



**HAL**  
open science

**Etude thermodynamique et élaboration de dépôts métalliques (W-N-C, Ti-N-C) par PEALD (Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition) pour la réalisation d'électrodes de capacités Métal/Isolant/Métal dans les circuits intégrés.**

R. Benaboud

► **To cite this version:**

R. Benaboud. Etude thermodynamique et élaboration de dépôts métalliques (W-N-C, Ti-N-C) par PEALD (Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition) pour la réalisation d'électrodes de capacités Métal/Isolant/Métal dans les circuits intégrés.. Matériaux. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2009. Français. NNT: . tel-00441093

**HAL Id: tel-00441093**

**<https://theses.hal.science/tel-00441093>**

Submitted on 14 Dec 2009

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

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

**INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE**

*N° attribué par la bibliothèque*

□□□□□□□□□□

**THESE**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'Institut polytechnique de Grenoble**

***Spécialité : « Matériaux, Mécanique, Génie civil et Electrochimie »***

préparée au laboratoire Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés

dans le cadre de l'Ecole Doctorale

**«Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Energétique, Environnement, Procédés, Production»**

présentée et soutenue publiquement

par

**Rym BENABOUD**

le 18 Juin 2009

***Etude thermodynamique et élaboration de dépôts métalliques  
(W-N-C, Ti-N-C) par PEALD (Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition)  
pour la réalisation d'électrodes de capacités Métal/Isolant/Métal dans les  
circuits intégrés.***

DIRECTEUR DE THESE : Elisabeth BLANQUET

**JURY**

M. Roland MADAR	, Président
M. Philippe BARBOUX	, Rapporteur
M. Christophe MULLER	, Rapporteur
Mme. Elisabeth BLANQUET	, Directeur de thèse
M. Christophe WYON	, Co-encadrant
M. Wilfried VANDERVORST	, Examineur
M. Mickael GROS-JEAN	, Examineur
M. Stéphane DANIELE	, Examineur



*A mon fils,*

*«Beaucoup de réflexion et non beaucoup de connaissances, voilà à quoi il faut tendre»*

*- Démocrite -*



Je tiens tout d'abord à remercier tous les membres du jury qui ont accepté de juger ce travail. Merci à Roland Madar qui a accepté de présider ce jury. Mes remerciements vont également à mes rapporteurs Philippe Barboux et Christophe Muller pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour avoir accepté de corriger mon manuscrit dans un court délai.

Je tiens à remercier chaleureusement mes encadrants, Elisabeth Blanquet, directrice de thèse, ainsi que Christophe Wyon, co-directeur, pour leur soutien, leurs encouragements et surtout leur disponibilité pendant ces trois ans.

Merci à Jean Michailos, responsable du BEOL R&D lors de mes premières années, pour m'avoir permis de commencer cette thèse dans son équipe et dans de bonnes conditions. J'adresse également mes remerciements à tous les encadrants de STMicroelectronics qui ont suivi ma thèse depuis le début, merci à Marina Proust, Pierre Caubet, Laurin Dumas, Alexis Farcy, Mickael Gros-Jean. Je tiens à exprimer ma plus grande gratitude à Pierre Caubet, qui a suivi la plus grande partie de la thèse, et qui m'a orientée depuis le début. Je t'adresse, Pierre, tous mes remerciements et ma reconnaissance. Un grand merci aussi à Mickael Gros-Jean qui a pris le relai la dernière année. Je te remercie pour avoir accepté cet encadrement « en pleine crise » et de m'avoir si bien orientée pour finaliser cette étude.

J'aimerais remercier tous ceux qui ont contribué aux caractérisations. Un grand merci à Jean-Pierre Gonchond, Ingénieur STMicroélectronique, pour toutes ces caractérisations XRR, et Béatrice Doisneau du SIMaP pour toutes ces belles images TEM. Leur aide a été très précieuse durant cette étude.

Merci aussi à Gregory Berthomé pour les caractérisations XPS et Stéphane Coindeau pour l'XRD.

Je tiens aussi à remercier mes collègues de STMicroelectronics pour l'aide qu'ils m'ont apportée tout au long de ma thèse. Merci de m'avoir accueillie, intégrée au sein de l'équipe et rendu les conditions de travail agréables. En particulier, merci à Tom Blomberg d'ASM, pour tous tes conseils et ton expertise dans le dépôt PEALD, à Emilie Deloffre pour tous les dépôts de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et pour ta bonne humeur. Je ne voudrais bien sur pas oublier Christophe Aumont, Nicolas Casanova, Stéphanie Audran, Daniel Benoit, Luc Pinzelli...

La liste est longue, aussi je souhaite adresser ma sympathie à toutes les personnes que j'ai pu côtoyer durant ces trois années, au sein de STMicroelectronics comme au SIMaP, et qui ont contribué à ce que ce travail de thèse se déroule dans une ambiance agréable.

Je tiens à remercier tout particulièrement Virginie Brizé pour tous ses conseils et son soutien à la fin de ma thèse. Tu m'as épaulé et aidé à traverser les moments difficiles je te remercie du fond du cœur.

On ne peut bien sûr finir les remerciements sans remercier sa famille : tout d'abord un grand merci à Philippe, mon tendre mari. Je te remercie d'avoir été présent et patient pendant ma thèse. Merci de m'avoir soutenue et encouragée à finir quand je perdais espoir. Et merci pour m'avoir supportée ces derniers temps :-))

Je voudrais remercier bien sûr mes trois frères adorés, Karim, Amine, Malik ainsi que mes parents. Je trouve qu'on ne remercie jamais assez ses parents dans les thèses et pourtant !!!

Je profite donc de cette occasion pour vous remercier pour tout ce que vous avez fait pour moi. Merci d'avoir cru en moi, de m'avoir permis d'arriver à ce niveau et de toute votre confiance... Merci d'avoir fait de notre bonheur et réussite votre but dans la vie. Je vous dois beaucoup, je ne vous remercierai jamais assez. Trouvez ici toute ma reconnaissance.

Et pour finir je te remercie mon petit Hedi. Ta naissance m'a comblé de joie et m'a permis de trouver le recul nécessaire pour finir cette thèse. Je te remercie pour tes sourires du matin et tes câlins du soir. Je serai toujours là pour toi. Je t'aime.





# Table des matières

<b>Glossaire.....</b>	<b>7</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>9</b>
<b><u>Chapitre I : Contexte de l'étude.....</u></b>	<b><u>13</u></b>
<b>1. Les capacités en microélectronique.....</b>	<b>15</b>
1.1. Introduction.....	15
1.2. Les applications des capacités.....	17
1.3. Caractéristiques de la capacité Métal/isolant/Métal.....	18
1.4. Architectures des capacités MIM.....	24
<b>2. Caractéristiques du couple Electrode/Diélectrique.....</b>	<b>26</b>
2.1. Le diélectrique utilisé : Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	26
2.2. Les électrodes.....	27
<b>3. Conclusion : Objectif de la thèse.....</b>	<b>33</b>
<b><u>Chapitre II : Etude bibliographique.....</u></b>	<b><u>35</u></b>
<b>1. Les méthodes de dépôt potentielles.....</b>	<b>37</b>
1.1. Les méthodes de dépôts classiques.....	37
1.1.1. Le dépôt physique en phase gazeuse (PVD).....	37
1.1.2. Le dépôt chimique en phase gazeuse (CVD).....	39
1.2. Le dépôt par couches atomiques (ALD).....	41
1.3. Choix de la méthode ALD.....	48
<b>2. Les dépôts du TiN par ALD et sélection du précurseur.....</b>	<b>49</b>
2.1. Les halogénures.....	49
2.2. Les organométalliques.....	52
2.3. Conclusion.....	54

<b>3.</b>	<b>Les dépôts de <math>WN_x</math> et <math>WC_x</math> par ALD et sélection du précurseur.....</b>	<b>54</b>
3.1.	Les halogénures.....	54
3.2.	Les organométalliques non halogénés.....	58
3.3.	Conclusion.....	60
<b>4.</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>61</b>

### **Chapitre III : Le dispositif de dépôt et les techniques de caractérisation...63**

<b>1.</b>	<b>Dispositif de dépôt.....</b>	<b>65</b>
1.1.	Description du réacteur utilisé.....	65
1.2.	Mode opératoire et paramètres de dépôts.....	68
<b>2.</b>	<b>Techniques de caractérisation des propriétés physiques des couches minces.....</b>	<b>70</b>
2.1.	Caractérisations microscopiques.....	71
2.2.	Caractérisation par faisceau de rayons X.....	72
2.3.	Caractérisation par faisceau d'ions.....	75
<b>3.</b>	<b>Techniques de caractérisations des propriétés électriques des films.....</b>	<b>75</b>
3.1.	La Microscopie à Force Atomique en mode Kelvin.....	75
3.2.	Mesure de capacité et courants de fuites.....	77
3.3.	Mesure de la résistivité.....	78
<b>4.</b>	<b>Conclusion du chapitre.....</b>	<b>79</b>

### **Chapitre IV : Etude du dépôt PEALD de Ti-N-C.....80**

<b>1.</b>	<b>Etude du système Ti-N-C.....</b>	<b>84</b>
1.1.	Diagrammes de phases.....	84
1.2.	Simulation des dépôts ALD de Ti-N-C.....	87
1.3.	Conclusion.....	90
<b>2.</b>	<b>Etude des propriétés des films en fonction des paramètres de dépôt.....</b>	<b>90</b>
2.1.	Propriétés du TDMAT.....	90

2.2.	Influence des paramètres sur la vitesse de croissance.....	91
2.3.	Influence des paramètres de dépôt sur la résistivité.....	99
2.4.	Influence de la nature du gaz de plasma.....	102
<b>3.</b>	<b>Composition et structure des films déposés.....</b>	<b>104</b>
3.1.	Composition des films.....	104
3.2.	Nature des liaisons.....	105
3.3.	Structure des films.....	110
3.4.	Corrélation composition/résistivité.....	111
3.5.	Conclusion.....	112
<b>4.</b>	<b>Comparaison des méthodes de dépôt.....</b>	<b>112</b>
4.1.	Description des échantillons.....	112
4.2.	Composition chimique des films.....	113
4.3.	Travail de sortie.....	114
4.4.	Conclusion.....	116
<b>5.</b>	<b>Chimie de surface.....</b>	<b>116</b>
5.1.	Transamination.....	116
5.2.	Réaction avec le plasma.....	117
<b>6.</b>	<b>Intégration des films de Ti(N,C) dans les capacités MIM.....</b>	<b>119</b>
6.1.	La conformité.....	119
6.2.	Diffusion du cuivre.....	120
6.3.	Caractérisation électrique.....	121
6.4.	Conclusion.....	123
<b>7.</b>	<b>Conclusion du chapitre.....</b>	<b>123</b>
 <b><u>Chapitre V : Etude du dépôt PEALD W-N-C.....</u></b>		<b><u>127</u></b>
<b>1.</b>	<b>Etude du système W-N-C.....</b>	<b>130</b>
1.1.	Diagrammes de phases.....	130

1.2.	Simulation des dépôts ALD de W-N-C.....	135
1.3.	Conclusion.....	138
<b>2.</b>	<b>Paramètres de dépôt.....</b>	<b>138</b>
2.1.	Propriétés du BTBMW et conditions préliminaires.....	138
2.2.	Conditions de dépôt.....	139
<b>3.</b>	<b>Influence de la température sur les propriétés des films déposés.....</b>	<b>140</b>
3.1.	Vitesse de croissance.....	140
3.2.	Résistivité.....	142
<b>4.</b>	<b>Influence de la durée d'injection du précurseur.....</b>	<b>143</b>
<b>5.</b>	<b>Influence du nombre de cycles sur les propriétés des films déposés.....</b>	<b>144</b>
5.1.	Vitesse de croissance.....	144
5.2.	Résistivité.....	146
<b>6.</b>	<b>Influence du plasma (puissance RF).....</b>	<b>147</b>
6.1.	Vitesse de croissance.....	148
6.2.	La résistivité et travail de sortie.....	149
6.3.	Composition chimique des films déposés.....	151
6.4.	Corrélation composition/résistivité et travail de sortie.....	157
<b>7.</b>	<b>Propriétés physico chimiques des films déposés.....</b>	<b>158</b>
7.1.	Morphologie.....	158
7.2.	Structure.....	160
7.3.	Stabilité des films à haute température.....	165
<b>8.</b>	<b>Mécanismes de croissance.....</b>	<b>166</b>
8.1.	Caractérisation de la croissance par cycle.....	166
8.2.	Mécanismes de croissance.....	168
<b>9.</b>	<b>Intégration des films de W-N-C dans les capacités MIM.....</b>	<b>171</b>
9.1.	Valeur de la capacité.....	172
9.2.	Courants de fuite et tension de claquage de la capacité.....	173

<b>10. Conclusion du chapitre.....</b>	<b>175</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>177</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>183</b>
<b>Publications relatives à la thèse.....</b>	<b>193</b>



# GLOSSAIRE

ALD: Atomic Layer Deposition

AFM: Atomic Force Microscopie

BTBMW: bis(tert-butylimino)bis(diméthylamino) de tungstène

CVD: Chemical Vapor Deposition

EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy

MEB: Microscopie Electronique à Balayage

MET (ou TEM): Microscope Electronique en transmission

MIM: Métal Isolant Métal

MOCVD: Metal Organo Chemical Vapor Deposition

PEALD: Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition

PECVD: Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

PVD: Physical Vapor Deposition

RF: Radiofrequency

RTA: Rapid Thermal Annealing

TDMAT : Tétrakisdiméthylamine de titane

XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy

XRR: X-ray Reflectivity





Depuis quelques années, les efforts de l'industrie microélectronique ont visé à augmenter continuellement le nombre de fonctions au sein même de la puce tout en limitant les dimensions de celle-ci, grâce à la miniaturisation des circuits intégrés. Les dimensions des composants en microélectronique sont en perpétuelle diminution. Ces efforts ont, dans un premier temps, porté sur le dispositif fondamental des circuits : le transistor. Aujourd'hui, les recherches s'orientent également vers les composants passifs (capacités, bobines...) car leur taille devient un paramètre limitant pour l'industrie microélectronique.

Les capacités MIM (Métal/Isolant/Métal), qui sont au cœur de cette étude, sont des composants intégrés entre les niveaux d'interconnexions. Elles sont largement sollicitées dans différentes applications telles que les mémoires, les convertisseurs analogiques/numériques, le filtrage RF ou le découplage électrostatique. Leur nombre augmente avec la diversification des fonctionnalités des puces. Afin de réduire la taille des puces, les capacités doivent elles aussi occuper toujours moins de place. Ainsi, l'augmentation de densité de capacité est devenue un enjeu majeur.

Pour répondre à ces besoins, la première voie étudiée a consisté à diminuer l'épaisseur de diélectrique. Cependant, cette méthode est rapidement limitée par la dégradation de la fiabilité et des courants de fuites qui en résultent. Une seconde solution est de remplacer les matériaux diélectriques à faible permittivité par des oxydes isolants à forte constante diélectrique dits « High-k ». Ces matériaux permettent d'atteindre de fortes densités de capacité pouvant aller jusqu'à  $5 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$ . Pour encore augmenter la densité de capacité, une troisième solution, qui est en voie de développement, utilise une architecture en trois dimensions. Grâce à cette architecture, la valeur de la capacité peut être augmentée sans pour autant occuper plus de place sur le circuit. Cependant, les méthodes de dépôts actuelles (PVD, CVD) utilisées pour le dépôt des couches constituant les capacités posent des problèmes de conformité lorsque l'architecture devient complexe. De plus, celles-ci imposent des températures de dépôt trop élevées et incompatibles avec les critères de fabrication du circuit intégré. Une nouvelle méthode doit donc être utilisée pour déposer les électrodes métalliques et le diélectrique, éléments constitutifs d'une capacité MIM.

La méthode de dépôt que nous avons utilisée dans notre étude est la méthode ALD assistée par plasma ou PEALD (Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition). Cette technique de dépôt permet de répondre aux critères en termes de conformité, de contrôle d'épaisseur et de faible température de dépôt.

De plus l'augmentation des performances électriques des MIM doit passer par une maîtrise des propriétés des électrodes et des interfaces créées entre le diélectrique et les électrodes métalliques. C'est pourquoi, le choix des matériaux pour les électrodes est très important car leurs propriétés vont contribuer à améliorer ou détériorer les caractéristiques électriques de la capacité MIM.

Nous nous sommes intéressés dans cette étude au développement de matériaux conducteurs W-N-C et Ti-N-C déposés par PEALD en tant qu'électrode des capacités MIM.

Afin de synthétiser les travaux menés ainsi que les résultats obtenus durant ce travail de thèse, le manuscrit est divisé en cinq chapitres :

Le premier chapitre « *Contexte de l'étude* » présente une vue générale sur les capacités en microélectronique et la problématique de l'étude. Après une présentation sur l'enjeu des composants passifs et en particulier de l'intégration des capacités Métal-Isolant-Métal dans les interconnexions du circuit intégré, le principe de la capacité MIM ainsi que les propriétés associées à ce type de composant sont rappelés. La suite du chapitre est consacrée aux caractéristiques du couple diélectrique/électrode et au choix du diélectrique et des électrodes à partir d'une étude bibliographique.

Le second chapitre « *Etude bibliographique* » présente d'abord les différentes méthodes de dépôt qui peuvent être utilisées pour le dépôt d'électrode, ainsi que la méthode choisie dans l'étude. Nous présentons toutes les particularités de la technique ALD comparées aux procédés de dépôts CVD et PVD. Ensuite nous effectuons une étude bibliographique des dépôts de films à base de W-N-C et Ti-N-C déposés par MOCVD et ALD avec différents précurseurs organométalliques ou halogénés.

Le troisième chapitre « *Le dispositif de dépôt et les techniques de caractérisations* » présente le dispositif de dépôt des films minces de Ti-N-C et W-N-C ainsi que les méthodes de caractérisation. Le réacteur et les principaux paramètres de dépôt sont décrits. Par la suite, les méthodes de caractérisation des propriétés physico-chimiques et électriques ont été détaillées.

Le quatrième chapitre « *Etude du dépôt de Ti-N-C par PEALD* » décrit l'étude et les simulations thermodynamiques effectuées sur le dépôt de Ti-N-C à partir du précurseur organométallique TDMAT (Tétrakisdiméthylamide de titane). Une étude est faite sur l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés physico-chimiques et électriques des films. Puis, nous verrons une comparaison des propriétés de films déposés avec celles d'autres films de Ti-N-C déposés par des méthodes différentes. Nous proposerons par la suite un mécanisme de croissance pour le dépôt PEALD de Ti-N-C. Finalement, les premiers résultats de l'intégration du film Ti-N-C PEALD en tant qu'électrode dans les capacités MIM sont décrits.

Le dernier chapitre « *Etude du dépôt de W-N-C par PEALD* » présente également des simulations thermodynamiques sur le dépôt de W-N-C à partir du précurseur organométallique BTBMW (bis(tert-butylimido)bis(diméthylamido)de tungstène), ainsi que l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés physico-chimiques et électriques des films. La composition et la structure des films sont décrites. Ensuite, les mécanismes de croissance sont proposés pour les dépôts par PEALD du W-N-C à partir du précurseur organométallique BTBMW. Finalement nous verrons l'intégration des films W-N-C PEALD en tant qu'électrode dans les capacités MIM, et les résultats électriques obtenus.



# **Chapitre I**

## **Contexte de l'étude**

*Ce premier chapitre a pour objectif de présenter la problématique de l'étude.*

*Dans une première partie, l'enjeu des composants passifs et en particulier celui de l'intégration des condensateurs Métal-Isolant-Métal dans les interconnexions du circuit intégré est explicité. Le principe du condensateur MIM ainsi que les propriétés associées à ce type de composant sont rappelés.*

*Ensuite les caractéristiques du couple diélectrique/électrode sont rappelées en précisant l'importance du choix de l'électrode.*

*Finalement une revue bibliographique des différents diélectriques et matériaux conducteurs utilisés comme électrode est présentée.*

## Table des matières

<b>1. Les capacités en microélectronique.....</b>	<b>15</b>
1.1. Introduction .....	15
1.2. Les applications des capacités.....	17
1.3. Caractéristiques de la capacité Métal/Isolant/Métal.....	18
1.3.1. Diagramme de bande de la capacité MIM .....	18
1.3.2. Valeur de la capacité.....	19
1.3.3. Courants de fuite .....	20
1.3.4. Tension de claquage.....	23
1.3.5. La linéarité en tension.....	23
1.4. Architectures des capacités MIM.....	24
1.4.1. La structure MIM planaire ou linéaire .....	24
1.4.2. La structure tridimensionnelle .....	25
<b>2. Caractéristiques du couple Electrode/Diélectrique .....</b>	<b>26</b>
2.1. Le diélectrique utilisé : Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	26
2.2. Les électrodes .....	27
2.2.1. Importance des électrodes.....	27
2.2.2. Choix du matériau de l'électrode.....	31
<b>3. Conclusion : objectif de la thèse .....</b>	<b>33</b>

## 1. Les capacités en microélectronique

### 1.1. Introduction

Depuis l'apparition du premier circuit intégré en 1958, beaucoup d'efforts ont été menés afin de réduire la taille des transistors. Les composants passifs (résistances, condensateurs et inductances) n'ont été que peu concernés par cette course à la miniaturisation, jusqu'au début des années 2000.

On rappelle que les composants actifs contiennent en majorité des semi-conducteurs. Ce sont principalement les transistors CMOS et bipolaires, ils permettent de sélectionner et d'augmenter la puissance d'un signal (tension, courant, ou les deux).

Au contraire, un composant est dit passif lorsqu'il ne permet pas d'augmenter la puissance d'un signal. Dans la plupart des cas, il s'agit même de réduire la puissance, souvent par effet Joule : résistance, condensateur, inductance, diode, ainsi que les assemblages de ces composants tels que les filtres passifs et les transformateurs. Une autre définition d'un composant dit « passif » est qu'il obéit à la loi d'Ohm généralisée.

Les premiers composants passifs étaient intégrés sous forme de *composants discrets* sur le circuit imprimé (Figure 1.1).

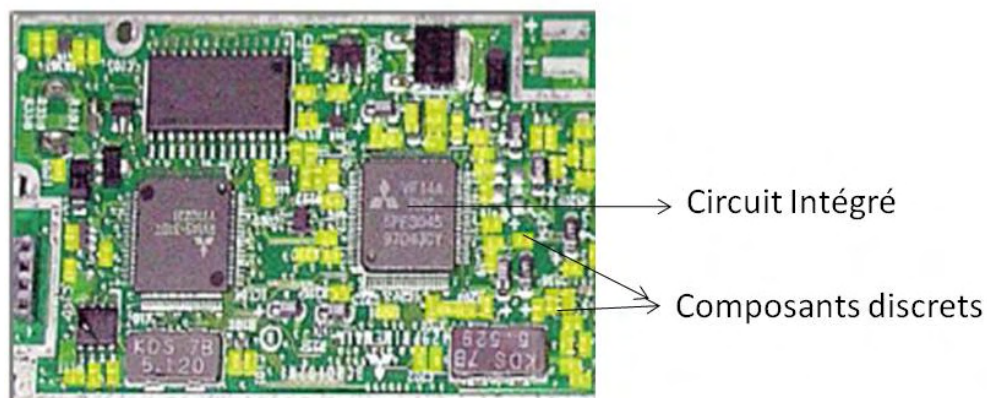


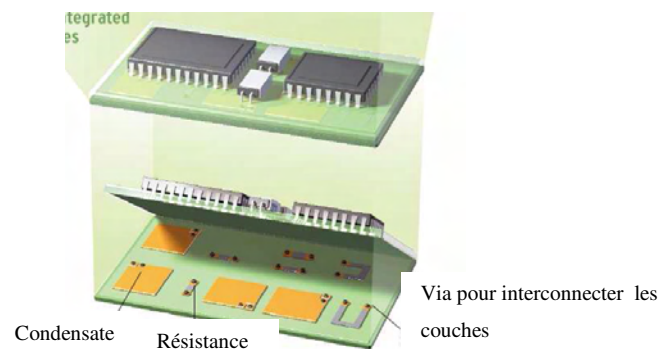
Figure 1.1: Exemple de composants passifs discrets sur circuit imprimé [Ulrich 2000]

Cependant même si l'utilisation de composants discrets est la plus facile à mettre en œuvre, cette solution comporte un certain nombre d'inconvénients :



- Des sorties du circuit intégré (CI) doivent être prévues pour contacter les composants passifs
- Les longues connexions entre le composant passif et le CI génèrent des parasites inductifs et résistifs, préjudiciables au bon fonctionnement du circuit.
- La taille, le volume et le poids de l'appareil électronique (par exemple un téléphone portable) sont augmentés par l'utilisation de composants discrets. De plus, l'utilisation de composants discrets va de pair avec la réalisation de soudures. Ces soudures sont des points faibles car elles se détériorent rapidement au cours du temps.

Afin de réduire les coûts de fabrication et d'améliorer les performances, les capacités et autres éléments passifs ont été réalisés sur un substrat spécifique puis placés dans le même boîtier que le CI, on parle alors de « system in package » (SIP) [Ulrich 2003] (Figure 1.2).



**Figure 1.2: Intégration des composants passifs sur un même substrat [Ulrich 2003]**

Grâce à ce type de composants, des fonctions complètes de type RLC peuvent être intégrées. Cependant, la longueur des connexions entre les composants et le CI n'est pas négligeable.

Pour les générations actuelles de circuits, les composants passifs sont placés sur le même substrat que les transistors. Les composants passifs sont donc directement fabriqués sur le silicium ou "implémentés" (intégrés) dans le réseau d'interconnexions reliant les transistors entre eux (Figure 1.3).

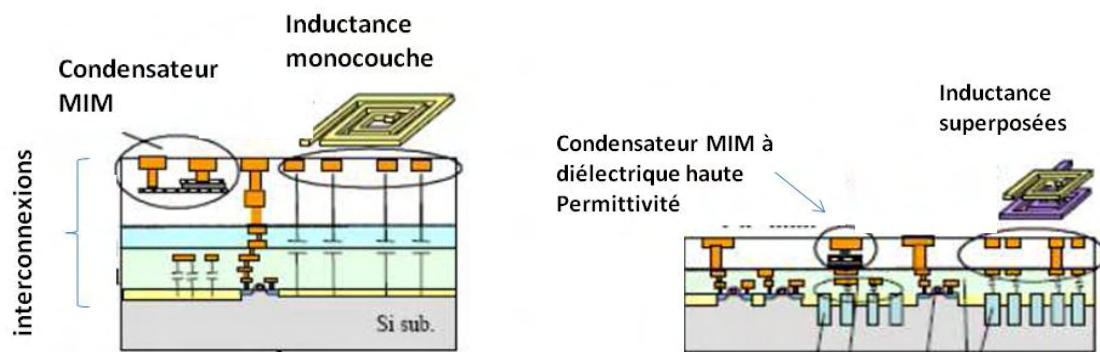


Figure 1.3: Vues schématiques en coupe de circuits CMOS haute performance (gauche) et double applications (droite) [Haya06]

L'utilisation de composants passifs totalement intégrés au CI constitue un bon compromis puisqu'elle ne nécessite pas de sortir du CI pour accéder aux composants. Les longueurs de connexion sont donc réduites au minimum, et la taille de l'appareil électronique n'est pas impactée par la présence des composants passifs. Néanmoins, cette solution est technologiquement la plus difficile à mettre en oeuvre.

## 1.2. Les applications des capacités

On peut trouver des capacités dans les domaines suivants :

- Les mémoires DRAM (Dynamic Random Access Memory)

Les capacités sont utilisées pour la sauvegarde de l'information qui se traduit par le stockage de charge électrique. L'état logique de cette mémoire est alors défini en fonction de la présence ou de l'absence de charges électriques aux bornes du dispositif [Ino1994]. Les données sont stockées dans des cellules. La mémoire DRAM doit conserver la charge pour limiter la fréquence des rafraichissements et donc présenter de faibles courants de fuite à la tension de fonctionnement qui est typiquement de quelques volts.

- Capacité de découplage

Ces capacités ont pour fonction d'éliminer les signaux parasites sur les tensions d'alimentation entre deux blocs.

Dans ce cas, le condensateur est monté en parallèle du bloc d'alimentation nécessitant le traitement. Les composantes sinusoïdales sont éliminées et seule la tension continue est récupérée aux bornes du condensateur.

➤ Capacité Radio Fréquence & analogique

Ces condensateurs sont utilisés pour des applications de filtre en fréquence ou encore des systèmes oscillants comme les VCO (Voltage Controlled Oscillator). Les qualités requises sont une bonne linéarité en tension, de faibles courants de fuite, une densité de capacité la plus élevée possible ainsi qu'une tension de claquage élevée.

Ce sont les applications analogiques et Radio-Fréquence qui sont au cœur de cette étude.

### 1.3. Caractéristiques de la capacité Métal/Isolant/Métal

Les capacités sont composées d'une couche de matériau diélectrique placée entre deux électrodes métalliques (Figure 1.4).



Figure 1.4: Schéma d'une capacité MIM

#### 1.3.1. Diagramme de bande de la capacité MIM

Le diagramme de bande d'énergie d'une capacité MIM idéale est représenté sur la Figure 1.5.

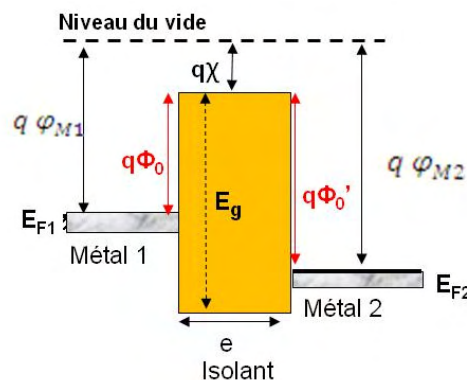


Figure 1.5: Diagramme de bande de la capacité MIM

Avec :  $\chi$  : L'affinité électronique du diélectrique, elle est définie comme l'énergie qui doit être fournie à un électron présent au bas de la bande de conduction pour l'extraire et l'amener dans le vide sans vitesse initiale.

$\varphi_M$  Le potentiel de sortie de l'électrode

$E_{F1}$  Energie de Fermi du métal 1

$E_{F2}$  Energie de Fermi du métal 2

L'affinité électronique  $\chi$  de l'isolant et le potentiel de sortie du métal  $\varphi_M$  définissent tous deux la hauteur de barrière de potentiel  $\Phi_0$  vue par les électrons selon la relation :

$$\Phi_0 = \varphi_M - \chi \quad \text{Eq. 1}$$

### 1.3.2. Valeur de la capacité

Le premier paramètre important de la capacité est la valeur de la capacité définie par :

$$C_{MIM} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{e} \quad \text{Eq. 2}$$

Où  $\epsilon_0$  la permittivité du vide (F/m)

$\epsilon_r$  la constante diélectrique relative du matériau (notée aussi k)

S la surface des armatures métalliques (m<sup>2</sup>)

e l'épaisseur du diélectrique (m)

On évoquera par la suite le terme de densité de capacité exprimé en fF/ $\mu\text{m}^2$ . Il traduit le rapport entre la valeur de capacité et surface occupée par celle-ci. Dans le cas d'une capacité MIM planaire, la surface occupée par la capacité est identique à celle des électrodes. Dans le cas des MIM trois dimensions, celles-ci sont différentes, comme on le verra par la suite.

### 1.3.3. Courants de fuite

Idéalement, aucun courant ne doit traverser le matériau diélectrique. Cependant en pratique lorsqu'une tension est appliquée aux bornes du condensateur, des charges se déplacent dans le diélectrique d'une électrode à l'autre.

Les courants de fuites correspondent à la quantité de charge traversant le diélectrique sous l'action du champ E, avec  $E = \frac{V}{e}$  où V est la tension appliquée à la capacité et e l'épaisseur du diélectrique.

Les principaux modes de conduction sont répartis en deux catégories, la conduction par les électrodes et la conduction limitée par le volume du diélectrique :

i) Conduction limitée par les électrodes

- Conduction Schottky

Ce mode de conduction apparaît généralement pour des champs électriques faibles ( $E < 0.5$  MV/cm) et des températures élevées ( $T > 200^\circ\text{C}$ ) [Chiu1997] (Figure 1.6). Cette conduction est due aux électrons de l'électrode qui passent au dessus de la barrière de potentiel  $\Phi_0$  vers la bande de conduction du diélectrique.

L'expression du courant J qui s'établit dans la capacité est alors [Schottky1914]:

$$J = \frac{4\pi m^* q (kT)^2}{h^3} \cdot \exp\left(-\frac{q}{kT} \cdot \left(\Phi_0 - \sqrt{\frac{qE}{4\pi\epsilon}}\right)\right) \quad \text{Eq. 3}$$

- Avec :
- k la constante de Boltzmann
  - $m^*$  la masse effective de l'électron dans l'isolant
  - $\Phi_0$  la hauteur de barrière
  - $\epsilon$  la constante diélectrique de l'isolant considéré
  - q la charge de l'électron
  - E le champ électrique appliqué
  - h la constante de planck

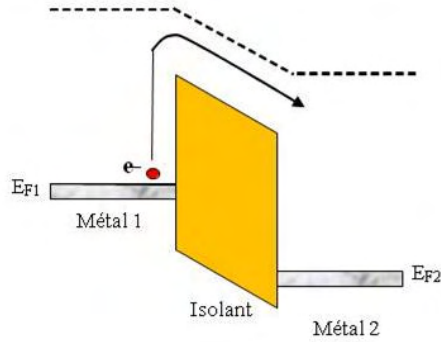


Figure 1.6: Diagramme de bande dans le cas de la conduction Schottky

- Conduction tunnel direct et Fowler-Nordheim

Lorsque les électrons de l'électrode injectante ont une énergie inférieure à la hauteur de barrière, la conduction se fait par effet tunnel ; les électrons qualifiés de « porteur froid » voient une barrière trapézoïdale (voir Figure 1.7a, partie hachurée) de la bande de conduction de l'électrode vers la bande de conduction de l'isolant. A fort champ électrique, la barrière vue par les électrons est triangulaire (cf. Figure 1.7b), car le champ abaisse la hauteur de barrière, c'est la conduction tunnel de type Fowler-Nordheim dont l'expression du courant est [O'Dwyer 1973] :

$$J = \frac{m \cdot q^2}{8 \cdot \pi \cdot h \cdot m^* \Phi_0} \cdot E^2 \cdot \exp\left(-\frac{8 \cdot \pi \cdot \sqrt{2 \cdot m^* \cdot q}}{3 \cdot h} \cdot \frac{\Phi_0^{3/2}}{E}\right) \quad \text{Eq.4}$$

Avec : m la masse de l'électron  
h la constante de planck

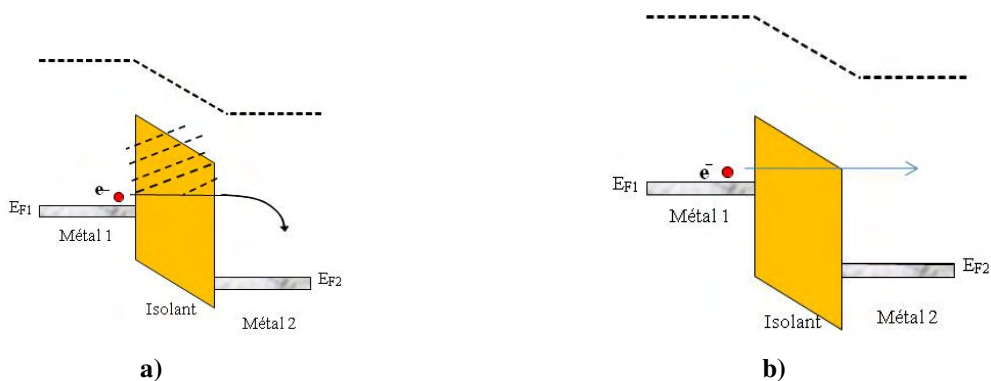


Figure 1.7: Diagramme de bande dans le cas de la conduction a) tunnel direct et b) Fowler-Nordheim

ii) Conduction limitée par le volume

- Conduction Poole Frenkel

Ce mécanisme dépend des propriétés du matériau diélectrique. En présence de défauts, les électrons peuvent traverser le diélectrique de piège en piège [Poole1916] [Hesto1986] (Figure 1.8)

L'expression générale de la densité de courant est donnée par :

$$J = C \cdot E \cdot \exp\left(-\frac{q \cdot \Phi}{k \cdot T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\beta_{PF}}{k \cdot T} \cdot \sqrt{E}\right) \quad \text{Eq.5}$$

Avec : C une constante proportionnelle à la densité de pièges

$\beta_{PF}$  la constante de Poole Frenkel définie par  $\sqrt{\frac{q}{\pi \cdot \epsilon_r}}$

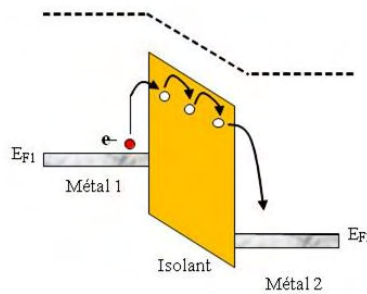


Figure 1.8: Diagramme de bande dans le cas de la conduction Poole-Frenkel

- Conduction ohmique et conduction par sauts

Pour les très faibles champs électriques ( $E < 0.1$  MV/cm) la conduction suit la loi d'Ohm classique [Wang1999] [Hesto1986] :

$$J = \sigma \cdot E \quad \text{Eq.6}$$

$$\text{où } \sigma = N \cdot q \cdot \mu$$

Avec :  $\sigma$  la conductivité

N le nombre de porteurs

q la charge des porteurs

$\mu$  la mobilité des porteurs

### 1.3.4. Tension de claquage

La tension de claquage de la capacité est la tension à laquelle les propriétés isolantes du diélectrique sont fortement dégradées voir perdues. Le claquage se traduit par une augmentation brutale des courants de fuites et une détérioration irréversible de la capacité. C'est pourquoi la tension de claquage de la capacité doit être suffisamment élevée afin d'éviter la rupture du système. Dans notre cas, pour les applications RF et analogiques, la tension de claquage doit être supérieure à 10 V.

