiOSi(Ph-C)/Ph; et ainsi une augmentation des entités plus polaires. Cette augmentation des liaisons Si-O-Si est accompagnée par une réduction des cycles de phényles et ainsi de "vide" dans les films, induisant par conséquent une augmentation de la permittivité des films. Ce résultat confirme la participation des cycles phényle dans la variation de la constante diélectrique.

L'allure des pertes diélectriques en fonction de la fréquence dans les films déposés à partir d'un mélange composé de 50% DPMS/50% O<sub>2</sub>, à différentes puissances de décharge plasma est reportée sur la figure III-5. Aux faibles fréquences (<1kHz), la variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence montre une diminution avec une pente proche de -1. Cette pente représente la contribution de la conductivité en continu aux pertes dans le matériau. Cette contribution pourrait provenir de la présence de défauts dans les couches, tels que les ions

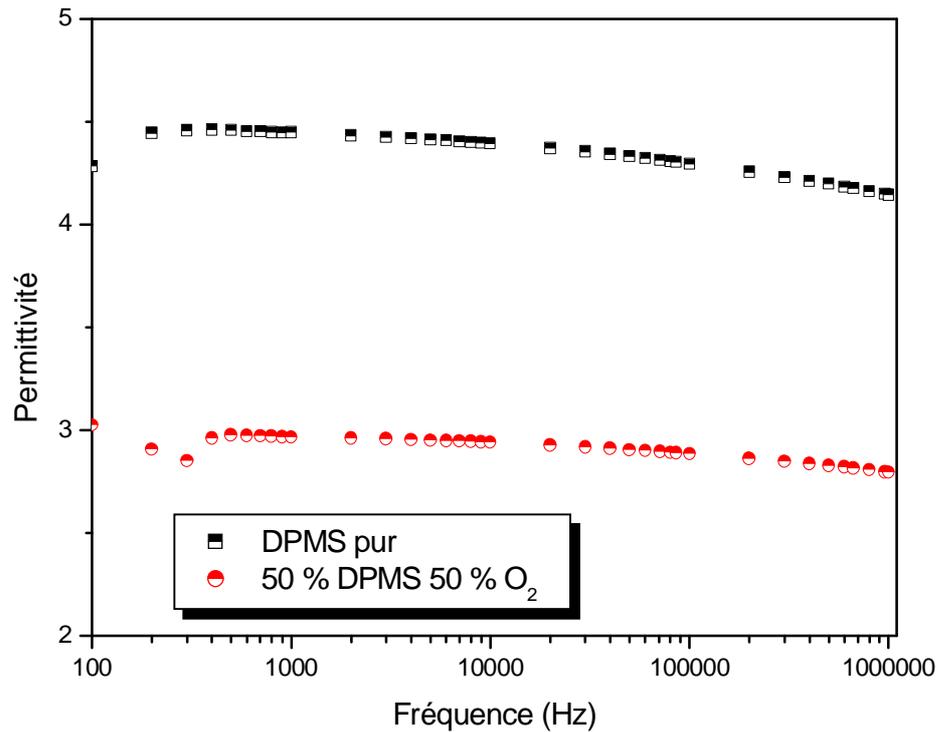
implantés lors de dépôts ou/et les radicaux libres (sites d'accueil pour les sauts des porteurs à travers la structure) [11], et induit une augmentation des pertes diélectriques



**Figure III-5:** Variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence dans un film déposé à partir d'un mélange de 50% DPMS / 50% O<sub>2</sub>, pour différentes puissances de décharge (électrodes en Al).

Dans tous les échantillons, les pertes diélectriques augmentent rapidement pour les fréquences supérieures à environ  $10^4$  Hz. La variation des pertes diélectriques au delà de cette valeur de fréquence suit une loi linéaire montrant la présence d'un effet de la résistance de contact dominant.

Sur les figure III-6 est représentée la variation de la permittivité en fonction de la fréquence de films déposés à 100 watts à partir de vapeurs de DPMS pures et d'un mélange composé de 50% DPMS/50% O<sub>2</sub>. Il apparaît que dans le cas de films déposés à 100 watts, l'introduction de l'oxygène en mélange avec les vapeurs de DPMS induit une diminution prononcée de la valeur de la permittivité. A 10kHz, cette diminution est proche de 40%. L'ajout de l'oxygène semble diminuer l'incorporation des éléments polarisables dans les films déposés.



**Figure III-6:** Variation de la permittivité dans des films DPMS élaborés à une puissance de décharge plasma micro-onde de 100 watts avec ou sans l'ajout d'oxygène

Sur le tableau III-1 nous avons représenté la variation des rapports de différents pics IR déterminées à partir de l'analyse par la spectroscopie FTIR.

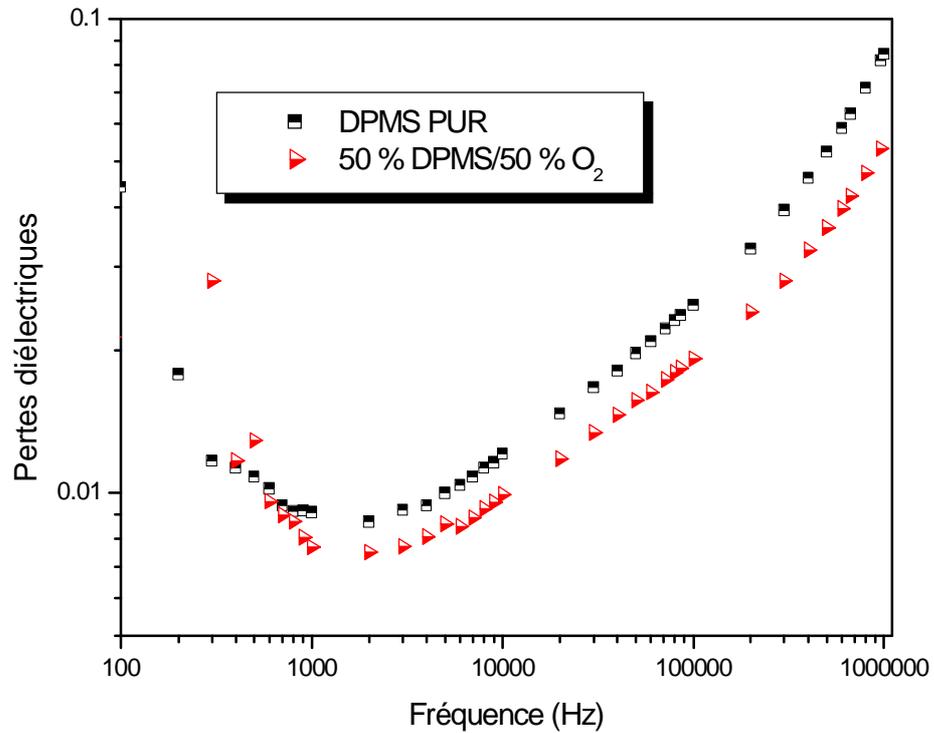
Composition du précurseur	Puissance 100 watts	
	DPMS pur	50%DPMS 50% O <sub>2</sub>
Rapport d'intensité SiOSi(Ph-C)/Ph-Si	0.28	0.45
CH <sub>3</sub> / SiOSi(Ph-C)	0.12	0.26
CH <sub>3</sub> / Ph-Si	0.44	0.22

**Tableau III-1:** Variation des rapports d'intensités de différents pics d'absorption IR, pour des films élaborés à une puissance de décharge plasma micro-onde de 100 W, avec ou sans l'ajout d'oxygène

Nous remarquons que l'ajout de l'oxygène fait diminuer le rapport CH<sub>3</sub> / Ph-Si probablement due à la dilution de CH<sub>3</sub> (sous forme CO<sub>2</sub>) et/ou à une augmentation des cycles

Ph-Si. Cette augmentation de l'incorporation de cycles et par conséquent de vide dans le matériau pourrait expliquer la diminution de la permittivité lorsqu'on introduit l'oxygène.

Les figures III-7 montre la variation des pertes diélectriques dans les films déposés à 100 watts avec ou sans addition d'oxygène aux vapeurs de DPMS.

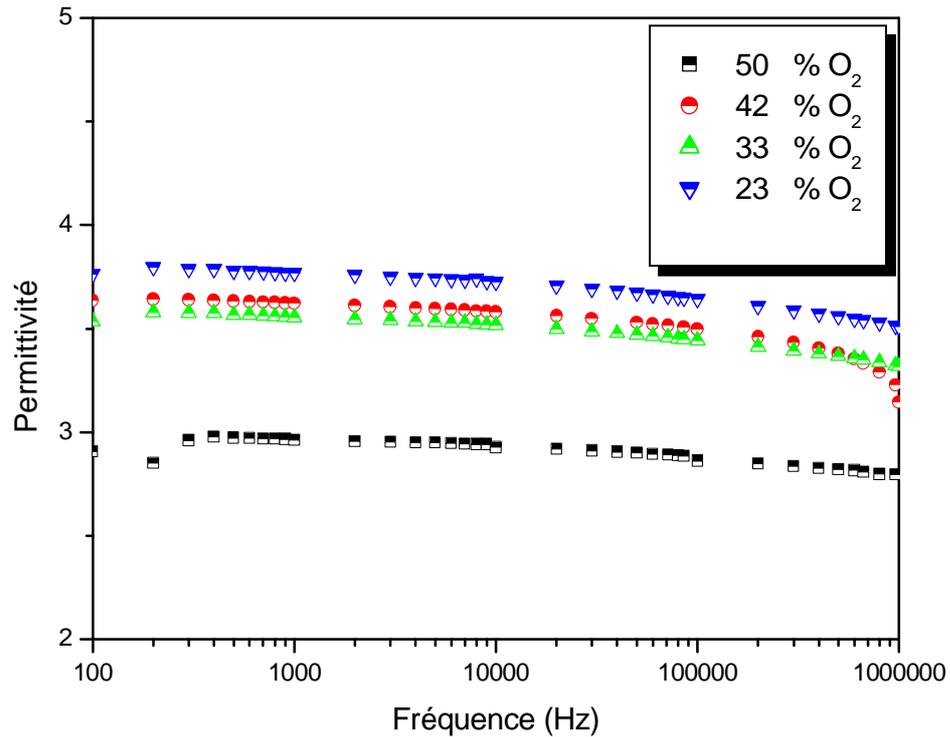


**Figure III-7:** Variation des pertes diélectrique dans des films élaborés à une puissance de décharge plasma micro-onde de 100 W, avec ou sans l'ajout d'oxygène.

Les figures III-7 montre que l'ajout de l'oxygène provoque une légère amélioration des pertes diélectriques.