### 1.3.5. La linéarité en tension

La linéarité en tension est définie comme la variation de la valeur de la capacité en fonction de la tension qui lui est appliquée. Elle est en fait liée à une variation de permittivité du matériau avec la tension.

La linéarité peut être modélisée par un polynôme du second degré :

$$C(V) = C_0(1 + C_1V + C_2V^2) \quad \text{Eq.7}$$

Où :  $C_0$  la valeur de la capacité à 0V

$C_1$  coefficient linéaire en ppm/V.

$C_2$  coefficient quadratique en ppm/V<sup>2</sup>.

Le coefficient  $C_2$  est caractéristique du matériau, par contre le coefficient linéaire  $C_1$  est quant à lui extrinsèque au matériau. Il est lié à des charges placées en volume ou aux interfaces du diélectrique [Blonkowski2001].

La non-linéarité  $\Delta C/C$  s'exprime en ppm et est donnée par la relation suivante :

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{C - C_0}{C_0} = VC_1 + V^2C_2$$

avec V la tension nominale de fonctionnement du condensateur.

La linéarité en tension est un paramètre critique pour les applications de nos capacités. Ainsi les coefficients  $C_1$  et  $C_2$ , seront utilisés pour qualifier la non-linéarité d'un condensateur.



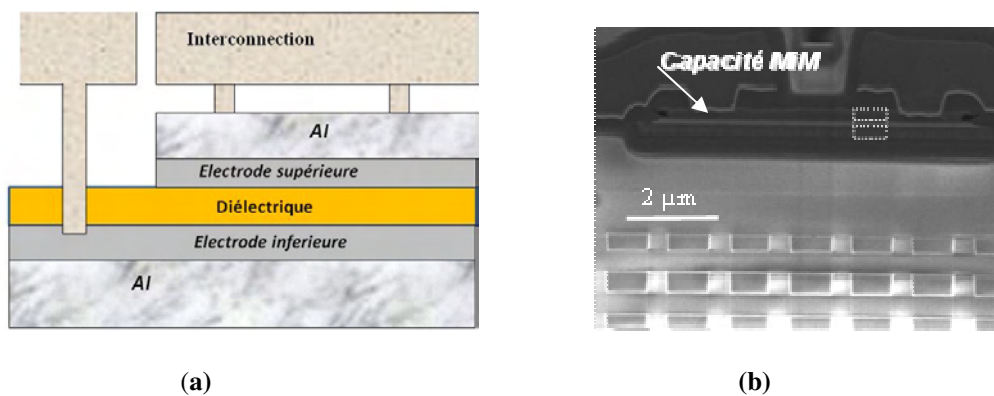
$C_1$  doit être inférieur à 150 ppm/V à 125°C, et  $C_2$  doit être inférieur à 100 ppm/V<sup>2</sup> à 125°C. Les circuits, en fonctionnement, peuvent atteindre une température d'un peu plus de 100°C. On doit donc garantir une performance à température élevée, i.e. 125°C.

## 1.4. Architectures des capacités MIM

### 1.4.1. La structure MIM planaire ou linéaire

L'architecture la plus courante dans un environnement d'interconnexions aluminium est la structure planaire, présentée sur la Figure 1.9. Les couches du condensateur sont déposées successivement. Puis l'électrode supérieure et le diélectrique sont gravés pour définir la capacité. Une dernière gravure, celle de l'électrode inférieure, est nécessaire pour définir géométriquement la capacité (voir Figure 1.9).

Les premières capacités MIM planaires étaient constituées d'électrodes de TiN en électrode inférieure et aluminium en électrode supérieure. Elles comportaient comme isolant de la silice (SiO<sub>2</sub>) puis plus tard du nitrure de silicium (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) permettant d'atteindre respectivement une capacité surfacique de 1 fF.μm<sup>-2</sup> et de 2 fF.μm<sup>-2</sup> [Iida1990], et ensuite 5fF. μm<sup>-2</sup> avec de l'oxyde de tantale Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [Gros-Jean2002].



**Figure 1.9: a) Représentation schématique d'une capacité MIM linéaire, b) Photo TEM des niveaux de métallisation et de la capacité MIM pour une technologie cuivre**

### 1.4.2. La structure tridimensionnelle

Les technologies les plus avancées exigent des valeurs de capacités surfaciques de plus en plus élevées et la nécessité d'atteindre une valeur de  $5 \text{ fF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ , 10 voir  $15 \text{ fF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$  pour les prochaines générations. En effet, la réduction de la taille des puces impose que les condensateurs occupent toujours moins de place, tout en conservant de bons niveaux de performances (courant de fuite, linéarité en tension,...). La densité de capacité doit donc sans cesse être augmentée ce qui permet *in fine* d'accroître le nombre de fonctionnalités des circuits sans augmenter leur taille. Ceci impose l'introduction de diélectriques de forte permittivité et d'électrodes métalliques plus performantes.

Ainsi pour augmenter la densité de capacité il existe trois possibilités:

- diminuer l'épaisseur de l'isolant « e », mais cette technique s'accompagne d'une augmentation des courants de fuite à travers le diélectrique, d'un abaissement de la tension de claquage et d'une dégradation des performances en fiabilité.
- choisir des nouveaux matériaux à forte constante diélectrique «  $\epsilon_r$  ».
- augmenter la surface de la capacité « S ».

Pour la troisième possibilité la structure en tranchée (ou 3D) est en cours de développement [Thomas2007]. Elle permet d'augmenter la surface développée de la capacité, c'est-à-dire la surface du composant, tout en maintenant la surface occupée (projetée) constante, c'est-à-dire la surface occupée par la capacité sur la puce (Figure 1.10).

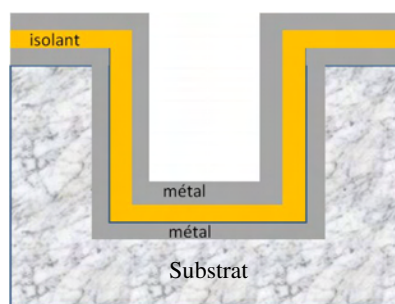


Figure 1.10: Représentation schématique d'une capacité MIM 3D

Pour une épaisseur du diélectrique donnée, la densité de capacité sera d'autant plus importante que le facteur de forme (rapport entre la profondeur et la largeur de la tranchée) est élevé. Les dimensions visées sont de l'ordre de 20 nm pour l'épaisseur du film de l'électrode métallique, et 40 nm pour celle du diélectrique.

## 2. Caractéristiques du couple Electrode/Diélectrique

### 2.1. Le diélectrique utilisé : Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Le premier diélectrique utilisé dans les capacités MIM était l'oxyde de silicium [Mach 1995]. La volonté d'augmenter les densités de capacité ont conduit à la recherche de matériaux plus performants, à forte constante diélectrique qui évite de diminuer drastiquement l'épaisseur.

Ainsi, l'oxyde de silicium a été remplacé progressivement par des nitrures d'oxyde de silicium Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub> et le nitrure de silicium Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [Roop1978] [Brow1968] permettant d'atteindre des densités de 2 fF/μm<sup>2</sup>.

Les oxydes métalliques tels que l'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Allers2003] [Bajolet2005], l'oxyde de tantale Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [Olewine2001] [Gros-Jean2002] et l'oxyde d'hafnium HfO<sub>2</sub> [Jeong2004] ont également été étudiés.

L'alumine a une constante diélectrique trop faible pour les applications visées ( $\epsilon_r \approx 9$ ) et ne répond pas aux exigences de linéarité en tension souhaitées, son coefficient quadratique de linéarité  $C_2$  s'élève à 600 ppm/V<sup>2</sup> pour des films de 20 nm d'épaisseur [Allers 2003].

L'oxyde d'hafnium, HfO<sub>2</sub>, présente une constante diélectrique adaptée ( $\epsilon_r \approx 18-25$ ) et une large bande interdite (6 eV), cependant son champ de claquage est assez faible (4 MV/cm).

La forte permittivité de l'oxyde de tantale ( $\epsilon_r \approx 25$ ) a conduit ce matériau à être très utilisé dans les capacités MIM [Olewine2001] [Allers2002] [Gros-Jean2002] et à devenir le matériau le plus adapté.

En plus de sa forte constante diélectrique, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> présente de bonnes performances de linéarité en tension. Il est le seul « High k » qui permette d'atteindre un coefficient

quadratique de linéarité de 50 ppm/V<sup>2</sup> (cf. paragraphe 1.3.5). L'oxyde de tantale étant le plus adapté et le mieux maîtrisé, il a été choisi comme diélectrique pour développer les nouvelles électrodes associées.

## 2.2. Les électrodes

### 2.2.1. Importance des électrodes

Les caractéristiques volumiques d'un diélectrique ne garantissent pas à elles seules de bonnes propriétés électriques des dispositifs et il devient nécessaire de maîtriser les propriétés de l'électrode et de l'interface créée entre le diélectrique et les électrodes métalliques. C'est pourquoi le choix des matériaux pour les électrodes est très important car celles-ci vont contribuer à améliorer ou détériorer les caractéristiques électriques de la capacité MIM.

Les électrodes doivent en outre:

- être une barrière à la diffusion du cuivre (car la capacité est en contact avec le cuivre des interconnexions)
- avoir une faible résistivité  $< 500\mu\Omega.cm$
- avoir un travail de sortie élevée
- ne pas interagir avec le diélectrique choisi, soit Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
- présenter avec le diélectrique une interface plane

Nous allons décrire les trois derniers points.

- Travail de sortie

Le travail de sortie d'un métal  $q\phi_M$  (cf. Figure 1.5), par analogie avec l'affinité électronique d'un isolant, est défini comme l'énergie nécessaire pour extraire un électron situé sur le niveau de Fermi du métal vers le niveau local du vide, sans vitesse initiale. Le travail de sortie définit la hauteur de barrière, et aura par conséquent un impact direct sur les mécanismes de conduction de type Schottky, Fowler-Nordheim ou Poole-Frenkel (Eq.3 à 5).

Pour limiter les courants de fuite, il est donc nécessaire que le travail de sortie soit le plus élevé possible. Il a été montré que le choix de l'électrode est important pour le niveau des courants de fuite [Fleming2000] [Matsushashi1994].

Matsushashi a réalisé une étude comparative (Figure 1.11) sur l'évolution des courants de fuite du Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> selon l'électrode associée. La variation des courants de fuite peut atteindre plusieurs décades et justifie de choisir judicieusement le couple électrode/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [Matsushashi1994].

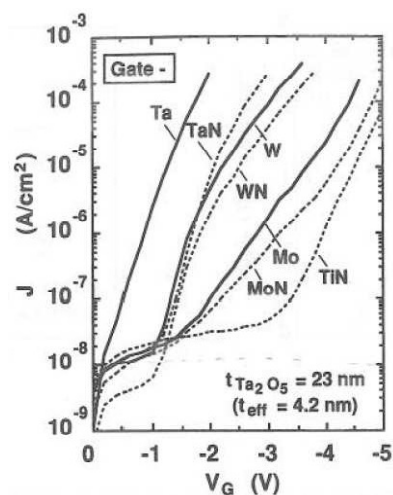


Figure 1.11: Evolution des courants de fuite du Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en fonction du type d'électrode [Matsushashi1994]

Fleming et al. propose une table du comportement de différentes électrodes avec Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à 600K (Figure 1.12) [Fleming2000]. La variation du travail de sortie en fonction de l'électrode est représentée en abscisse, et la stabilité thermodynamique avec Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est représentée en ordonnée.

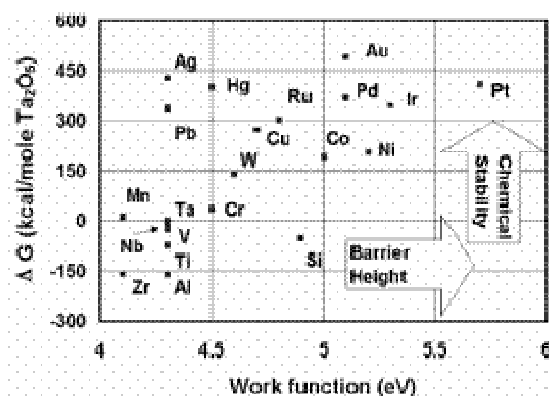


Figure 1.12: Stabilité chimique du Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> avec différentes électrodes en fonction des travaux de sortie à 600K [Fleming2000]

- Stabilité thermodynamique de l'électrode avec Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

La réactivité chimique de l'électrode avec les matériaux environnants comme le cuivre, les oxydes de silicium ou les nitrures de silicium doit être minimisée pour garantir l'intégrité du condensateur MIM. Mais une bonne électrode doit avant tout être stable avec le diélectrique associé dans le condensateur.

Or lorsqu'un oxyde de forte permittivité est déposé sur une couche métallique [Chang1999], un oxyde peut se former à l'interface métal/diélectrique induisant une capacité d'interface  $C_{interface}$ . Celle-ci est en série avec la capacité MIM  $C_{MIM}$ , formée initialement par l'oxyde de forte permittivité. Dans notre cas, la capacité totale formée par la couche de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et les couches d'interface est déterminée par la relation suivante :

$$\frac{1}{C_{TOT}} = \sum_i \frac{1}{C_i} = \frac{1}{C_{MIM}} + \frac{1}{C_{interface}} = \frac{1}{\epsilon_0} \left( \frac{\epsilon_{Ta_2O_5}}{\epsilon_{Ta_2O_5}} + \frac{\epsilon_{interface}}{\epsilon_{interface}} \right) \quad \text{Eq.8}$$

D'un point de vue purement capacitif, c'est la couche d'interface, généralement de plus faible permittivité, qui va limiter la valeur de la capacité totale, et du coup diminuer la valeur de la capacité totale.

Dans le cas d'une capacité MIM TiN/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiN, des analyses ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) présentées sur la Figure 1.13 ont mis en évidence un phénomène d'interdiffusion entre l'oxygène et l'azote créant une couche d'interface de TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> [Deloffre2005].

L'asymétrie des profils d'oxygène et d'azote au niveau des couches d'interfaces supérieure et inférieure a été attribuée au fait que l'énergie fournie lors du dépôt du diélectrique (360°C pendant 400 s) est plus importante que celle apportée par le dépôt de l'électrode supérieure (150°C pendant 30 secondes). Ainsi, la couche d'interface est plus épaisse au niveau de l'électrode inférieure.

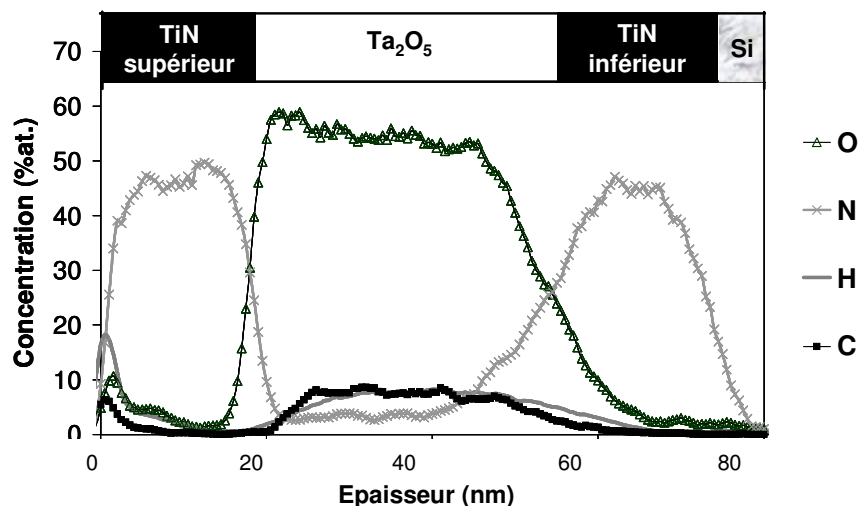
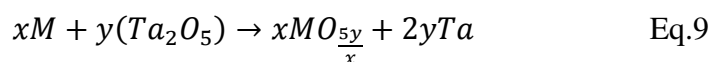


Figure 1.13: Profil ERDA dans une structure MIM TiN/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiN [Deloffre2005]

Afin de minimiser cette formation, il faut que la variation d'enthalpie libre  $\Delta G$  de la réaction :



soit positive et la plus élevée possible afin d'éviter une éventuelle réaction entre les deux matériaux lors des différents dépôts et étapes d'intégration susceptibles d'apporter de l'énergie, M étant le matériau constitutif de l'électrode.

La Figure 1.12 montre que les métaux nobles tels que l'or et le platine sont les plus stables avec Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $\Delta G > 0$ ). Malheureusement on peut difficilement les intégrer dans les circuits car on ne sait pas les graver. Il faut donc s'orienter vers des matériaux à base de titane, tungstène... qui sont déjà utilisés dans la réalisation des composants microélectroniques.

- Influence de la topographie

Pour pouvoir conserver les propriétés structurales et électriques d'un isolant, il est fondamental que le champ électrique ne dépasse pas une valeur critique appelée champ de claquage. Cependant la rugosité des interfaces modifie localement la distance entre les électrodes et modifie ainsi les champs de claquage [Lopes1992]. De plus, les aspérités induites par la rugosité aux interfaces sont susceptibles de se comporter comme des « paratonnerres microscopiques » qui augmentent localement le champ électrique.

L'effet paratonnerre s'explique par la présence d'objets conducteurs qui deviennent des lignes de potentiel et par conséquent modifient le champ électrique.

De ce fait, le champ électrique de claquage pourrait être dépassé ponctuellement aux interfaces alors que la tension de claquage théorique n'est pas atteinte [Lopes1996]. Lopes a montré que la rugosité induit des « points chauds » qui modifient fortement la valeur du champ électrique au niveau de l'interface. On parlera alors de rugosité électronique [Lopes1996].

Les mécanismes de transport décrits dans le paragraphe 1.3.3 dépendent tous de la valeur du champ électrique. On peut envisager que la rugosité électronique, qui accroît localement la valeur du champ, augmente les courants de fuite pour une tension donnée.

N. Gaillard [Gaillard2006] a aussi caractérisé l'effet de la topographie des interfaces de la capacité MIM sur les courants de fuite. Il a alors constaté à l'aide de simulations numériques que les grains de TiN de l'électrode inférieure pouvaient se comporter comme des paratonnerres de taille nanométrique générant une augmentation importante du champ électrique à l'interface inférieure. Des mesures électriques ont ensuite été réalisées sur des capacités MIM constituées d'électrodes inférieures de différentes épaisseurs. Il a ainsi observé que les courants de fuites sont d'autant plus élevés que l'épaisseur de la couche de TiN est importante. La rugosité du TiN étant croissante avec l'épaisseur de la couche, cette expérience a confirmé l'hypothèse sur l'effet paratonnerre généré par les grains de TiN.

Il est donc indispensable de déposer les électrodes de façon uniforme et conforme afin d'éviter toute rugosité qui serait néfaste aux performances de la capacité MIM.

### **2.2.2. Choix du matériau de l'électrode**

Outre les matériaux précédemment cités dans les travaux de Flemming, nous rassemblons dans le Tableau 1.1, le travail de sortie et la résistivité de quelques matériaux susceptibles d'être choisis comme électrode métallique de la capacité MIM:



**Tableau 1.1: propriétés de quelques électrodes métalliques**

Métal	Travail de sortie (eV)	Résistivité ( $\mu\Omega$ .cm) (10 nm)	$\Delta G$ (Kcal/mole Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
Cu	4.7 [Flemming2000]	22.55 [Ng2002]	260
Ru	4.8 [Flemming2000]	20.6 [Dey2004]	375
Pt	5.7 [Flemming2000]	94 [Jung1998]	410
TaN	4.5 [Alers1998]	4000 [Zucher2000]	-0.1
WN	5 [Gaillard2005]	400 [Kim2007]	150
WC	Non communiqué	300 [Kim2003]	200
TiN	4.8 [Gaillard2005]	200 [Elers2002]	-0.12

Remarque : les énergies de Gibbs des réactions non citées dans le tableau de Fleming ont été calculées grâce à Factsage, un logiciel de calcul thermodynamique.

Le **cuivre** présente un fort travail de sortie ainsi qu'une très faible résistivité. Cependant, ce matériau est très contaminant et s'oxyde facilement, ce qui rend son utilisation délicate.

Le **ruthénium** est très intéressant car son oxyde est conducteur ; le **Platine** fait quant à lui partie des métaux « nobles », qui ne s'oxydent pas. Ils constituent donc de bons candidats pour réaliser les électrodes de la capacité MIM. Cependant, ils ne sont pour le moment pas compatibles avec les procédés d'intégration, et à ce jour, une intégration complète avec ces matériaux n'est pas envisageable.

Les matériaux les plus utilisés sont les nitrures, principalement **TiN**, qui est bien connu et largement utilisé en microélectronique.

Il présente un travail de sortie élevé, mais a tendance à s'oxyder et à former des couches interfaciales telles TiO<sub>2</sub> et TiON (cf. paragraphe 2.2.1). **TaN** est également un matériau très connu en microélectronique. Bien que sa résistivité soit élevée, il est parfois utilisé comme électrode de capacité MIM.

Les carbures et nitrures de tungstène restent moins utilisés que les autres, alors qu'ils ont de bonnes propriétés (travail de sortie plus élevé que le TiN et résistivité équivalente). De plus la Figure 1.12 montre que le tungstène a une bonne stabilité chimique vis-à-vis du Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Il nous a donc paru intéressant de développer le dépôt de film de W-N-C pour être utilisé comme électrode potentielle pour les capacités MIM.

Il faut cependant noter que la résistivité des nitrures et carbures dépend de leur méthode d'élaboration et des précurseurs utilisés. Ainsi il est important de bien choisir le procédé de fabrication.

### **3. Conclusion : objectif de la thèse**

L'augmentation des performances électriques des MIM doit passer par une maîtrise des propriétés des électrodes et des interfaces créées entre le diélectrique et les électrodes métalliques. C'est pourquoi le choix des matériaux pour les électrodes est très important car celles-ci vont contribuer à améliorer ou détériorer les caractéristiques électriques de la capacité MIM.

Le choix a été porté sur des composés ternaires Ti-N-C et W-N-C afin de regrouper les propriétés des nitrures et des carbures. Les nitrures ayant des travaux de sortie plus élevés et les carbures, des résistivités plus faibles.

L'objectif de la thèse est le développement de films minces de l'ordre de la dizaine de nanomètre d'épaisseur composé d'un matériau à base de tungstène ou titane qui convient à cette application à l'aide d'une nouvelle méthode de dépôt : ALD assistée par plasma ou PEALD (pour Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition).

Dans un premier temps nous décrirons la technique de dépôt PEALD. Nous étudierons l'utilisation de cette technique dans le cas du dépôt de Ti-N-C, et nous comparerons les propriétés des matériaux obtenus aux propriétés de couches de TiN obtenues par d'autres techniques de dépôts. Dans une dernière partie, nous présenterons les dépôts PEALD de films W-N-C.



## **Chapitre II**

### **Etude bibliographique**

*Ce chapitre présente dans un premier temps les différentes méthodes de dépôt qui s'offrent pour les dépôts des électrodes. Ensuite, nous nous consacrerons à la description de la technique de dépôt utilisée dans cette étude.*

*Enfin, l'étude bibliographique des dépôts de films à base de Ti-N-C et W-N-C déposés par MOCVD et ALD avec différents précurseurs est résumée.*

## Table des matières

<b>1. Les méthodes de dépôt potentielles .....</b>	<b>37</b>
1.1. Les méthodes de dépôts classiques .....	37
1.1.1. Le dépôt physique en phase gazeuse (PVD).....	37
1.1.2. Le dépôt chimique en phase gazeuse (CVD).....	39
1.2. Le dépôt par couches atomiques (ALD) .....	41
1.2.1. Principe .....	41
1.2.2. Caractéristiques de la croissance .....	43
1.2.3. ALD assistée par Plasma .....	47
1.3. Choix de la méthode ALD .....	48
<b>2. Les dépôts du TiN par ALD et sélection du précurseur .....</b>	<b>49</b>
2.1. Les halogénures.....	49
2.2. Les organométalliques.....	52
2.3. Conclusion.....	54
<b>3. Les dépôts de <math>WN_x</math> et <math>WC_x</math> par ALD et sélection du précurseur ....</b>	<b>54</b>
3.1. Les halogénures.....	54
3.1.1. L'hexa fluorure de tungstène $WF_6$ .....	54
3.1.2. $Cl_4(RCN)W(NR')$ .....	57
3.2. Les précurseurs organométalliques non halogénés .....	58
3.2.1. $W(CO)_6$ .....	58
3.2.2. $W(t-BuN)_2(NH R')$ .....	58
3.3. Conclusion.....	60
<b>4. Conclusion.....</b>	<b>61</b>

## 1. Les méthodes de dépôt potentielles

### 1.1. Les méthodes de dépôts classiques

#### 1.1.1. Le dépôt physique en phase gazeuse (PVD)

##### *L'évaporation*

L'évaporation sous vide repose sur deux processus élémentaires : l'évaporation d'une source chauffée et la condensation à l'état solide de la matière évaporée sur le substrat.

Le chauffage de la source se fait par passage de courant électrique ou par canon à électrons.

##### *L'ablation laser*

Le dépôt assisté par laser ou ablation laser consiste en l'irradiation de la surface du matériau à déposer. Sous l'impact laser, il se produit une vaporisation brutale de la matière et un plasma se forme. Les espèces issues de l'évaporation, sont éjectées perpendiculairement à la surface de la cible et vont se déposer sur le substrat. Lors des dépôts, l'atmosphère de l'enceinte est contrôlée par une pression dynamique de gaz (O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, Ar, Azote...)

##### *La pulvérisation (sputtering)*

La pulvérisation consiste à bombarder une cible constituée du matériau que l'on souhaite déposer avec des ions de gaz inerte (généralement Ar<sup>+</sup>). Des particules sont détachées de la cible et vont former une phase vapeur qui se dépose sur le substrat placé en regard. Les ions sont issus d'un plasma basse pression. Les polarités de la cible (cathode) et de la paroi (anode) sont choisies de façon à ce que les ions soient accélérés vers la cathode et bombardent la cible pour créer la phase vapeur. Le principe physique du dépôt PVD est présenté sur la Figure 2.1. Cette méthode fait partie des méthodes de dépôt dites « physique » car aucun mécanisme réactionnel chimique n'est mis en jeu durant le dépôt.

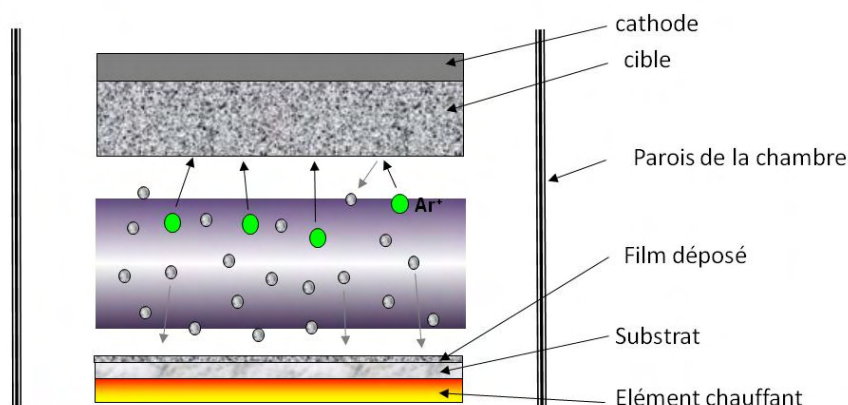


Figure 2.1: Principe du dépôt physique en phase vapeur.

Il existe deux sortes de techniques de pulvérisation :

- la pulvérisation en courant continu nommée « DC sputtering » : dans ce type de procédé, une tension continue DC est appliquée entre la cible et les parois de la chambre de dépôt. Il est possible alors de pulvériser des matériaux conducteurs voire même faiblement conducteurs, ainsi que des alliages métalliques. Le travail à haute puissance permet alors de déposer des couches de quelques micromètres. Cependant, la pulvérisation directe de matériaux diélectriques n'est pas possible, car les charges apportées par les ions sur la cible ne peuvent pas s'écouler par un matériau isolant, ce qui entraîne la création de défauts dans la couche.

- la pulvérisation radiofréquence, dite « RF sputtering » : celle-ci est choisie pour les dépôts d'oxydes et nitrures. Ce procédé utilise un champ électrique de très haute fréquence qui permet l'écoulement des charges à la surface des matériaux isolants. Pour ce faire, une cible métallique peut être utilisée et un gaz de décharge réactif (l'oxygène pour la formation d'oxydes, l'azote pour la formation de nitrures) est injecté dans l'enceinte de dépôt. Ce gaz est généralement ajouté au gaz de décharge le plus courant, l'argon. La fréquence nécessaire à ce mode de pulvérisation se situe entre 1 et 30 MHz. On peut également pulvériser directement une cible d'oxyde avec un plasma d'argon.

#### Avantages de la PVD

- Le dépôt peut être réalisé à basse température.
- Le matériau obtenu est peu contaminé.

### Inconvénient de la PVD

- Il faut un vide très poussé pour les dépôts.
- Le dépôt directionnel empêche le matériau évaporé de se déposer de manière uniforme et conforme dans les tranchées (cf. Figure 2.2).

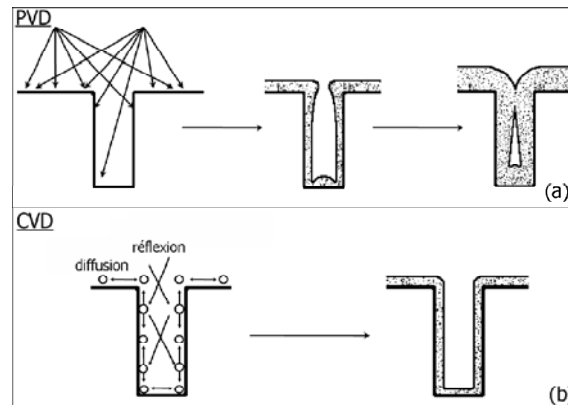


Figure 2.2: Représentation de la conformité des couches déposées par (a) PVD (b) CVD.

### **1.1.2. Le dépôt chimique en phase gazeuse (CVD)**

La technique de dépôt CVD (Chemical Vapor Deposition) consiste à faire croître un matériau solide à partir d'une phase gazeuse. La CVD fait partie des méthodes « chimiques » de dépôt car elle fait intervenir une réaction chimique pour déposer le matériau.

Les précurseurs sont introduits simultanément dans le réacteur, ils réagissent ensemble pour donner le film final. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur.

Un modèle cinétique global caractérisé par les étapes élémentaires indiquées sur la Figure 2.3 et commentées ci-après, permet de décrire un procédé CVD :

- l'évaporation/sublimation des précurseurs suivant qu'ils sont liquides ou solides
- le transport des précurseurs en phase gazeuse (diffusion en phase homogène) avec éventuellement des réactions en phase gazeuse
- la chimisorption des précurseurs à la surface du substrat
- la diffusion hétérogène (solide/gaz) des précurseurs sur la surface
- la réaction chimique et la nucléation-croissance du film
- la désorption des produits volatils



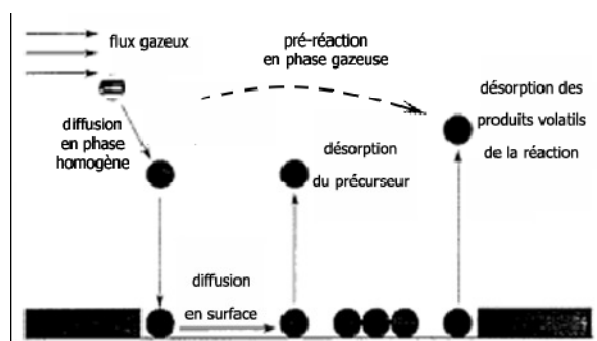


Figure 2.3: Principe de la technique CVD [Peauleau2004]

Il existe plusieurs formes de CVD :

- MOCVD « Metalorganic Chemical Vapor Deposition » : Sa particularité est due à l'utilisation de précurseurs organométalliques, c'est-à-dire des précurseurs contenant un atome métallique et plusieurs liaisons hydrocarbonées. Ces précurseurs présentent principalement deux avantages : (i) une pression de vapeur élevée, (ii) une évaporation et une décomposition à basse température (de 150 à 600°C). Ceci engendre une augmentation de la réactivité des précurseurs et permet d'obtenir des vitesses de dépôts élevées à des températures plus faibles que la CVD classique [Moon1999], [Jolly2003].
- PECVD, RPECVD, « Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition » ou « Remote-Plasma-Enhanced CVD » : la réaction chimique est alors activée par plasma [Chaneliere1999], [Lai1999]. Les espèces chimiques activées sont des ions ou des radicaux libres. Elles sont produites en phase gazeuse.
- MPCVD "Magnetron Plasma CVD".
- Photo-CVD : dépôt assisté par photon [Chen1984]
- LPCVD (Low-Pressure CVD) [Tanimoto1992], [Liu2004] par opposition à APCVD (Atmospheric Pressure CVD) [Ezhilvala1999], suivant que l'on opère sous pression réduite ou à la pression atmosphérique.
- AACVD « Aerosol-Assisted CVD », DLICVD « Direct Liquid Injection CVD » caractérisent des modes particuliers d'alimentation en précurseur, différents du simple entraînement en phase vapeur.

### Avantages de la CVD

- Des matériaux de formulation complexe peuvent être déposés.
- Les films présentent une bonne conformité par rapport à la PVD (cf. Figure 2.2).
- Les dépôts peuvent être sélectifs dans certains cas (dépôt sur certains matériaux et pas d'autres).

### Inconvénients de la CVD

- Le matériau obtenu est parfois contaminé par des éléments présents dans les précurseurs (souvent le carbone).
- Les précurseurs réagissent en phase gazeuse ce qui peut entraîner la formation de dépôts parasites en phase gazeuse (nucléation homogène) et une contamination par des particules sur le substrat.

## **1.2. Le dépôt par couches atomiques (ALD)**

### **1.2.1. Principe**

L'ALD (Atomic Layer Deposition) est un procédé de dépôt en phase vapeur de couches ultra fines (<50 nm). Elle était connue à ses débuts sous le nom d'ALE (Atomic Layer Epitaxie) [Suntola1970]. Certaines sources accordent les origines de l'ALD au professeur Aleskovskii [Shevjakov1967] et à son équipe qui réalisèrent des dépôts de  $\text{TiO}_2$  à partir de  $\text{TiCl}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , ainsi que des dépôts de  $\text{GeO}_2$  à partir de  $\text{GeCl}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Le nom « Atomic Layer Deposition » n'a fait son apparition qu'en 1990 [Leskelä1990].

C'est une variante de la technique CVD où différents réactifs vont réagir l'un après l'autre à la surface d'un substrat chauffé. Contrairement à la CVD, la méthode ALD est basée sur un phénomène d'auto-saturation de la surface. Une répartition homogène des espèces réactives se produit sur l'ensemble de la surface du substrat, assurant un excellent contrôle de l'épaisseur (qui dépend uniquement du nombre de cycles de dépôt) et de la conformité de la couche déposée.

L'ALD est basée sur deux principes fondamentaux :

- les précurseurs sont introduits alternativement permettant des réactions séquentielles gaz – solide à la surface et sans réaction en phase gazeuse.
- les réactions gaz – solide doivent continuer jusqu'à saturation de la surface.

Les principales différences entre les deux méthodes sont résumées dans le Tableau 2.1.

**Tableau 2.1: Comparaison entre la CVD et l'ALD**

<b>CVD</b>	<b>ALD</b>
Des réactants de faible réactivité sont souhaitables.	Des réactants de haute réactivité sont préférés.
Les réactants réagissent en même temps à la surface.	Les réactants réagissent séparément avec la surface.
Les précurseurs peuvent se décomposer à la température de dépôt.	Les précurseurs ne doivent pas se décomposer à la température du dépôt.
Pour avoir une bonne uniformité il faut un flux uniforme de réactants.	L'uniformité est assurée par un mécanisme de saturation.
L'épaisseur est maîtrisée par un contrôle de la durée du procédé.	L'épaisseur est contrôlée par le nombre de cycles.

Le cycle ALD comporte quatre étapes :

- i) exposition au premier réactant
- ii) exposition à un gaz inerte (typiquement Ar ou N<sub>2</sub>) pour purger la chambre, et éliminer les espèces gazeuses indésirables, que ce soit l'excès de réactant ou les produits de réactions
- iii) exposition au deuxième réactant
- iv) purge avec le gaz inerte

Le cycle est répété plusieurs fois jusqu'à obtenir l'épaisseur désirée. L'épaisseur est proportionnelle aux nombres de cycles. La Figure 2.4 montre schématiquement les séquences basiques de l'ALD pour un composé AB.

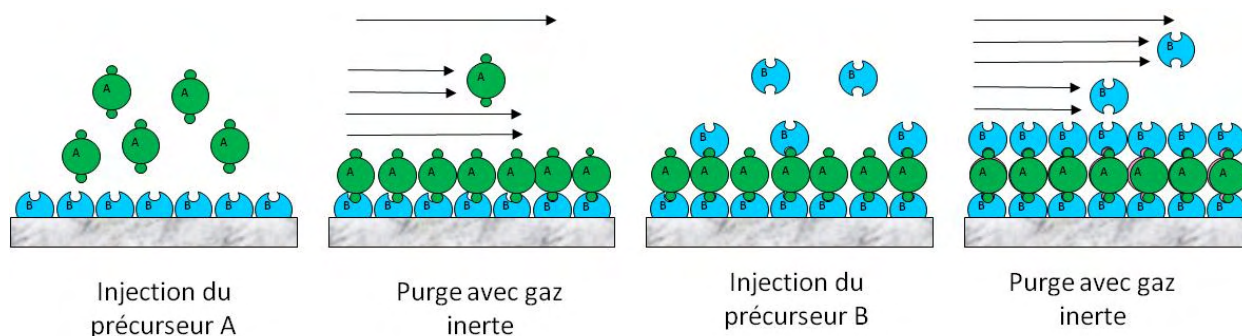


Figure 2.4: Schéma de principe du dépôt ALD.

### 1.2.2. Caractéristiques de la croissance

#### *L'adsorption*

La saturation de la surface est déterminée par l'exposition au réactant (flux et temps d'exposition), par le taux de réaction d'adsorption et le taux des autres réactions qui peuvent créer ou bloquer les sites réactifs. Ces facteurs peuvent affecter l'augmentation de l'épaisseur du film ALD pendant un cycle.

Sous conditions de saturation, tous les groupes réactifs chimiques disponibles à la surface sont occupés créant ainsi de nouvelles espèces à la surface. Les sites réactifs changent ainsi à chaque demi-réaction pour permettre la croissance du film. Le matériau adsorbé ne doit pas se désorber pendant la phase de purge.

L'adsorption peut se faire selon deux mécanismes [Everett1972]:

- Adsorption physique : où les liaisons sont de faible énergie et l'interaction entre le substrat et la molécule est faible et peu énergétique avec  $\Delta H_{ads} = 20-80$  kJ/mol. Or cette réaction étant réversible, elle n'est pas prise en considération dans la croissance ALD.
- Adsorption chimique : celle-ci entraîne cassure et formation des liaisons chimiques. Des nouvelles liaisons sont formées entre la molécule et la surface.

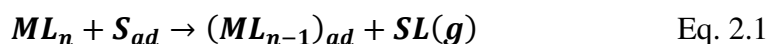
La « chimisorption » se fait sur une seule couche à chaque cycle.  
 $\Delta H_{ads} = 300-400$  kJ/mol.

La croissance du film ALD est gouvernée par une adsorption irréversible. C'est donc la chimisorption qui va déterminer la croissance du film car les liaisons qu'elle engendre sont beaucoup plus fortes que la « physisorption ». Elle peut se faire selon trois modes différents :

i) Par échange de ligands

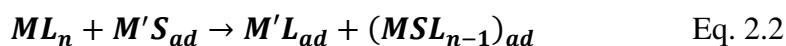
Quand les molécules du précurseur arrivent sur la surface, ils réagissent avec les groupes fonctionnels ou sites réactifs (ex. groupes hydroxyles). La molécule du réactif ( $ML_n$ ) interchange un ou plusieurs ligands avec les sites actifs de la surface  $S_{ad}$  pour former un produit volatil (cf. Figure 2.5a) qui sera évacué lors de l'étape de purge.

La réaction est la suivante :



ii) Par dissociation

La molécule est dissociée à la surface sur le site actif de la surface (Figure 2.5b).



iii) Par association

La molécule du réactant forme des liaisons avec le site réactif sur la surface, ainsi la molécule est chemisorbée sans se décomposer (Figure 2.5c).



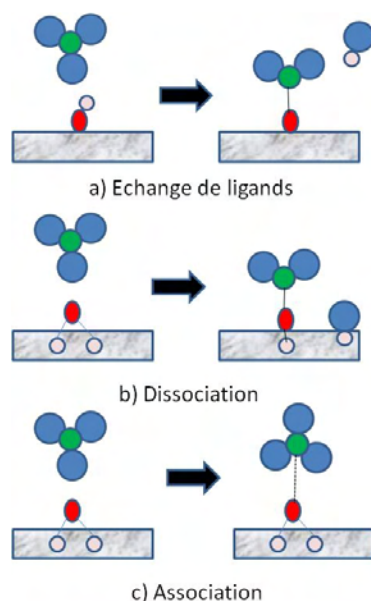


Figure 2.5: Mécanismes de l'adsorption chimique

### *La croissance par cycle*

Le procédé ALD modifie la composition chimique de la surface pendant le dépôt du matériau. Les premiers cycles se produisent sur le substrat d'origine, les cycles suivants vont se produire sur les deux matériaux : le substrat et le film ALD, et après plusieurs cycles, le dépôt se produit seulement sur le matériau déposé. Vu que la chimie de surface change, la vitesse de croissance par cycle risque d'évoluer durant le dépôt.

L'évolution de la croissance ALD en fonction de nombre de cycles peut être classifiée en quatre groupes [Puurunen2004] comme cela est montré en Figure 2.6. Dans tous les cas, il est admis que la croissance arrive à un régime stationnaire où la vitesse de croissance est constante en fonction du nombre de cycles.

- Croissance linéaire [Hakuli2000], [Puurunen2003]

La vitesse de croissance est constante dès les premiers cycles. La croissance est toujours en régime stationnaire. Ce régime peut apparaître si le nombre de sites actifs reste inchangé tout le long du dépôt ou si le rapport L/M dans les espèces  $ML_n$  adsorbées est constant.

- Croissance activée par le substrat [Dolgushev1997], [Kim2002], [Rautiainen2002]

Dans ce mode, il y a un régime transitoire où la vitesse de croissance est plus élevée lors des premiers cycles. Celle-ci diminue par la suite pour arriver au régime stationnaire.

On peut rencontrer ce mode si le nombre de sites actifs est plus important sur le substrat initial que sur le matériau déposé.

- Croissance inhibée par le substrat

Dans ce mode la vitesse de croissance est plus faible au début de la croissance, ce qui signifie que le nombre de sites actifs est plus important sur le matériau déposé que sur le substrat initial.

Deux types sont distincts : dans le type II [Lim2001] [Green2002], la vitesse de croissance passe par un maximum avant de retrouver le régime stationnaire, le type I [Nohira2002] [Besling2002] par contre ne présente pas de maximum. Il a été reporté dans la littérature que le régime inhibé par le substrat de type II est dû à une croissance préliminaire en îlots [Satta2002] [Puurunen2004].

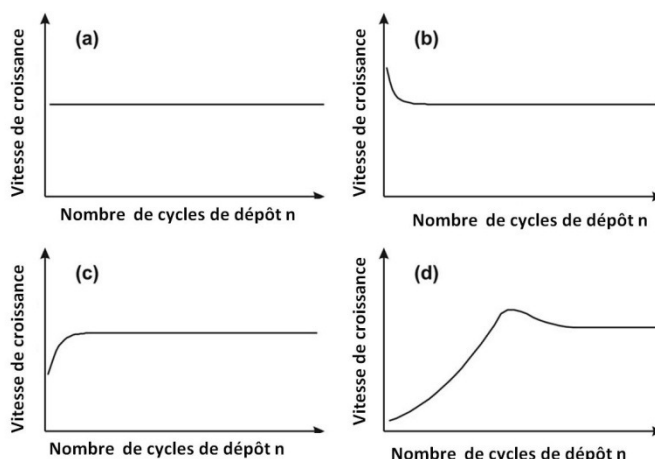


Figure 2.6: Évolution de la vitesse de croissance en fonction du nombre de cycles [Puurunen 2004]

- a) Croissance linéaire, b) Croissance activée par le substrat,  
c) Croissance inhibée par le substrat type I, et d) Croissance inhibée par le substrat type II

### *Effet de la température*

La température est un paramètre de croissance fondamental. La Figure 2.7 montre schématiquement l'influence de la température sur la vitesse de croissance. La « fenêtre ALD » est l'intervalle de température où la vitesse de croissance est constante et où le dépôt se fait de façon optimale. A basses températures, la vitesse diminue pour des raisons cinétiques : les réactions de surface peuvent être si lentes qu'elles ne peuvent s'achever au temps de pulse du réactant.

Une prolongation du temps de pulse peut aider à la saturation de la surface. Par contre, l'augmentation de la vitesse de croissance quand la température diminue indique une condensation due à la faible pression de vapeur du précurseur.

A hautes températures, l'augmentation de la vitesse de croissance est reliée à la décomposition du précurseur, et la diminution est due à la désorption.

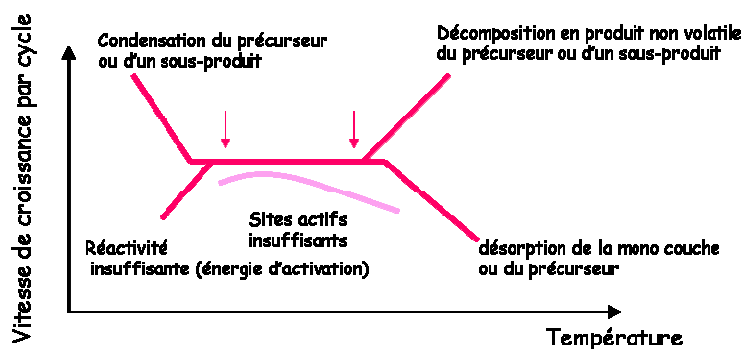


Figure 2.7: Evolutions typiques de la vitesse de croissance par cycle en fonction de la température

Dans le domaine de la fenêtre ALD, la vitesse de croissance est constante et théoriquement égale à une monocouche par cycle. Il est donc nécessaire, pour un bon contrôle des dépôts ALD de suivre rigoureusement la température du réacteur. Un contrôle précis de la température de la source du précurseur est également nécessaire pour contrôler la pression de vapeur.

### 1.2.3. ALD assistée par Plasma

Un des inconvénients de la méthode ALD réside dans la faible vitesse de croissance des films. La technique PEALD (Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition) permet d'augmenter la vitesse de dépôt.

Le plasma permet la formation de radicaux à partir du gaz utilisé, qui vont favoriser le dépôt. Ces radicaux et ions peuvent être fournis par un plasma isolé, indirect, ou par plasma direct.

Dans le cas du plasma indirect (ou déporté), celui-ci est généré dans une chambre secondaire, le plasma n'est donc pas en contact direct avec le substrat, les espèces arrivent par diffusion. L'inconvénient est que si le réacteur n'est pas purgé correctement entre les pulses, des résidus de gaz actif peuvent demeurer dans le réacteur.



Le plasma direct est quant à lui généré dans la chambre de dépôt, le substrat est directement en contact avec les radicaux formés.

L'intérêt du procédé assisté par plasma par rapport au procédé thermique conventionnel a été démontré dans plusieurs cas. Entre autres, selon Kim et al. [Kim2003], le plasma élargit la fenêtre ALD car il élargit la réactivité des gaz réactifs. Le film déposé est de meilleure pureté comparé aux films obtenus par d'autres méthodes de dépôt.

### **1.3. Choix de la méthode ALD**

L'intégration de la capacité MIM entre les niveaux d'interconnexions impose que les températures utilisées lors des étapes technologiques ne dépassent pas 450°C afin de conserver l'intégrité des lignes d'interconnexions (aluminium ou cuivre). Ceci limite, d'une part, certaines réactions chimiques aux interfaces qui dégradent les propriétés électriques des composants [Chang1999] et empêche, d'autre part, la cristallisation de l'isolant qui favoriserait les courants de fuite [Wilk1999] [Ezhilvalavan1998]. Ainsi les dépôts devront être effectués à des températures inférieures à 400°C, parfaitement compatibles avec la technique ALD.

De plus, pour les nouvelles générations de capacités, l'intégration se fait dans des structures à trois dimensions, il est donc important que le dépôt soit le plus conforme possible en épaisseur dans les tranchées. Comme il a été montré précédemment, la PVD n'est pas conforme dans les tranchées, elle ne pourra donc pas être utilisée pour nos dépôts. Quant à la CVD, même étant plus conforme que la PVD, elle n'est pas satisfaisante en ce qui concerne la composition et les propriétés des matériaux.

*La méthode ALD répond le mieux à ces exigences et paraît être la méthode la mieux adaptée au dépôt des électrodes pour les capacités Métal/Isolant/Métal.*

## **2. Les dépôts de TiN par ALD et sélection du précurseur**

Les précurseurs choisis pour les procédés ALD doivent répondre de façon générale aux critères suivants :

- Ils doivent pouvoir être transportés en phase gazeuse jusqu'au substrat.  
La volatilité (caractérisée par la pression de vapeur saturante) doit être la plus élevée possible afin de minimiser la température d'évaporation tout en ayant une pression de vapeur suffisante pour le dépôt.
- Ils doivent présenter une stabilité thermique et chimique suffisante pour ne pas se décomposer lors du maintien en température prolongé et répété des sources.
- Les divers produits de réaction doivent être sous forme gazeuse afin de pouvoir être évacués du réacteur. En particulier les précurseurs organométalliques doivent posséder un groupement organique qui se sépare facilement de la molécule initiale sous forme de produits de réaction volatils non réactifs.

Les dépôts de nitrure et carbure de titane sont classiquement mis en œuvre à partir de deux types de précurseurs : halogénures et organométalliques. Ces derniers composés présentent l'avantage de ne pas contenir de chlore et fluor et de permettre des dépôts à plus basse température.

### **2.1. Les halogénures**

- Le tétrachlorure de titane  $TiCl_4$

Le tétrachlorure de titane est le précurseur le plus utilisé pour les dépôts CVD [Haukja1993] [Tanaka2002], ALD [Ritala1995] [Elers2002] [Heil2005] et ALD assisté par plasma [Heil2006] [Langereis2006] pour sa grande stabilité thermique, sa pression de vapeur saturante élevée, et sa grande réactivité. Quelques procédés de dépôt ALD de films de TiN sont regroupés dans le Tableau 2.2.

**Tableau 2.2: Conditions et propriétés des films de TiN déposés par ALD et PEALD à partir de précurseurs halogénés.**

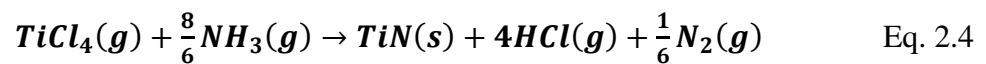
Procédé	Précurseurs	T(°C) P(W)	Composition	Propriétés	Référence
PEALD	TiCl <sub>4</sub> / (H <sub>2</sub> ,N <sub>2</sub> )	400 100	TiN Cl=0.3 at% ; O=1.6 at%	142 μΩ.cm 0.057 m/cycle 4.7 g.cm <sup>-3</sup>	Langereis 2006
		100 100	TiN Cl=7 at% ; O=4.4 at%	315 μΩ.cm 0.028 nm/cycle 4.7 g.cm <sup>-3</sup>	
	TiCl <sub>4</sub> / (H <sub>2</sub> ,N <sub>2</sub> )	400/ 100	N/Ti=1 Cl=0.26 at% ; O=1.7 at%	141 μΩ.cm 0.062 nm/cycle	Heil2006
		300 100	N/Ti=1.09 Cl=0.42 at% ; O=2.8 at%	142 μΩ.cm 0.036 nm/cycle	
		200 100	N/Ti=1.04 Cl=0.96 at% ; O=1.4 at%	213 μΩ.cm 0.027 nm/cycle	
		100 100	N/Ti=1 Cl=6.7 at% ; O=4.4 at%	604 μΩ.cm 0.026 nm/cycle	
	TiCl <sub>4</sub> / NH <sub>3</sub>	370 100-400	N/Ti augmente avec la puissance du plasma	150 μΩ.cm 0.03 nm/cycle	Elers2005
	ALD	TiCl <sub>4</sub> NH <sub>3</sub>	350-400°C	N/Ti=1.16 Cl<1.2 at%	200 μΩ.cm 0.017 nm/cycle
TiI <sub>4</sub> NH <sub>3</sub>		400°C	I=0.5 at% O=28 at%	380 μΩ.cm 0.012 nm/cycle	

Les films déposés par ALD, à partir de TiCl<sub>4</sub> et NH<sub>3</sub> comme réactifs exhibent de très bonnes propriétés : leur résistivité est faible et les dépôts sont conformes dans les tranchées [Kim2003]. Cependant, afin d'avoir une faible concentration de chlore, les températures de dépôt doivent être élevées. Ainsi, pour diminuer la concentration de chlore de 18 à 6 at%, Juppo et al. ont augmenté la température de 250 à 350°C [Juppo2000]. Ritala et al. augmentent cette température jusqu'à 500°C pour obtenir une concentration de chlore inférieure à 0.5 at% [Ritala1995].

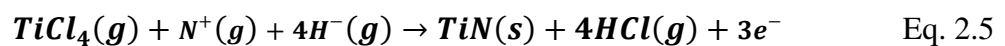
C'est pourquoi la température minimale pour la croissance ALD du film TiN (≈ 400°C) est trop élevée et incompatible avec les dispositifs de circuits intégrés. Afin de diminuer la

température de dépôt, des plasmas hydrogène et/ou azote ou ammoniac peuvent être utilisés [Rosnagel2000] [Elers2005] [Heil2006]. Néanmoins, les précurseurs chlorés peuvent poser des problèmes dans le domaine de la microélectronique. En effet une réaction incomplète de  $TiCl_4$  produit des contaminations chlorées et conduit à des résistivités plus élevées du film.

La formation d'acide chlorhydrique dans le film de TiN est l'un des désavantages de ce précurseur. En effet que ce soit en ALD (Eq.2.4) thermique ou assistée par plasma (Eq.2.5) [Elers2005], on observe la formation de HCl:



$$\Delta G(320^\circ C) = -32kJ/mol$$



$$\Delta G(320^\circ C) = -2427kJ/mol$$

Ces produits de réactions comme le HCl peuvent réagir avec le réactant  $NH_3$  et former des produits non volatils  $NH_4Cl$ . Ce dernier va générer des particules qui limiteront les performances électriques, et corroderont le cuivre (Figure 2.8).

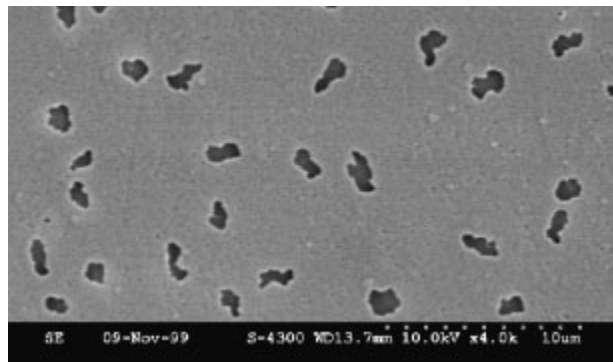


Figure 2.8: micrographie MEB de dépôt TiN [Elers2002]

Corrosion du cuivre observée après dépôt

- Le tétraiodure de titane  $TiI_4$

Le second précurseur halogénure, utilisé aussi dans les dépôts TiN par ALD est  $TiI_4$ . Il est souvent associé à  $NH_3$  [Ritala1998]. Les films obtenus avec ce précurseur, présentent des faibles résistivités à des températures supérieures à  $400^\circ C$ , et de fortes concentrations en oxygène, 28 at%, ont été obtenues, qui proviendraient des impuretés d'oxygène présentes dans  $NH_3$  ou de l'oxydation du film à l'air [Ritala1998].

## 2.2. Les organométalliques

Les dialkylamides sont des précurseurs également utilisés pour les dépôts ALD de TiN. Seuls deux précurseurs de ce type ont été retenus : le tétrakisdiméthylamide de titane (TDMAT :  $Ti(N(CH_3)_2)_4$ ) et le tétrakisdéthylamide de titane (TDEAT :  $Ti(N(C_2H_5)_2)_4$ ). Sugiyama et al. [Sugiyama1975] ont étudié les dépôts de films de TiN déposés à partir de différents dialkylamides de titane. Ils ont déterminé les températures minimales de formation du TiN en CVD et ont conclu que les précurseurs ayant un plus grand poids moléculaire ont une réactivité plus faible. Une tendance similaire a été rapportée par Raaijmakers [Raaijmakers1993] dans le cas de réactions des précurseurs  $Ti(NR_2)_4$  (R= groupement alkyl) avec l'ammoniac. Raaijmakers déduit de son étude que la volatilité des précurseurs amides avec des métaux 4d dépend du nombre d'atomes d'azote « N » et de carbone « C » de la molécule. La volatilité n'est suffisante que dans le cas où :

$$n = \sum (N + C) < 20$$

Cette limite est atteinte pour le TDEAT =  $Ti(N(C_2H_5)_2)_4$  ( $n=20$ ). Les molécules de dialkylamides sont plus volatiles lorsque le groupement alkyl est plus léger (par exemple groupement méthyle à la place d'un groupement éthyle).

TDEAT dont le poids moléculaire est plus important (336,26 contre 224,21 g/mol pour le TDMAT) a une réactivité plus faible que TDMAT. A  $50^\circ C$ , la pression de vapeur du TDMAT est de 0,6 torr tandis que celle du TDEAT est de 0,0089 Torr (données Air Products).

Les dépôts ALD effectués à partir de TDMAT et TDEAT utilisent tous deux l'ammoniac, l'hydrogène ou l'azote [Kim\*2004] [Kim\*2005] comme agent réducteur.

Kim et al. [Kim\*2003] ont montré par contre que les dépôts ALD avec TDEAT nécessitent des températures plus élevées pour avoir des épaisseurs équivalentes au procédé avec TDMAT. Par exemple, à 200°C les films déposés à partir du TDMAT ont une épaisseur de 30 nm, pour arriver à la même épaisseur avec le TDEAT la température de dépôt doit être supérieure à 350°C.

**Tableau 2.3: Conditions de dépôt et propriétés des films de TiN déposés par ALD et PEALD à partir de précurseurs organométalliques**

Procédé	Précurseurs	T(°C) P(W)	Composition	Propriétés	Référence
PEALD	TDMAT N <sub>2</sub>	250 300	C= 4at% O=3at%	300 μΩ.cm	Kim* 2004-2005
	TDMAT H <sub>2</sub>		C= 15at% O=13at%	600 μΩ.cm	
	TDMAT N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>		C= 13at% O=8at%	700 μΩ.cm	
	TDMAT NH <sub>3</sub>	200 300	Ti=43at%, N=37at% C=1at%, O=19at%	1177 μΩ.cm	
	TDMAT NH <sub>3</sub>	200 500	Ti=45at%, N=43at% C=2at%, O=10at%	763 μΩ.cm	
ALD	TDMAT NH <sub>3</sub>	240	Ti=32at%, N=28at% C=6at%, O=34at%	Résistivité >10 <sup>4</sup> μΩ.cm	Elam 2003
	TDMAT NH <sub>3</sub>	150- 300	Ti-C 75% C-H 25%	500 μΩ.cm à 200°C 4500 à 300°C 0.5 nm/cycle	Kim*2003
	TDEAT NH <sub>3</sub>	200- 350	Ti-C 95% C-H 5%	1000 μΩ.cm 0.1 nm/cycle	
	TDMAT NH <sub>3</sub>	200	Ti=35at%, N=19at% C=9at%, O=37at%	52900 μΩ.cm	Musschot 2008

Les films obtenus en ALD conventionnelle (thermique) à partir du TDMAT et NH<sub>3</sub> sont amorphes et présentent une haute résistivité (Tableau 2.3) [Elam2003] [Musschot2008]. Le

dépôt assisté par plasma permet de diminuer la résistivité en diminuant entre autre, l'incorporation de l'oxygène dans les films [Kim\*2004] [Musschot2008].

## 2.3. Conclusion

L'utilisation de précurseurs halogénés pour le dépôt de films de TiN ( $\text{TiCl}_4$  et  $\text{TiI}_4$ ) conduit à quelques difficultés. Tout d'abord, les produits de réaction et les précurseurs eux-mêmes peuvent corroder les lignes métalliques et générer des défauts dans les films déposés.

Ensuite, les températures nécessaires au dépôt sont élevées et donc incompatibles avec les circuits intégrés. C'est pourquoi l'utilisation de précurseurs organométalliques est souhaitable. Ils permettent d'obtenir des films de nitrure de titane à basse température et évitent les contaminations dues au chlore ou à l'iode. Parmi les précurseurs organométalliques, le tétrakisdiméthylamide de titane est le mieux adapté à notre étude : il possède une volatilité et une réactivité plus élevées que les autres précurseurs. Il a permis de déposer des films de faible résistivité et est de plus le seul précurseur organométallique utilisé pour les dépôts ALD dans la littérature.

Nous avons donc choisi ce précurseur pour nos dépôts. Pour faciliter la lecture, nous le nommerons par la suite « TDMAT ».

## 3. Les dépôts de $\text{WN}_x$ et $\text{WC}_x$ par ALD et sélection du précurseur

### 3.1. Les halogénures

#### 3.1.1. L'hexa fluorure de tungstène $\text{WF}_6$

Plusieurs études ont été menées sur le dépôt de  $\text{WN}_x$  ou  $\text{WC}_x$  à partir de  $\text{WF}_6$  et  $\text{NH}_3$ . Tout d'abord utilisé en CVD [Kim1991] [Masatoshi1993] [Park1997],  $\text{WF}_6$  a été par la suite utilisé en ALD [Klaus2000]. Les résultats obtenus pour les dépôts ALD effectués dans la littérature à partir de  $\text{WF}_6$  sont regroupés dans le Tableau 2.4.

Lors du dépôt sur silicium,  $\text{WF}_6$  réagit avec le substrat formant une couche de tungstène [Sim2003], comme le montre la Figure 2.9.

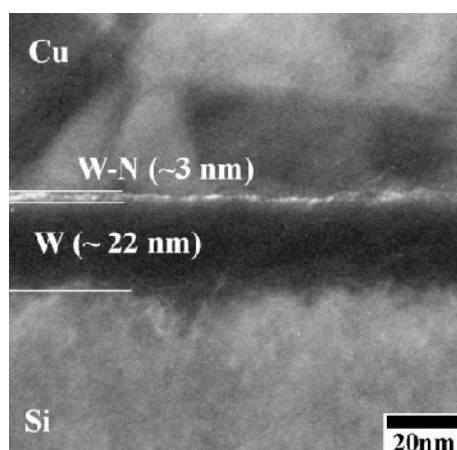


Figure 2.9: Image MET haute résolution d'un dépôt de W-N sur Si à 300°C [Sim 2003]

De plus le film de W-N formé présente une très grande résistivité  $4500 \mu\Omega.cm$  car la réduction de  $WF_6$  par  $NH_3$  est difficile. Pour résoudre ces deux problèmes, deux méthodes ont été menées distinctement : l'introduction d'un agent réducteur et le dépôt assisté par plasma.

- Addition d'un agent réducteur

L'utilisation du  $(C_2H_5)_3B$ , le triéthyl de bore TEB, a permis d'obtenir des résistivités de  $600-900 \mu\Omega.cm$  pour des films de 7 nm déposés par ALD [Li2002] et  $350-400 \mu\Omega.cm$  pour des films de 25nm [Kim 2004]. La composition des films obtenue par des analyses de microscopie électronique en transmission, est un mélange des phases  $W_2N$  et  $WC_{1-x}$ . La densité élevée du film ( $15,4 g.cm^{-3}$ ) et sa nature amorphe ne facilitent pas un chemin de diffusion et permet par conséquent de former une bonne barrière au cuivre et de prévenir les courants de fuites à travers les joints de grains [Kim2004].

Kim et al. [Kim2006] ont utilisé pour les dépôts ALD le diborane  $B_2H_6$  comme agent réducteur. Ceci a permis de déposer des films de  $WN_x$  d'une résistivité de  $300-410 \mu\Omega.cm$ . Le rapport W/N et la densité du film dépendent de la température de dépôt.

Enfin le troisième agent réducteur qui peut être utilisé est le mélange d'éthylène et de silane  $C_2H_4/SiH_4$  [Bystrova2005] qui, associé au  $WF_6$  et  $NH_3$ , va conduire à un dépôt de  $W_{1.5}N$ , qui est en réalité un mélange de  $W_2N$  et  $WN$ . Sa résistivité est de l'ordre de  $480 \mu\Omega.cm$  pour une épaisseur définie de 16 nm.



Ces différents agents permettent de préparer des sites actifs sur le substrat. Ils initialisent la croissance du film en réagissant sur les sites –OH surfaciques permettant au  $WF_6$  de s'adsorber.

- Le dépôt assisté par plasma

Pour remédier au pouvoir réducteur insuffisant de  $NH_3$ , Sim et al. [Sim2003] ont utilisé le plasma pour nitrurer la surface et créer des sites Si-O-N plus favorables à l'adsorption de  $WF_6$ . De plus, le plasma permet d'obtenir des espèces très réductrices comme  $H^*$ ,  $NH_2^*$ .

**Tableau 2.4: les dépôts ALD de  $WN_x$  à partir de  $WF_6$**

Procédé	Précurseurs	T(°C) P(W)	Composition	Résistivité ( $\mu\Omega.cm$ )	Référence
ALD	$WF_6$ $NH_3$	800	$W_2N$	4500	Klaus2000
	$WF_6$ $B_2H_6/NH_3$	300	Mélange $W_2N$ et $WN$	350	Kim2006 et 2007
	$WF_6$ TEB/ $NH_3$	313	W=48at%, N=20at%, C=32at%, $W_2N$ et $WC_{1-x}$	350	Kim2004
	$WF_6$ / TEB/ $NH_3$	275-325	W=50%, N=22%, C=28%	300-400	Li2005
	$WF_6$ $C_2H_4/SiH_4$ $NH_3$	350	Mélange $W_2N$ et $WN$	480	Bystrova2005
PEALD	$WF_6$ $NH_3$	350 300	$W_2N$	Non communiquée 0,34 nm/cycle	Sim2003

Cependant, l'utilisation d'un précurseur fluoré reste problématique, tout d'abord le fluor va former du tétrafluorure de silicium  $SiF_4$  qui va attaquer les couches d'oxydes sous jacentes et générer des défauts et des fissures à l'interface entre le substrat et le film déposé de  $WN$  (Figure 2.10).

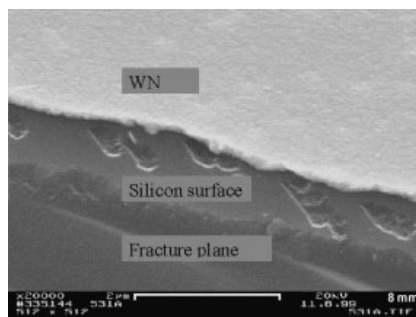


Figure 2.10: Micrographie MEB de dépôt de W-N sur Si à 300°C

Apparition de fissures à l'interface [Elers2002]

De plus, l'introduction du cuivre dans les interconnexions limite l'utilisation du  $WF_6$ . En effet, le  $WF_6$  et les produits de réaction comme l'acide fluorhydrique HF, vont corroder le cuivre comme le montre la Figure 2.11.

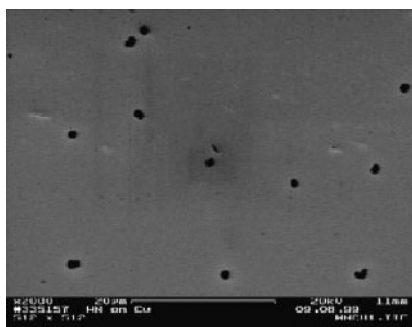


Figure 2.11: Micrographie MEB de dépôt de WN sur Cu [Elers 2002]

Corrosion du Cu.

### 3.1.2. $Cl_4(RCN)W(NR')$

Ces précurseurs organométalliques contiennent également des atomes de chlore. Les groupements R et R' sont généralement des alkyles. Ils ont été utilisés en CVD pour déposer des films de  $WN_x$  ou  $WN(C_y)$  [Bchir2003, 2004, 2005] à des températures supérieures à 500°C.

Bien que des substrats puissent supporter ces températures, les circuits intégrés, lors de leur fabrication ne peuvent être portés à cette température (pour rappel, au niveau des interconnexions la température doit être inférieure à 450°C). De plus, l'incorporation du chlore dans les films déposés peut provoquer la corrosion des substrats métalliques comme dans le cas du fluor.