### III-2-3 Films déposés à partir d'un mélange de 1mtorr DPMS et en variant la pression partielle d'O<sub>2</sub>

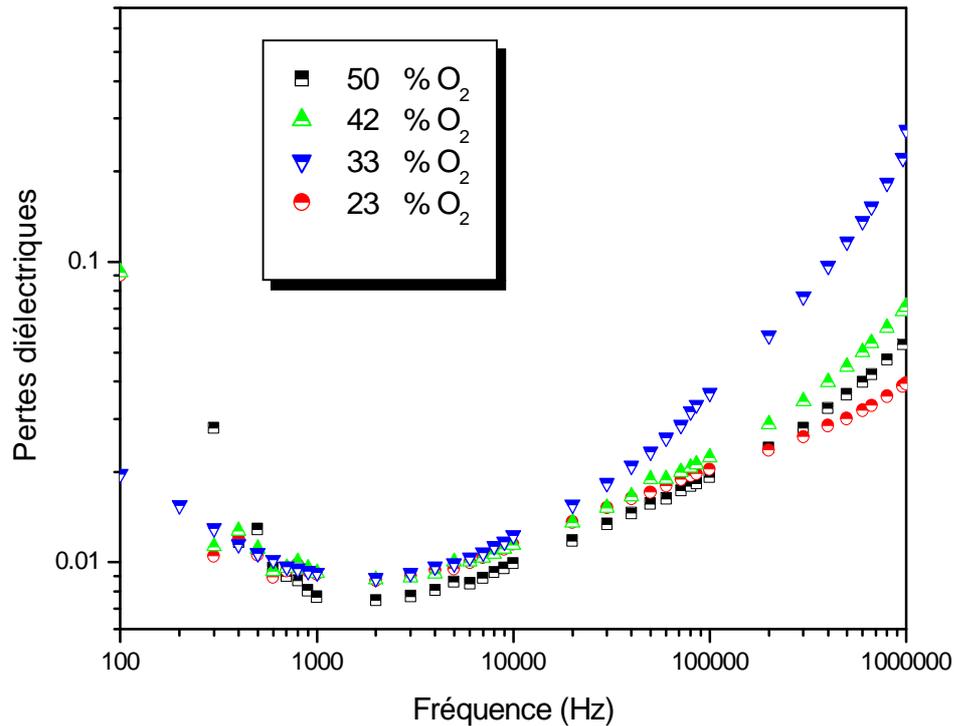
La figure III-8 montre la variation de la permittivité en fonction de la fréquence pour différentes pressions partielles d'oxygène, la pression de vapeur de DPMS a été fixée à 1mtorr et la puissance de décharge à 100 watts.



**Figure III-8:** Variation de la permittivité en fonction de la fréquence dans des films déposés à 100 W, en partant de 1mtorr de vapeurs de DPMS et différente pression partielle d'oxygène (électrodes en Al)

Nous remarquons, que la permittivité diminue avec l'augmentation de la pression de l'oxygène. Cette diminution de la constante diélectrique en fonction de l'augmentation de la pression partielle d'oxygène peut être expliquée par le remplacement de liaisons polarisables par d'autre liaisons moins polarisables et/ou par la création de plus de vide dans le matériau dû à la disparition des groupements de type  $\text{CH}_x$  qui en se combinant avec l'oxygène formeraient des produits volatiles laissant derrière elles des porosités.

Sur la figure III-9 nous avons reporté la variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence, enregistrées sur des échantillons déposés à 100 W avec différentes proportions d'oxygène dans le mélange DPMS/O<sub>2</sub>. Il apparaît que les pertes diélectriques de tous les échantillons sont proches aux moyennes fréquences. Au delà de 100 kHz (hautes fréquences), les pertes en fonction de la fréquence augmentent rapidement à cause probablement d'une contribution de la résistance du contact électrique aux pertes diélectriques.

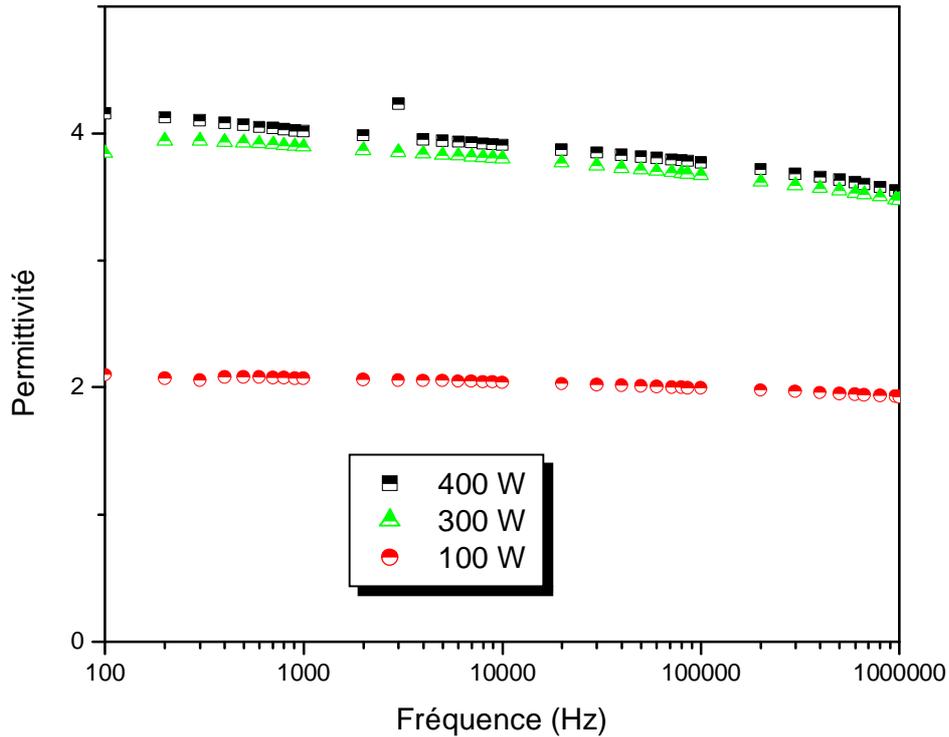


**Figure III-9:** Variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence dans des films déposés à 100 W, en partant de 1mtorr de vapeurs de DPMS et différente pression partielle d'oxygène (électrodes en Al)

### III-3 Cas des structures MIM avec électrodes en Cu

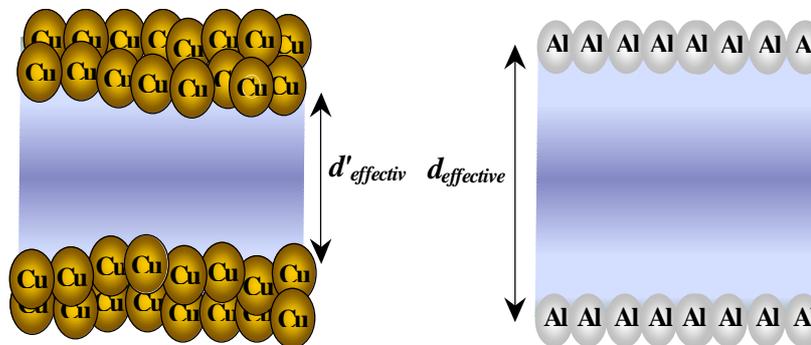
#### II-3-1 Etude de la permittivité

La figure III-12 montre l'évolution de la permittivité pour des films élaborés à partir d'un plasma crié dans des vapeurs de DPMS pures à 1mtorr soumis à différentes valeurs de la puissance de décharge [100-400 watts]. Lorsque la fréquence varie de 100 Hz à 1MHz, la variation de la permittivité en fonction de la fréquence est similaire pour tous les échantillons métallisés au Cu, indépendamment de la puissance de décharge utilisée pour leur élaboration. Pour une puissance de décharge de 400 watts, elle passe de 4.1 à 3.5, soit une variation d'environ 11% dans le domaine fréquentiel exploré (100 Hz - 1MHz). Une diminution de la puissance de décharge micro-onde transmise au plasma induit une diminution significative de la valeur de la constante diélectrique des films déposés. A une fréquence de 10 kHz, nous avons enregistré une valeur de la permittivité égale à 3.9 pour un film déposé à 400 watts, elle chute légèrement à 3.8 dans un film déposé à 300 watts pour atteindre une valeur de près de 2.1 pour un film déposé à 100 watts.



**Figure III-10:** Effet de la puissance de décharge sur la variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence des films déposés en partant de molécules de DPMS seules (électrodes en Cu)

S.H. Tey et al [16] ont montré que les atomes de cuivre diffusent rapidement dans l'oxyde de silicium. Cette diffusion du cuivre induit une diminution de l'épaisseur du film. Sachant que la permittivité est proportionnelle à l'épaisseur du film, la diminution de cette dernière provoque une diminution de la valeur de la constante diélectrique. Les résultats que nous avons obtenus sur la variation de la permittivité des films en fonction de la puissance de décharge peuvent s'expliquer dans le cas des structures MIM avec des électrodes en cuivre, par la présence d'un processus de diffusion de cuivre. (Voir figure (III-11)).



**Figure III-11:** Variation de l'épaisseur en fonction de la nature de métallisation des électrodes

Cette assertion est supportée par les valeurs de la constante diélectrique à 10 kHz obtenues sur des films déposés à différentes puissances de décharge plasma pour les deux types de métallisation Al et Cu (tableau (II-4)).

Puissance (W)	Permittivité	
	Al	Cu
400	3.8	4
300	4.1	3.9
100	4.5	2.1

**Tableau III-2:** Variation de la permittivité en fonction de la puissance (à 10 kHz) pour les deux types d'électrodes

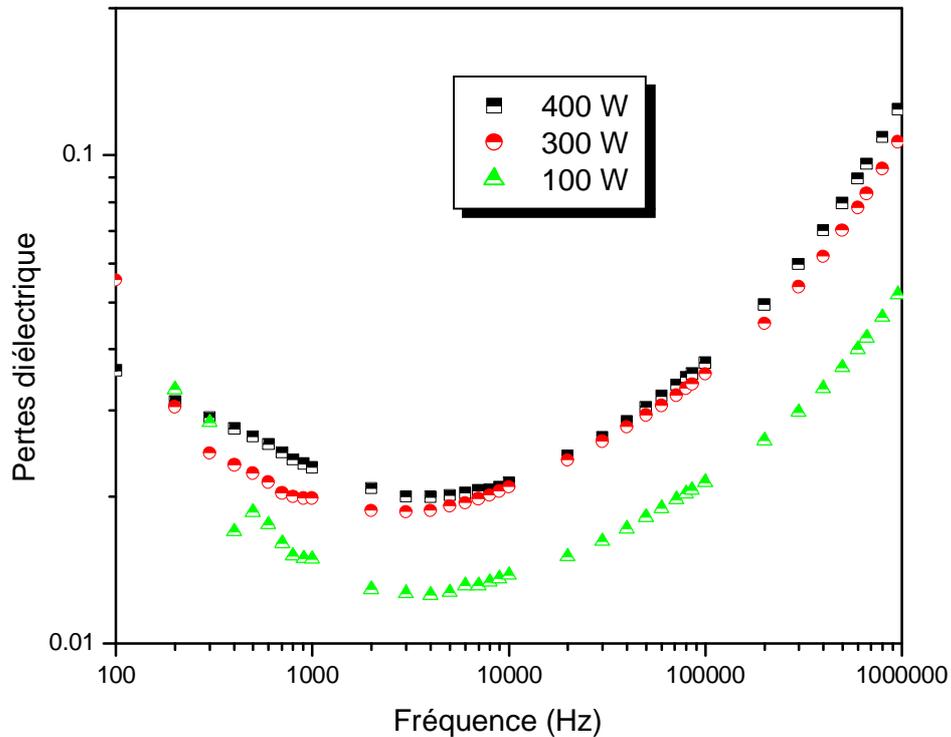
Nous remarquons que lorsqu'on passe d'une structure MIM avec électrode en Al à une structure MIM avec électrodes en Cu, les films déposés à haute puissance ont des valeurs de permittivité très proches, alors que ceux déposés à faible puissance (100 W), ont des valeurs de permittivités très différents. Pour 400 et 300 watts la variation relative de la permittivité est de 5.3% et 5.1% respectivement. Alors que dans les films déposés à 100 watts, la variation relative de la constante diélectrique est d'environ 114 % a été enregistrée. L'analyse par spectroscopie FTIR a révélé que les films élaborés à 300 et 400 W sont plus fragmentés que ceux obtenus à 100 W (obtention de plus des groupes phényles en excès à 300 et 400 W). Aux hautes puissances on peut avoir des produits volatiles tels que  $\text{SiH}_4$  [17], ce qui favorise la diminution du silicium dans les films. Cette diminution du silicium, à 300 et 400 W, fait diminuer l'effet de la diffusion du cuivre dans les films élaborés aux hautes puissances. La diffusion du cuivre [18][19][20] peut expliquer l'obtention d'une faible valeur de la permittivité, en comparaison avec celle obtenue sur des structures MIM préparées avec des électrodes en Al.