### 3.2. Les précurseurs organométalliques non halogénés

Les précurseurs organométalliques non halogénés permettent d'éviter la corrosion par le fluor ou le chlore. Les principaux précurseurs organométalliques de tungstène sont listés ci-dessous.

#### 3.2.1. W(CO)<sub>6</sub>

Ce précurseur est un solide avec une pression de vapeur saturante de 1 torr à 65°C et une température de fusion égale à 170°C [Spee1993]. Il se décompose à 230°C.

Il a surtout été utilisé en MOCVD pour déposer du WN<sub>x</sub> [Kelsey1999] [Lee2004] [Sun2004] et WC<sub>x</sub> [Sun2001] [Giraudon1998].

Pour des films obtenus en MOCVD la résistivité des films déposés à basse température (250-300°C) [Lee2004], reste élevée 900 μΩ.cm, mais en augmentant la température du dépôt au delà de 400°C la résistivité diminue à 590 μΩ.cm. Kesley et al. arrivent à obtenir une faible résistivité mais pour des films dont l'épaisseur est supérieure à 50 nm.

Les films de WC<sub>x</sub> déposés à partir de W(CO)<sub>6</sub> présentent une faible résistivité, de plus la température de dépôt est convenable (290°C). Cependant le second précurseur utilisé l'éthylène, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, ne peut être utilisé dans notre dispositif de dépôt.

#### 3.2.2. W(t-BuN)<sub>2</sub>(NH R')<sub>2</sub>

Cette catégorie de précurseurs organométalliques a la particularité de joindre des liaisons amide (-NR) et/ou imide (=NR) à l'atome métallique central (Figure 2.12).

La formule générale de ces précurseurs est bis(alkylimido)bis(dialkylamido) tungstène (VI) où le groupe alkyl est fréquemment du tert-butyle [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] et le dialkyle peut être du diméthyle [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], diéthyle [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>], ou tert-butyle.

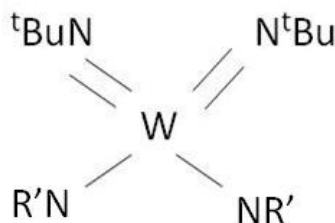


Figure 2.12: les précurseurs organométalliques de tungstène

Le  $W(NtBu)_2(NEt_2)_2$  (BTBDW) a été utilisé uniquement en CVD associé au  $NH_3$  pour déposer du WN [Wu2003], les températures de dépôt devaient être supérieures à  $450^\circ C$ . Ce précurseur n'a jamais été utilisé en ALD.

Le  $W(NtBu)_2(NMe_2)_2$  (BTBMW) a été utilisé avec  $NH_3$  comme agent réducteur en ALD thermique traditionnelle [Becker2003] à  $250-350^\circ C$ . Les films WN obtenus sont amorphes et résistifs ( $1500-4000 \mu\Omega.cm$ ). Afin de diminuer cette résistivité, des dépôts ont été effectués avec le même précurseur mais assistés par plasma [Kim2003]. Les films obtenus étaient alors composés principalement de  $WC_x$ .

Les résultats obtenus dans la littérature pour les dépôts CVD et ALD de WN et WC à partir de précurseurs organométalliques sont regroupés dans le Tableau 2.5.

Tableau 2.5: les dépôts ALD de  $WN_x$  à partir des précurseurs organométalliques

Procédé	Précurseurs	T(°C)	Composition	Propriétés	Référence
CVD	$W(CO)_6$ $NH_3$	430	$WN_x$ (pas de détails)	910 $\mu\Omega.cm$	Lee2004
	$W(CO)_6$ $NH_3$	200-350	Amorphe si $T < 275^\circ C$ $W_2N$ , C et O < 5at%	123 $\mu\Omega.cm$ (film 50 nm)	Kelsey1999
	$W(CO)_6$ $NH_3$	275	W/N= 2.3	1332 $\mu\Omega.cm$	Sun 2004
		450	W/N= 2.4	4710 $\mu\Omega.cm$	
	$W(CO)_6$ $C_2H_4$	290	$W_2C$ dans une matrice amorphe	250 $\mu\Omega.cm$	Sun 2001
ALD	$W_2(NMe_2)_6$ $NH_3$	180	W/N=1.35 C=8at%, O=13at% H=11at%	810 $\mu\Omega.cm$ 0,5-0,8 $\text{\AA}/cycle$	Dezelah 2007
	BTBMW $NH_3$	250-300	$WN_{1.1}$ C<0.5at%	1500 - 4000 $\mu\Omega.cm$ 0,5 $\text{\AA}/cycle$	Becker2003
PEALD	BTBMW $H_2$	250	W=54 at%, N=2,5 at% C=43 at%, O=1 at%	450 $\mu\Omega.cm$	Kim2003
	BTBMW $N_2$		W=55at%, N=6at% C=36at%, O=2at%	22400 $\mu\Omega.cm$	

### 3.3. Conclusion

Les précurseurs halogénés (et spécialement  $WF_6$ ) sont utilisés en microélectronique, cependant leurs produits de réaction et le précurseur lui-même peuvent donner lieu à des corrosions des films métalliques sous jacents et générer des défauts dans les films déposés. C'est pourquoi l'utilisation de précurseurs organométalliques non halogénés est préférable, car ils permettent de prévenir ces problèmes de croissance.

Les films déposés à partir de  $W(CO)_6$  ou  $W_2(NMe_2)_6$  ont une résistivité élevée, ce n'est qu'en augmentant l'épaisseur des films que la résistivité diminue. Or il est important de pouvoir déposer des films de l'ordre de 10 à 20 nm présentant une très faible résistivité. De plus,  $W(CO)_6$ , contient de l'oxygène ce qui pourrait modifier les propriétés électriques (telles que la résistivité et le travail de sortie) des films de  $WN_x$  ou  $WC_x$ . Les films obtenus à partir de  $W_2(NMe_2)_6$  contiennent aussi une grande quantité d'oxygène car la densité des films déposés est inférieure à la densité du matériau massif. Plus cette différence de densité est importante, plus l'oxygène de l'air va pénétrer dans les films déposés.

Ainsi, parmi les précurseurs organométalliques cités auparavant, le bis(tert-butylimido) bis(**diméthylamido**) de tungstène (BTBMW) reste le plus adapté à notre étude. Etant le plus « petit » de sa catégorie, il possède une volatilité et une réactivité plus élevées que les autres précurseurs. Il est de plus le seul précurseur organométallique utilisé pour les dépôts ALD dans la littérature.

C'est pourquoi nous avons choisi le bis(tert-butylimido)bis(**diméthylamido**) de tungstène pour les dépôts de W-N-C. Pour faciliter la lecture nous le nommerons par la suite le « **BTBMW** ».

## 4. Conclusion

Cette étude bibliographique montre que de nombreux essais ont été réalisés pour tenter de parvenir à déposer des films de nitrure de titane et nitrure et/ou carbure de tungstène qui répondent au mieux à toutes les caractéristiques requises pour leur utilisation en tant qu'électrode dans les capacités MIM. Il apparaît que seule la technique ALD assistée par plasma, utilisant des précurseurs organométalliques non halogénés, permette de répondre aux exigences imposées : faible résistivité, film conforme... et vitesse de croissance assez élevée. Nous avons donc choisi cette méthode pour déposer les films de W-N-C et Ti-N-C. Les deux précurseurs organométalliques utilisés sont : le TDMAT pour les dépôts de Ti-N-C et le BTBMW pour les dépôts de W-N-C.

La méthode PEALD étant nouvelle, il reste beaucoup d'interrogations sur les mécanismes de croissance, et notamment sur l'influence du plasma sur la croissance, en particulier lorsque le plasma direct est utilisé. De plus, malgré de nombreuses études, peu de choses sont connues sur les précurseurs organométalliques utilisés en microélectronique.

Face à ce manque d'information, nous avons donc mené tout d'abord l'étude sur le nitrure de titane, qui est plus utilisé en microélectronique et plus connu. La comparaison de nos films avec ceux déposés par d'autres méthodes nous permettra de comprendre les mécanismes mis en jeu. Puis le dépôt par PEALD des films de W-N-C sera étudié.

## **Chapitre III**

### **Le dispositif de dépôt et les techniques de caractérisation**

*Ce chapitre présente le dispositif de dépôt des films minces de Ti-N-C et W-N-C ainsi que les méthodes de caractérisation. Dans un premier temps le réacteur et les principaux paramètres de dépôt sont décrits. Par la suite, les méthodes de caractérisation des propriétés physico-chimiques et électriques des films élaborés ont été détaillées.*



## Table des matières

<b>1. Dispositif de dépôt.....</b>	<b>65</b>
1.1. Description du réacteur utilisé.....	65
1.1.1. Chambre de réaction .....	66
1.1.2. Introduction des précurseurs .....	66
1.2. Mode opératoire et paramètres de contrôle des dépôts .....	68
1.2.1. La température .....	68
1.2.2. La pression dans la chambre .....	69
1.2.3. La durée des pulses .....	69
1.2.4. La durée des purges ( $t_1$ ) .....	69
1.2.5. La puissance du plasma .....	69
1.2.6. La durée du plasma ( $t_2$ ).....	70
<b>2. Techniques de caractérisation des propriétés physiques des couches minces.....</b>	<b>70</b>
2.1. Caractérisations microscopiques .....	71
2.1.1. Microscopie électronique en transmission.....	71
2.1.2. Microscopie électronique à balayage.....	71
2.2. Caractérisation par faisceau de rayons X .....	72
2.2.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	72
2.2.2. Réflectivité des rayons X.....	73
2.2.3. Spectroscopie des photoélectrons .....	74
2.3. Caractérisation par spectroscopie d'ions secondaires .....	75
<b>3. Techniques de caractérisation des propriétés électriques des films</b>	<b>75</b>
3.1. La microscopie à Force Atomique en mode Kelvin.....	75
3.2. Mesure de capacité et courants de fuite .....	77
3.3. Mesure de la résistivité.....	78
<b>4. Conclusion.....</b>	<b>79</b>

## 1. Dispositif de dépôt

### 1.1. Description du réacteur utilisé

Pour le dépôt PEALD, on utilise un équipement ASM Polygon® équipée d'une chambre EmerALD™ (Figure 3.1). Cet équipement est un appareil dédié aux dépôts ALD et PEALD de films minces de diélectrique et de métaux sur des substrats de silicium de 200 et 300 mm de diamètre, il est situé en salle blanche. Il comporte trois chambres, deux ont été utilisées pour déposer les diélectriques ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$ ) et une pour le dépôt de métaux (TiN, WNC). Les trois chambres peuvent fonctionner simultanément. Le dépôt dans chaque chambre se fait plaque par plaque.

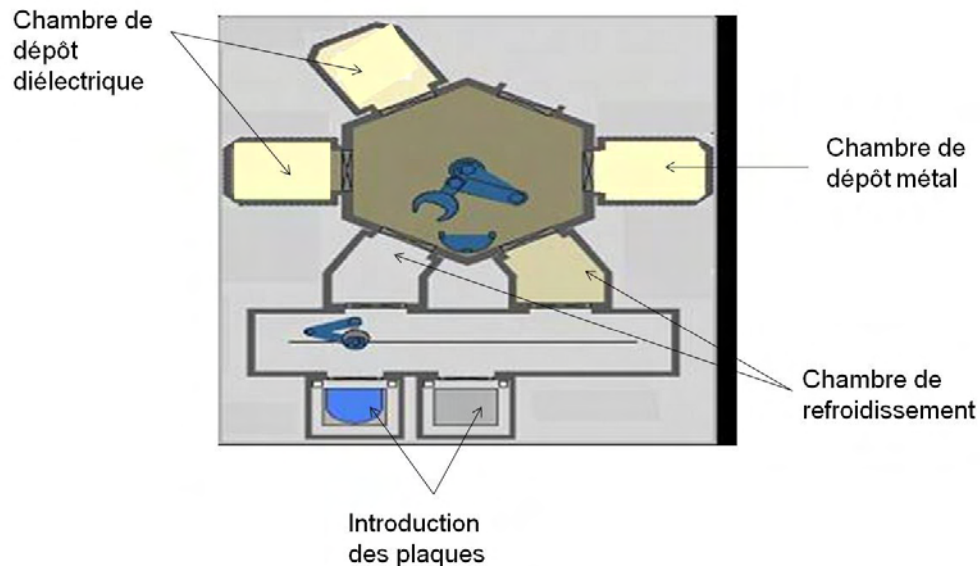


Figure 3.1: Dispositif ASM de dépôt PEALD.

Les plaques sont manipulées automatiquement par des robots. Un premier robot prend les plaques dans la boîte de stockage pour les placer dans les chambres de refroidissement. Un robot central distribue ensuite les plaques vers les différentes chambres. Après dépôt dans l'une des trois chambre, la plaque est envoyée dans l'une des chambre de refroidissement (25°C, 1 Torr) avant de retourner dans la boîte de stockage.

### 1.1.1. Chambre de réaction

La chambre de réaction comporte deux parties, la chambre de distribution et le suscepteur (ou plaque chauffante). Dans ce réacteur, les parois peuvent être chauffées séparément, ce qui permet d'obtenir un faible gradient thermique entre le suscepteur et les parois du réacteur. Cependant, la température des parois doit rester inférieure à la température de décomposition des précurseurs. En général, la température des parois est inférieure à 150°C pour le dépôt de W-N-C et inférieure à 80°C pour celui du TiN.

Lors du dépôt, la plaque est placée sur le suscepteur, les précurseurs et les autres gaz sont injectés par la chambre de distribution. Celle-ci est un disque percé d'environ 300 trous d'un millimètre de diamètre, elle est souvent appelée *douchette*. Elle permet, grâce à son architecture, une injection uniforme des précurseurs sur toute la plaque (Figure 3.2). Elle se comporte comme une restriction pour le passage des gaz : la pression supérieure étant légèrement plus élevée que la pression inférieure, cela permet d'obtenir un flux uniforme sur tout le diamètre de la plaque.



Figure 3.2: La chambre de distribution

### 1.1.2. Introduction des précurseurs

Les précurseurs liquides à température ambiante, sont introduits dans des bouteilles externes, en acier inoxydable, équipées de deux vannes (cf. Figure 3.3). Une vanne pour l'entrée du gaz porteur (vanne A) et une de sortie des gaz (vanne B)

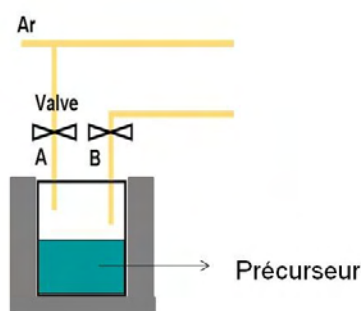


Figure 3.3: La bouteille du précurseur liquide

L'argon, utilisé comme gaz porteur, va être introduit dans la bouteille et s'enrichir des vapeurs du précurseur. La pression de ces vapeurs est contrôlée par la température de la bouteille qui est équipée d'un système de chauffage. Pour le TDMAT, la température de la bouteille a été fixée à 40°C, ce qui impose une pression de vapeur de 0.3 Torr (Figure 3.4a). Afin d'avoir la même pression de vapeur pour le précurseur de tungstène, le BTBMW, la bouteille du précurseur a été chauffée à 60°C (Figure 3.4b).

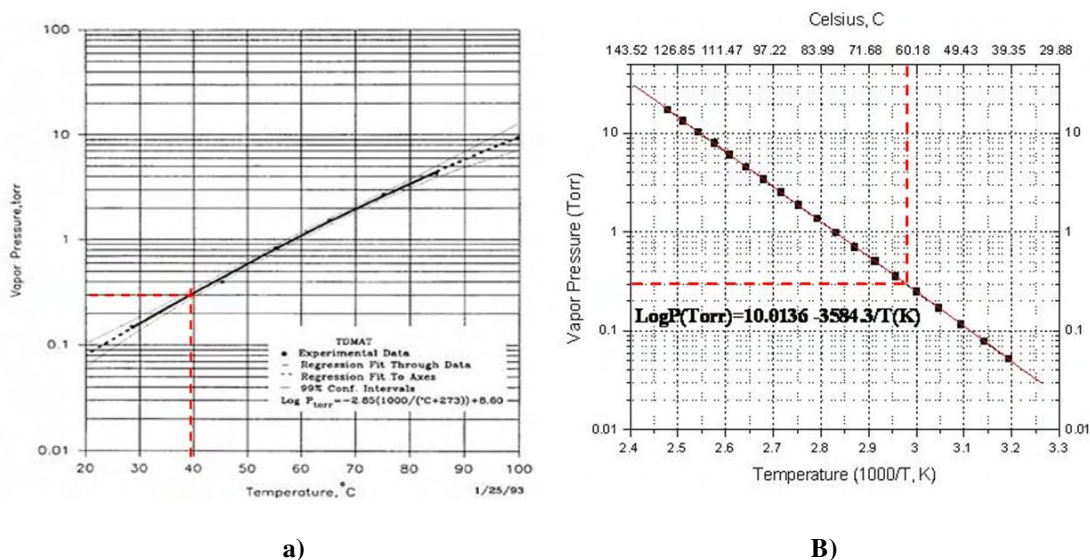


Figure 3.4: Variation de la pression de vapeur saturante du a) TDMAT, b) BTBMW en fonction de la température

Les lignes de gaz qui conduisent les précurseurs de la bouteille vers les chambres de dépôt sont ensuite maintenues à des températures supérieures à celle de la bouteille pour éviter la condensation des vapeurs mais inférieures aux températures de décomposition des précurseurs. La température des lignes varie entre 70 et 80°C.

## 1.2. Mode opératoire et paramètres de contrôle des dépôts

Sur la Figure 3.5 est présenté le mode opératoire de façon schématisée. Le substrat est posé sur une plaque chauffante, à la température désirée, ensuite les flux gazeux (argon, hydrogène...) sont stabilisés et la pression dans la chambre est réglée entre 1 et 10 Torr. Ensuite, le précurseur est introduit par pulse en ouvrant la vanne C pendant un temps court ( $t_1$ ) mais suffisant pour que le précurseur soit adsorbé à la surface de la plaque de silicium. Une purge d'argon est ensuite effectuée. Les gaz résiduels sont ainsi évacués vers la pompe. Finalement, le plasma d'hydrogène ou d'azote, est allumé entre la plaque chauffante et la douche de distribution. On recommence ce cycle élémentaire pulse/purge/plasma afin d'obtenir les films de l'épaisseur désirée.

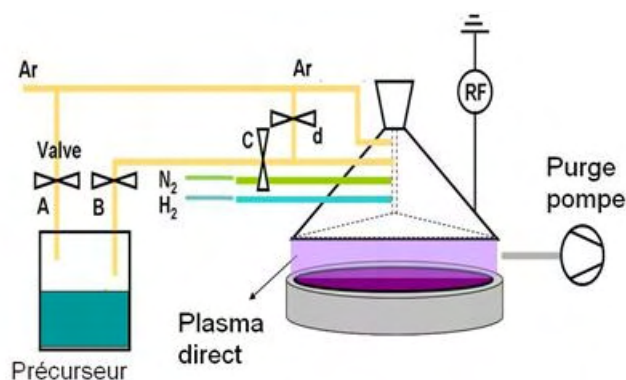


Figure 3.5: Schéma du mode opératoire

Les principaux paramètres de contrôle des dépôts sont présentés dans les paragraphes suivants.

### 1.2.1. La température

La température de dépôt est la température de la plaque chauffante. C'est le premier paramètre à régler.

Elle doit être comprise dans un intervalle de température appelé « Fenêtre ALD » où la vitesse de croissance est constante en fonction de la température, comme décrit dans le chapitre II.

### **1.2.2. La pression dans la chambre**

La pression de la chambre est réglée à l'aide d'une vanne de type « papillon ». Le réacteur est conçu pour fonctionner à des pressions allant de 1 à 10 Torr. La pression totale contrôle la pression partielle des différentes espèces dans la chambre et la densité de plasma.

### **1.2.3. La durée des pulses**

Une fois que la température et la pression sont réglées, le précurseur est injecté dans la chambre. En ALD, le précurseur n'est pas injecté en continu mais par pulse à chaque cycle. La durée de ce pulse est importante et constitue le troisième paramètre. Elle est déterminée de façon à ce que la surface du substrat soit recouverte (saturation). Il est directement fonction de la réactivité des précurseurs. Plus leur réactivité est élevée, plus les durées des injections nécessaires à la saturation sont courtes.

### **1.2.4. La durée des purges ( $t_1$ )**

Après le pulse du précurseur, une purge est effectuée afin d'évacuer de la chambre de réaction les molécules de précurseur non adsorbées à la surface du substrat. Si la purge est trop courte, les molécules peuvent rester à l'état gazeux dans la chambre de réaction, et par interaction avec le plasma, conduire ensuite à des réactions en phase vapeur et à des dépôts néfastes qui polluent le film et la chambre de dépôt. Si la purge est trop longue, les espèces adsorbées peuvent se désorber, entraînant une diminution de la vitesse de croissance.

### **1.2.5. La puissance du plasma**

Ce réacteur opère avec un plasma direct utilisant un générateur RF de 13,56 MHz. L'avantage du plasma direct est que la réaction chimique reste confinée autour de la plaque, limitant ainsi la croissance du film et la contamination sur les diverses parois de la chambre.

La puissance RF est un paramètre important car il va agir sur la densité du plasma et ainsi sur les différentes liaisons du précurseur.

Le plasma est effectué après la purge, pour transformer la couche adsorbée lors du pulse de précurseur.

Dans notre étude, par raccourci de langage, on qualifiera la puissance RF de puissance de plasma.

### **1.2.6. La durée du plasma ( $t_2$ )**

Le plasma contribue au dépôt du film et à sa densification. La durée doit être suffisante pour un dépôt conforme, mais pas trop longue, pour que le plasma ne grave pas et ne dégrade pas ultérieurement le film déposé. Après le plasma il n'est pas nécessaire d'effectuer une purge comme dans le cas de l'ALD classique, car l'extinction du plasma est rapide (temps < 1 ms). On peut de ce fait renvoyer rapidement le précurseur du cycle suivant.

En plus de ces paramètres principaux qui feront l'objet de notre étude, d'autres paramètres ont fait l'objet d'expériences préliminaires et ont été fixés à leurs valeurs optimales. Entre autres, nous pouvons citer :

- La température de la bouteille du précurseur, fixée à 40°C pour le TDMAT et 60°C pour le BTBMW.
- La pression d'argon vecteur, fixée à 60 Torr
- La pression des lignes hydrogène (ou azote) fixée à 80 Torr

## **2. Techniques de caractérisation des propriétés physiques des couches minces.**

Nous allons présenter dans cette partie les techniques qui ont été utilisées pour caractériser les propriétés topographiques et cristallographiques des films minces.

## **2.1. Caractérisations microscopiques**

### **2.1.1. Microscopie électronique en transmission**

La microscopie électronique en transmission (MET) est un outil de caractérisation de la structure des matériaux à l'échelle nanométrique.

La microscopie en transmission consiste en l'interaction d'électrons incidents avec l'échantillon. Le faisceau d'électron est focalisé sur l'échantillon par un jeu de lentilles magnétiques. A la sortie de la lame mince, les faisceaux électroniques, transmis et diffractés par les plans cristallographiques de l'échantillon placés en condition de Bragg, sont observés.

L'appareillage utilisé est un microscope JEOL 2010 fonctionnant à 200 kV. Il est équipé d'un système d'analyse chimique (EDX IncaOxford Instrument)

### **2.1.2. Microscopie électronique à balayage**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est également basée sur l'interaction entre les électrons incidents, d'une énergie de quelques keV, provenant d'une source et les atomes de l'échantillon. Nous avons utilisé un microscope électronique à balayage à effet de champ.

Le principe d'un canon à émission de champ est d'utiliser une cathode métallique en forme de pointe très fine et d'appliquer une haute tension entre la pointe et l'anode. On produit alors par « effet de pointe » un champ électrique très intense à l'extrémité de la cathode.

Sous l'impact des électrons, la zone de focalisation sur la surface de l'échantillon émet des rayons X, des électrons rétrodiffusés d'énergie élevée et des électrons secondaires de faible énergie. Les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires sont utilisés pour imager la surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés permettent de visualiser le contraste chimique de l'échantillon et les électrons secondaires le contraste topographique de la surface. La limite de résolution d'un microscope à balayage peut atteindre 2 nm.



## 2.2. Caractérisation par faisceau de rayons X

### 2.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'étudier les propriétés cristallographiques et structurales d'un matériau telles que le paramètre de maille, la distance interréticulaire et l'orientation cristalline.

La technique est basée sur l'interaction rayonnement-matière. La longueur d'onde  $\lambda$  des rayons X incidents est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques Angströms), et les interférences des rayons diffusés sont alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible. Ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X.

La théorie élaborée par W.L. Bragg et G.Wulff montre que le faisceau de rayons X incident de longueur d'onde  $\lambda$  ne sera réfléchi par une famille de plan (hkl) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle  $\theta$ , dit angle de Bragg, tel que :

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d_{h,k,l}} \quad \text{Eq. 3.1}$$

avec  $d_{h,k,l}$ , la distance inter réticulaire

$\theta$  le demi-angle de déviation

$n$  l'ordre de réflexion

$\lambda$  la longueur d'onde des rayons X (raie  $K\alpha$  du cuivre : 1,54 Å).

Pour nos échantillons, nous avons utilisé une incidence rasante. Le faisceau incident reste fixe et fait un angle très petit (de quelques dixièmes de degrés à quelques degrés) avec la surface de l'échantillon. Seul le détecteur se déplace et repéré par l'angle  $2\theta$ . Cette configuration est utilisée pour des films peu épais, car elle permet au faisceau incident de parcourir un chemin important dans le dépôt et minimise sa pénétration dans le substrat.

Nous avons utilisé un diffractomètre PanAlytical X'Pert Pro MPD. La source de rayons X est une anticathode de cuivre  $\lambda\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ .

La divergence du faisceau est limitée à  $0,4^\circ$ . Le diffractomètre est équipé d'un monochromateur arrière en graphite, placé avant le détecteur.

### 2.2.2. Réflectivité des rayons X

Le principe de la réflectivité des rayons X (XRR en anglais) repose sur la mesure de la réflectivité spéculaire d'un faisceau parallèle de rayons X sous incidence rasante ( $0-5^\circ$ ) [Vanderlee2000].

Dans le cas des films minces, une partie du faisceau qui pénètre dans le film, le faisceau réfracté, va subir de multiples réflexions à l'interface film/substrat donnant lieu à des franges d'interférences avec le faisceau incident (Figure 3.6).

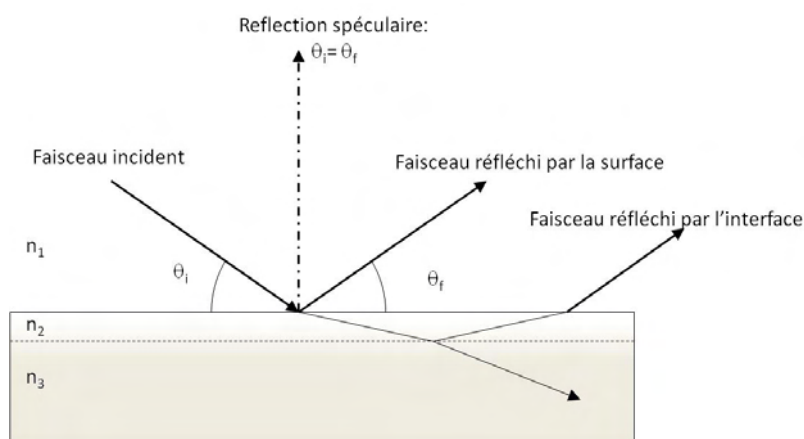


Figure 3.6: Principe de la technique de réflectivité des rayons X

La modélisation du spectre XRR (Figure 3.7) permet alors d'obtenir :

- La densité des films, évaluée à partir de l'angle critique. C'est-à-dire l'angle d'incidence en deçà duquel le rayonnement est totalement réfléchi.
- L'épaisseur, à partir de l'espacement entre les franges.
- La rugosité de surface et d'interface, à partir de l'amplitude des franges et de leur atténuation.

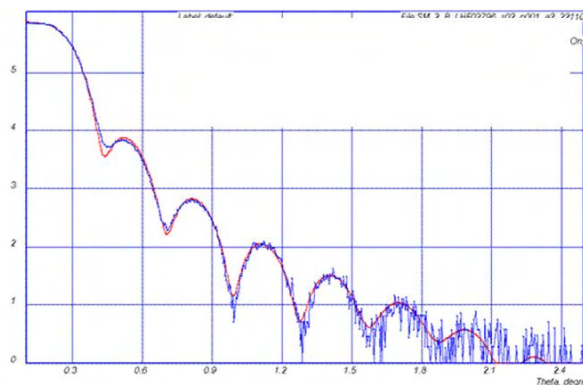


Figure 3.7: Exemple de spectre de XRR obtenu pour un dépôt de W-N-C de cette étude.

### 2.2.3. Spectroscopie des photoélectrons

Le principe de la spectrométrie de photoélectrons X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy XPS) repose sur l'interaction d'un rayonnement X avec la matière. Ceci entraîne l'émission d'électrons issus des niveaux atomiques excités.

Lorsqu'un matériau est soumis à un rayonnement électromagnétique, il existe une certaine probabilité pour qu'il absorbe un photon. En fonction de l'énergie des photons absorbés, la matière va réagir afin de recouvrer son état énergétique initial. Un photon de faible énergie permet seulement à un électron de changer d'orbite. Dans le cas où l'énergie du photon est suffisamment élevée, l'électron acquiert l'énergie nécessaire pour franchir la barrière de potentiel formée par la surface du matériau (Figure 3.8)

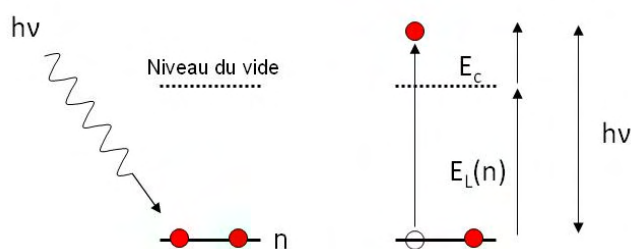


Figure 3.8: Principe de la génération de photoélectrons

Chaque photon X incident a la même énergie  $h\nu$ , puisque le faisceau est monochromatique ( $h$  : constante de Planck et  $\nu$  : fréquence de radiation). Lors de l'interaction avec l'atome, une partie de cette énergie, l'énergie de liaison  $E_L$ , sert à rompre la liaison, le reste est transféré à l'électron sous la forme d'énergie cinétique.

L'énergie cinétique  $E_c$  des photoélectrons extraits de la matière est définie par la relation :

$$E_c = h\nu - E_L(n)$$

On obtient de ce fait, un spectre en énergie qui permet d'extraire des informations sur l'environnement chimique des éléments ainsi que leur concentration à la surface du matériau.

### **2.3. Caractérisation par spectroscopie d'ions secondaires**

La profilométrie SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) repose sur la pulvérisation des atomes de l'échantillon et l'analyse des ions émis.

La surface de l'échantillon est pulvérisée par un faisceau d'ions primaires d'énergie de quelques centaines d'eV. On peut observer de ce fait plusieurs particules ou rayonnement émis (électrons, photons, atomes...) : les ions (positifs ou négatifs) caractéristiques de l'échantillon, et dus au phénomène d'émission ionique secondaire sont analysés par un spectromètre de masse. Le taux de pulvérisation augmente avec la masse et l'énergie de l'ion incident.

Le rapport masse/charge des ions permet de déterminer la nature des espèces de la surface ainsi que leur concentration. L'abrasion ionique permet d'obtenir les profils de concentration en profondeur de chaque élément.

## **3. Techniques de caractérisation des propriétés électriques des films**

### **3.1. La microscopie à Force Atomique en mode Kelvin**

Dans le cas du microscope à force atomique en mode Kelvin (Figure 3.9), la pointe balaie l'échantillon, sans excitation mécanique, à une distance de quelques dizaines de nanomètres. L'ensemble pointe/milieu/échantillon joue alors le rôle d'un condensateur.

Les niveaux de Fermi des matériaux (pointe et échantillon) vont s'aligner, car des électrons sont transférés du matériau dont le travail de sortie est le plus bas vers celui dont le travail de sortie est le plus haut. Ce transfert crée alors un potentiel de contact  $V_{CPD}$  (Contact Potential Differences).

Une force électrostatique va être créée en appliquant entre la pointe et la surface une tension  $V(t)$  qui comporte une tension alternative d'amplitude  $V_{AC}$  à la fréquence  $\omega$  ainsi

qu'une tension continue  $U_{DC}$  ( $V(t) = U_{DC} + V_{AC} \sin(\omega t)$ ). La différence de potentiel  $\Delta V$  entre la pointe et la surface vaut donc :

$$\Delta V = V_{CPD} - U_{DC} + V_{AC} \sin(\omega t) \quad \text{Eq. 3.2}$$

En notant  $E$ , l'énergie électrique stockée dans la capacité  $C$  entre la pointe et la surface de l'échantillon, nous obtenons :

$$E = \frac{C \Delta V^2}{2} \quad \text{Eq. 3.3}$$

La force électrostatique  $F$  entre la pointe et la surface est alors égale à :

$$F = \frac{\partial E}{\partial z} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \Delta V^2 \quad \text{Eq. 3.4}$$

Avec  $z$  la distance entre la pointe et l'échantillon.

Cette force est constituée d'une composante continue  $F_{DC}$  et de deux composantes de fréquence  $\omega$  et  $2\omega$ . Après filtrage du signal enregistré, seule la force de composante  $\omega$  est conservée.

$$F_{\omega} = \frac{\partial C}{\partial z} [(V_{CPD} - U_{DC}) \cdot V_{AC} \sin(\omega t)] \quad \text{Eq. 3.5}$$

Le travail de sortie de l'échantillon est déterminé en ajustant la tension  $U_{DC}$  pour annuler la force  $F_{\omega}$ . Dans ces conditions, cette tension est égale au potentiel de contact  $V_{CPD}$  formé entre les deux matériaux.

Ainsi comme le travail de sortie  $q\Phi_1$  de la pointe est connu, celui du matériau étudié est déterminé par :

$$q\Phi_2 = q\Phi_1 - qU_{DC} \quad \text{Eq. 3.6}$$

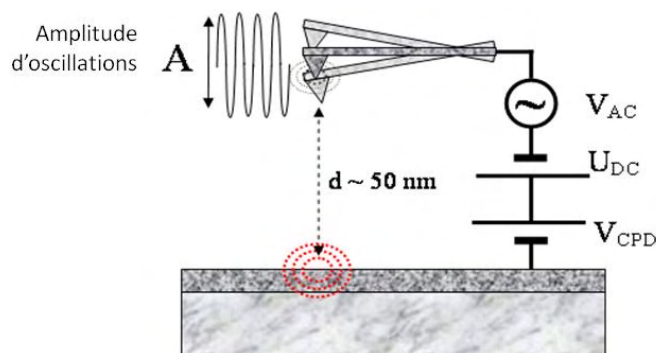


Figure 3.9: Représentation schématique du principe physique du KFM

### 3.2. Mesure de capacité et courants de fuite

Les différentes caractérisations électriques ont été réalisées au laboratoire de caractérisation électrique et de fiabilité de STMicroelectronics. Il s'agit de test sous pointes.

Les courants de fuite ont été mesurés avec un analyseur d'impédance HP4156. Ils sont déterminés en mesurant le courant qui traverse la capacité quand celle-ci est soumise à différentes tensions. Lorsque la capacité est polarisée positivement, les électrons sont injectés par l'électrode inférieure.

Les courants de fuite dans ces conditions de mesure reflètent donc l'état de l'interface inférieure de la capacité (Figure 3.10). Inversement, lors d'une polarisation négative, le niveau des courants de fuite traduit l'état d'interface supérieure.

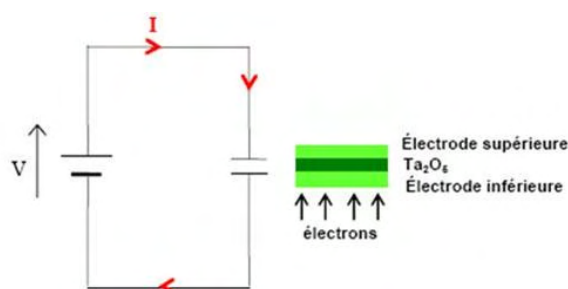


Figure 3.10: Représentation schématique d'un condensateur sous stress positif électrons

Nous avons mesuré la capacité en fonction de la tension appliquée avec un capacimètre Agilent 4280 A. les capacités testées sont typiquement les empilements suivants : PEALD Ti-N-C ou W-N-C 20nm / Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 43nm / PEALD Ti-N-C ou W-N-C 20 nm.

### 3.3. Mesure de la résistivité

La mesure de la résistivité de la couche métallique est faite à l'aide d'un dispositif quatre pointes. Pour une couche métallique d'épaisseur  $e$ , la résistivité  $\rho$  et la résistance de la couche métallique  $R$  sont reliées par la relation :

$$\rho = R * e \quad \text{Eq.3.7}$$

Quatre pointes métalliques espacées d'une même distance  $s$  sont en contact avec la surface de l'échantillon (Figure 3.11 ).

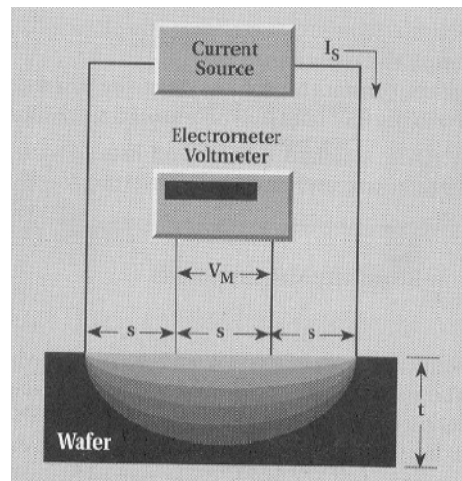


Figure 3.11: Méthode 4 pointes de mesure de résistivité

Un courant électrique constant  $I_s$ , est injecté par l'intermédiaire des pointes extérieures, et la mesure de la tension est effectuée entre les pointes intérieures. De cette façon, la résistance de contact n'intervient pas pour le calcul de  $R$ .

La résistivité est mesurée par l'équation suivante :

$$\rho = \frac{CtV_M}{I_s} \quad \text{Eq3.8}$$

## **4. Conclusion**

Nous avons introduit dans ce chapitre le dispositif qui a permis de déposer les films minces de Ti-N-C et de W-N-C ainsi que les méthodes qui vont permettre de caractériser les films et les empilements.

Ce large éventail de méthodes de caractérisation nous a permis d'étudier les propriétés physico-chimiques, morphologiques et électriques des films déposés et des capacités MIM, finalement réalisées.





## **Chapitre IV**

### **Etude du dépôt PEALD de Ti-N-C**

*Après avoir décrit la méthode PEALD et le dispositif de dépôt dans les chapitres précédents, nous allons étudier le dépôt de films de Ti-N-C par PEALD.*

*Dans un premier temps, une étude thermodynamique est effectuée afin de prévoir les différents composés possibles, ensuite une étude est faite sur l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés physico-chimiques et électriques des films.*

*Dans un second temps nous verrons l'intégration du film Ti-N-C PEALD en tant qu'électrode dans les capacités MIM, et nous comparerons ses propriétés avec les propriétés d'autres films de TiN, déposés avec des méthodes différentes : PVD, MOCVD.*

*Finalement, un mécanisme de croissance est proposé pour le dépôt PEALD du Ti-N-C.*

## Table des matières

<b>1. Etude du système Ti-N-C .....</b>	<b>84</b>
1.1. Diagrammes de phase.....	84
1.1.1. Système binaire Ti-N .....	84
1.1.2. Système binaire Ti-C .....	85
1.1.3. Système ternaire Ti-N-C .....	86
1.2. Simulation des dépôts ALD de Ti-N-C.....	87
1.3. Conclusion.....	90
<b>2. Etude des propriétés des films en fonction des paramètres de dépôt</b>	<b>90</b>
2.1. Propriétés du TDMAT .....	90
2.2. Influence des paramètres de dépôt sur la vitesse de croissance .....	91
2.2.1. Influence de la température.....	92
2.2.2. Temps d'injection du précurseur .....	94
2.2.3. Influence du nombre de cycle .....	96
2.2.4. Influence de la pression .....	97
2.2.5. Conclusion .....	98
2.3. Influence des paramètres de dépôt sur la résistivité.....	99
2.3.1. Influence de la température.....	99
2.3.2. Influence de la puissance et de la durée du plasma .....	100
2.4. Influence de la nature du gaz de plasma .....	102
<b>3. Composition et structure des films déposés.....</b>	<b>104</b>
3.1. Composition des films.....	104
3.2. Nature des liaisons .....	105
3.2.1. Spectres du niveau de cœur Ti 2p .....	106
3.2.2. Spectres du niveau C 1s .....	107
3.2.3. Spectres du niveau N 1s .....	109
3.2.4. Conclusion .....	110
3.3. Microstructure des films.....	110
3.4. Corrélation composition/résistivité .....	111
3.5. Conclusion.....	112
<b>4. Comparaison des méthodes de dépôt.....</b>	<b>112</b>
4.1. Description des échantillons.....	112
4.2. Composition chimique des films.....	113

4.3. Travail de sortie.....	114
4.4. Conclusion.....	116
<b>5. Chimie de surface.....</b>	<b>116</b>
5.1. Transamination.....	116
5.2. Réaction avec le plasma .....	117
<b>6. Intégration des films de Ti(N,C) dans les capacités MIM.....</b>	<b>119</b>
6.1. Conformité .....	119
6.2. Diffusion du cuivre.....	120
6.3. Caractérisation électrique.....	121
6.4. Conclusion.....	123
<b>7. Conclusion du chapitre.....</b>	<b>123</b>

## 1. Etude du système Ti-N-C

Le procédé de dépôt chimique d'une ou plusieurs phases solides à partir d'une phase gazeuse est un procédé complexe qui met en jeu plusieurs phénomènes. Il peut être analysé en termes de thermodynamique, de diffusion et de cinétique par des approches distinctes ou couplées.

L'approche thermodynamique peut être considérée comme une étape préliminaire, elle permet un premier diagnostic sur les films déposés.

Dans le procédé de dépôt de Ti-N-C, le précurseur gazeux TDMAT ( $C_8H_{24}N_4Ti$ ) contient du titane et de l'azote mais aussi du carbone. La présence de carbone dans le film déposé est donc possible. En effet, le titane a une très grande affinité avec le carbone, et la phase TiC ou des carbonitrides peuvent donc se former car ils sont thermodynamiquement très stables.

Nous nous proposons donc d'étudier le diagramme ternaire Ti-N-C et de mener des simulations thermodynamiques du dépôt ALD de TiN à partir du TDMAT.

### 1.1. Diagrammes de phase

#### 1.1.1. Système binaire Ti-N

Le diagramme binaire Ti-N a été modélisé par plusieurs auteurs [Zeng1997] [Jonsson1993] [Vahlas1991] [Okamoto1993]. Les résultats présentés par différents auteurs ne concordent pas totalement, mais les différences ne sont pas flagrantes. Nous avons donc choisi de montrer le diagramme proposé par les travaux d'Okamoto et Vahlas [Okamoto1993] [Vahlas1991] (Figure 4.1).

Les phases présentes dans ce système sont :

- La solution de N dans Ti hcp, notée  $\alpha Ti(N)$
- La solution de N dans Ti bcc, notée  $\beta Ti(N)$
- Les solutions solides  $\epsilon Ti_2N$ ,  $\delta TiN_{1-x}$ ,  $Ti_4N_{3-x}$ , et  $Ti_3N_{2-x}$ .
- Le composé défini  $\delta^* Ti_{0.625}N_{0.375}$

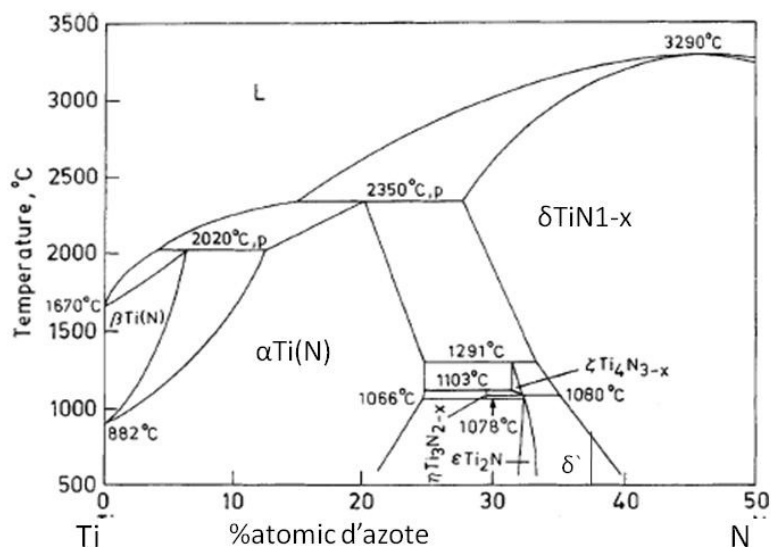


Figure 4.1: Diagramme binaire Ti-N [Okamoto1993] [Vahlas1991]

### 1.1.2. Système binaire Ti-C

Le diagramme binaire Ti-C présenté en Figure 4.2 a été initialement proposé par Storms en 1967 d'après une analyse critique des données expérimentales de la littérature. Il a ensuite été optimisé par d'autres études [Seifert1996] [Okamoto1998] et [Bandypadhyay2000].

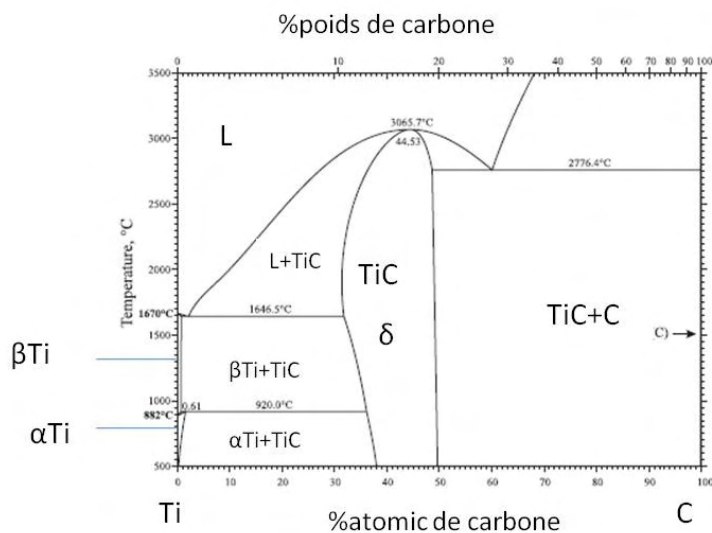


Figure 4.2: Diagramme binaire Ti-C [Okamoto1998]

Les compositions en carbone limites du domaine de la phase TiC (fcc):  $0.38 < x_C < 0.49$  à  $300^\circ\text{C}$  justifient la description de cette phase par  $\text{Ti}_x\text{C}_{1-x}$  notée  $\delta$ .

### 1.1.3. Système ternaire Ti-N-C

Le diagramme ternaire Ti-N-C combine les descriptions des deux diagrammes binaires Ti-C et Ti-N. Jiménez et al. [Jiménez1995] ont calculé ce diagramme ternaire en prenant en compte les phases suivantes :

- la solution de N et de C dans le Ti (hcp), notée  $\alpha$
- la solution de N et de C dans le Ti (bcc), notée  $\beta$
- la phase fcc, notée  $\delta$
- la phase  $Ti_2N-Ti_2C$  présente à basse température, notée  $\epsilon$
- le composé  $Ti_{0.625}N_{0.375}$  tétragonale, notée  $\delta'$ .
- le graphite

Remarque : La phase liquide n'apparaît qu'à partir de  $1500^\circ C$ , or nous voulons travailler à beaucoup plus basse température. Nous ne prenons donc pas en compte la phase liquide dans les calculs de diagramme ternaire.

La Figure 4.3 présente le diagramme ternaire obtenu à 773K (soit  $500^\circ C$ ), ce système est valide de 25 à 800 K. Les parties constituées de conodes correspondent à des équilibres biphasés avec une solution solide.

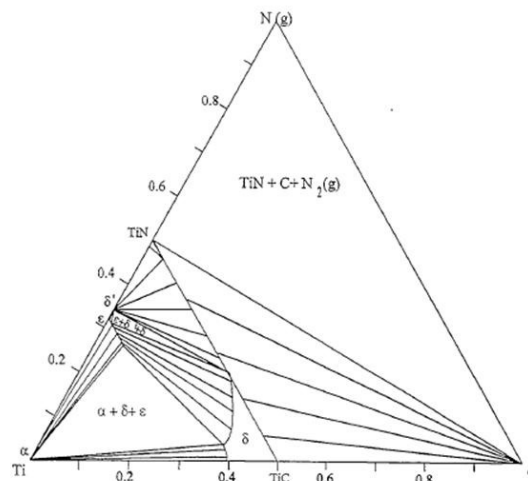


Figure 4.3: Diagramme ternaire Ti-C-N à 773K [Jiménez1995]

Ce diagramme peut se décomposer en trois zones distinctes :

- une zone bornée par TiN-N-C, où l'on trouve un équilibre du carbone, du nitrure de titane et de l'azote gazeux.
- Une zone biphasée entre C et la solution solide  $\delta$  :  $Ti_{0.5}(C,N)_{0.5}$ .
- Une zone Ti-TiN-TiC où apparaissent deux domaines triphasés ( $\alpha+\epsilon+\delta$ ) et ( $\epsilon+\delta+\delta'$ ), quatre domaines biphasés ( $\alpha+\epsilon$ ), ( $\alpha+\delta$ ), ( $\epsilon+\delta$ ) et ( $\delta+\delta'$ ) et un domaine monophasé  $\delta$ .

## 1.2. Simulation des dépôts ALD de Ti-N-C

Pour les simulations thermodynamiques, nous ne disposons pas de données thermodynamiques sur le précurseur TDMAT ( $C_8H_{24}N_4Ti$ ), nous faisons donc l'hypothèse qu'il est complètement dissocié.

Le calcul thermodynamique a été mené à l'aide du logiciel Factsage [FACTSAGE]. Il permet de déterminer la nature et la quantité des phases à l'équilibre thermodynamique en fonction de la composition gazeuse initiale, de la température du substrat et de la pression par minimisation de l'enthalpie libre de Gibbs totale du système Ti-N-C-H-Ar. Les calculs ont été effectués pour une mole de TDMAT sous argon et hydrogène.

L'effet du plasma n'est pas pris en compte dans cette simulation. On peut assimiler le plasma dans un premier temps à une température très élevée.

Nous avons fait varier la température et la pression et tracé l'évolution des pressions partielles de  $CH_4$ , gaz majoritaire à l'équilibre, et des quantités de solides formés. Les phases solides potentielles sont groupées dans le tableau suivant.

**Tableau 4.1: Phases solides susceptibles de se former dans le système Ti-N-C-H**

Ti(N,C) : fcc	$\epsilon$ $Ti_2N$	bcc notée $\alpha Ti$
$TiH_2$	$C_{graphite}$	hcp notée $\beta Ti$

La phase solide Ti(N,C) est décrite dans la base de données de Factsage [SGTE2004] comme un mélange des phases TiN, Ti et TiC.

Les Figures 4.4, 4.5 et 4.6 présentent les différents résultats obtenus en fonction de la température et la pression.



Nous obtenons la formation de la phase solide  $\delta$  fcc Ti(N,C) et du C<sub>graphite</sub> dans un large domaine. En dessous de 800°C, la phase obtenue est du TiN et du carbone graphite (même en dessous de 200°C, ce qui n'est pas précisé sur le graphique).

En effet la phase solution solide Ti(N,C) contient une proportion négligeable de TiC (de  $10^{-12}$  à  $10^{-9}$  moles) (Figure 4.4) par contre, en augmentant la température, la quantité de TiC dans Ti(N,C) augmente jusqu'à dépasser celle de TiN pour des températures supérieures à 1200°C.

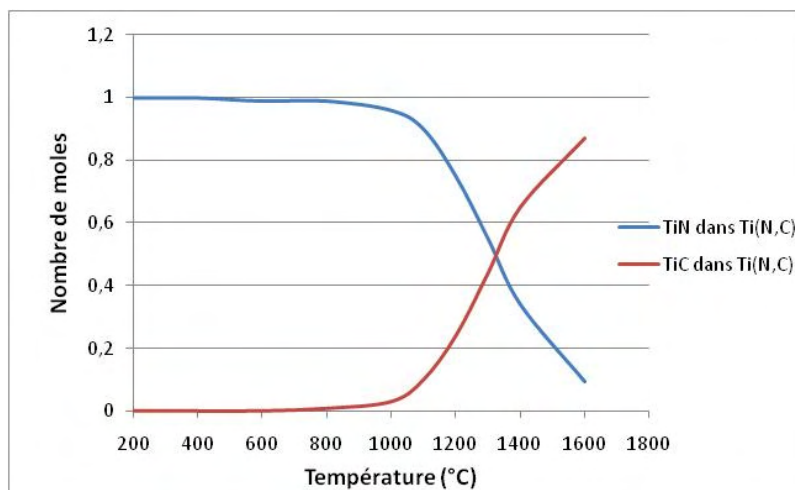


Figure 4.4: Nombre de moles de TiN et TiC dans la solution solide Ti(N,C) calculé en fonction de la température.

A basse température, le carbone se trouve principalement sous forme de CH<sub>4</sub> en phase gazeuse (Figure 4.5). En augmentant la température, la quantité de carbone graphite augmente (Figure 4.6) et la pression de CH<sub>4</sub> diminue (Figure 4.5).

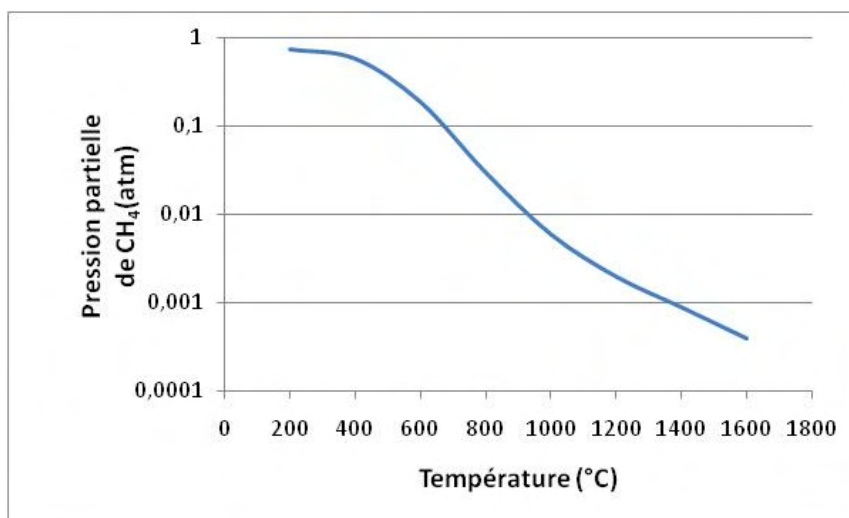


Figure 4.5: Pression partielle de CH<sub>4</sub> calculée en fonction de la température

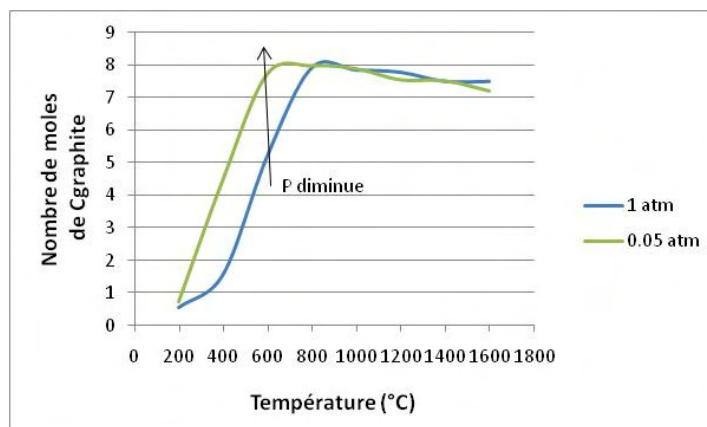


Figure 4.6: Nombre de moles de C graphite calculé en fonction de la température et de la pression

Quand on augmente la pression totale, quelle que soit la température, la concentration en carbone graphite solide diminue (Figure 4.6), et le carbone se trouve principalement sous forme de CH<sub>4</sub> en phase gazeuse. De plus la quantité de carbone dans la phase solide Ti(N,C) diminue et celle de l'azote augmente (Figure 4.7)

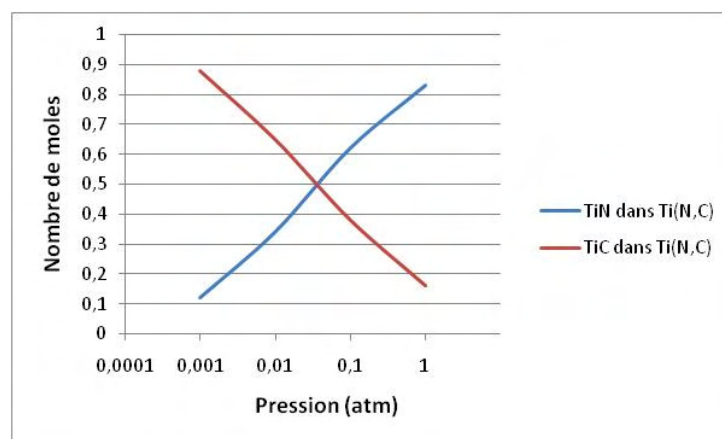


Figure 4.7: Nombre de moles de TiN et TiC dans la solution solide Ti(N,C) calculé en fonction de la pression à 1000°C

L'effet du plasma étant assimilé à une température très élevée, nous pouvons supposer que le film obtenu sera composé de Ti(N,C) avec une grande quantité de carbone, et de ce fait avoir plus de TiC que de TiN. Cependant le plasma va non seulement influencer la réaction de dépôt mais va également modifier les liaisons du film déposé.

### 1.3. Conclusion

D'après l'étude thermodynamique effectuée, le dépôt ALD à partir de TDMAT conduit à une phase solide Ti(N,C) et du carbone graphite. A faible température, le composé est riche en azote et faible en carbone. En revanche, en augmentant la température du substrat, la quantité de carbone va augmenter. On constate l'inverse avec la pression, à savoir qu'à faible pression, c'est la quantité de carbone qui augmente. Les dépôts ALD étant assistés par plasma à basse pression, on peut supposer que le film déposé Ti(N,C) contiendra une grande quantité de carbone, et donc plus de TiC que de TiN.

## 2. Etude des propriétés des films en fonction des paramètres de dépôt

### 2.1. Propriétés du TDMAT

Le TDMAT : *tétrakis(diméthylamide)de titane* est un liquide jaune à température ambiante. Sa formule chimique est  $C_8H_{24}N_4Ti$ . La molécule de ce précurseur est reportée en Figure 4.8.

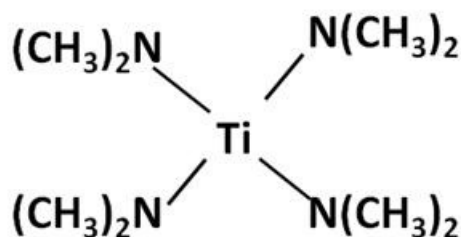
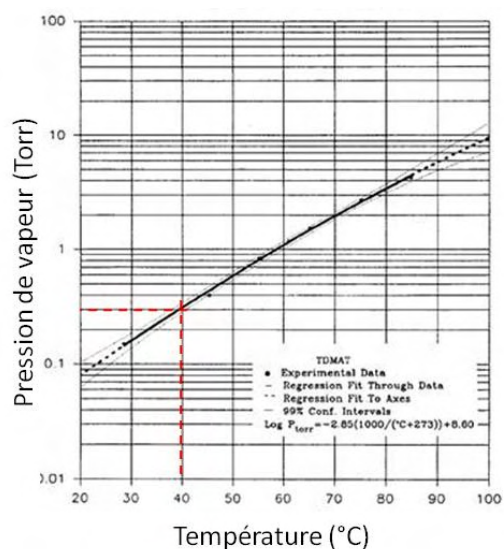


Figure 4.8: Molécule de TDMAT

Sa pression de vapeur saturante est de 0,3 torr à 40°C, comme le montre la courbe de pression de vapeur en Figure 4.9.



**Figure 4.9: Variation de la pression de vapeur saturante du TDMAT en fonction de la température (d'après Schumacher-30000005292-Nov06 Air Products and Chemicals, Inc. 2006)**

La molécule de TDMAT est source de titane, d'azote et de carbone. En ce qui concerne le gaz du plasma utilisé, il peut être constitué d'hydrogène, d'azote, du mélange des deux ou d'ammoniac.

## **2.2. Influence des paramètres de dépôt sur la vitesse de croissance**

Afin de satisfaire la condition de saturation pendant chaque demi-réaction, le réactant doit être introduit en quantité suffisante, et la température du substrat doit pouvoir activer les réactions de surface. Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de la température, la durée d'injection du précurseur sur la vitesse de croissance. L'évolution de l'épaisseur en fonction du nombre de cycles a été étudiée.

L'optimisation des paramètres de dépôt est délicate et nécessite de nombreuses expériences. En particulier, des expériences préliminaires ont permis de fixer les conditions suivantes :

- la température de la bouteille de TDMAT : 40°C
- la température des lignes : 70°C
- la température des murs du réacteur : 70°C
- la température de la chambre de distribution : 80°C

- la pression de l'argon vecteur : 60 Torr
- la pression de la ligne d'hydrogène ou d'azote : 80 Torr

Dans le tableau suivant sont détaillées les conditions opératoires avec les domaines de variation des différents paramètres dont nous avons plus particulièrement étudié l'influence sur les dépôts de nitrure de titane.

**Tableau 4.2: Conditions d'étude sur les paramètres influençant la vitesse de croissance**

température de dépôt (T)	80 – 170°C
durée d'injection du précurseur	0 – 2 s
Puissance RF	600 W
durée de purge	1.5 s
pression de la chambre	1 – 6 Torr
nombre de cycles	25 – 1000

Les dépôts sont effectués sur des films de SiO<sub>2</sub> déposés thermiquement sur des substrats de silicium.

### **2.2.1. Influence de la température**

La température est un paramètre de croissance fondamental. Typiquement la variation de température où la croissance se fait par un mécanisme d'auto limitation, caractérise le procédé ALD. Comme précisé dans le chapitre II, la « fenêtre ALD » est donc l'intervalle de température où la vitesse de croissance est constante.

Afin de déterminer la fenêtre ALD, nous avons effectué une série de dépôts à différentes températures allant de 80 à 170°C (Tableau 4.3). La pression dans le réacteur est fixée à 4 Torr et la puissance RF à 600W. Le cycle comprend la séquence : 0,2 s de TDMAT ; 1,5 s de purge et 2 s de plasma (cf. Figure 4.10). Une purge supplémentaire de 0,6 s est ajoutée en début de chaque cycle, et donc après le plasma du cycle précédent. La durée d'un cycle est donc de 4,3 s. Nous avons analysé des dépôts obtenus après 400 cycles.

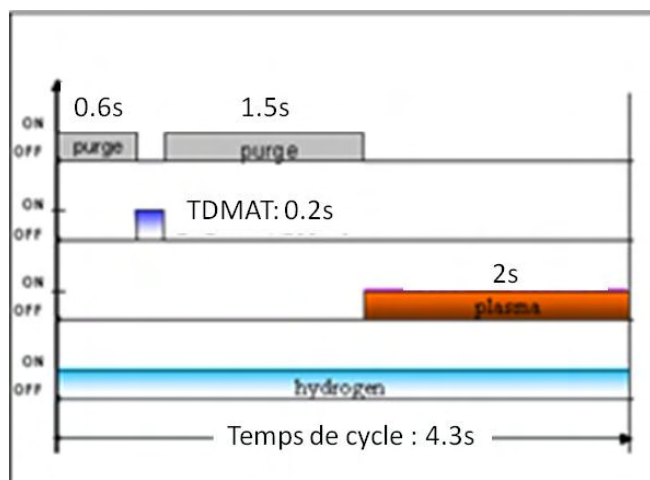


Figure 4.10: Schéma d'un cycle de dépôt

Tableau 4.3: Conditions de dépôts à différentes températures du suscepteur et résultats pour 400 cycles

$T_{\text{réacteur}}(^{\circ}\text{C})$	Temps TDMAT/purge/plasma (s)	Pression (torr)	Epaisseur (nm)	Vitesse de croissance (nm/cycle)	Vitesse de croissance (nm/min)
80	0,2 / 1,5 / 2	4	3,6	0,018	0,12
110	0,2 / 1,5 / 2	4	96,5	0,024	0,3
120	0,2 / 1,5 / 2	4	11	0,027	0,36
130	0,2 / 1,5 / 2	4	11,5	0,028	0,36
150	0,2 / 1,5 / 2	4	12,3	0,03	0,42
170	0,2 / 1,5 / 2	4	12,5	0,03	0,42

Sur la Figure 4.11 est reportée l'évolution de la vitesse de croissance en fonction de la température du suscepteur. L'épaisseur est mesurée par réflectivité des rayons X (XRR).

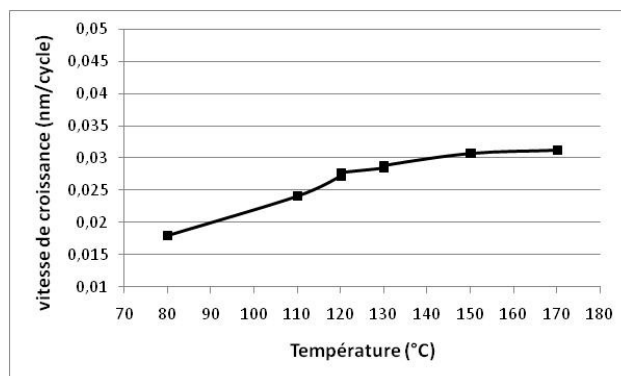


Figure 4.11: Evolution de la vitesse de croissance en fonction de la température du suscepteur

Nous remarquons que la vitesse de croissance augmente quand la température du suscepteur augmente et commence à se stabiliser à partir de 150°C à 0,03 nm/cycle. La fenêtre ALD débute donc à la température de 150°C. Pour des valeurs de température supérieures à 170°C, le TDMAT est complètement décomposé, et des risques de contamination de la chambre de dépôt peuvent se produire. Pour éviter tout retard consécutif au nettoyage du réacteur, dans l'unité R&D en salle blanche, il a été donc convenu d'arrêter l'étude à 170°C.

Pour des températures inférieures à 120°C, la vitesse de croissance diminue pour des raisons cinétiques : les réactions de surface peuvent être si lentes qu'elles ne peuvent s'achever lors du pulse du réactant. Pour arriver à la saturation de la surface en maintenant des températures basses, il faudrait prolonger le temps de pulse du précurseur.

### **2.2.2. Temps d'injection du précurseur**

En se plaçant à une température comprise dans la fenêtre ALD déterminée précédemment (150°C), nous avons fait varier la durée d'injection du précurseur de 0 à 2 s (Tableau 4.4).

Tableau 4.4: Conditions de dépôts à différentes durées d'injection et résultats obtenus pour 400 cycles

Cycle TDMAT/purge/plasma (s)	Pression (torr)	Epaisseur (nm)	Vitesse de croissance (nm/cycle)	Vitesse de croissance (nm/min)
0,1 / 1,5 / 2	4	9,4	0,023	0,33
0,2 / 1,5 / 2	4	13,2	0,033	0,45
0,3 / 1,5 / 2	4	15,6	0,039	0,53
0,5 / 1,5 / 2	4	16	0,04	0,53
1,0 / 1,5 / 2	4	17,36	0,043	0,53
1,5 / 1,5 / 2	4	18	0,045	0,56
2,0 / 1,5 / 2	4	18,5	0,045	0,56

La Figure 4.12 montre l'évolution de la vitesse de croissance en fonction du temps d'injection du précurseur à chaque cycle.

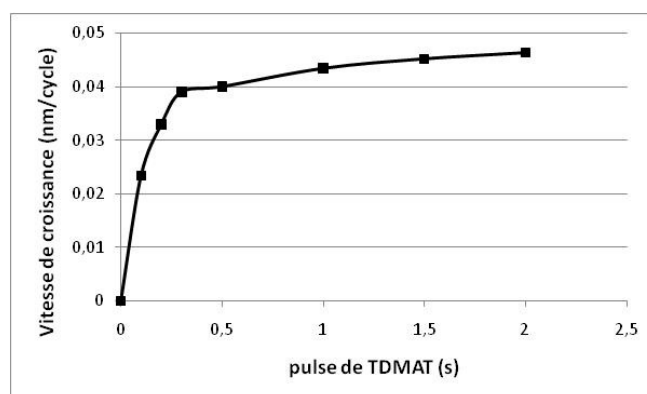


Figure 4.12: Evolution de la vitesse de croissance en fonction de la durée de l'injection du précurseur

On remarque qu'à partir d'une durée d'injection de 0,3 s la vitesse de croissance n'augmente que très faiblement ; on observe presque une saturation. Celle-ci commence à partir d'un temps d'injection de 1,5 s (début du plateau).



### 2.2.3. Influence du nombre de cycle

L'objectif est de vérifier la linéarité existant entre le nombre de cycles et l'épaisseur du film.

Nous avons fait varier le nombre de cycles (0,2/1,5/2) de 0 à 1000 cycles (Tableau 4.5), en se plaçant toujours à 150°C. Les autres conditions de dépôts sont regroupées dans le Tableau 4.5.

**Tableau 4.5: Conditions de dépôts pour différents cycles et résultats obtenus**

T <sub>réacteur</sub> (°C)	Puissance (W)	cycle (s)	P (torr)	Nombre de cycles	Epaisseur (nm)	Vitesse de croissance (nm/cycle)	Vitesse de croissance (nm/min)
150	600	0,2 / 1,5 / 2	2	25	1,04	0,04	0,56
150	600	0,2 / 1,5 / 2	2	50	1,7	0,035	0,48
150	600	0,2 / 1,5 / 2	2	100	3,4	0,034	0,48
150	600	0,2 / 1,5 / 2	2	200	6,5	0,035	0,48
150	600	0,2 / 1,5 / 2	2	400	13,2	0,035	0,48
150	600	0,2 / 1,5 / 2	2	700	21,6	0,035	0,48
150	600	0,2 / 1,5 / 2	2	1000	35	0,035	0,48

Nous avons tracé sur la Figure 4.13, l'évolution de l'épaisseur des films déposés en fonction du nombre de cycles. Il existe une linéarité entre le nombre de cycles et l'épaisseur du film, la vitesse de croissance est donc constante quel que soit le nombre de cycles (Tableau 4.5). L'accélération initiale est due au fait que le nombre de sites actifs est supérieur sur le substrat initial que sur le film déposé. Ce phénomène a été décrit dans le chapitre II. Ceci est tout à fait cohérent avec les résultats obtenus en régime ALD.