### III-3-2 les pertes diélectrique

La figure III-14 représente la variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence et en variant la puissance de décharge de 100 à 400 watts.

L'allure des pertes diélectriques dans le cas des dépôts réalisés à partir de DPMS pur (les électrodes en cuivre) est indépendante de la puissance de décharge plasma micro-onde. Les plus faibles valeurs des pertes diélectriques sont obtenues pour une puissance de 100 watts (qui

présente également une faible permittivité). On remarque d'après ces résultats et les résultats présentés précédemment en utilisant les électrodes en Al, que les pertes diélectriques prennent les mêmes allures, et les mêmes gammes de variation. Le remplacement des électrodes en Al par des électrodes en Cu, n'affecte pas de changements importants des niveaux des pertes diélectriques,



**Figure III-12:** Variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence dans des films déposés à partir de DPMS pur, puis métallisé avec des électrodes en Cu.

### III-4 Conclusion

Ce chapitre a été consacré aux résultats concernant la caractérisation diélectriques de films minces élaborés par PECVD, en partant de vapeurs de DMPS pures ou diluées dans de l'oxygène.

Cette analyse nous a permis de révéler que les entités composantes les films déposés avec et sans l'ajout d'oxygène, influent sur la valeur de la constante diélectrique, ainsi que sur les pertes diélectriques de ces films. Une comparaison entre la valeur de la permittivité des structures MIM élaborées avec des électrodes en Al et celle des structures élaborées avec des électrodes en Cu a montré une différence entre les valeurs de la constante diélectrique pour des films déposés à 100 W. Cette différence a été attribuée à un processus de diffusion du cuivre dans nos films.

## VI- 1 Introduction

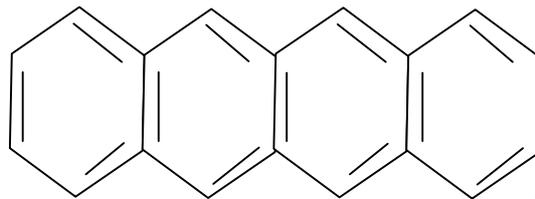
Ce chapitre a pour but de déterminer les réponses électriques des films déposés par plasma à partir de molécules de Diphénylméthylesilane à une excitation indicielle pour les corréler ensuite avec les résultats des caractérisations diélectrique et physico-chimique présentés précédemment.

## VI- 2 La conduction dans les cycles aromatiques

Avant de présenter comment se fait la conduction dans les films composés de cycles aromatiques on va d'abord définir la notion d'un système conjugué.

### VI- 2 -1 Définition

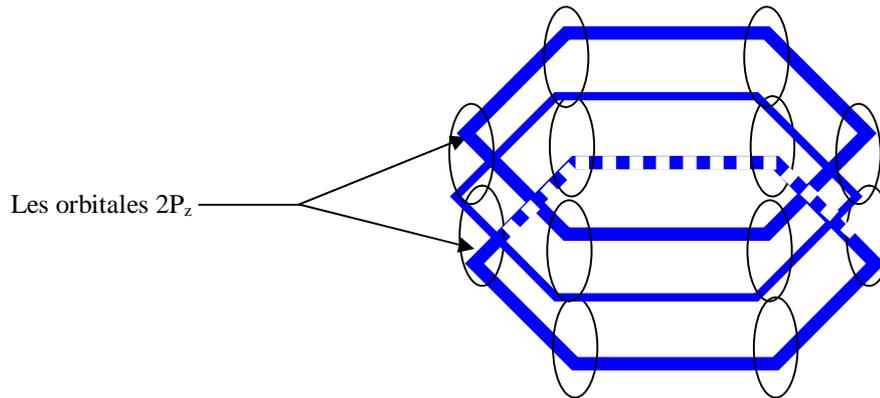
Un système conjugué est dû à la présence d'une alternance des liaisons simples et doubles entre atomes de carbone le long de la chaîne [21] (figureIV-1).



**Figure VI-1:** Molécule conjuguée.

### VI- 2 -2 L'origine de la conduction

Le benzène est composé de six atomes de carbone possédant chacun quatre électrons périphériques. De ce fait, il résulte des liaisons simples dues aux recouvrements d'une part de deux orbitales hybrides  $sp^2$  entre deux atomes de carbones consécutifs et d'autre part, d'une orbitale  $sp^2$  de carbone et d'une orbitale  $s$  d'un atome d'hydrogène. Ces liaisons simples de type  $\sigma$  accentuent la cohésion du squelette aromatique, dont chaque atome de carbone dispose encore une orbitale  $2P_z$  associé à un électron libre (non engagé dans une liaison). Ce système d'électrons  $\pi$  délocalisés est à l'origine de la conduction dans certains polymères [21] (figure IV-2).



**Figure IV-2:** Recouvrement des orbitales  $2P_z$ .

L'application d'un champ électrique sur une chaîne, fait apparaître une charge sur la chaîne conjuguée. Cette charge injectée à partir des électrodes déforme localement la chaîne. Le transport des porteurs de charges se fait par sauts successifs d'un état localisé à un autre. Le transport inter chaînes est issu du chevauchement des orbitales  $2P_z$  de deux chaînes voisines, offrant la possibilité à la charge de passer d'une chaîne à une autre.

### IV-3 Résultats expérimentaux

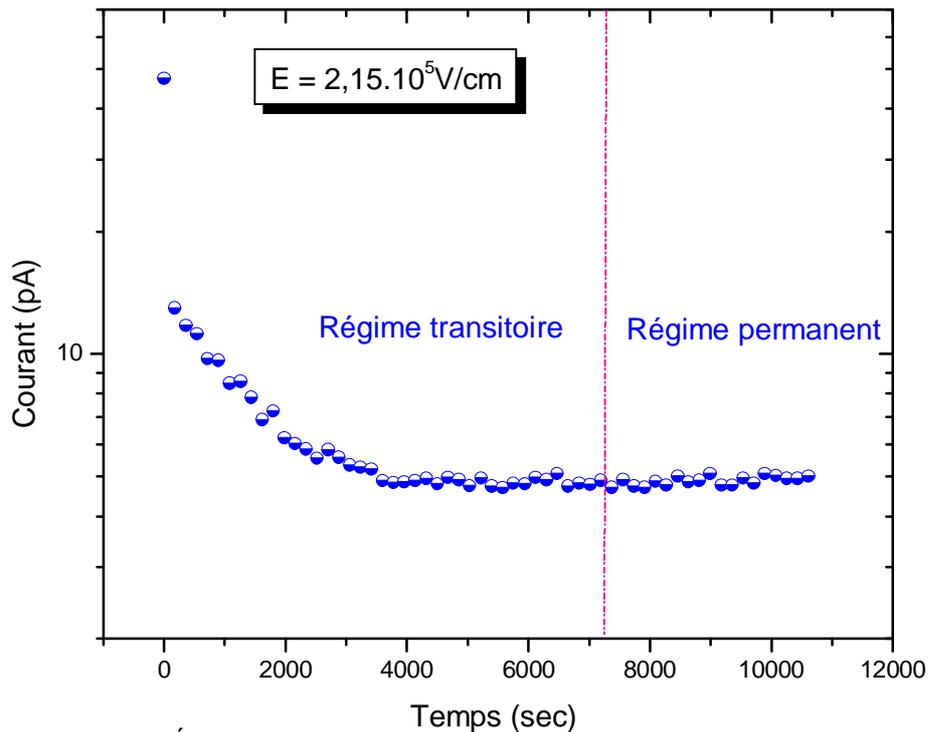
Lorsqu'on applique un échelon de tension à nos structure Al/ Diphénylméthylesilane /Al, nous avons enregistré à chaque fois une évolution des courants électriques en fonction du temps (figure IV-3). Le courant ainsi relevé est appelé courant de charge

Le courant de charge  $I_{ch}$  décroît très rapidement pour les temps courts. Pour les temps longs, le courant de charge devient quasi constant, c'est le courant permanent  $I_p$ .

On définit le courant d'absorption  $I_{ab}$  par la relation:

$$I_{ab}(t) = I_{ch}(t) - I_p(t)$$

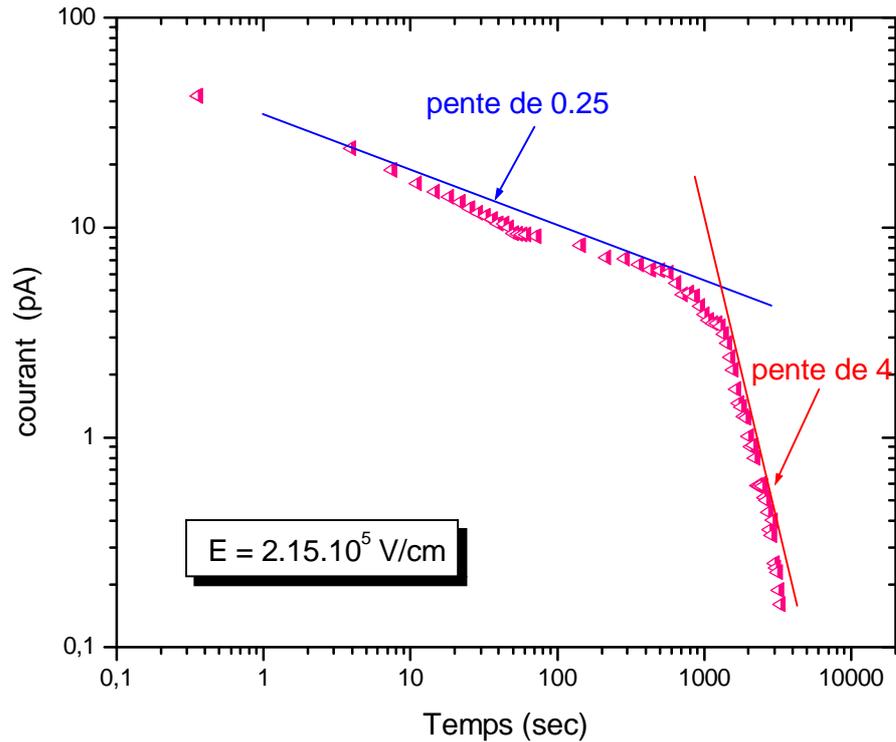
Le courant transitoire est attribué à un phénomène de polarisation lente, alors que le courant permanent est caractéristique du phénomène de conduction [22].