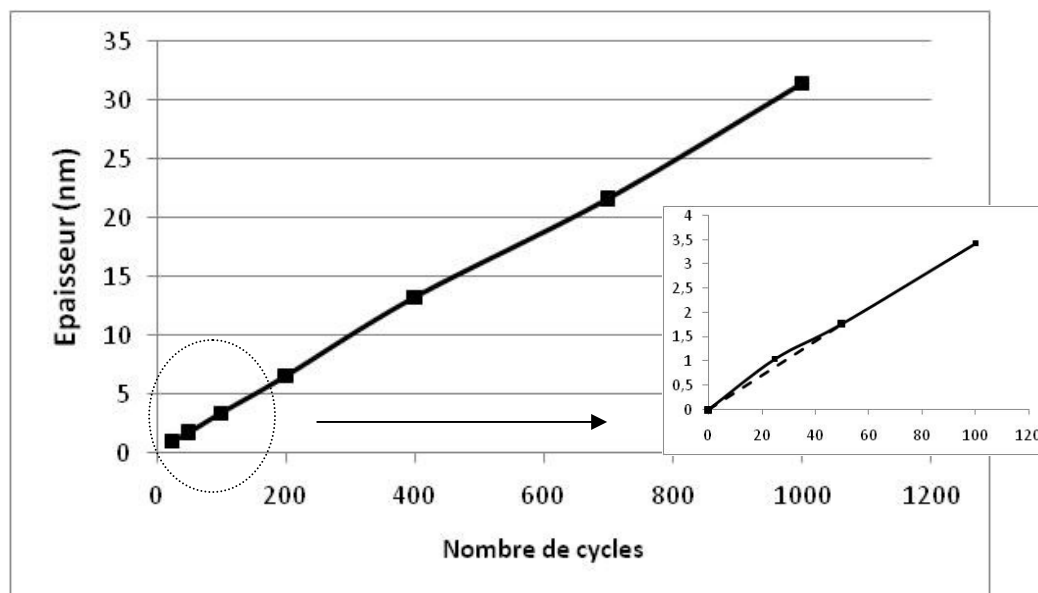


Figure 4.13: Epaisseur des films Ti-N-C en fonction du nombre de cycles

### 2.2.4. Influence de la pression

On se place toujours aux mêmes conditions en ce qui concerne la température, la puissance de plasma et les durées de purge, pulse et plasma ( $T$ ,  $P$ ,  $t_1/t_2/t_3$ ) et 400 cycles de dépôt, et on fait varier cette fois-ci la pression de la chambre de dépôt de 1 à 6 Torr (Tableau 4.6). La vitesse de croissance en fonction de la pression est tracée en Figure 4.14.

Tableau 4.6: Conditions de dépôts à différentes pression et résultats obtenus

$T_{\text{réacteur}}(^{\circ}\text{C})$	Cycle TDMAT/purge/plasma (s)	Pression (torr)	Epaisseur (nm)	Vitesse de croissance (nm/cycle)	Vitesse de croissance (nm/s)
150	0,2 / 1,5 / 2	1	13,8	0,034	0,47
150	0,2 / 1,5 / 2	2	14,5	0,036	0,5
150	0,2 / 1,5 / 2	3	15,4	0,038	0,53
150	0,2 / 1,5 / 2	4	15,9	0,039	0,54
150	0,2 / 1,5 / 2	5	16,3	0,04	0,56
150	0,2 / 1,5 / 2	6	16,7	0,041	0,57

La Figure 4.14 ci-dessous présente l'évolution de la vitesse de croissance en fonction de la pression. On constate que la vitesse de croissance augmente quand la pression dans la chambre augmente.

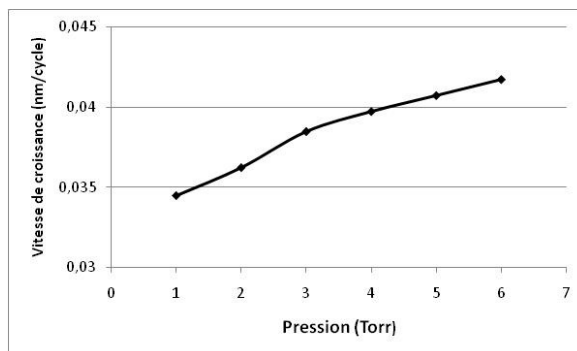


Figure 4.14: Evolution de la vitesse de croissance en fonction de la pression

La diminution de la pression entraîne une vitesse plus rapide des gaz dans le réacteur, qui peut limiter le temps de réaction du précurseur sur la surface du substrat et diminuer ainsi la vitesse de dépôt [Katz1991]. De plus la diminution de la pression totale diminue également la pression partielle du TDMAT, c'est-à-dire son activité.

### **2.2.5. Conclusion**

Ces premiers résultats ont permis de valider le régime ALD, nos résultats étant en effet cohérents avec le principe du procédé ALD :

La vitesse de croissance est indépendante du nombre de cycles, et arrive à saturation quand la durée d'injection du précurseur augmente. Par contre la vitesse de croissance dépend de la pression.

Cette étude a montré que la fenêtre ALD est comprise entre 150 et au-delà de 170 °C. La vitesse de croissance est de l'ordre de 0,008 nm/s donc proche des valeurs de la littérature (0,01 nm/s) [Kim2003], [Bocharov2005].

## 2.3. Influence des paramètres de dépôt sur la résistivité

Les domaines de variation des différents paramètres dont nous avons étudié l'influence sur la résistivité des films déposés sont regroupés dans le tableau suivant.

**Tableau 4.7: Conditions d'étude sur les paramètres influençant la résistivité**

température de dépôt (T)	80 – 170°C
durée d'injection du précurseur	0 – 2 s
Puissance RF	400 – 800
Durée de plasma	0,6 – 2 s
pression de la chambre	1 – 6 Torr
nombre de cycles	400

### 2.3.1. Influence de la température

Pour étudier l'influence de la température sur la résistivité, des dépôts ont été effectués à différentes températures en gardant les autres paramètres constants (cf. Tableau 4.8). La résistivité a été ensuite mesurée avec la méthode quatre pointes.

**Tableau 4.8: conditions de dépôt à différentes températures et résultats obtenus**

$T_{\text{réacteur}}(^{\circ}\text{C})$	Puissance (W)	Cycle (s)	Pression (torr)	Epaisseur (nm)	Résistivité ( $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ )	Vitesse de croissance (nm/cycle)
80	600	0,2 / 1,5 / 2	4	3,6	671	0,018
110	600	0,2 / 1,5 / 2	4	96,5	334	0,024
120	600	0,2 / 1,5 / 2	4	11	218	0,027
130	600	0,2 / 1,5 / 2	4	11,5	215	0,028
150	600	0,2 / 1,5 / 2	4	12,3	214	0,03
170	600	0,2 / 1,5 / 2	4	12,5	214	0,03

La Figure 4.15 présente l'évolution de la résistivité en fonction de la température du substrat. On constate que la résistivité diminue avec l'augmentation de la température. Elle arrive à une asymptote à partir de 120-130°C à une valeur de 215  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ .

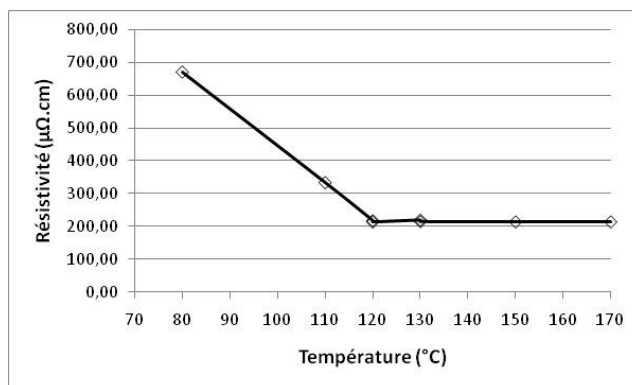


Figure 4.15: Evolution de la résistivité en fonction de la température

On constate que la résistivité des films est constante dans le domaine de température de la fenêtre ALD. Ceci prouve qu'à partir de 150°C (même un peu avant en ce qui concerne la résistivité) le régime de dépôt est arrivé à un régime stationnaire et de ce fait les films déposés sont identiques.

### **2.3.2. Influence de la puissance et de la durée du plasma**

Le gaz utilisé pour le plasma est l'hydrogène. En se plaçant à une température comprise dans la fenêtre ALD déterminée précédemment ( $\geq 150^\circ\text{C}$ ), nous avons fait varier la puissance du plasma de 400 à 800 W (Tableau 4.9) avec une durée d'exposition du TDMAT de 2 s. Puis, en fixant la puissance à 600 W, nous avons fait varier la durée de plasma de 0,6 à 2 s (Tableau 4.10). Les dépôts ont été effectués pendant 400 cycles.

Les Tableaux 4.9 et 4.10 montrent que le plasma n'a pas une grande influence sur la vitesse de croissance. Il y a un effet surtout sur la résistivité.

**Tableau 4.9: Conditions de dépôt et résultats pour différentes puissances de plasma et 400 cycles**

$T_{\text{réacteur}}(^{\circ}\text{C})$	Puissance (W)	Cycle TDMAT/purge/plasma (s)	Epaisseur (nm)	Résistivité $\mu\Omega.\text{cm}$	Vitesse de croissance (nm/cycle)
150	400	0,2 / 1,5 / 2	9,7	4644	0,02
150	450	0,2 / 1,5 / 2	10,9	2008	0,02
150	500	0,2 / 1,5 / 2	11,6	736	0,029
150	550	0,2 / 1,5 / 2	12	370	0,029
150	600	0,2 / 1,5 / 2	12,3	255	0,031
150	650	0,2 / 1,5 / 2	11,3	254	0,03
150	700	0,2 / 1,5 / 2	11,4	270	0,03
150	800	0,2 / 1,5 / 2	11,5	270	0,03

**Tableau 4.10: Conditions de dépôt et résultats pour différentes durées de plasma et 400 cycles**

$T_{\text{réacteur}}(^{\circ}\text{C})$	Puissance (W)	Cycle TDMAT/purge/plasma (s)	Epaisseur (nm)	Résistivité $\mu\Omega.\text{cm}$	Vitesse de croissance (nm/cycle)
150	600	0,2 / 1,5 / 0,6	10,2	676	0,024
150	600	0,2 / 1,5 / 0,8	11	432	0,027
150	600	0,2 / 1,5 / 1	11,6	307	0,029
150	600	0,2 / 1,5 / 1,2	11,6	264	0,03
150	600	0,2 / 1,5 / 1,4	12,4	264	0,03
150	600	0,2 / 1,5 / 1,6	12,4	254	0,03
150	600	0,2 / 1,5 / 1,8	12,3	254	0,028
150	600	0,2 / 1,5 / 2	12,3	254	0,028

La Figure 4.16 montre l'évolution de la résistivité en fonction de la puissance et la durée de plasma.

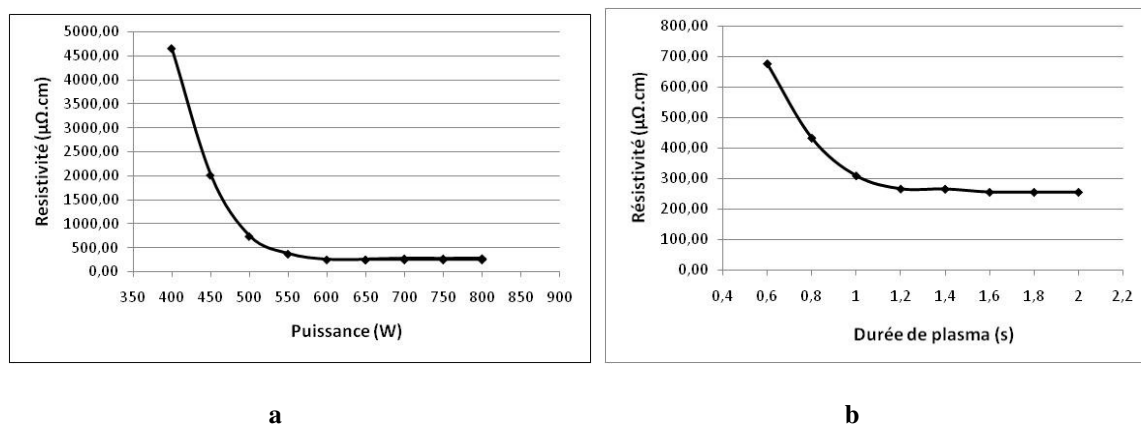


Figure 4.16: Evolution de la résistivité en fonction de

a) la puissance de plasma, b) la durée de plasma pour une puissance de plasma de 600W

Nous observons que la résistivité diminue quand on augmente la puissance du plasma ou sa durée. Cette diminution arrive à un plateau à partir de 600 W ou de 1,2 s. La valeur de la résistivité à ce plateau est de 250  $\mu\Omega.cm$ .

Remarque: les valeurs de résistivité correspondantes aux valeurs limites de température (Figure 4.15) et de plasma (Figure 4.16), sont légèrement différentes : 215 et 250  $\mu\Omega.cm$ . Cette différence est probablement due au traitement  $NF_3$  qui est réalisé périodiquement pour nettoyer le réacteur. Il consiste en un plasma  $Ar/NF_3$  à 1 Torr et 400 W, pendant 5 minutes. Avant d'étudier l'influence de la température sur la résistivité, un nettoyage a été fait alors qu'avant l'étude de l'influence du plasma aucun nettoyage n'a été effectué. Les espèces résiduelles en fluor ont pu modifier les propriétés des matériaux déposés lors de l'étude sur l'effet de la température.

## 2.4. Influence de la nature du gaz de plasma

Les études récentes [Kim2003, Heil2006] ont montré que la nature du gaz du plasma (hydrogène et/ou azote) pouvait modifier les caractéristiques du film déposé. Ainsi, nous avons étudié l'influence du gaz de plasma (hydrogène, azote) sur quelques propriétés des films de TiN.

Pour étudier l'influence du gaz de plasma, les autres paramètres de dépôts ont été fixés aux valeurs suivantes :

- Température du suscepteur : 150°C
- Pression de la chambre : 4 Torr
- Durée d'injection du précurseur : 2 s
- Durée de purge : 2 s
- Puissance de plasma : 600 W
- Durée de plasma : 1,2 s

Les dépôts ont été effectués pendant 1000 cycles. On retrouve dans le Tableau 4.11, la vitesse de croissance, la densité et la résistivité des films déposés en fonction du gaz utilisé pour le plasma.

**Tableau 4.11: Influence de la nature du plasma sur la vitesse de croissance et la résistivité des films déposés**

Gaz	Vitesse de croissance (nm/cycle)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Résistivité (μOhm.cm)
H <sub>2</sub>	0,040	4,06	230
N <sub>2</sub>	0,054	2,73	>>1 <sup>E</sup> 6
H <sub>2</sub> +N <sub>2</sub>	0,053	3,15	370

Il apparaît que le plasma d'hydrogène permet d'avoir une faible résistivité par rapport à un plasma azote. Pour ce dernier, la résistivité est trop importante et ne peut être mesurée de façon fiable. Le mélange des deux plasmas hydrogène/azote permet d'obtenir une résistivité correcte mais qui reste cependant supérieure à celle d'un plasma H<sub>2</sub> seul.

Les films déposés avec le plasma d'azote sont moins denses que ceux déposés avec le plasma d'hydrogène. Cette différence peut être attribuée à la présence de pores dans les films moins denses. Le seul avantage du plasma N<sub>2</sub> est de permettre une vitesse de croissance plus élevée que celle obtenue avec le plasma H<sub>2</sub>.

Le plasma d'hydrogène permet d'avoir une meilleure résistivité car les radicaux d'hydrogène peuvent favoriser la croissance du film de TiN de haute densité et faible résistivité. En effet, le plasma d'hydrogène aide à enlever les impuretés de carbone et favorise les liaisons Ti-C qui donnent lieu à des films moins résistifs que les liaisons C-H. Le plasma d'azote quant à lui favoriserait les liaisons C-H [Yun1998].



De plus, selon Yun et al. [Yun1998], il semble que la séparation des groupes diméthylamines par l'attaque des radicaux d'hydrogène est plus rapide que celle par les radicaux d'azote car les radicaux d'hydrogène induisent beaucoup plus de groupes diméthylamino  $[\text{HN}(\text{CH}_3)_2]$ , ce qui favoriserait la formation de Ti(N,C).

### 3. Composition et structure des films déposés

#### 3.1. Composition des films

Nous avons analysé, par XPS, la composition des films déposés à 150°C et à différentes puissances de plasma (Figure 4.17). Le Tableau 4.12 présente les conditions de dépôt, la composition des films obtenus pour 400 cycles, ainsi que la densité des films obtenue par XRR.

Tableau 4.12: Influence de la puissance du plasma sur la composition des films.

Puissance (W)	Cycle (s)	Ti (at%)	N (at%)	C (at%)	O (at%)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )
200	0,2 / 1,5 / 1,2	47,2	36,4	10,4	6	3,40
600	0,2 / 1,5 / 1,2	52,5	36,5	11	0	4,06
800	0,2 / 1,5 / 1,2	51,5	36,5	12	0	4,10

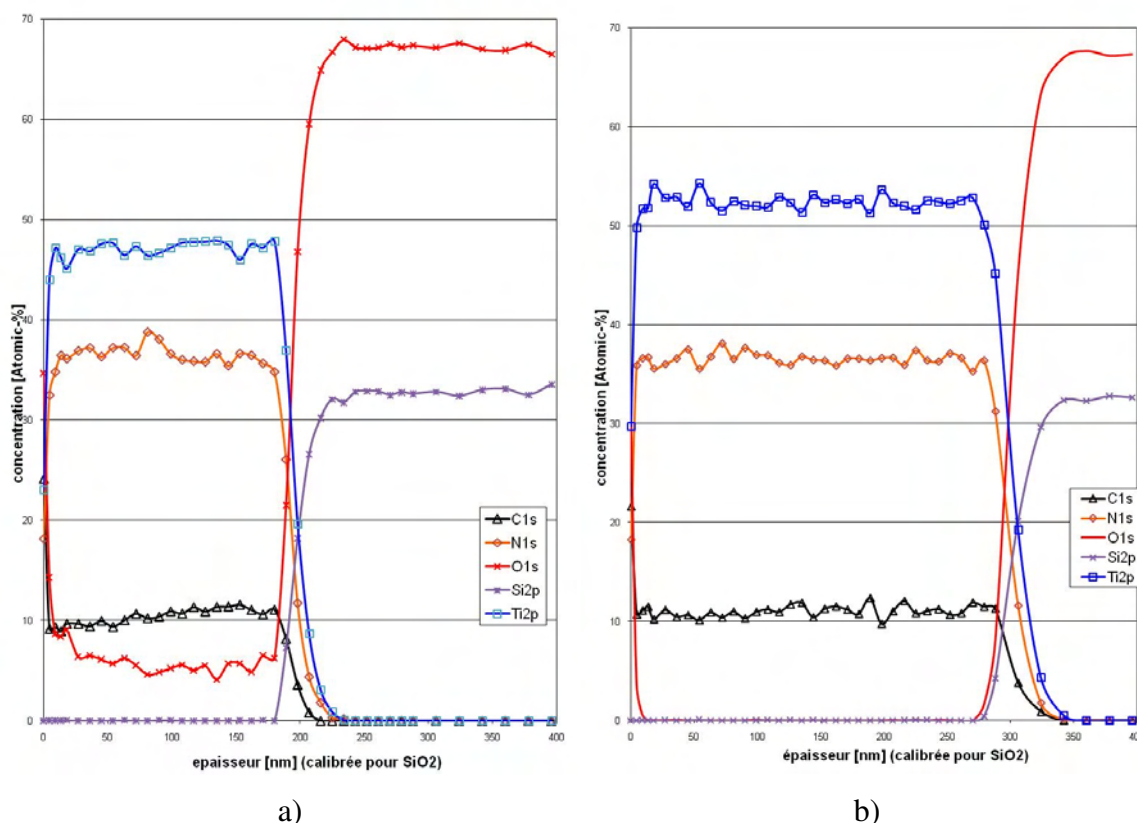


Figure 4.17: Profils XPS de Ti-N-C déposé a) à 200 W, b) à 600 W sur SiO<sub>2</sub>

On constate que la concentration en titane augmente quand la puissance du plasma augmente alors que celles de l'azote et du carbone restent quasiment constantes.

On observe aussi que la densité pour les films déposés pour une puissance de plasma de 200W (3,4 g/cm<sup>3</sup>) est plus faible que celles obtenues pour les films déposés à 600W et 800W (4,1 g/cm<sup>3</sup>). Le plasma aide à densifier les films. Ceci expliquerait la présence d'oxygène à 200W mais non pas à 600 et 800 W. En effet moins le film est dense, et plus l'incorporation de l'oxygène est facile. Par contre la quantité de carbone dans le film est équivalente, il faut maintenant déterminer si ce carbone est sous forme de TiC ou du carbone graphite comme l'a montré l'étude thermodynamique.

### 3.2. Nature des liaisons

La technique XPS est la mieux adaptée à l'étude des liaisons dans le film. Dans ce paragraphe, nous comparons les résultats des signatures du titane, carbone et azote des deux films déposés à 200 et 600 W.

### 3.2.1. Spectres du niveau de cœur Ti 2p

Pour le spectre du niveau de cœur Ti 2p (Figure 4.18) les pics situés dans l'intervalle [450-460] eV correspondent aux niveaux de cœur Ti 2p 3/2. Les pics compris entre 460 et 470 eV correspondent à ceux de Ti 2p 1/2. L'écart entre les pics 3/2 et 1/2 est de 6,17 eV [Matsuo1999].

La Figure 4.18, présente un spectre typique obtenu pour les films de Ti-N-C déposés à 200 et 600 W, dans la gamme d'énergie correspondant aux pics du niveau de cœur Ti 2p.

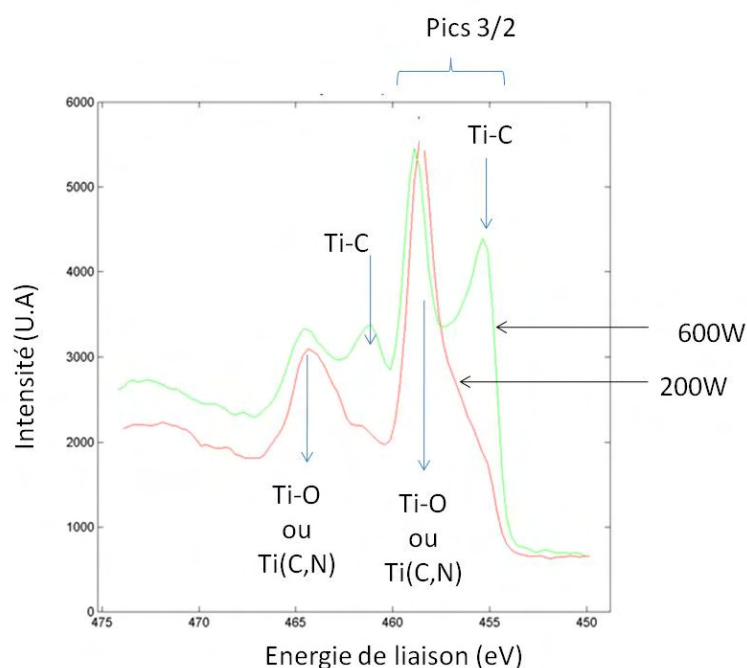


Figure 4.18: Spectre XPS de niveau de cœur Ti 2p des films déposés à 200 et 600 W

Les composantes obtenues à partir de la déconvolution du spectre du niveau de cœur Ti 2p, sont regroupées dans le Tableau 4.13.

Tableau 4.13: Position des composantes du pic Ti 2p 3/2, et les liaisons chimiques correspondantes.

Nom	Energie de liaison (eV)	Liaisons Chimiques
Ti (1)	454,9-455,9	Ti-N, Ti-C, Ti-O
Ti (2)	458,6-458,9	Ti-O (dans TiO <sub>2</sub> ) (ou Ti(N,C))[Agudelo2008]

A 200W, on observe une seule contribution à haute énergie due aux liaisons Ti-O ou Ti(N,C).

A 600W, deux composantes sont présentes :

- l'une à basse énergie (454,9 eV) liée au nitrure de titane et/ou carbure de titane ou oxyde de titane Ti(1).
- l'autre à haute énergie de liaison (458 eV) Ti(2).

A 600 W, on ne détecte pas la présence d'oxygène dans le film (Figure 4.17), la contribution Ti(1) est donc liée au TiN et/ou TiC.

La composante Ti(2) à haute énergie est attribuée aux liaisons Ti-O de TiO<sub>2</sub> [Matsuo1999], par contre comme précisé précédemment, le film à 600 W ne contient pas d'oxygène. Cette contribution est donc due à un autre composé.

Selon Agudelo et al. [Agudelo2008], la composante Ti(2) peut être due au composé Ti(N,C), ce qui expliquerait l'importante contribution de ce pic.

Les films déposés à 200 et 600W, diffèrent par la première contribution. En effet, à 200 W celle-ci est très faible, on constate un léger épaulement.

Pour mieux comprendre ces différentes contributions, les spectres du niveau C 1s et N 1s ont été étudiés.

### **3.2.2. Spectres du niveau C 1s**

La Figure 4.19 montre les différentes contributions obtenues pour le pic de carbone, pour les échantillons déposés à 200 et 600 W.

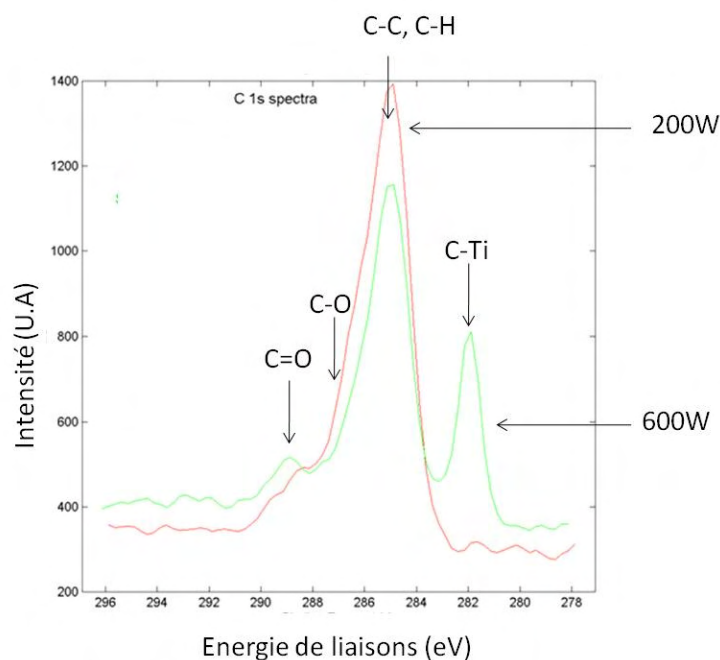


Figure 4.19: Spectre XPS de niveau de coeur C 1s des films déposés à 200 et 600W

Le Tableau 4.14, regroupe les différentes composantes du spectre C 1s ainsi que les liaisons chimiques correspondantes.

Tableau 4.14: Position des composantes du pic C 1s, ainsi que les liaisons chimiques correspondantes.

Nom	Energie de liaison (eV)	Liaisons Chimiques
C (1)	282	Ti-C
C (2)	285	C-C, C-H
C (3)	286,4	-C-O, C-N
C (4)	288,4 – 289	C=O

On constate que la principale différence entre les deux spectres est la présence d'une contribution à faible énergie bien plus forte pour le spectre de carbone du film déposé à 600 W. Cette contribution à 282 eV est due aux liaisons Ti-C. Le film déposé à 600W contient donc du carbure de titane. Ceci explique la différence des spectres de titane. A 600 W, la contribution Ti(1) à 455 eV correspond au TiC.

La faible composante Ti-C du titane pour les films déposés à 200 W dans la signature du C 1s confirme que ces films sont principalement formés de Ti-O et Ti-N. Le carbone à 200 W est uniquement présent sous forme graphite. Ceci est en accord avec les résultats donnés par la simulation thermodynamique.

### 3.2.3. Spectres du niveau N 1s

La Figure 4.20 montre les différentes contributions obtenues pour le pic d'azote, pour l'échantillon déposé à 200 et 600 W.

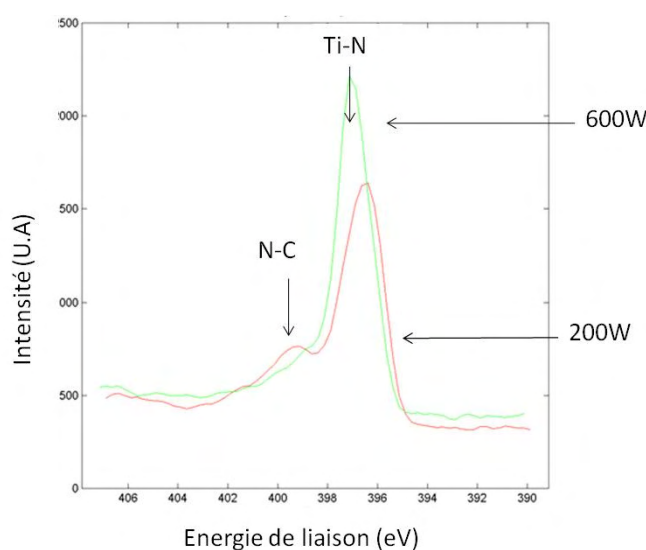


Figure 4.20: Spectre XPS de niveau de coeur N 1s des films déposés à 200 et 600 W

Les positions des deux contributions du pic d'azote sont regroupées dans le Tableau 4.15.

Tableau 4.15: Position des composantes du pic N 1s, et les liaisons chimiques correspondantes.

Nom	Energie de liaison (eV)	Liaisons chimique
N (1)	396,6 – 397	Ti-N
N (2)	399,2	N-C

On constate que les deux films ont les mêmes contributions. La première contribution à 396,6 eV est associée au TiN. La seconde, à 399,2 eV, est due aux liaisons C-N.

Par contre le spectre à 200 W est légèrement décalé par rapport à celui à 600 W, car la contribution due à la liaison C-N est plus importante à 200W.

### 3.2.4. Conclusion

Les analyses XPS ont montré que la principale différence entre les films déposés à 200 et 600 W est la présence de liaisons Ti-C à puissance élevée. A faible puissance, ce sont les liaisons Ti-N qui dominent et le carbone est lié à l'azote ou l'hydrogène. Ces résultats sont en accord avec ceux présentés lors des simulations thermodynamiques, à savoir que les liaisons Ti-C augmentent quand la température augmente. L'apport d'énergie par le plasma ou la température favorise la formation de liaisons Ti-C.

### 3.3. Microstructure des films

La Figure 4.21 présente le diagramme de diffraction en incidence rasante pour le Ti-N-C déposé à 600 W.

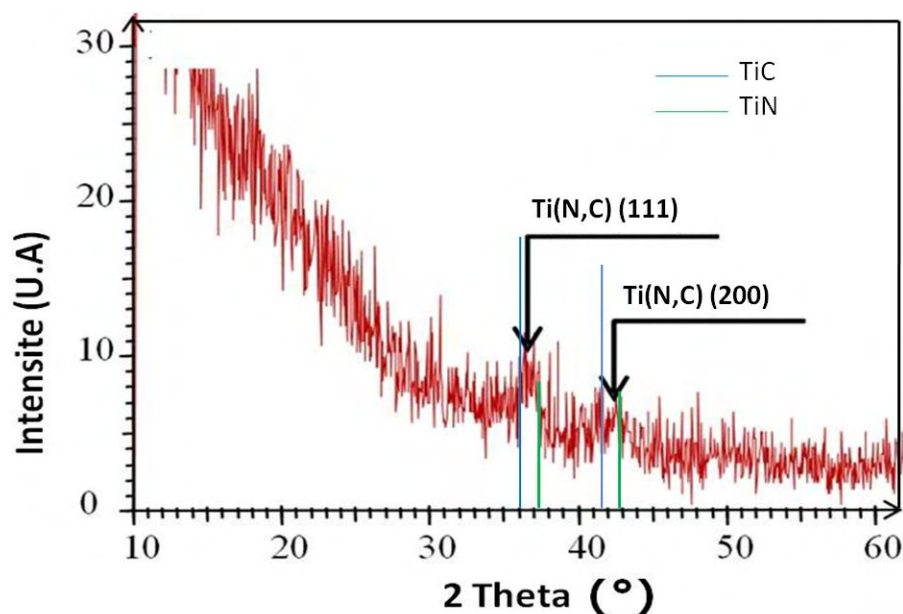


Figure 4.21: Diagrammes de diffraction X en incidence rasante obtenu pour le film de Ti-N-C déposé par PEALD à partir de TDMAT.

En bleu indexation des pics de TiC, en vert indexation des pics de TiN

On constate que les pics de diffraction du film déposé se situent entre ceux du TiC et les pics de TiN. Ce film est donc composé d'une solution solide entre TiC et TiN, comme on l'a obtenu par les simulations thermodynamiques, qu'on notera Ti(N,C).

Il est à noter que le procédé PEALD permet de cristalliser le film même à faible température (ici 150°C), alors que le procédé ALD thermique conventionnel utilisant le TDMAT et NH<sub>3</sub> cristallisent à des températures supérieures à 300°C [Elers2002].

Nous pouvons conclure que le film déposé avec TDMAT par PEALD est une solution solide Ti(N,C) dont les bornes sont TiN et TiC.

### 3.4. Corrélation composition/résistivité

Dans le Tableau 4.16, nous donnons la résistivité en fonction de la puissance.

**Tableau 4.16: corrélation puissance résistivité**

Puissance (W)	Ti (at%)	N (at%)	C (at%)	O (at%)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Résistivité (μΩ.cm)
200	47,2	36,4	10,4	6	3,4	5000
600	52,5	36,4	11,1	0	4,1	250
800	51,5	36,3	12,2	0	4,1	250

Le Tableau 4.15 nous rappelle ce qui a déjà été montré en étudiant l'influence du plasma sur la résistivité, à savoir que la résistivité diminue quand la puissance augmente. Cette différence de résistivité à 200 W (5000 μΩ.cm) et 600 W (250 μΩ.cm) ne peut pas s'expliquer par la seule présence d'oxygène à faible puissance. En effet, il a été montré dans la littérature que des films de Ti-N-C contenant 10% d'oxygène ont une résistivité de 750 μΩ.cm seulement [Musschot2008]. D'après les résultats XPS, il apparaît que c'est la nature de liaisons du carbone qui pourrait justifier cette augmentation de résistivité à faible puissance. Dans tous les films déposés il y a environ 11 at % de carbone (Tableau 4.16), cependant les films ne possèdent pas les mêmes liaisons chimiques. En effet, à forte puissance, le carbone est lié au titane en formant le composé Ti-C. En revanche à faible puissance, le carbone est lié à l'azote, l'hydrogène ou l'oxygène.



Cette différence des liaisons présentes dans les films explique la différence de résistivité entre les deux films. En effet, les liaisons C-H, et C-C conduisent à des matériaux plus résistifs que les liaisons Ti-C [Kim2004].

### 3.5. Conclusion

Les analyses XPS nous ont permis d'approfondir l'impact de la puissance du plasma sur la composition et les liaisons présentes dans les films de Ti-N-C déposés par PEALD. La composition et la microstructure des films sont en accord avec les simulations thermodynamiques, à savoir une solution solide Ti(N,C).

Nous avons montré qu'en augmentant la puissance du plasma, on favorisait les liaisons Ti-C, le carbone n'étant pas contaminant, mais lié au titane.

Ces liaisons vont contribuer à diminuer la résistivité du film. Par contre à faible puissance, le carbone se trouve sous forme de carbone graphite ce qui explique la résistivité plus élevée des films de Ti-N-C.

## 4. Comparaison des méthodes de dépôt

Dans cette partie, nous allons comparer les propriétés des films de Ti-N-C déposés par PEALD avec des films de TiN déposés par d'autres méthodes. On comparera en outre leurs compositions et travaux de sortie.

### 4.1. Description des échantillons

Nous avons comparé des films de Ti-N-C de 20 nm d'épaisseur déposés par les méthodes MOCVD et PEALD sur SiO<sub>2</sub> à des températures inférieures à 400°C. Pour chaque méthode de dépôt, les procédés utilisés sont les suivants :

- Procédé « MOCVD-TDMAT »

Le film de TiN élaboré par la méthode MOCVD est déposé à partir du même précurseur organométallique que celui utilisé lors de nos dépôts PEALD : TDMAT (Tetrakis-(diméthylamido)titanium : TiN<sub>4</sub>C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>), et NH<sub>3</sub>. TiN déposé selon cette méthode est connu pour être déficient en azote et contient beaucoup de carbone [Melnik2003] et correspond vraisemblablement à Ti(N,C).

- Procédé « MOCVD TDMAT + plasma H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> »

Dans cette méthode, le TiN est déposé par MOCVD et le procédé est entrecoupé par un traitement plasma N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> tous les 5 nm. Cette technique permet d'augmenter la concentration d'azote et élimine une partie du carbone présent dans la couche.

- Procédé « PEALD-TiCl<sub>4</sub> » :

La méthode utilisée est celle de notre étude. En revanche, TiCl<sub>4</sub> est utilisé comme précurseur (Titanium tetrachloride : TiCl<sub>4</sub>). Comparé au TDMAT, ce précurseur possède une structure chimique beaucoup plus simple et ne contient ni carbone ni hydrogène.

- Procédé « PEALD-TDMAT »

Il s'agit ici du procédé que nous utilisons et que nous avons détaillé précédemment. On comparera les propriétés des films déposés à forte puissance (600 W) avec celles des échantillons déposés par les méthodes citées ci-dessus.

## 4.2. Composition chimique des films

Les profils XPS des concentrations chimiques du titane, de l'azote et du carbone contenus dans les films de TiN déposés avec les procédés MOCVD et PEALD sont présentés sur la Figure 4.22.

On constate que dans le cas d'un dépôt MOCVD, le film de TiN contient environ 23% de carbone et 30% d'azote. Ces éléments proviennent principalement d'une décomposition incomplète du précurseur utilisé (TDMAT) dans ce procédé. L'utilisation du plasma H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, permet de diminuer la quantité de carbone et d'augmenter celle d'azote.

Le film de Ti(N,C) PEALD-TDMAT contient quant à lui environ 12% de carbone, cette diminution de la concentration de carbone est due à l'utilisation d'un plasma à base d'hydrogène, comme en MOCVD.

En effet, une réaction chimique entre les molécules H<sub>2</sub> et les espèces carbonées va créer des radicaux R-CH<sub>3</sub> volatiles. De plus, comme il a été montré dans le paragraphe 3.1, l'utilisation du plasma favorise la formation de liaisons Ti-C, le carbone n'est donc pas considéré comme contaminant mais est lié à l'atome de titane. Ce carbone « métallique » permet une résistivité plus faible.

Par contre dans le procédé MOCVD, le carbone est contaminant, et augmente la résistivité des films déposés. Dans le cas du procédé PEALD-TiCl<sub>4</sub>, le film de TiN est exempt de carbone, et contient moins de 2% de chlore.

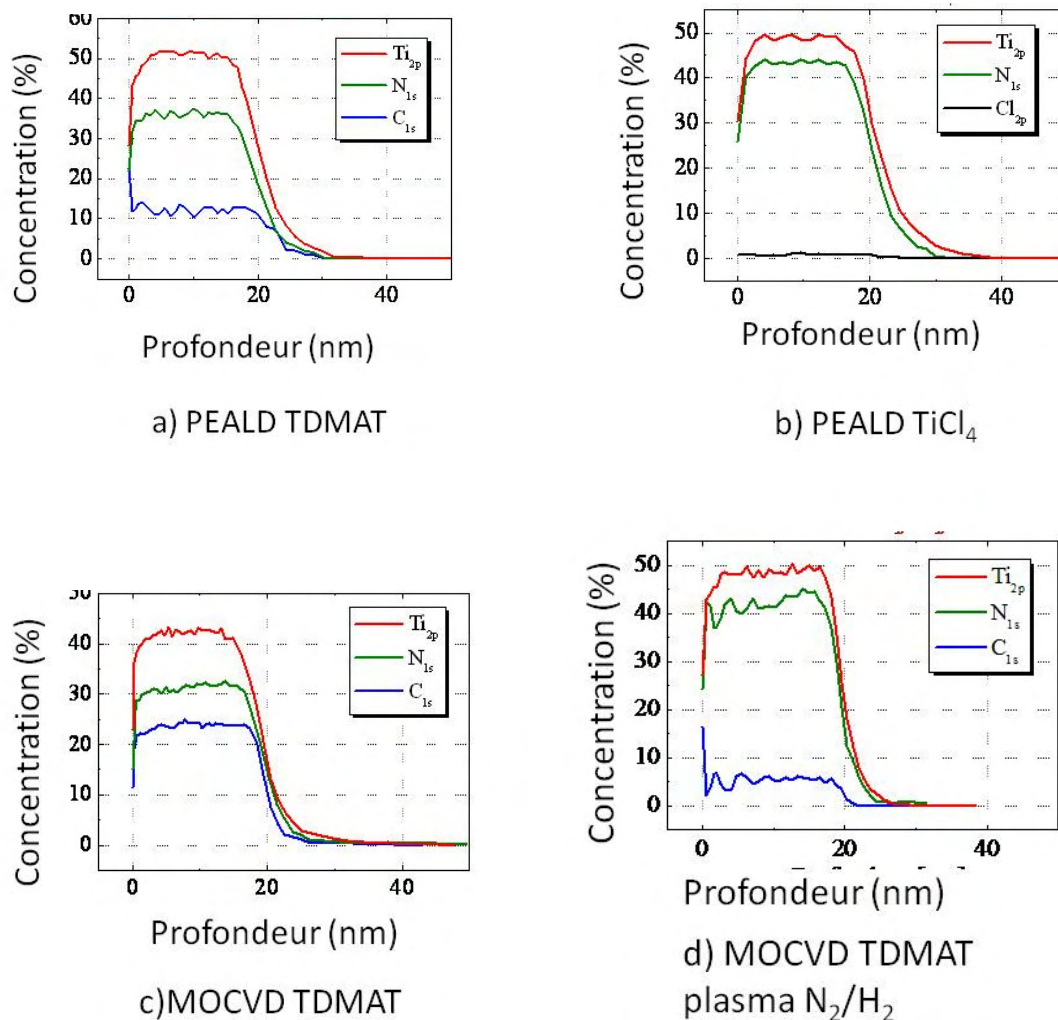


Figure 4.22: Profils XPS des concentrations chimiques du titane, de l'azote et du carbone mesurés sur des couches de TiN élaborées avec les procédés (a) PEALD-TDMAT, (b) PEALD-TiCl<sub>4</sub>, (c) et (d) MOCVD-TDMAT.

### 4.3. Travail de sortie

Les travaux de sortie mesurés par KFM sur les films de TiN déposés sur SiO<sub>2</sub> à l'aide des procédés MOCVD, PEALD-TDMAT et PEALD-TiCl<sub>4</sub> sont répertoriés dans le Tableau 4.17.

**Tableau 4.17: comparaison des travaux de sortie de films de TiN déposés avec des méthodes différentes**

Procédé	Travail de sortie mesuré par KFM (eV)
PEALD-TDMAT	5
PEALD-TiCl <sub>4</sub>	5.15
MOCVD-TDMAT	5
MOCVD-TDMAT plasma H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	5.27

On constate que le travail de sortie du TiN PEALD-TiCl<sub>4</sub> est 150 meV plus élevé que celui du Ti(N,C) PEALD-TDMAT. Etant donné que les deux matériaux ont des structures équivalentes, cet écart dans le travail de sortie provient de la composition. En effet, plusieurs études ont montré que la composition chimique peut influencer le travail de sortie [Gaillard2006] [Mulliken1934] [Michaelson1978] [Westlinder2004].

Les analyses XPS montrent que les films de TiN PEALD-TiCl<sub>4</sub> contiennent plus d'azote que le Ti(N,C) PEALD-TDMAT (cf. Figure 4.22). L'azote étant plus électronégatif que le carbone, le travail de sortie du TiN PEALD-TiCl<sub>4</sub> est donc plus élevé que celui du Ti(N,C) PEALD-TDMAT.

En effet le travail de sortie comporte deux composantes principales : le potentiel chimique moyen  $\mu$  du matériau et le potentiel de surface  $\Delta V_{\text{dipôles}}$  induit par les dipôles [Gaillard2006], ainsi le potentiel de sortie est  $\phi_M = -\bar{\mu} + \Delta V_{\text{dipôles}}$ .

Dans l'échelle de Mulliken [Mulliken1934], potentiel chimique et électronégativité sont liés par  $\mu = -\chi$ , de ce fait plus l'élément est électronégatif, plus son potentiel chimique augmente, et plus le travail de sortie augmente.

Dans le cas de films élaborés avec la méthode MOCVD, on constate un écart de travaux de sortie de 270 meV entre le TiN MOCVD (5.00 eV) et le TiN MOCVD-N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (5,27 eV). Les profils XPS indiquent quant à eux que le TiN MOCVD-N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> contient plus d'azote et moins de carbone que le TiN MOCVD (cf. Figure 4.22). De ce fait, le travail de sortie du TiN MOCVD-N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> est plus élevé que celui du TiN MOCVD.

## 4.4. Conclusion

La méthode PEALD permet d'obtenir des films de Ti(N,C) de composition quasi équivalente à ceux obtenus par MOCVD. Le travail de sortie du TiN dépend de sa composition en azote et carbone. En effet plus la concentration d'azote est élevée, plus le travail de sortie est grand.

De ce fait, le travail de sortie du TiN PEALD est moins élevé que le TiN PEALD  $\text{TiCl}_4$  ou que le TiN déposé par MOCVD  $\text{H}_2/\text{N}_2$ . Mais sa valeur reste tout à fait satisfaisante et élevée. L'intérêt du Ti(N,C) PEALD réside dans le fait que le carbone n'est pas libre comme dans le cas du TiN MOCVD mais qu'il est lié au titane. Cela entraîne une faible résistivité du film déposé.

## 5. Chimie de surface

Pour expliquer le mécanisme de croissance des films de Ti(N,C) PEALD, nous partirons du principe que la molécule TDMAT ne se décompose pas dans la chambre, mais seulement au contact du substrat, c'est ce qui est attendu en dépôt ALD. Ceci est normalement le cas vu les températures utilisées.

Pour proposer un mécanisme de croissance, nous avons utilisé les mécanismes suggérés dans la littérature sur le dépôt de TiN à partir de TDMAT en ALD thermique et assistée par plasma. Ensuite, ces mécanismes ont été confrontés aux résultats obtenus. Le mécanisme se divise en deux étapes. Tout d'abord, l'adsorption de la molécule à la surface du substrat qui se fera par transamination, et ensuite, la réaction avec le plasma.

### 5.1. Transamination

Dans cette première étape, la molécule de TDMAT est adsorbée à la surface du film par échange de radicaux d'amine avec les espèces de surface (notées avec une \*).

Corneille et al. [Corneille1995] ont proposé le mécanisme surfacique suivant : la transamination se produit entre la molécule de TDMAT et les sites de  $-\text{NH}^*$  en surface (cf. Figure 4.23). Plus précisément, les radicaux amines sont libérés du TDMAT par réaction avec l'hydrogène et forme le diméthylamine ( $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ ).

Le nombre de molécules de diméthylamine varie de 1 à 3 (équation 4.3, 4.4, 4.5) durant la réaction de TDMAT avec la surface.

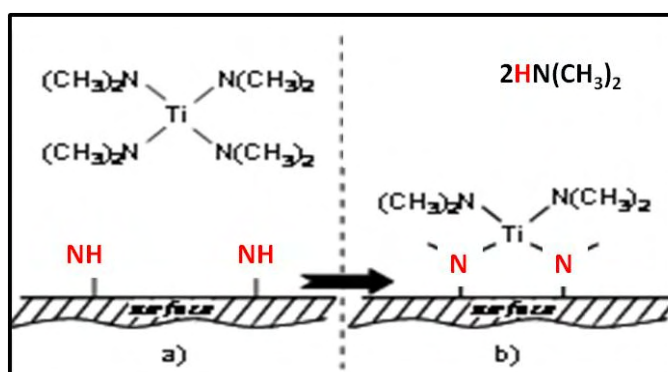
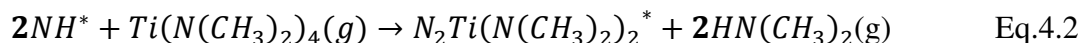


Figure 4.23: Réaction du TDMAT avec la surface : Transamination [Corneille1995]

## 5.2. Réaction avec le plasma

Dans une seconde étape, le réacteur est purgé, les résidus de TDMAT sont éliminés, et le plasma d'hydrogène est activé.

Le composé surfacique  $N_xTi(N(CH_3)_2)_y^*$  ( $x,y = 1-3$ ) va réagir avec les radicaux d'hydrogène produisant du méthane [Driessen2001] [Norton2001] ou du méthylamine [Kim2004]. Dans le cas du composé  $N_2Ti(N(CH_3)_2)_2^*$  surfacique par exemple, les réactions possibles dépendent de la puissance de plasma utilisée.

A faible puissance, les radicaux vont agir sur les liaisons N-C (cf. Figure 4.24) pour former  $CH_4$  et générer des liaisons Ti-NH<sub>2</sub>.

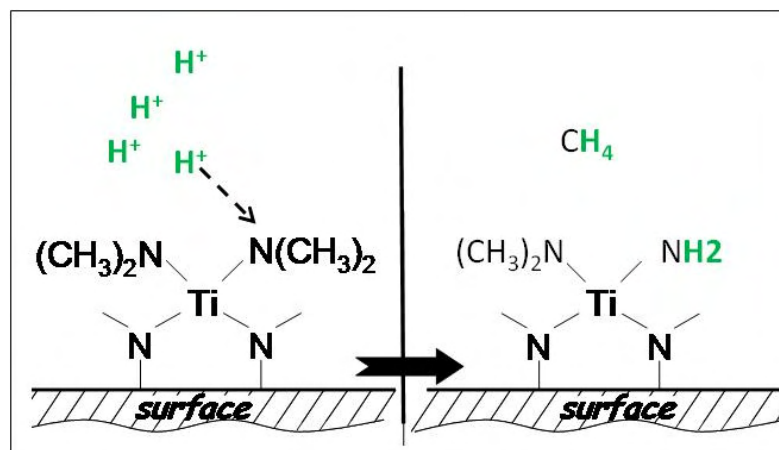


Figure 4.24: Elimination du  $\text{CH}_4$  [Driessen2001]

A faible puissance, la formation du méthane  $\text{CH}_4$  génère des liaisons  $\text{Ti-NH}_2$ , et laisse les liaisons C-H qui étaient présentes dans la molécule du précurseur, ce qui explique la haute résistivité de ce composé. Les liaisons  $\text{Ti-NH}_2$  fournissent les sites  $-\text{NH}$  (s) pour la réaction suivante de la croissance ALD.

Selon Elam et al. [Elam2003] les espèces diméthylamino  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  vont progressivement s'accumuler dans le film de  $\text{TiN}$  après chaque cycle. Ces espèces résiduelles expliquent la faible densité et la présence d'oxygène à 200 W. En effet, l'accumulation de ces espèces dans le film, peut conduire à une faible densité et facilite l'oxydation du film  $\text{TiN}$  lors de son exposition à l'air.

Par contre à haute puissance, sous l'action des radicaux hydrogène, un réarrangement des atomes de carbone et azote, ou une réaction de transposition va se produire [Kim2004]. Cette réaction va tendre à favoriser la formation de liaisons  $\text{Ti-C}$  (Figure 4.25).

Durant la réaction toutes les liaisons sont cassées pour être reformées par la suite. Ainsi, les molécules intermédiaires réactives, et les composés instables à forte énergie ne sont pas générés. La formation du  $\text{Ti}(\text{N,C})$  conduit à la formation de méthylamine  $\text{CH}_3\text{NH}_2(\text{g})$ . Les liaisons  $\text{Ti-C}$  présentes dans le film et observées par XPS, expliquent la faible résistivité de ce film.

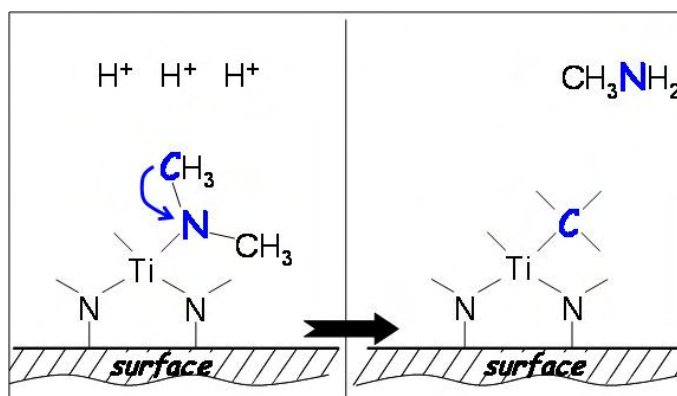
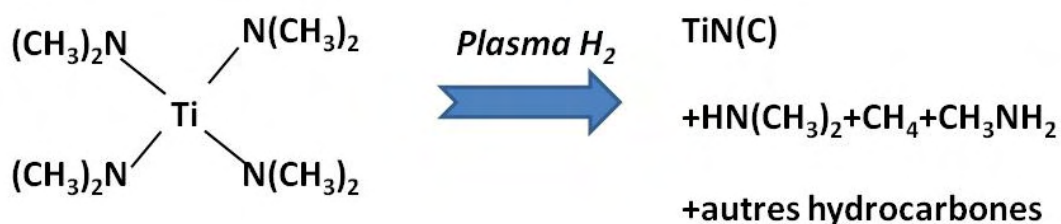


Figure 4.25: Transposition carbone – azote.

Finalement, le mécanisme de dépôt à partir du TDMAT assisté par plasma d'hydrogène est résumé globalement par :



## 6. Intégration des films de Ti(N,C) dans les capacités MIM

Les films de Ti(N,C) déposés par PEALD ont été introduits comme électrode pour des capacités MIM intégrées dans des circuits microélectronique. Les épaisseurs de Ti(N,C) et Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sont respectivement de 20 nm et 43 nm. Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est déposé aussi par PEALD.

Les capacités sont tridimensionnelles, les électrodes inférieures sont déposées sur du cuivre en fond de tranchées et sur de l'oxyde de silicium sur les parois des tranchées. Les électrodes supérieures, quant à elles, sont déposées sur le matériau diélectrique Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Figure 4.26). Nous allons voir les caractérisations physico-chimiques de la capacité MIM.

### 6.1. Conformité

La capacité MIM avec les électrodes Ti(N,C) a été réalisée puis caractérisée.



La Figure 4.26 est une vue en coupe prise au microscope électronique en transmission de la capacité MIM avec l'électrode Ti(N,C) déposée par PEALD. L'épaisseur des électrodes est 20 nm et celle du diélectrique est de 43 nm.

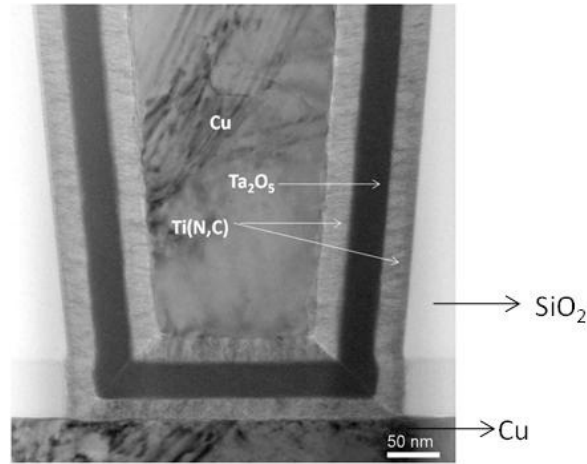


Figure 4.26: Image MET d'une capacité MIM 3 dimensions Ti(N,C)/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ti(N,C)

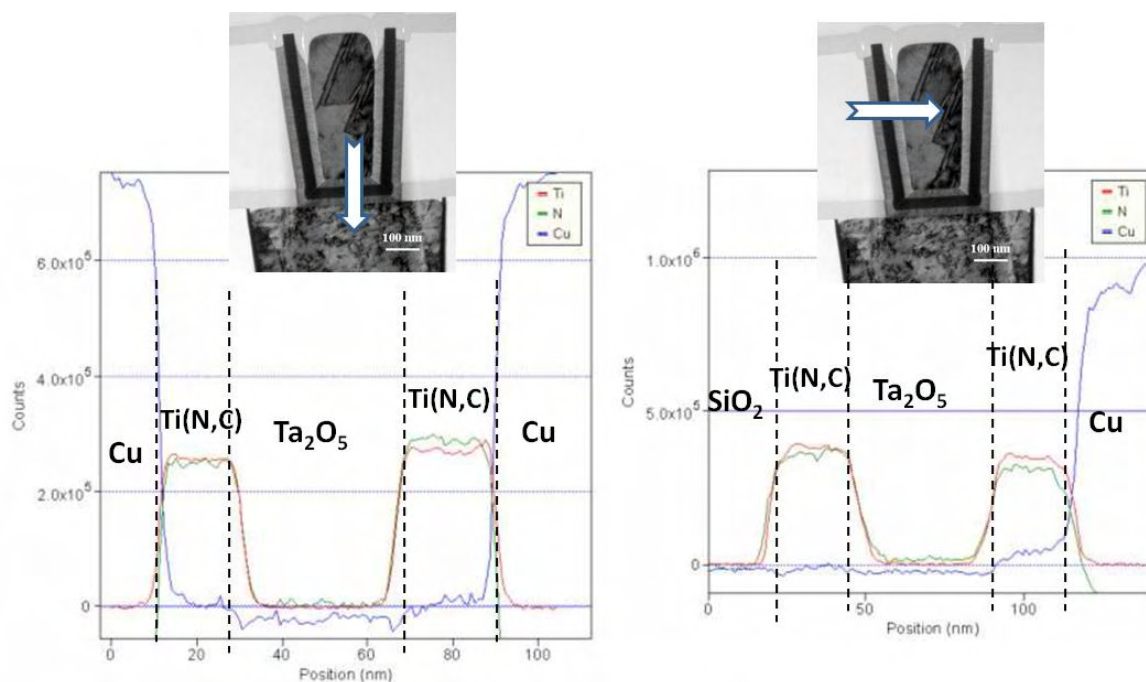
On constate que les dépôts PEALD sont bien conformes en épaisseur dans les tranchées. Aucun problème lié à l'adhésion entre le cuivre et Ti(N,C) n'est observé. La technique PEALD est bien adaptée à ce type de dépôt.

## 6.2. Diffusion du cuivre

Dans ce paragraphe, nous allons voir la propriété de barrière du film de Ti(N,C). Les électrodes utilisées dans les capacités MIM actuelles sont composées de TiN MOCVD. Celles-ci ne sont pas de bonnes barrières à la diffusion de cuivre et il faut rajouter une barrière de TaN/Ta afin de limiter la diffusion du cuivre dans le diélectrique. Nous voulons donc étudier les propriétés du Ti(N,C) PEALD par rapport à la diffusion du cuivre.

Ce sont surtout des premiers résultats sur l'état de surface entre l'électrode et le cuivre. En effet pour bien étudier une barrière, il faut effectuer un recuit et étudier l'interface après ce recuit.

La Figure 4.27 présente la caractérisation par spectroscopie de pertes d'énergie (EELS) de la capacité MIM.



**Figure 4.27: Caractérisation par spectroscopie de pertes d'énergie (EELS) de la capacité MIM en fond de tranchée (gauche) et sur le flanc (droite)**

On constate que le film de Ti(N,C) empêche le cuivre de diffuser dans le diélectrique. En effet aucun signal lié au cuivre n'est observé en fond de tranchée.

Sur les flancs, une légère concentration de cuivre est détectée dans l'électrode inférieure de Ti(N,C) mais le diélectrique n'est atteint en aucun cas. Il y aurait un risque de dégradation pour une épaisseur de Ti(N,C) inférieure à 10 nm.

### 6.3. Caractérisation électrique

Les courants de fuite sont des paramètres critiques pour les capacités MIM. Pour pouvoir évaluer les performances électriques du Ti(N,C) PEALD, nous avons comparé les courants de fuites obtenus avec une électrode de Ti(N,C) PEALD à ceux mesurés avec TiN MOCVD, qui est utilisé dans les dépôts d'électrodes pour les capacités MIM en tranchées. Le Ti(N,C) MOCVD et TiN PVD sont les dépôts standards de TiN en microélectronique. Cependant la méthode PVD ne permet pas de réaliser des dépôts conformes dans les tranchées (cf. chapitre 2).

Deux épaisseurs de films de Ti(N,C) PEALD ont été testées : 10 et 20 nm. La Figure 4.28 présente l'évolution des courants de fuite avec la tension appliquée au condensateur pour les deux électrodes de Ti(N,C) MOCVD et PEALD.

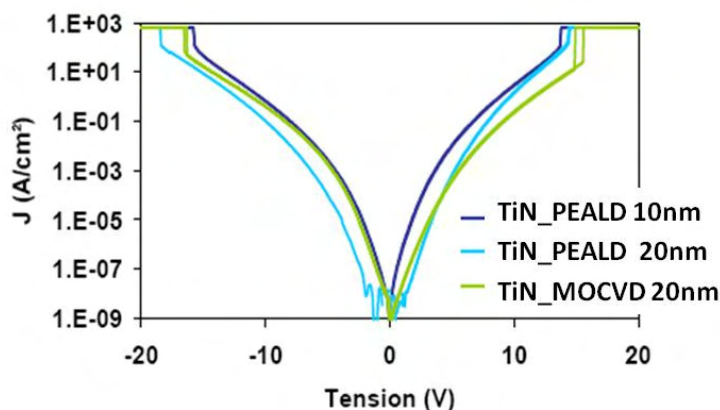


Figure 4.28: Evolution des courants de fuite à 298 K.

En polarisation négative, les résultats obtenus avec du Ti(N,C) PEALD 20 nm montrent une amélioration des courants de fuite de plus d'une décade à 5 V par comparaison au TiN MOCVD. En polarisation positive les résultats sont équivalents.

Par contre pour les films de Ti(N,C) PEALD 10 nm, on observe une dégradation des courants de fuite en polarisation positive. Ceci est probablement dû à la faible épaisseur de l'électrode qui conduit à un travail de sortie plus faible. Il a été montré, en effet, que le travail de sortie d'un matériau en film mince dépendait de l'épaisseur, de la technique de dépôt et du substrat sur lequel il est déposé [Gaillard2006] [Choi2005].

Le Tableau 4.18 récapitule les performances électriques des capacités avec les deux électrodes TiN PEALD et TiN MOCVD de 20 nm d'épaisseur.

Tableau 4.18: performances électriques de capacités MIM avec différentes électrodes

	Objectif	Conditions	TiN PEALD 20 nm	TiN MOCVD 20 nm
J (A/cm <sup>2</sup> ) à 5 V, 298 K	<10 <sup>-5</sup>	V>0 V<0	6.10 <sup>-4</sup> 9.10 <sup>-5</sup>	4.10 <sup>-4</sup> 10 <sup>-3</sup>
Tension de claquage (V)	>10	V>0 V<0	14.3 -18.4	15.6 -16.3

Le Ti(N,C) PEALD répond aux exigences demandées pour les capacités MIM en termes de tension de claquage et courants de fuites. On obtient de meilleurs résultats en polarisation négative (c'est-à-dire quand on injecte les électrons par l'électrode supérieure).

Ceci est probablement dû à la différence de température de dépôt entre le procédé PEALD et MOCVD. En effet, le dépôt MOCVD s'effectue à 400°C tandis que le dépôt PEALD est réalisé à 150°C, ce qui limite la dégradation du diélectrique.

## **6.4. Conclusion**

Ti(N,C) PEALD a été introduit pour la première fois en tant qu'électrode dans les capacités MIM. Les caractérisations physico chimiques et électriques de la capacité ont montré que la méthode PEALD permet de déposer des films très conformes dans les tranchées.

Les analyses EELS ont montré que Ti(N,C) déposé par PEALD est une barrière à la diffusion du cuivre, évitant l'ajout d'une autre barrière entre l'électrode et le cuivre.

De plus, ce matériau utilisé en tant qu'électrode permet d'obtenir de faibles courants de fuites.

## **7. Conclusion du chapitre**

Dans ce chapitre, nous avons étudié le dépôt ALD du Ti-N-C assisté par plasma, avec un précurseur organométallique le TDMAT.

Tout d'abord, nous avons effectué des simulations thermodynamiques du dépôt ALD à partir du TDMAT décomposé. Les résultats ont montré que le film obtenu était composé d'une solution solide Ti(N,C) + C<sub>graphite</sub>. La quantité de carbone dans la solution solide augmente quand la température augmente et que la pression diminue.

Nous avons montré par la suite que le dépôt PEALD à partir du précurseur TDMAT répondait bien aux critères de dépôt ALD : la vitesse de croissance est indépendante du nombre de cycles, et arrive à saturation quand la durée d'injection du précurseur augmente. En revanche, la vitesse de croissance dépend de la pression de dépôt. La température et le plasma jouent un rôle très important dans le dépôt. En effet, l'étude des paramètres de dépôt a montré que l'augmentation de la température permet de diminuer la résistivité du film. Les propriétés du plasma sont sans aucun doute les paramètres les plus importants du dépôt.

Tout d'abord par sa nature : en effet un plasma  $N_2$  va conduire à déposer des films de résistivité élevée, alors qu'un plasma  $H_2$  tend à diminuer cette résistivité en enlevant les impuretés de carbone et favorisant les liaisons Ti-C qui conduisent à des films moins résistifs que les films possédant un grand nombre de liaisons C-H. Le plasma d'azote quant à lui favorise les liaisons C-H.

Ensuite, nous avons démontré que le film déposé était une solution solide entre TiN et TiC comme prédit en thermodynamique, et que les concentrations de ces deux composés dépendaient de la puissance RF du plasma. L'augmentation de la puissance ou la durée de plasma favorise la diminution de la résistivité. Cette diminution de la résistivité est associée à la formation de liaisons Ti-C, observées par XPS. En effet, les films déposés sont composés de titane, azote et carbone, comme l'a montré l'étude thermodynamique. Cependant à faible puissance, le carbone est lié à des atomes d'hydrogène (les liaisons du précurseur) et ces liaisons conduisent à des films très résistifs. L'augmentation de la puissance change le mécanisme de croissance et favorise la formation de liaisons Ti-C.

Un mécanisme de croissance PEALD a été proposé. Celui-ci repose tout d'abord sur une étape de transamination où les radicaux amines sont libérés du TDMAT par réaction avec l'hydrogène et formant le diméthylamine ( $HN(CH_3)_2$ ). Ensuite le composé surfacique  $N_xTi(N(CH_3)_2)_y^*$  réagit avec les radicaux d'hydrogène issus du plasma. A faible puissance, la formation du méthane  $CH_4$  génère des liaisons Ti-NH<sub>2</sub>, et laisse les liaisons C-H présentes dans le film. Les espèces diméthylamino  $-N(CH_3)_2$  vont progressivement s'accumuler dans le film de TiN après chaque cycle et conduire à une faible densité du film déposé. Ceci facilite l'oxydation du film TiN sous exposition à l'air et augmente sa résistivité. A forte puissance, par contre, un réarrangement d'atome de carbone et azote, ou une réaction de transposition se produit. Cette réaction tend à favoriser la formation de liaison Ti-C, et diminue la résistivité des films.

Nous avons enfin intégré le Ti(N,C) déposé par PEALD dans les capacités MIM. Cette première étude du Ti(N,C) PEALD en tant qu'électrode a montré des résultats encourageants.

En effet, le dépôt PEALD du Ti(N,C) est bien conforme dans les tranchées et conduit à des films uniformes. Le film a par ailleurs des propriétés de barrière à la diffusion du cuivre. L'intégration de ce matériau en tant qu'électrode donne de faibles courants de fuites, probablement dus à la faible température du dépôt.



## **Chapitre V**

### **Etude du dépôt PEALD W-N-C**

*Ce chapitre présente dans un premier temps une étude thermodynamique du système W-N-C qui permet de prévoir les différents composés susceptibles d'être formés lors d'un dépôt par PEALD.*

*L'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés physico-chimiques et électriques des films W-N-C est ensuite étudiée en détails.*

*Nous décrirons ensuite les mécanismes de croissance pour le dépôt par PEALD du W-N-C.*

*Puis, nous étudierons l'intégration des films W-N-C PEALD en tant qu'électrodes dans les capacités MIM, et présenterons les résultats électriques de ces capacités.*



## Table des matières

<b>1. Etude du système W-N-C .....</b>	<b>130</b>
1.1. Diagrammes de phases .....	130
1.1.1. Système W-N .....	130
1.1.2. Système W-C .....	133
1.1.3. Système ternaire W-N-C.....	133
1.2. Simulation des dépôts ALD de W-N-C.....	135
1.3. Conclusion.....	138
<b>2. Paramètres de dépôt .....</b>	<b>138</b>
2.1. Propriétés du BTBMW .....	138
2.2. Conditions de dépôt.....	139
<b>3. Influence de la température sur les propriétés des films déposés. 140</b>	
3.1. Vitesse de croissance.....	140
3.2. Résistivité .....	142
<b>4. Influence de la durée d'injection du précurseur..... 143</b>	
<b>5. Influence du nombre de cycles sur les propriétés des films déposés144</b>	
5.1. Vitesse de croissance.....	145
5.2. Résistivité .....	146
<b>6. Influence du plasma (puissance RF) .....</b>	<b>147</b>
6.1. Vitesse de croissance.....	148
6.2. Résistivité et travail de sortie .....	149
6.2.1. Résistivité.....	149
6.2.2. Travail de sortie .....	150
6.3. Composition chimique des films déposés .....	151
6.3.1. EDS .....	151
6.3.2. Analyse XPS .....	152
6.4. Corrélation composition/résistivité et travail de sortie .....	157
<b>7. Propriétés physico chimiques des films déposés .....</b>	<b>158</b>
7.1. Morphologie .....	158
7.2. Structure cristallographique .....	160
7.2.1. Les films W-N-C déposés à 300 W .....	160
7.2.2. Les films WC déposés à 600 W .....	163

7.2.3. Conclusion .....	164
7.3. Stabilité des films à haute température .....	165
<b>8. Mécanismes de croissance .....</b>	<b>166</b>
8.1. Caractérisation de la croissance par cycle .....	166
8.2. Mécanismes de croissance .....	168
8.2.1. Mécanisme sans décomposition de la molécule .....	168
8.2.2. Mécanisme avec décomposition de la molécule .....	170
<b>9. Intégration des films de W-N-C dans les capacités MIM .....</b>	<b>171</b>
9.1. Valeur de la capacité .....	172
9.2. Courants de fuite et tension de claquage de la capacité .....	174
<b>10. Conclusion du chapitre .....</b>	<b>175</b>

## 1. Etude du système W-N-C

Le précurseur utilisé pour le dépôt de W-N-C contient naturellement du tungstène, de l'azote et aussi du carbone. Il est donc impératif comme dans le cas du Ti-N-C d'étudier le diagramme ternaire W-N-C et de mener des simulations thermodynamiques du dépôt ALD à partir du précurseur BTBMW. Contrairement au système Ti-N-C, le diagramme ternaire W-N-C ne figure pas dans la littérature, il faut donc le calculer.