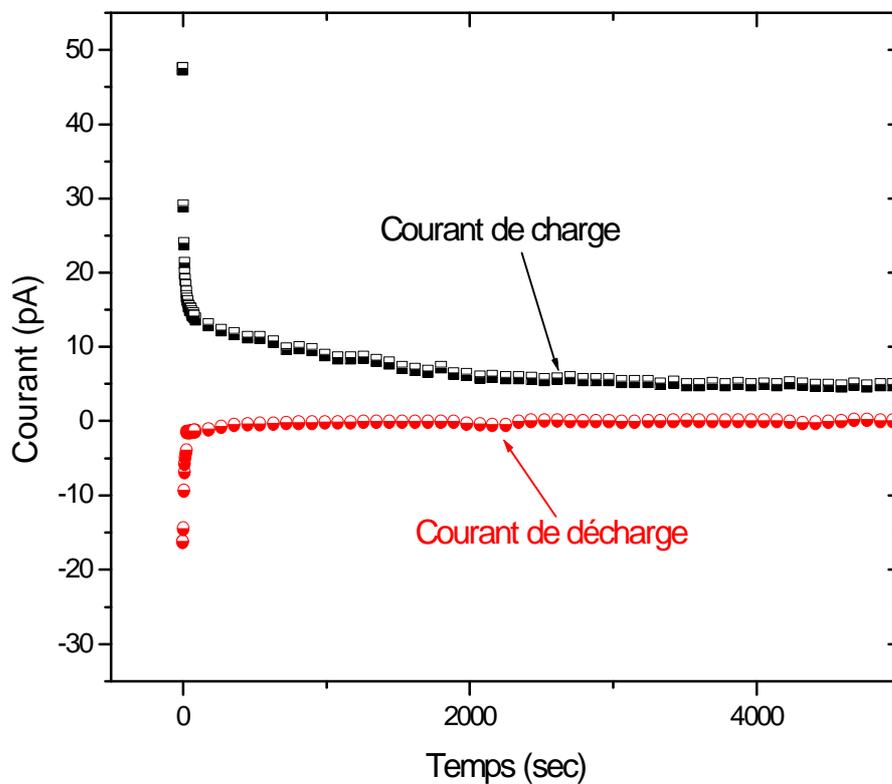
**Figure IV-3 :** Évolution du courant de charge enregistré sur des films déposés à partir de vapeurs de DPMS pures à une pression de 1mTorr et une puissance de 100 watts, en fonction du temps de polarisation.

Sur la figure IV-4 nous avons représenté, dans un diagramme bi logarithmique, la variation du courant d'absorption en fonction du temps pour un film déposé à 100 W, 1mtorr à partir de vapeurs pures de DPMS. On distingue deux segments de droites indiquant une décroissance hyperbolique du courant de la forme  $At^{-n}$  avec deux pentes différentes [22]. Cette variation est très typique dans beaucoup de diélectriques.

Lorsque on atteint le régime permanent sous une polarisation donnée, on court-circuite l'échantillon et on enregistre le courant de décharge ou courant de résorption. Ce dernier est de signe opposé de celui du courant de charge (figure IV-5).



**Figure IV-4 :** Caractéristiques  $t^{-n}$  du courant d'absorption, enregistré sur des films déposés à partir de vapeurs de DPMS pures à une pression de 1mTorr et une puissance de 100 watts.

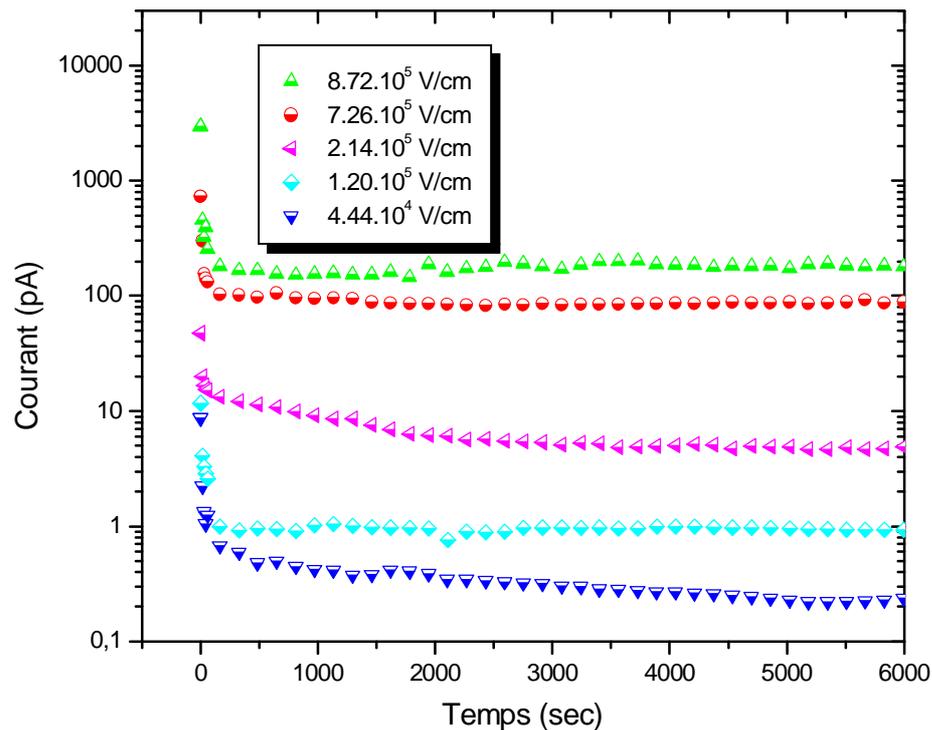


**Figure IV-5 :** Évolution du courant de charge et de décharge pour un échantillon déposé à partir de vapeurs de DPMS pures à une puissance de 100 watts et une pression de 1mTorr.

### IV-3-1 Étude des courants transitoires et permanents d'une structure MIM élaborée avec 100 % de vapeurs de DPMS

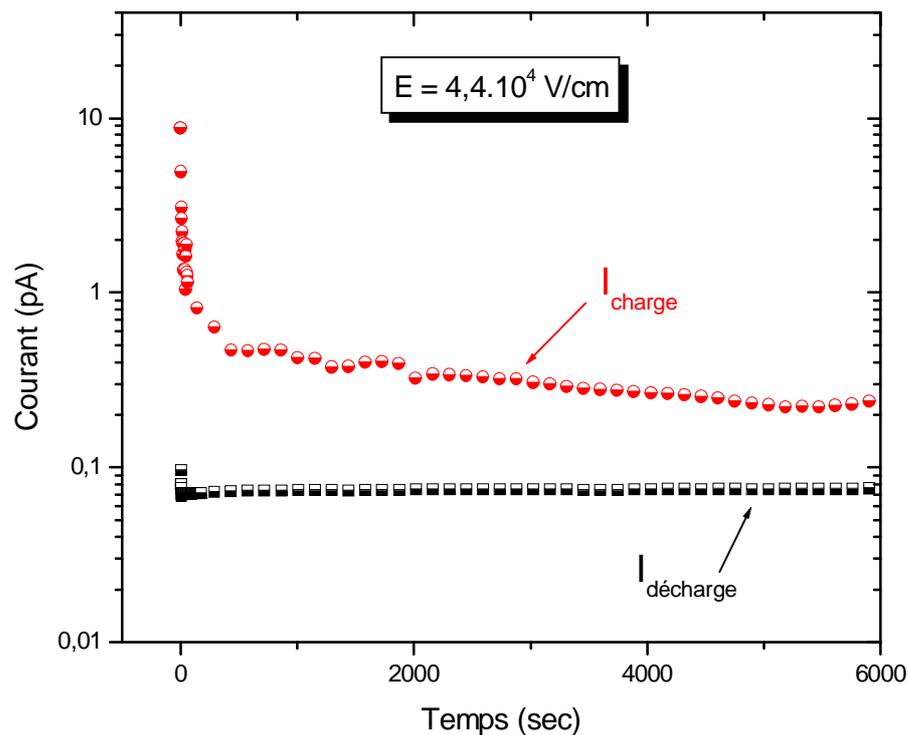
#### IV-3-1-1 Étude des courants transitoires

Les courbes représentées sur la figure IV-6, ont été obtenues à température ambiante sur des films préparés à une puissance de 100 watts et une pression de 1mtorr.



**Figure IV-6 :** Évolution des courants de charge en fonction du temps pour différentes valeurs du champ électrique, dans un échantillon déposé à partir de vapeurs de DPMS pures à une puissance de décharge plasma de 100 watts et une pression de 1mTorr.

Le niveau du courant de charge augmente en fonction du niveau de la polarisation, passant d'une valeur de 0.4 pA pour des valeurs faibles du champ électrique ( $4.4 \cdot 10^4$  V/cm) à une valeur de 156 pA pour un champ de polarisation de  $8.72 \cdot 10^5$  V/cm. Afin de déterminer l'origine possible de la présence des courants transitoires, nous avons commencé d'abord par tracer sur le même graphe l'évolution des courants de charge et de décharge. La figure IV-7 rapporte la variation des courants de charge et de décharge sous l'application d'un champ de  $4,4 \cdot 10^4$  V/cm dans des films déposés à partir de vapeurs de DPMS pures à une puissance de décharge plasma micro-onde de 100 watts.

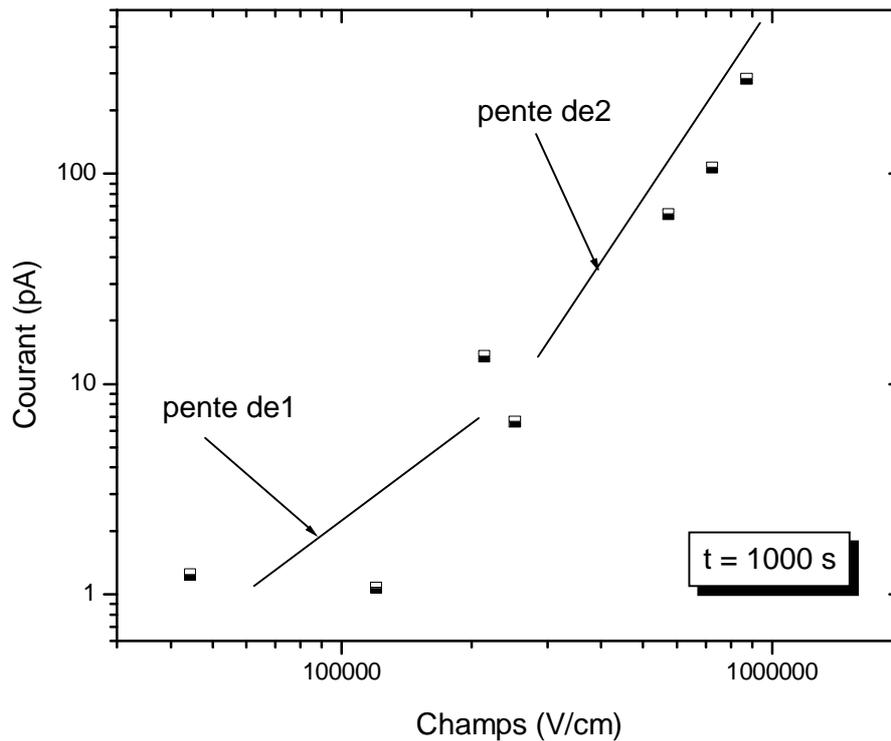


**Figure IV-7 :** Évolution du courant de charge et de décharge (au signe près), pour un échantillon déposé à partir de vapeurs de DPMS pure à une puissance de 100 watts et une pression de 1mTorr.

Nous remarquons que, en faisant abstraction de la différence de signe, les courants de charge et de décharge sont très distincts. La non superposition des courants de charge et de décharge pourrait être due à la formation d'une charge d'espace dans le matériau et indique qu'un mécanisme de type dipolaire et/ou Fowler-Nordheim est loin de pouvoir décrire l'évolution des courants transitoires [22].

#### a- Étude des courants isochrones

Dans le but de cerner les mécanismes qui peuvent être à l'origine des courants transitoires, nous avons reporté sur la figure IV-8 la variation du courant isochrone pour un temps de polarisation de 1000 s, en fonction du champ appliqué. Nous remarquons que les courants isochrones varient en présentant deux pentes, dont la première est égale à 1, alors que la deuxième est égale à 2 (pour les champs faibles et forts respectivement).



**Figure IV-8 :** Caractéristiques du courant isochrone en fonction du champ dans un échantillon déposé à partir de vapeurs de DPMS pures à une puissance de 100 watts et une pression de 1mTorr.

Cette variation suggère la présence d'un mécanisme de courant limité par charge d'espace. Ce mécanisme est la traduction d'une injection de porteurs à partir d'une électrode ou un déplacement de charges internes issues de dissociations (en supposant des électrodes ohmiques). Si on néglige l'effet de diffusion (généralement faible dans le diélectrique), la densité du courant est donnée par [23]:

$$J = \frac{9}{8} m e_r e_0 \frac{V^2}{d^3}$$

avec  $m$  : la mobilité.

$V$ : la tension électrique appliquée.

$e_r$  : la permittivité du diélectrique.

$d$  : l'épaisseur du diélectrique.

Pour les faibles valeurs du champ électrique appliqué, avant la formation d'une charge d'espace les électrons commencent d'abord par passer d'une électrode à l'autre selon un

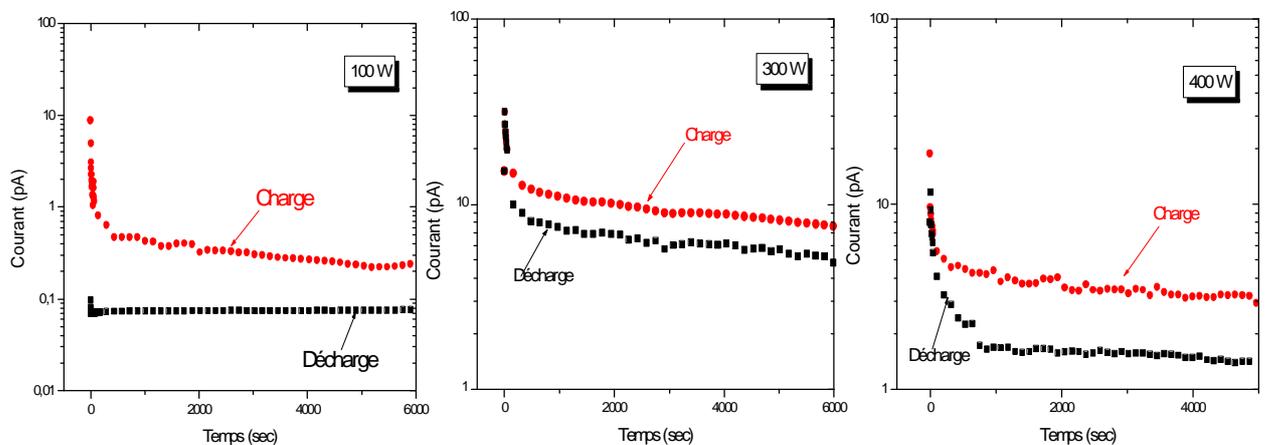
mécanisme de conduction de type ohmique, dont l'expression de la densité du courant est donnée par :

$$J = qn m \frac{V}{d}$$

où  $n$  est la densité de charges

### b- L'effet de la puissance

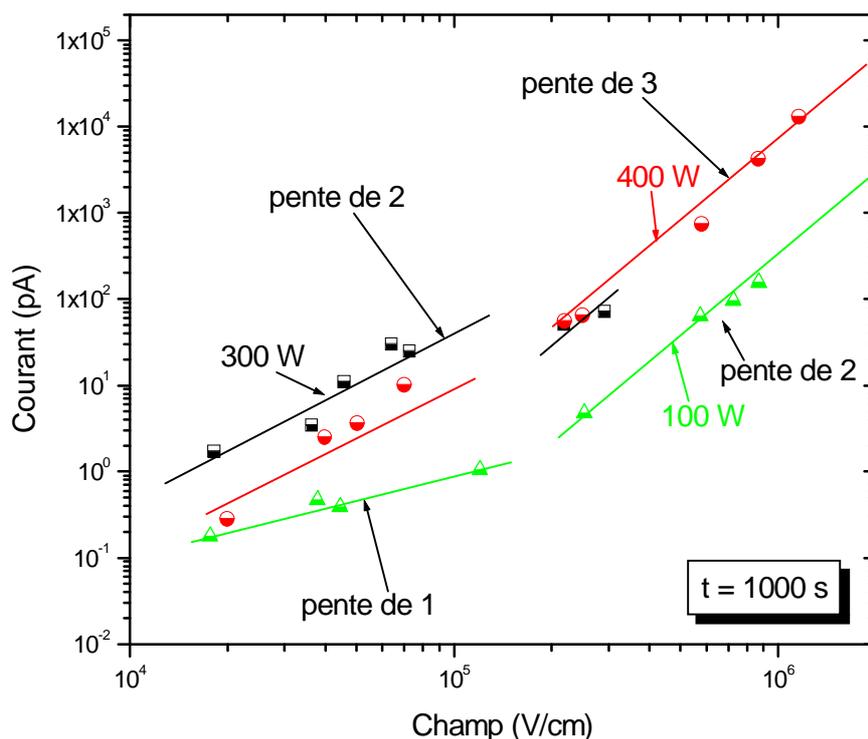
Nous avons représenté sur la figure IV-9 l'évolution des courants de charge et de décharge au faible champ (environs  $4 \cdot 10^4$  V/cm), pour des valeurs de la puissance de décharge plasma micro-onde variant de 100 à 400 W.



**Figure IV-9 :** Évolution des courants de charge et de décharge à une valeur du champ  $4 \cdot 10^4$  V/cm, pour des films déposés à partir de vapeurs de DPMS pures, élaborés à différentes puissances de décharge plasma micro-onde sous une pression de 1 mTorr

Nous avons remarqué une non superposition des courants de charge et de décharge indépendamment de la valeur de la puissance micro-onde appliquée.

Sur la figure IV-10 nous avons reporté l'effet de la puissance de décharge sur l'évolution du courant isochrone à 1000 secondes en fonction du champ électrique appliqué. Pour un champ de  $3.7 \cdot 10^4$  V/cm et une durée de polarisation de 1000 s, un courant de 0.47 pA a été enregistré dans les films élaborés à 100 W. Il augmente à environ 3.4 pA pour les films élaborés à 400 W. Pour un champ électrique de  $5.1 \cdot 10^5$  V/cm, le courant passe de 4.7 à 55 pA lorsque la puissance de charge passe de 100 à 400 W respectivement. Nous observons que l'augmentation de la puissance entraîne une variation de la valeur de la pente.



**Figure IV-10** : Évolution du courant isochrone en fonction du champ électrique appliqué pour des échantillons déposés à partir de vapeurs de DPMS pures, élaborés à différentes puissances de décharge plasma micro-onde.

Ainsi pour une puissance de décharge de 100 W nous remarquons une allure de variation typique d'un mécanisme de courant limité par charge d'espace (une pente de 1 aux faibles champs suivie d'une pente de 2 pour les forts champs). Pour les hautes puissances (300 et 400 W), nous remarquons que la pente est égale à 2 aux faibles champs, et à 3 pour les forts champs

Cette augmentation de variation du courant en fonction du champ appliqué lorsque la puissance de décharge passe de 100 à 400 W est due probablement à une composition différente. Toute fois, il nous est impossible de déterminer l'origine exacte de cette différence dans le comportement des caractéristiques  $\text{Log}I(\text{Log}V)$ .

La différence d'une décade de la valeur du courant entre les faibles puissances et les fortes puissances peut être due à la présence des groupes phényles en excès à 400 et 300 W. En effet, les groupes aromatiques peuvent assurer le transport de charges issues de la dissociation ou injectées par l'électrode [21] (par le recouvrement des orbitales  $2P_z$ ). La corrélation de l'augmentation du courant avec la présence de groupes phényle est confortée par les travaux de S. Nespurek et al [7] qui ont montré que la mobilité des porteurs dans le polydiphénylméthylesilane (présence de deux phényles) est dix fois supérieure à celle des porteurs

dans le poly phényléméthylesilane (un phényle). Cette augmentation de la mobilité est due à la présence en plus d'un phényle dans le premier matériau (diphényléméthylesilane).

Rappelons que la caractérisation par spectroscopie FTIR présentée précédemment a montré que les films élaborés à 300 et 400 W contiennent plus de groupements phényles, que ceux élaborés à 100 W, ce qui est en bon accord avec nos résultats.

#### IV-3-1-2 Étude des courants permanents

##### a- Étude du courant permanent en fonction du champ appliqué dans des films de DPMS pur élaborés à une puissance de décharge plasma micro-onde de 100 W

Sur la figure IV-11 nous avons tracé, en coordonnées semi logarithmiques, les variations des courants permanents en fonction de la racine du champ appliqué ( $I(E^{1/2})$ ), pour un échantillon déposé à partir de vapeurs de DPMS pures à une puissance de 100 watts et une pression de 1mTorr. Nous observons une variation linéaire du courant dans une telle échelle, suggérant par conséquent la présence d'un mécanisme de conduction dans nos films contrôlé soit par effet Schottky soit par effet Poole-Frenkel.

Par définition, l'effet Schottky traduit l'émission thermoionique d'un porteur de l'électrode dans le diélectrique, lorsque la barrière est abaissée sous l'effet de la force image (ce modèle de transport ne donne pas lieu à un régime transitoire).

Ce mécanisme de conduction est un effet de surface. L'expression du courant Schottky est donnée par [22] :

$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{f_M - b_s E^{1/2}}{kT}\right)$$

où :

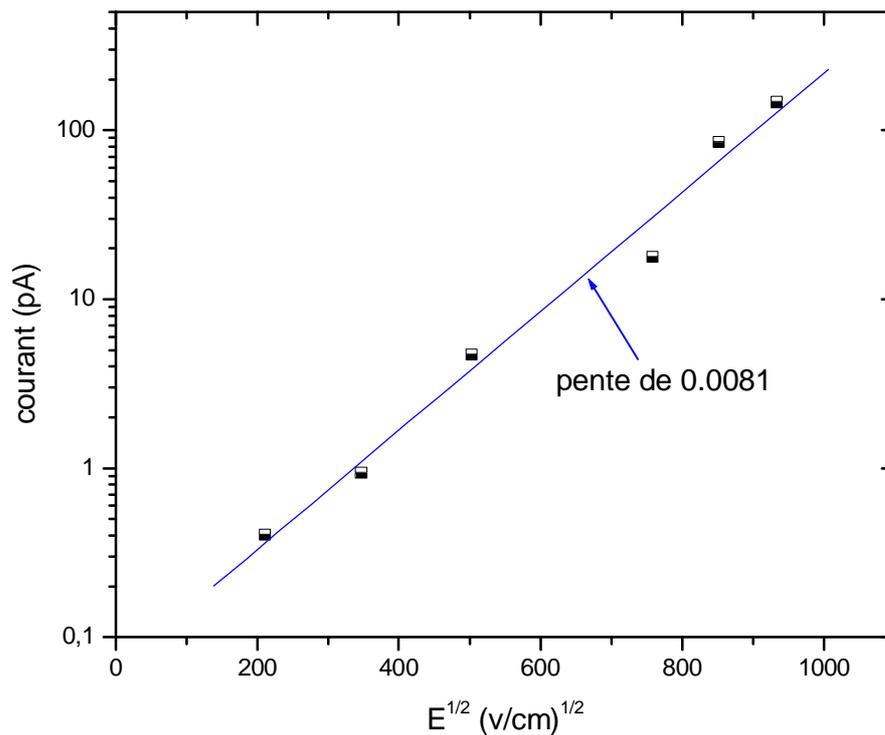
$f_M$  : est le travail de sortie du métal de l'électrode.

$b_s$  : la constante de Schottky dont l'expression est donnée par :

$$b_s = \left(\frac{q^3}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}\right)^{1/2}$$

$\epsilon_r$  étant la permittivité relative du diélectrique

La valeur de  $b_s$  est calculée à partir de la pente de la droite  $\text{Log}(I) = \sqrt{E}$ .



**Figure IV-11 :** Caractéristique  $\text{Log}I(E^{1/2})$  pour un échantillon déposé à partir de vapeurs de DPMS pures à une puissance de 100 watts et une pression de 1mTorr.

L'effet Poole-Frenkel résulte d'un abaissement de la barrière de potentiel à l'intérieur de l'isolant sous l'action d'un champ électrique. L'expression de sa densité de courant est donnée par:

$$J = A (F) \exp\left(-\frac{f_0 - b_{PF} E^{1/2}}{kT}\right)$$

où :

$f_0$  : est la profondeur du puit et  $b_{PF}$  la constante de Poole-Frenkel s'écrivant:

$$b_{PF} = \left(\frac{q^3}{pe_0 e_r}\right)^{1/2} = 2 b_s$$

$$\text{et } A(F) = s_0 E$$

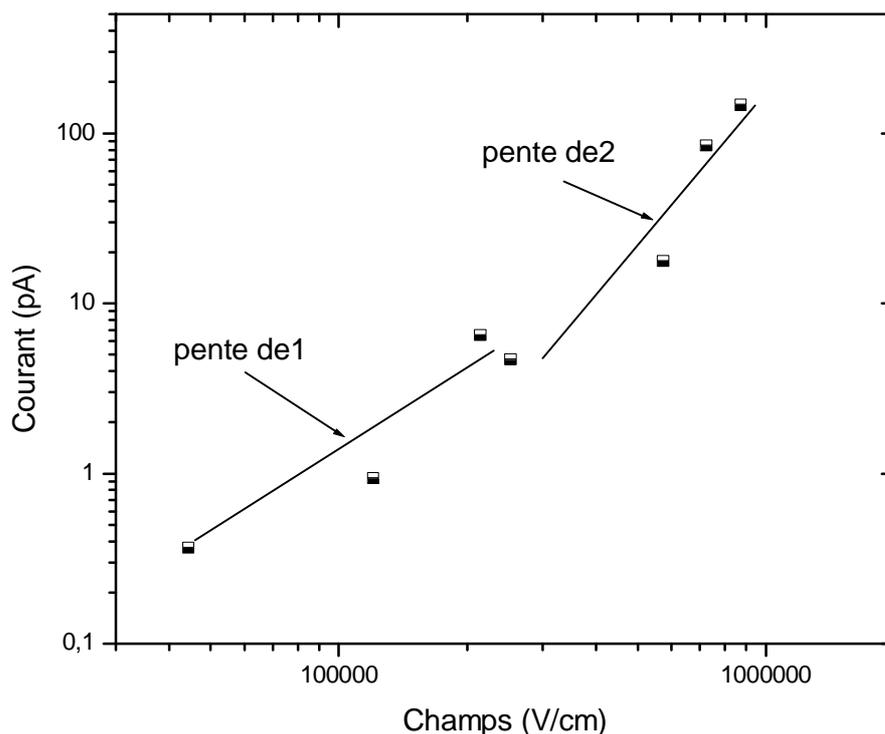
$s_0$  : est la conductivité aux champs faibles [24]

Pour faire la distinction entre l'effet Poole-Frenkel et l'effet Schottky, le meilleur critère à utiliser est de prendre une structure dissymétrique, c'est-à-dire comportant deux électrodes de natures différentes ayant une différence de travaux de sortie importante. Le courant sera très

dissymétrique lorsqu'on inversera les polarités dans le cas de l'effet Schottky, alors qu'il restera pratiquement inchangé dans le cas de l'effet Poole-Frenkel puisqu'il ne dépend pas des barrières de potentiel aux interfaces [25]. Comme nos structures ne possèdent pas des électrodes dissymétriques, pour faire la distinction entre les deux mécanismes nous avons dû calculer les valeurs théoriques de  $b_s$  et  $b_{PF}$  puis nous les avons ensuite comparées avec la pente calculée à partir de la courbe expérimentale  $\text{Log}(I) = \sqrt{E}$ .

Pour le calcul de  $b_{PF}$  théorique, nous avons pris  $\epsilon_r = 4.44$ . Cette valeur a été déduite des mesures de permittivité à une fréquence de 10 kHz. La valeur calculée de  $b_{PF}$  est 0.0014. La valeur de  $b$  déduite des mesures de courant (figure IV-11) est égale à 0.008. Nous remarquons qu'il existe un rapport d'environ 5 entre la valeur de  $b_{\text{mesuré}}$  et  $b_{PF}$  calculé, comme  $b_{PF} = 2 b_s$ , la valeur de la pente mesurée est très différente de celle calculée de  $b_s$  ou de  $b_{PF}$ . Ceci rend difficile la distinction entre les deux mécanismes. Néanmoins, P.Liu et al dans la caractérisation du silicate poreux, destiné à des applications dans les diélectriques à faible permittivité, ont montré la présence du mécanisme Poole Frenkel dans la gamme des forts champs. Ils ont interprété sa présence par la création de pièges ou de sites, résultants des cassures des liaisons dans le silicate [26].

Sur la figure IV-12, nous avons reporté la variation du courant permanent en fonction du champ appliqué dans une échelle bi logarithmique. Nous remarquons la présence de deux pentes. Une pente égale à 1 pour les faibles champs, et une pente de 2 pour les forts champs. Cette variation du courant suggère la présence d'un mécanisme de conduction limité par charge d'espace est donc contrôlé par le volume du matériau. Cependant, bien que sa présence reste probable, une variation du champ sur uniquement deux décades ne nous permet pas de suggérer ce mécanisme avec certitude

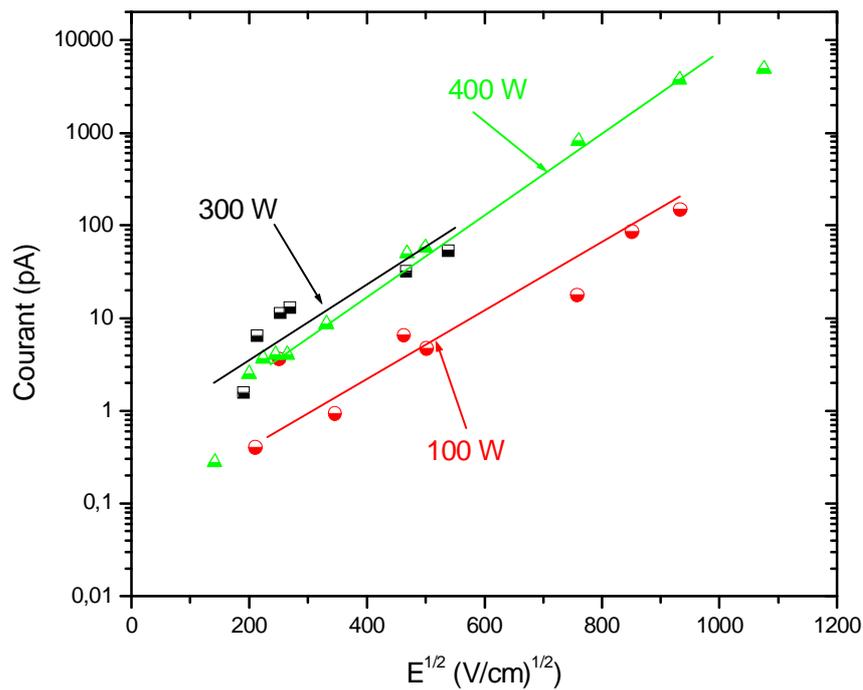


**Figure IV-12 :** Évolution du courant permanent en fonction du champ pour un échantillon déposé à partir de vapeurs de DPMS pures à une puissance de 100 watts et une pression de 1mTorr.

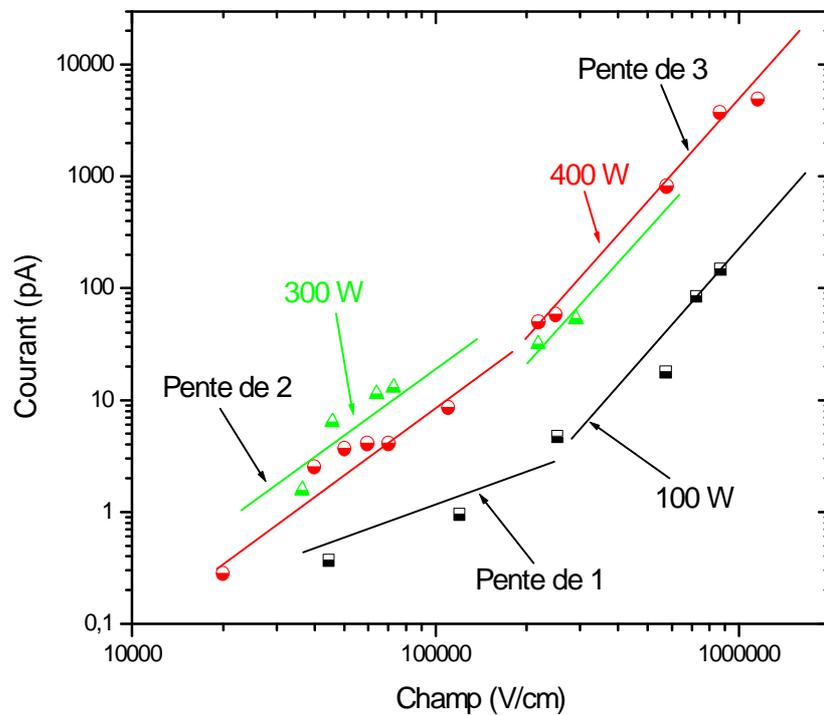
### b- Effet de la puissance de décharge sur les caractéristiques de courants

Nous remarquons que l'augmentation de la puissance de 100 à 400 watts (figure IV- 13) entraîne une augmentation du courant permanent. Comme nous l'avons déjà vu, cette augmentation est due à la présence de plus de cycles aromatiques aux hautes puissances qu'aux faibles puissances.

L'allure générale de variation dans une échelle  $\log I(\sqrt{E})$  montre une linéarité des courbes avec des pentes relativement proches lorsque la puissance ayant servi à l'élaboration des films a été variée de 100 à 400 W. Cependant, dans une échelle bilogarithmique ( $\log I(\log E)$ ), une augmentation de la puissance de dépôt induit une augmentation en puissance du courant en fonction du champ plus précoce pour les films déposés à forte puissance (300 et 400 W) (figure IV-14). Cette évolution de la caractéristique courant-tension traduisant une possible formation d'une charge d'espace plus précoce dans les films élaborés aux fortes puissances, pourrait être dû à la présence d'une concentration de cycles phényles plus importante dans les films déposés aux hautes puissances que celle existante dans les films déposés à 100 W.



**Figure IV-13 :** Évolution du courant en fonction du champ pour des échantillons déposés à partir de DPMS pur pour différentes puissances de décharges plasma micro-onde et à une pression de 1mTorr.

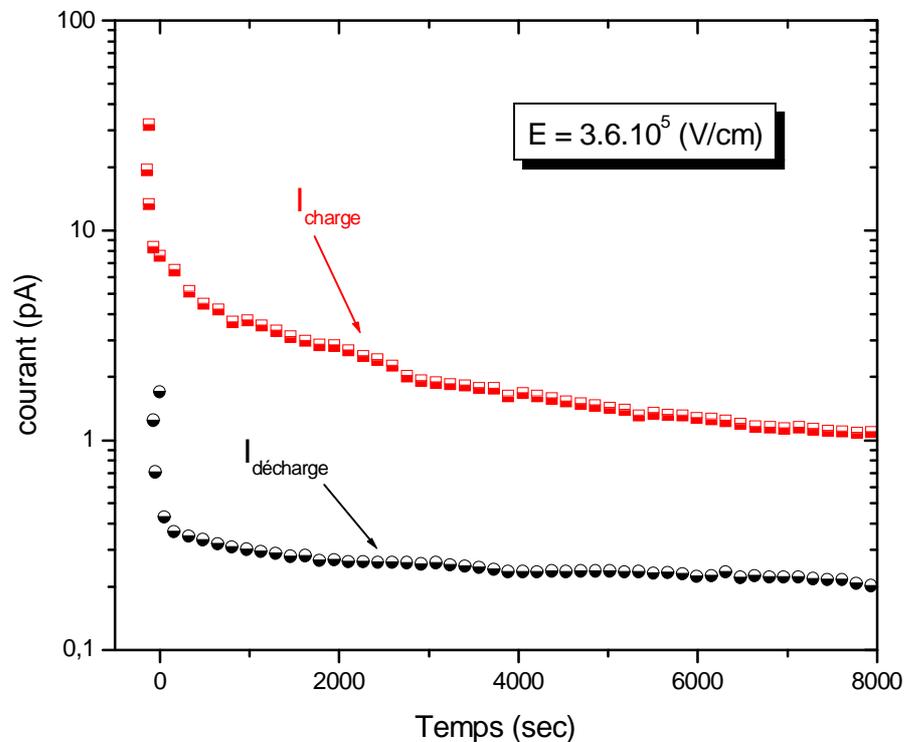


**Figure IV-14 :** Évolution du courant permanent en fonction du champ à des échantillons déposés à partir de vapeurs de DPMS pures pour différentes puissances de décharges plasma micro-onde et à une pression de 1mTorr.

### V-3-2 Étude des courants de charge et de décharge d'une structure MIM élaborée avec un mélange de 50% DPMS, 50% O<sub>2</sub>

L'analyse par spectroscopie infrarouge nous a montré que l'ajout de l'oxygène provoque une augmentation de la présence des liaisons Si-O-Si . L'influence de la diminution des groupes phényles sur les propriétés électriques de films va être étudiée à travers l'étude des films déposés à partir d'un mélange de vapeurs composées de 50% DPMS/ 50% O<sub>2</sub>.

La figure IV-15 rapporte la variation du courant de charge et du courant de charge à un champ de  $3.6.10^4$  V/cm, appliqué à des films élaborés à une puissance de décharge plasma micro-onde de 100 watts, à partir d'un mélange de vapeurs composées de 50% DPMS/ 50% O<sub>2</sub>.

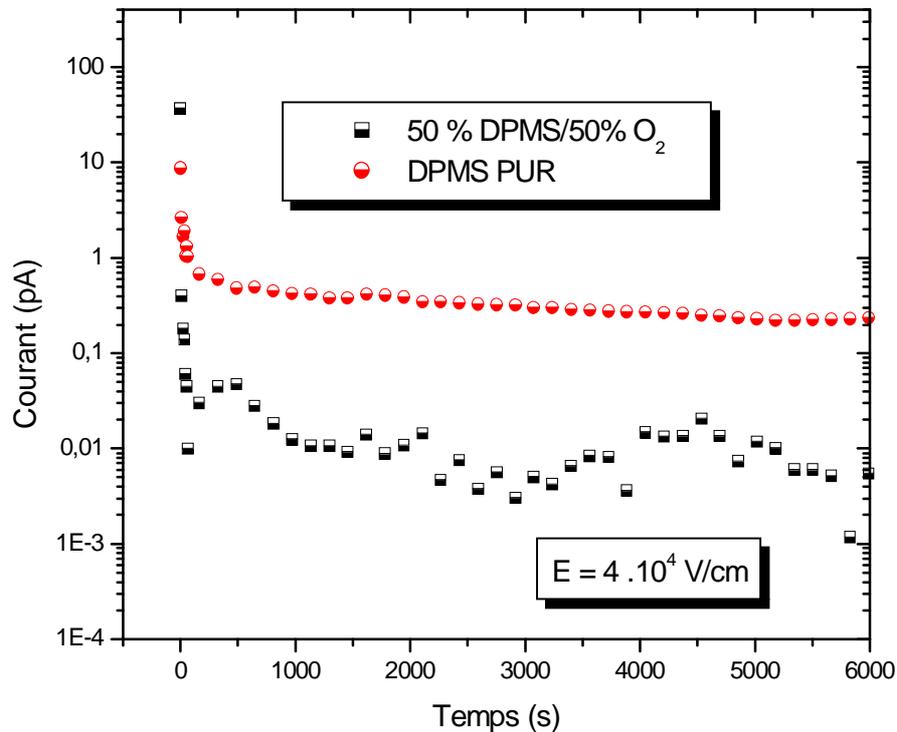


**Figure IV-15 :** Évolution du courant de charge et de décharge pour un échantillon déposé à partir d'un mélange de vapeurs de 50% O<sub>2</sub>/50% DPMS à une puissance de décharge de 100 watts.

Nous remarquons que l'ajout de l'oxygène n'influe pas sur la non superposition des courants de charge et de décharge.

Sur la figure IV-16 nous avons représenté l'évolution des courants de charge en fonction du temps pour des films déposés à partir de vapeurs: DPMS pures et d'un mélange de 50 %

DPMS/ 50% O<sub>2</sub> à champ appliqué de  $4 \cdot 10^4$  V/cm (élaborés à une puissance de décharge plasma micro-onde de 100 watts).



**Figure IV-16:** Evolution des courants de charge en fonction du temps pour des films déposés à une puissance de décharge plasma microonde de 100 W, à partir de vapeurs: DPMS pures et d'un mélange de 50 % DPMS/ 50% O<sub>2</sub>.

Nous remarquons que l'ajout de l'oxygène induit une diminution du niveau du courant de charge de plus d'une décade. Nous avons vu précédemment (figure II-14) que le rapport d'intensité du pic SiOSi (Ph-C)/Si-Ph dans ces films augmente avec l'augmentation de la puissance, et sachant que la présence des groupes phényles fait augmenter le courant, alors la diminution du courant est due à la diminution des liaisons Ph-C, causé par le remplacement de ces dernières par des liaisons SiOSi.

#### IV-4 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la caractérisation électrique des films déposés à partir de vapeurs de DPMS pures ou d'un mélange DPMS/O<sub>2</sub>. Cette étude nous a permis de déduire les différents mécanismes de conceptions pouvant être responsable des régimes transitoire et permanent. Nous avons constaté que les groupes phényles peuvent être à l'origine de la conduction dans les films déposés à partir de vapeurs de DPMS.

L'augmentation de la puissance de décharge plasma micro-onde, dans les films élaborés à partir des molécules de DPMS pures, induit une augmentation du niveau du courant, alors que l'ajout de l'oxygène le diminue.

## **Conclusion générale**

Nous avons essayé dans ce travail d'étudier l'évolution de la constante diélectrique et des pertes diélectriques ainsi que celles des réponses indicielles de films élaborés par plasma RCER à partir de vapeurs de diphénylméthylesilane (DPMS) pures ou en mélange de avec l'oxygène et de les corrélés aux propriétés physico-chimiques de ces films.

Les spectres infrarouges enregistrés pour les films déposés à partir d'un plasma créé dans 100% de vapeurs de DPMS, nous ont permis de déterminer les éléments présents dans les dépôts et leur dépendance vis-à-vis de la puissance de décharge. Ainsi une augmentation de la puissance de décharge induit une augmentation des groupes Ph-C et SiOH, accompagnée d'une diminution des groupes CH<sub>3</sub>.

L'étude de la réponse fréquentielle de ces films, métallisation avec des électrodes en Al, a montré que l'augmentation de la puissance de décharges provoque une diminution de la constante diélectrique et une légère augmentation des pertes diélectriques; l'évolution de la permittivité a été corrélée avec celle des liaisons Ph-C et CH<sub>3</sub>, tandis que l'augmentation pertes diélectrique a été expliquée par une incorporation plus importante de groupes Si-OH. L'ajout de l'oxygène induit une diminution des éléments polarisables, ce qui permet l'obtention d'une faible permittivité des films. Par ailleurs, l'augmentation de la puissance de 100 à 200 watts dans un mélange de 50%DPMS/50%O<sub>2</sub> engendre une augmentation de la permittivité et une légère augmentation des niveaux des pertes diélectriques.

Dans le cas de films élaborés par plasma RCER à partir de vapeurs de diphénylméthylesilane pures et métallisés avec des électrodes en cuivre, l'obtention d'une faible permittivité est réalisée aux faibles puissances; ceci a été expliqué par une diffusion prononcée du cuivre, ce qui a provoqué une diminution de l'épaisseur effective des films, et par conséquent une diminution de la constant diélectrique. A une fréquence de 10 kHz une valeur près de 2 a été mesuré, sans aucun changement significatif au niveau des valeurs des pertes diélectrique en comparaison avec celles obtenues dans le cas des films élaborés avec des électrodes en Al.

Les réponses indicielles de films élaborés par plasma RCER à partir de vapeurs de diphénylméthylesilane pures (électrodes en Al) ont montrés l'existence de courantes de

charges et de décharges variant de  $10^{-13}$  à  $10^{-9}$  A. L'étude de la variation du courant isochrone en fonction du champ de polarisation a révélé la présence d'un processus de formation de charge d'espace responsable de la présence des courants transitoires. Cependant, l'analyse du courant permanent en fonction du champ appliqué suggère la présence de deux mécanismes de conduction contrôlés par le volume du matériau : un mécanisme limité par effet Poole Frenkel ou un mécanisme limité par charge d'espace. Toutefois, l'augmentation de la puissance de décharge plasma micro-onde fait augmenter le niveau de courant.

## المخلص:

هذا العمل يهتم بدراسة الخصائص الفيزيوكيميائية و الكهربائية وكذلك الإستجابات التوتيرية للشرائح الرقيقة المترسبة بواسطة بلازما ميكروموجة PECVD داخل مفاعل RCER إنطلاقاً من بخار ثنائي الفينيل ميثيل سيلان (DPMS) نقي أو ممزوج مع ضغط جزئي لغاز الأوكسجين.

التحليل الفيزيوكيميائي سمح لنا بالتعرف على مختلف مكونات ثنائي الفينيل ميثيل سيلان (DPMS) النقي أو الممزوج مع غاز الأوكسجين. تواجد هذه المكونات يخضع لتأثير إستطاعة تفريغ البلازما كما أن تحليل العازلية سمح لنا بإثبات تأثير هذه المكونات على التغير في السماحية وكذلك  $\delta$  للشرائح.

دراسة إستجابات الشرائح بتطبيق توتر مستمر أثبت وجود تيار إنتقالي غير متعلق بشروط التحضير كما أن تحليل تيار الإمتصاص والإنتشار يوحى بوجود ميكينيزم لتيار محدود بالمنطقة العازلة المسؤول عن التيارات الإنتقالية. إنتقال حاملات الشحن يمكن أن يكون مرتبط بميكينيزم الناقلية محدود بالمنطقة العازلة و/أو بواسطة مفعول Poole Frenkel

## ***Résumé***

Ce travail s'intéresse à l'étude des propriétés physico-chimiques, diélectriques et des réponses indicielles de films minces déposés par plasma PECVD micro-onde dans un réacteur RCER en partant de vapeurs de diphénylméthylesilane (DPMS) seules ou en mélanges avec une pression partielle d'oxygène.

L'analyse physico-chimique nous a permis d'identifier les différentes entités constituant les films DPMS avec et sans l'ajout d'oxygène, la présence de ces entités est influée par la puissance de décharge plasma. L'analyse diélectrique nous a permis de démontrer l'influence de l'évolution de ces entités sur la constante diélectrique ainsi que sur les pertes diélectriques de ces films.

L'étude des réponses de nos films à une excitation indicielle a révélé la présence d'un courant transitoire, indépendamment des conditions de préparation. L'analyse du courant d'absorption et de résorption suggère un mécanisme de courant limité par charge d'espace qui serait responsable des courants transitoires. Le déplacement des porteurs peut être régi par un mécanisme de conduction limitée par charge d'espace et / ou par effet Poole Frenkel .

## ***Abstract***

The aim of this work deals with the study of dielectric, physico-chemical properties and the step voltage responses of thin films deposited by plasma PECVD in microwave DECR plasma reactor have been studied. The films were elaborated from pur biphenylmethyilsilane (DPMS) vapor or in a mixture with a partial pressure of oxygen. The physico-chemical analysis allowed us to identify the different chemical elements present in the deposited DPMS films, with and without the addition of oxygen. The chemical composition was influenced by the power discharge of the plasma. The dielectrical analysis has permitted to evaluate the influence of the chemical composition on the dielectric constant as well as on the losses dielectric of the deposited films.

The films responses to step voltage excitation have shown the presence of a transient current regardless of the discharges parameters. The analysis of the absorption and resorption current suggest a conduction limited by space charge mechanism which may be responsible for the transient currents. The carriers movement can be controlled by the mechanism of conduction limited by space charge and/or Poole Frenkel effect.

# BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Fayolle  
"Integration of Cu/SiOC in Cu dual damascene interconnect for 0.1-  $\mu\text{m}$  technology"  
Microelectronic Engineering 64, 2002, 35-42.
- [2] A..Zenasni  
"Couches à faibles permittivités diélectriques élaborées par plasma micro-onde d'organosiliciés"  
Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, 2003.
- [3] K. Maex, M.R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Iacopi, S. H. Brongersma, Z.S. Yanovitskaya  
"Low dielectric constant materials for microelectronics"  
Applied Physics Vol.. 93, 2003, pp. 8793-8841.
- [4] R.Ouahes, B.Devallez  
"Chimie générale"  
OPU, Alger 2003.
- [5] G.DANA  
"Constantes des spectres infrarouges"  
Technique de l'ingénieur, France, Vol.. K1010, pp. 1-19.
- [6] M.Bruma, B. Schulz, T.Kopnick, B.Stilletr, F.Mercer  
"Study of thin films made from aromatic polyamides with silicon and phenyquinoxaline rings in th main chain"  
Materials science and engineering C 8-9, 1999, pp 361-371.
- [7] S. Nespurek, A. Eckhardt  
"Poly (silyene) s: charge carrier photogeneration and transport"  
Polym. Adv. Technol, Vol.. 12,2001, pp. 427-440.
- [8] R. M. Silverstein, F. X. Webster  
"Spectrometric identification of organic compounds"  
6<sup>ème</sup> edition
- [9] J.T.Sun, Y.D.Huang, H.L.Cao, G. F. Gong  
"Effects of ambient- temperature curing agents on the thermal stability of poly (methylphenylsiloxane) "  
Polymer degradation and stability, Vol.. 85, 2004, pp.725-731.
- [10] M D. Haas, C P. Tripp, H. Bernhard Schiegel  
"Structure and infrared (IR) assignments for the OLED material; N, N ' -biphenyl- N,N -bis(1-naphthyl) -1,1'' -biphenyl-4,4''-diamine (NPB)"  
The Owner Societies, Vol.. 3, 2001, pp.2131-2136.

- [11] R.Delsol  
 "Étude de la croissance et des propriétés des couches minces organosiliciées, obtenues dans un plasma multipolaire a résonance cyclotronique électronique répartie."  
 Thèse de Doctorat, Université de Paul Sabatier, Toulouse, 1995, N° d'ordre 1965
- [12] D..Magni, Ch. Deschenaux , Ch. Hollentein, A. Creatore, P. Fayet  
 "Oxygen diluted hexamethyldisiloxane plasmas investigated by means of in situ infrared absorption spectroscopy and mass spectrometry"  
 Appl Phys Vol.. 34, 2001, pp. 87-94.
- [13] M.Goujon, T. Belmonte, G. Henrion  
 "OES and FTIR diagnostics of HMDSO/O<sub>2</sub> gas mixtures for SiO<sub>x</sub> deposition assisted by RF plasma"  
 Surface & coatings technology 188-189, 2001, pp 756-761.
- [14] D. Shamiryan, K.Weidner, W.D. Gray, M.R baklanov  
 "Comparative studu of PECVD SiOCH low-k films obtained at different deposition conditions"  
 Microelectronic engineering Vol.. 64, 2002, pp. 361-366.
- [15] S. Rebiai  
 "Étude des propriétés physico-chimiques et électriques de films minces organociliciés déposés par plasmas froids"  
 Thèse de Doctorat, Université de Mentouri, Constantine, 2003.
- [16] S.H. Tey, K.Prasad, K.C. Tee, L.H Chan, E.G. Seebauer  
 "Non-linear optical studies of copper diffusion at surfaces of microelectronic interconnect structures"  
 Thin solid films, Vol.. 466, 2004, pp. 217-224.
- [17] N. Benissad  
 "Dépôt d'oxyde de silicium dans un réacteur plasma micro-ondes de grand diamètre en mélange hexaméthylidisiloxane/oxygène"  
 Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay, 1999, N° d'ordre 5902.
- [18] Z.Chen, K.Prasad, C.Y. Li, S.S. Su, D. Gui, P.W. Lu, X. He, S.Balakumar  
 "Characterization and performance of dielectric diffusion barriers for Cu metalisation"  
 Thin solid Films, Vol.. 462-463, 2004, pp.223-226.
- [19] T.C. Chang, T.M. Tsai, P.T Liu, C.W Chen, S.T. Yan, H. Aoki, Y.C. Chang  
 "CMP of ultra low-k material porous-plysilazane (PPSZ) for interconnect applications"  
 Thin solid Films, Vol.. 447-448, 2004, pp.524-530.
- [20] S. Din, Q. Zhang, D. Zhang  
 "Copper metallization of low dielectric-constant a-SiCOF films for ULSI interconnects"  
 J.Phys. Condens.Matter 13, 2001, pp.6595-6608.

- [21] S. Panozzo  
"Étude des propriétés électroniques de nouveaux composés organiques électroluminescents"  
Thèse de Doctorat, Université de Joseph Fourier- Grenoble 1, 2003.
- [22] Y. Segui  
"Contribution à l'étude des mécanismes de conduction dans les films minces de polymère, Application à la passivation des composants à semi-conducteur"  
Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, N° 852, 1978
- [23] JJ.O'DWER  
"The theory of electrical conduction and breakdown in the solid dielectrics"  
P, Glarendon Press. Oxford, 1973, 82 -105 -163.
- [24] H. Carchano  
"Élaboration, caractérisation et applications de couches minces obtenues par décharge dans la vapeur de styrene"  
Thèse, Université Paul Sabatier de Toulouse (Sciences), 1973.
- [25] S. Merahi  
" Contribution a l'étude des propriétés électriques de films minces élaborés par plasma froids a partir de mélanges tetraethylorthosilicate - oxygène "  
Mémoire de magistère. Université de Mentouri, Constantine, 2004.
- [26] P. Lui, T.C Chang, K. C. Hsu, T.Y.Tseng, L.M. Chen, C.J.Wang, S.M. Sze  
"Characterisation of porous silicate for ultra -low k dielectric application"  
Thin solid films, Vol. 414, 2002, pp. 1-6.