### 1.1. Diagrammes de phases

#### 1.1.1. Système binaire W-N

Peu de données thermodynamiques sur les nitrures de tungstène sont disponibles dans la littérature et de nombreuses incertitudes persistent sur la nature et la stabilité des composés  $WN_x$ . Selon Guillermet [Guillermet1993], il existe un composé défini stable WN noté  $\delta$  stœchiométrique jusqu'à une température de 991°C (Figure 5.1), ainsi qu'une solution solide  $\gamma$  à plus haute température. En revanche la base de données SGTE (Scientific Group Thermodata Europ) [SGTE2004] répertorie seulement une solution solide nitrure de tungstène  $\gamma$  (Figure 5.2).

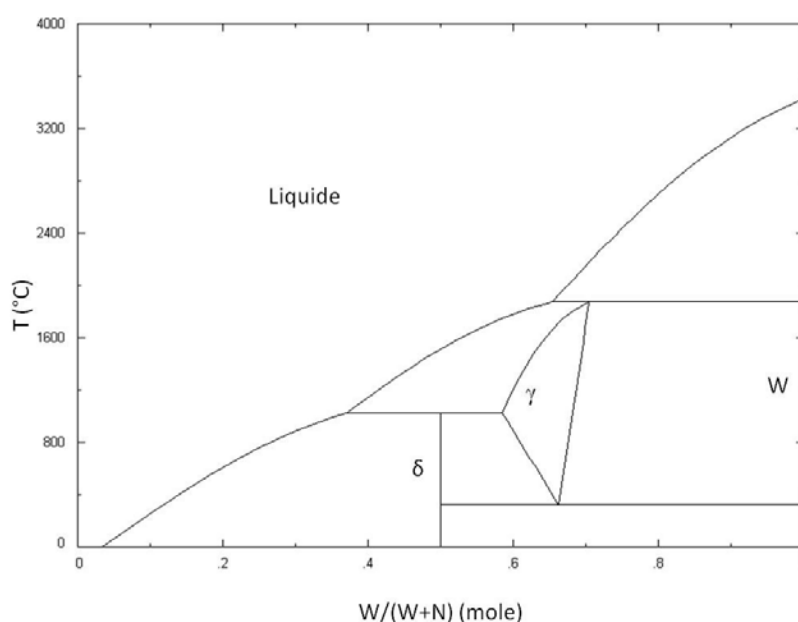


Figure 5.1: Diagramme W-N [Guillermet1993]

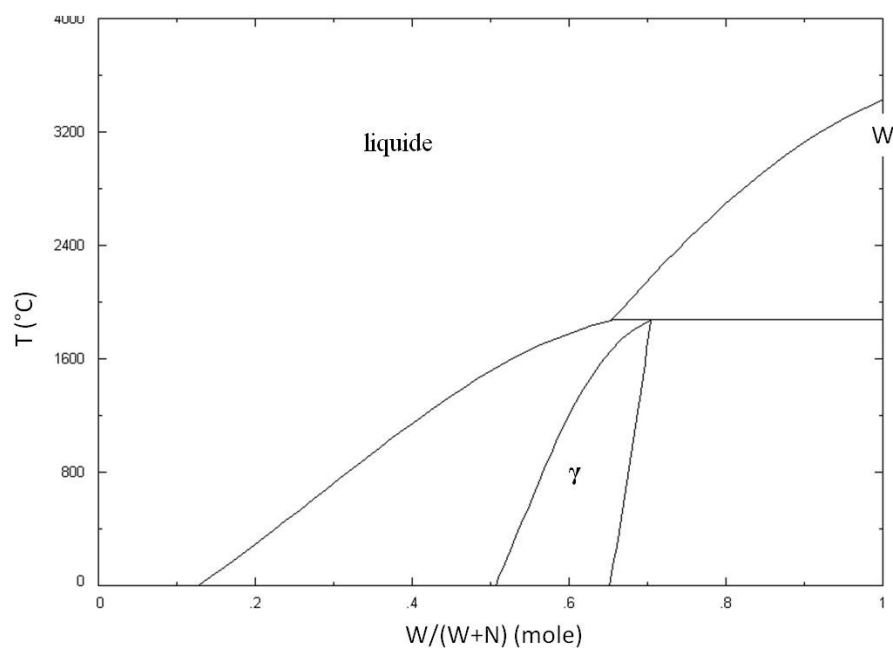


Figure 5.2: Diagramme W-N [SGTE2004]

Ensuite, d'autres incertitudes quant à l'existence des nitrures de tungstène à des températures supérieures à 300°C et à pression atmosphérique sont mentionnées dans la littérature par Guillermet [Guillermet1993].

En effet, les diagrammes binaires de Guillermet et SGTE présentés en Figure 5.1 et Figure 5.2 ont été calculés sans introduire de gaz. La présence de gaz limiterait la phase  $\delta$  à des températures inférieures à 400°C (Figure 5.3)

De même en ce qui concerne le diagramme issu de la base SGTE (Figure 5.4), la présence de gaz limite la phase  $\gamma$  à des températures inférieures à 400°C. Au-delà, la formation de gaz ( $N_2$ ) est plus favorable que celle de WN.

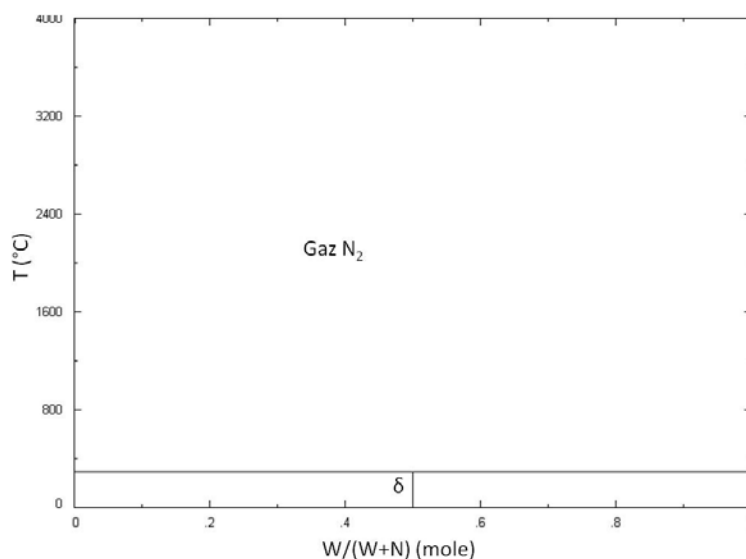


Figure 5.3: Diagramme W-N de Guillermet avec présence de gaz P=1atm

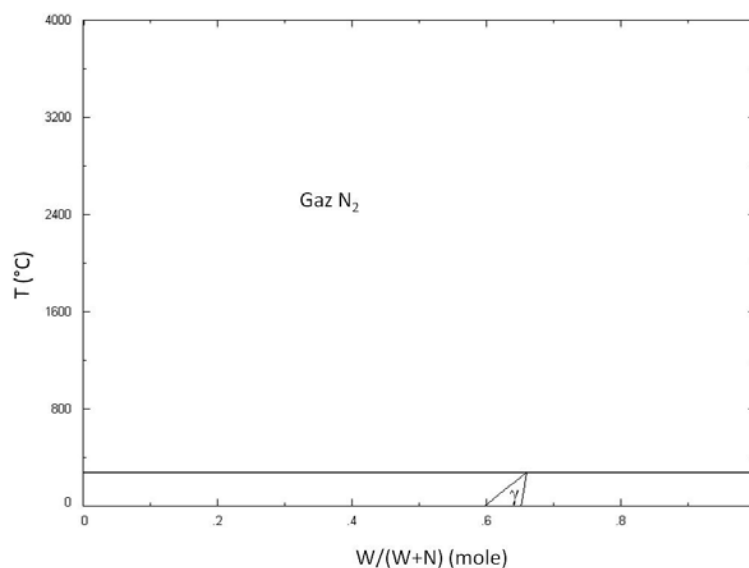


Figure 5.4: Diagramme WN SGTE avec présence de gaz P=1atm

- Conclusion

Les données bibliographiques rapportent deux diagrammes binaires W-N différents. Dans le premier, celui de Guillermet, on répertorie les phases  $\delta$  et  $\gamma$ .  $\delta$  correspond au composé défini WN, et  $\gamma$  est une solution solide dont la composition en tungstène varie entre 60 et 75%. Dans le second diagramme, SGTE, on ne constate que la solution solide  $\gamma$ , dont la composition en tungstène débute à 50%. Quelles que soient les données bibliographiques, les nitrures de tungstène sont instables à haute température en présence de gaz.

### 1.1.2. Système binaire W-C

Les données thermodynamiques du W-C extraites de SGTE et celles de Guillermet [Guillermet1993] concordent. Le digramme binaire W-C est représenté sur la Figure 5.5.

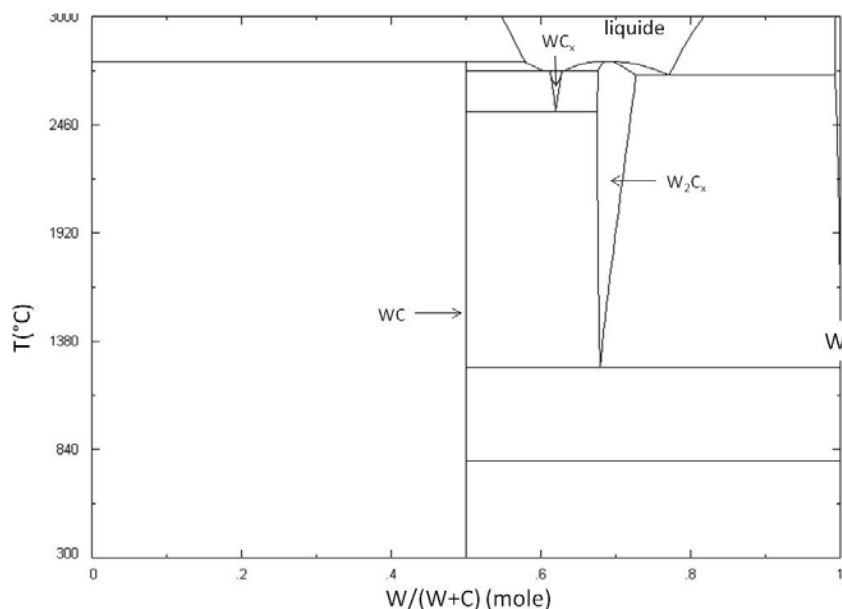


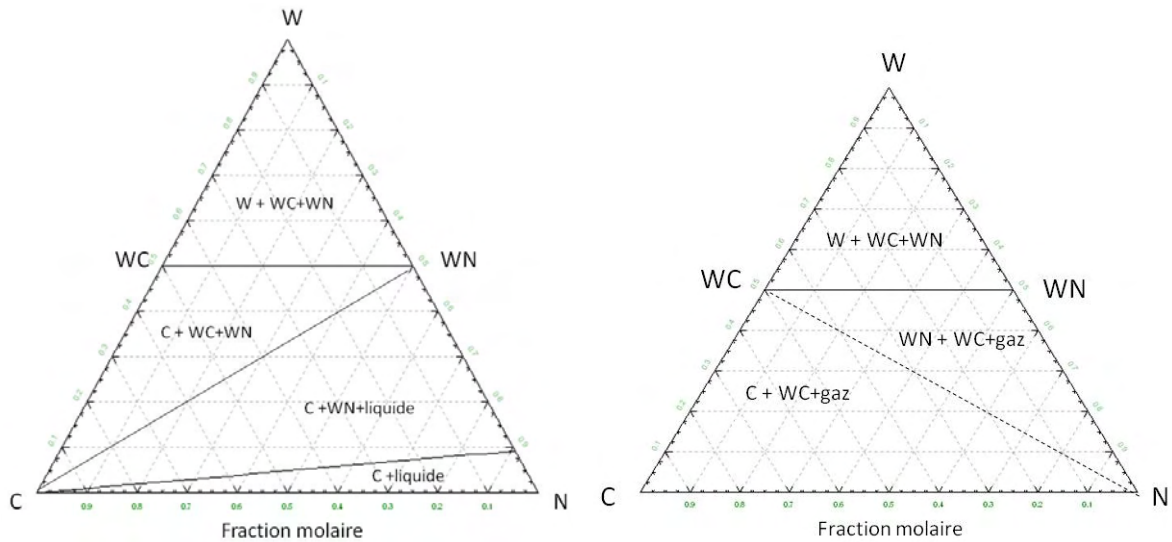
Figure 5.5: diagramme W-C [SGTE]

Il est à noter, que dans le cas du diagramme W-C, la différence entre le graphe calculé avec ou sans gaz n'est observable qu'au-delà de 2700°C (là où il y a présence de liquide). En effet, les différentes phases de carbures de tungstène sont stables en présence de gaz. C'est pourquoi nous nous contentons de présenter un seul graphe.

### 1.1.3. Système ternaire W-N-C

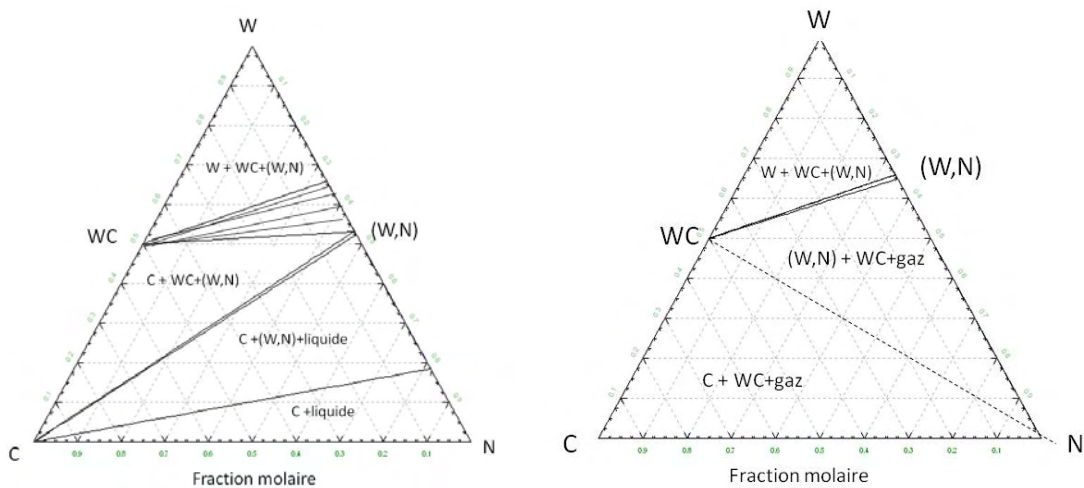
Le diagramme ternaire W-N-C combine les descriptions des deux diagrammes d'équilibre binaires W-C et W-N. Il est modélisé à l'aide du logiciel Factsage qui regroupe les données thermodynamiques SGTE et celles de Guillermet. Il n'existe pas de données pour un composé ternaire  $WN_xC_y$ . Dans un premier temps, nous calculons le diagramme ternaire en prenant en compte les données de Guillermet, c'est-à-dire que l'on considère que WN est un composé défini (Figure 5.6). Dans un deuxième temps, nous avons tenu compte des données de la base SGTE (Figure 5.7) et évalué ainsi les principales différences entre les données de Guillermet et celles de la base SGTE.

La Figure 5.6 présente les diagrammes ternaires obtenus à 200°C, sans et avec présence de gaz (Figure 5.6a et 5.6b respectivement). Les phases stables en équilibre dans les domaines triphasés sont mentionnées sur les diagrammes.



**Figure 5.6: Diagramme ternaire W-C-N à 200°C a) sans gaz b) avec gaz  
calculé à partir des données de Guillermet**

En utilisant les données SGTE et en considérant ou pas la phase gazeuse, nous obtenons les diagrammes ternaires suivants :



**Figure 5.7: Diagramme ternaire W-N-C à 200°C a) sans gaz b) avec gaz  
à partir des données SGTE**

Le domaine biphasé hachuré correspond à l'équilibre entre la solution solide  $\gamma$  et WC.

## 1.2. Simulation des dépôts ALD de W-N-C

Pour les simulations thermodynamiques, nous ne disposons pas de données thermodynamiques sur le précurseur, nous supposons donc qu'il est complètement dissocié. Cependant, il faut garder à l'esprit que lors du dépôt ALD, le précurseur est supposé ne pas se décomposer avant adsorption.

Le calcul thermodynamique a été mené à l'aide du même logiciel que précédemment [Factsage]. Il permet de déterminer la nature et la quantité des phases à l'équilibre thermodynamique en fonction de la composition gazeuse initiale, de la température du substrat et de la pression par minimisation de l'enthalpie libre de Gibbs totale ( $\Delta G_f$ ) du système W-N-C-H-Ar. Les calculs ont été effectués pour une mole de BTBMW ce qui correspond à:  $[W^*]=1$  mole,  $[N^*]=4$  mole,  $[C^*]=12$  mole.

L'hydrogène a été mis en excès (50 moles) car lors du dépôt, le flux d'hydrogène et d'argon est continu.

Nous avons fait varier la température de 50 à 800°C, la pression de 1 à 0,001 atm, et comparer l'équilibre final. Les résultats obtenus avec les données de Guillermet sont regroupés dans le Tableau 5.1.

On constate dans le Tableau 5.1, qu'à faible température, il y a formation de WN, alors que  $\Delta G_f(WN) > \Delta G_f(WC)$  (cf. Figure 5.8). En effet, le  $\Delta G$  de la réaction de formation de  $CH_4$  (-1614 KJ/mol) étant plus négatif que celui de la formation de WC (-1576 KJ/mol), le carbone se trouve en phase gazeuse sous forme de  $CH_4$ . Il y aura alors réaction entre W et  $N_2$  pour former le solide WN.



Tableau 5.1: Equilibre final de la décomposition du BTBMW en fonction de la température

T (°C)	P (atm)	WN <sub>sol</sub> (mole)	WC <sub>sol</sub> (mole)	C <sub>sol</sub> (mole)	CH <sub>4</sub> (mole)	N <sub>2</sub> (mole)	H <sub>2</sub> (mole)	H <sub>3</sub> N (mole)
50	1	1	0	0	12	1,2	0,1	0,5
100	1	0,6	0,4	0	11,5	1,5	0,6	0,4
200	1	0	1	0	11	1,8	2,6	0,3
300	1	0	1	0	11	1,8	2,9	0,2
400	1	0	1	0,3	10,7	1,9	3,4	10 <sup>-3</sup>
500	1	0	1	2,8	8,1	1,9	8,6	10 <sup>-3</sup>
600	1	0	1	6,2	4,7	1,9	15,5	10 <sup>-3</sup>
800	1	0	1	10	0,9	1,9	23	10 <sup>-3</sup>

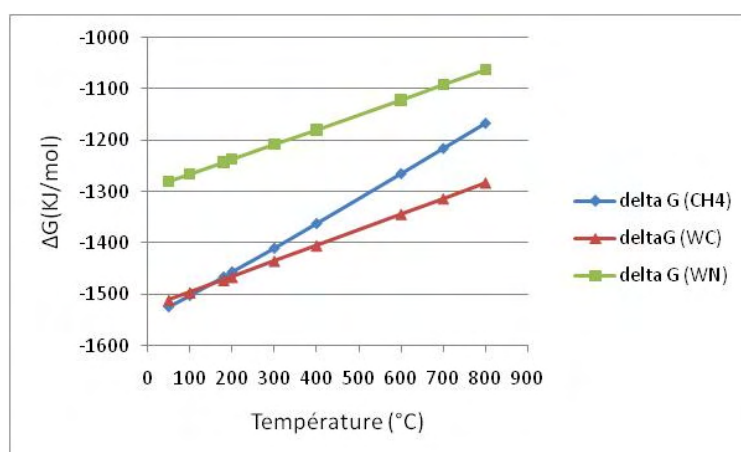


Figure 5.8: Comparaison des énergies de formation de CH<sub>4</sub>, WN et WC en fonction de la température

Quand on augmente la température, il y a inversion entre les énergies de formation de WC et CH<sub>4</sub>. L'énergie libre de formation du WC devient plus négative que celle de formation de CH<sub>4</sub>. Ainsi la concentration de CH<sub>4</sub> va diminuer.

A partir de 400°C, la réaction de formation de CH<sub>4</sub> devient moins favorable et le carbone est plus stable sous forme graphite, et l'hydrogène sous forme H<sub>2</sub>.

WN disparaît quand on augmente la température, car il n'est plus stable à haute température (comme le montre le diagramme binaire W-N en présence de gaz) et il y a formation de solide WC uniquement. L'azote se trouve principalement en phase gazeuse sous forme de N<sub>2</sub>. À partir de 600°C, WC est donc en équilibre avec du carbone graphite (cf. Tableau 5.1).

L'effet du plasma n'est pas pris en compte dans cette simulation. Dans un premier temps, on peut assimiler le plasma à une augmentation de la température, et donc supposer que lors d'une décomposition complète du précurseur, le film obtenu sera formé de WC.

L'influence de la pression a été également étudiée, les résultats sont regroupés dans le Tableau 5.2.

**Tableau 5.2: Equilibre final de la décomposition du BTBMW en fonction de la pression à différentes températures.**

T (°C)	P (atm)	WN <sub>sol</sub> (mole)	WC <sub>sol</sub> (mole)	C <sub>sol</sub> (mole)		CH <sub>4</sub> (mole)	N <sub>2</sub> (mole)	H <sub>2</sub> (mole)	H <sub>3</sub> N (mole)
50	1	1	0	0		12	1,2	0,1	0,5
50	0,1	0,9	0,1	0		11,9	1,3	0,4	0,4
50	0,001	0	1	0		11	1,9	2,9	10 <sup>-2</sup>
100	1	0,6	0,4	0		11,5	1,5	0,6	0,4
100	0,1	0	1	0		11	1,7	2,2	0,4
100	0,001	0	1	0		11	1,9	2,9	10 <sup>-3</sup>
600	1	0	1	6,2		4,7	1,9	15,5	10 <sup>-3</sup>
600	0,1	0	1	10		0,9	1,9	23	10 <sup>-3</sup>
600	0,001	0	1	11		10 <sup>-2</sup>	2	25	10 <sup>-3</sup>

On constate que lorsque la pression diminue, WN ne se forme pas, concordant avec les résultats observés par Guillermet [Guillermet1993].

La concentration en CH<sub>4</sub> diminue avec la pression quelle que soit la température. A forte température et basse pression, le carbone se trouve principalement sous forme de graphite, en plus de WC.

### 1.3. Conclusion

D'après l'étude bibliographique et thermodynamique du système W-N-C, il n'existe aucun composé ternaire WNC. Seuls des composés binaires ou solutions solides sont répertoriés. De plus, si l'on considère un système correspondant à notre mode opératoire, à savoir une basse pression et une température comprise entre 200 et 400°C, et si l'on considère aussi une décomposition complète du précurseur organométallique, seule la phase WC est stable. Les nitrures de tungstène ne sont pas stables à haute température en présence de gaz.

## 2. Paramètres de dépôt

### 2.1. Propriétés du BTBMW

Le BTBMW : bis(tertbutylimido)bis(diméthylamino)tungstène est liquide à température ambiante. Sa formule chimique est C<sub>12</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>W. La molécule de ce précurseur est reportée en Figure 5.9.

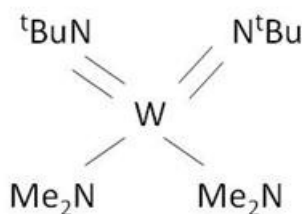


Figure 5.9: Molécule de BTBMW

Sa pression de vapeur saturante est de 0,3 Torr à 60°C (1 Torr = 1,3.10<sup>-3</sup> bar), comme le montre la courbe de pression de vapeur donnée en Figure 5.10.

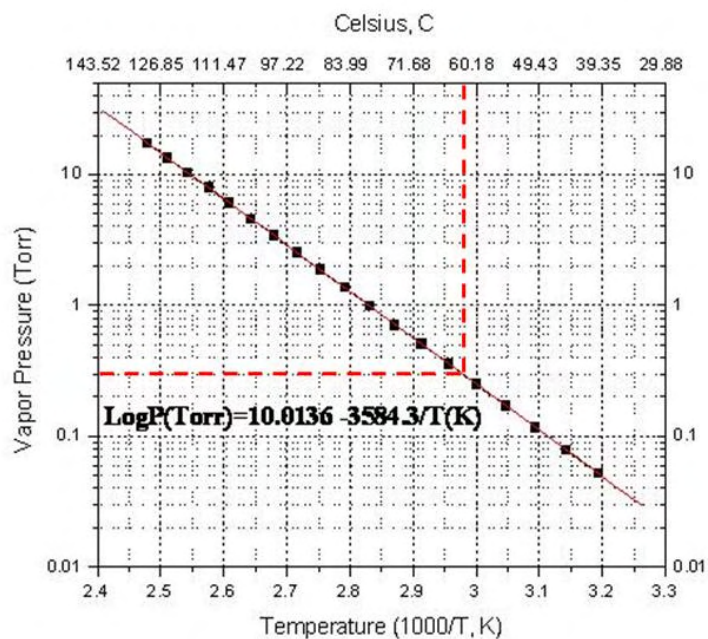


Figure 5.10: Variation de la pression de vapeur saturante du BTBMW en fonction de la température (d'après Schumacher-300000011536-Apr05 Air Products and Chemicals, Inc. 2005)

## 2.2. Conditions de dépôt

Avant de commencer l'étude du dépôt W-N-C, les paramètres suivants ont été fixés à leur valeur optimale durant toute l'étude :

- Température de la bouteille du précurseur BTBMW : 60°C
- Température des lignes : 80°C
- Température des murs du réacteur : 100°C
- Température de la chambre de distribution : 100°C
- Pression de l'argon vecteur : 60 Torr
- Pression de la ligne d'hydrogène ou d'azote : 80 Torr

Dans le Tableau 5.3 sont détaillées les conditions opératoires avec les domaines de variation des différents paramètres dont nous avons plus particulièrement étudié l'influence sur les dépôts de nitrure et carbure de tungstène.

Les dépôts ont été effectués sur des couches de 100 nm de SiO<sub>2</sub> déposées sur silicium.

Tableau 5.3: domaine opératoire des différents paramètres de dépôt

Température de dépôt (T)	150-280°C
Puissance de plasma	50 – 800 W
durée de plasma	1 – 4 s
durée d'injection du précurseur	0,05 – 0,5 s
durée de purge	1 – 4 s
Pression de la chambre	4 Torr

### 3. Influence de la température sur les propriétés des films déposés

#### 3.1. Vitesse de croissance

Afin de déterminer la fenêtre ALD, c'est-à-dire l'intervalle de température où la vitesse de croissance est indépendante de la température (comme dans le cas du Ti(N,C)), nous avons effectué une série de dépôts à différentes températures allant de 150 à 280°C (Tableau 5.4). La pression dans le réacteur est fixée à 4 Torr. Le cycle comprend la séquence suivante : 0,2 s BTBMW, 1,5 s purge et 2 s plasma. Une purge supplémentaire de 0,6 s est ajoutée en début de chaque cycle, et donc après le plasma du cycle précédent. La durée totale d'un cycle est donc de 4,3 s (Figure 5.11). Les films de W-N-C, objets de cette étude, ont été déposés durant 400 cycles.

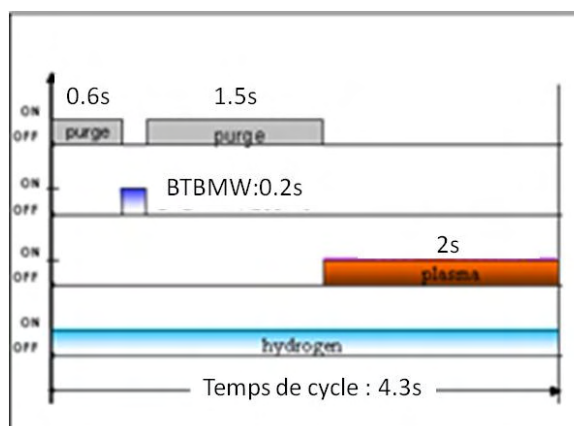


Figure 5.11: Schéma d'un cycle de dépôt

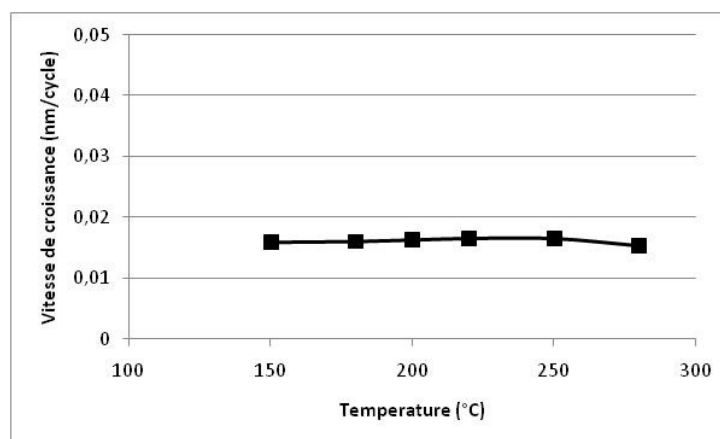
**Tableau 5.4: Conditions de dépôts à différentes températures du suscepteur et vitesses de croissance obtenues pour 400 cycles.**

$T_{\text{réacteur}}(^{\circ}\text{C})$	Puissance plasma (W)	Cycle BTBMW/purge/plasma (s)	Epaisseur (nm)	Vitesse de croissance (nm/cycle)	Vitesse de croissance (nm/min)
150	300	0,2 / 1,5 / 2	6,3	0,015	0,22
180	300	0,2 / 1,5 / 2	6,4	0,016	0,23
200	300	0,2 / 1,5 / 2	6,5	0,016	0,23
220	300	0,2 / 1,5 / 2	6,6	0,016	0,23
250	300	0,2 / 1,5 / 2	6,5	0,016	0,23
280	300	0,2 / 1,5 / 2	6,1	0,015	0,21

Sur la Figure 5.12 est reportée l'évolution de la vitesse de croissance en fonction de la température du suscepteur. L'épaisseur est mesurée par XRR (un spectre typique est reporté au chapitre III).

Nous remarquons que la vitesse de croissance est constante entre 150 et 280°C, et égale à 0,016 nm/cycle. Cet intervalle de température [150-280°C] appartient donc à la fenêtre ALD.

La vitesse de croissance à 250°C est de 0,23 nm/min, celle-ci est équivalente à la vitesse obtenue par Becker [Becker2003] pour le dépôt de WN par ALD.



**Figure 5.12: Evolution de la vitesse de croissance en fonction de la température du suscepteur**

Nous rappelons que le réacteur est installé en salle blanche, ce qui impose d'éviter la formation de poudres et de particules diverses.

Comme dans le cas du TDMAT, le BTBMW est complètement décomposé pour des températures supérieures à 300°C. Des risques de contamination de la chambre de dépôt dus à des dépôts sur les parois peuvent se produire, il a été convenu d'arrêter l'étude à 280°C afin de ne pas dégrader la propreté du réacteur.

### 3.2. Résistivité

Pour étudier l'influence de la température sur la résistivité, la résistivité des films précédents a été mesurée avec la méthode dite des « quatre pointes ». Le Tableau 5.5 regroupe les conditions de dépôt ainsi que l'épaisseur et la résistivité des films déposés.

**Tableau 5.5: conditions de dépôt à différentes températures et résistivités obtenues**

$T_{\text{réacteur}}(^{\circ}\text{C})$	Puissance Plasma (W)	Cycle BTBMW/purge/plasma (s)	Epaisseur (nm)	Résistivité ( $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ )
150	600	0,2 / 1,5 / 2	6,3	4000
180	600	0,2 / 1,5 / 2	6,4	2649
200	600	0,2 / 1,5 / 2	6,5	1438
220	600	0,2 / 1,5 / 2	6,6	1035
250	600	0,2 / 1,5 / 2	6,5	680
280	600	0,2 / 1,5 / 2	6,1	600

La Figure 5.13 présente l'évolution de la résistivité en fonction de la température du substrat. On constate que la résistivité diminue avec l'augmentation de la température. Elle atteint une valeur inférieure à 700  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  à partir de 250°C.

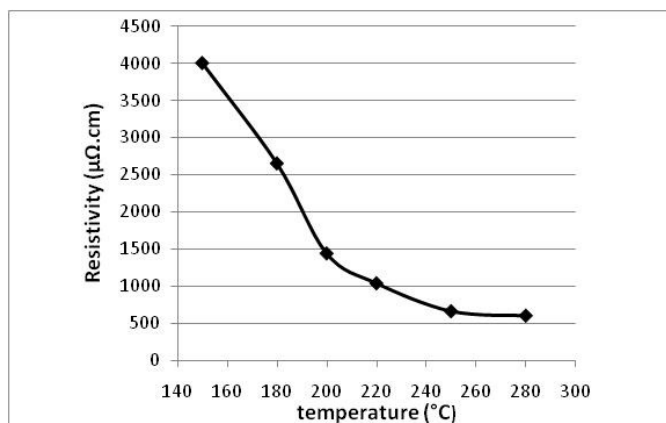


Figure 5.13: Evolution de la résistivité en fonction de la température

La diminution de la résistivité avec de la température est un phénomène déjà observé dans le cas des dépôts de Ti-N-C. Comme la gamme de température de dépôt est limitée à 300°C, il sera nécessaire de faire varier les paramètres du plasma afin d'essayer de diminuer davantage la résistivité. Ceci sera présenté ultérieurement.

#### 4. Influence de la durée d'injection du précurseur

Dans un second temps, en se plaçant à une température comprise dans la fenêtre ALD déterminée précédemment (150-280°C), nous avons étudié l'influence du temps d'injection du précurseur. Nous avons fait varier la durée d'injection du précurseur de 0,05 à 0,5 s (Tableau 5.6).

Tableau 5.6: Conditions de dépôt pour différentes durées d'injection et vitesses de croissances obtenues

T <sub>réacteur</sub> (°C)	Puissance Plasma (W)	Cycle BTBMW/purge/plasma (s)	Epaisseur (nm)	Vitesse de croissance (nm/cycle)	Vitesse de croissance (nm/min)
250	600	0,05 / 1,5 / 2	2,5	0,006	0,12
250	600	0,1 / 1,5 / 2	4,8	0,012	0,17
250	600	0,2 / 1,5 / 2	6,3	0,016	0,23
250	600	0,4 / 1,5 / 2	6,3	0,016	0,23
250	600	0,5 / 1,5 / 2	6,4	0,016	0,23



La Figure 5.14 montre l'évolution de la vitesse de croissance en fonction du temps d'injection du précurseur à chaque cycle.

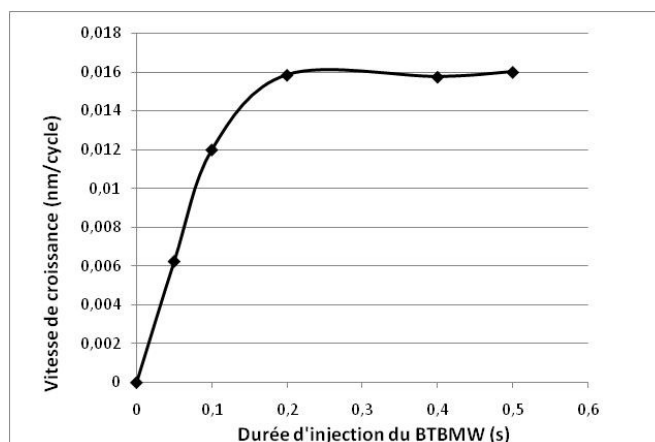


Figure 5.14: Evolution de la vitesse de croissance en fonction de la durée de l'injection du précurseur

On remarque qu'à partir d'une durée d'injection de 0,2 s la vitesse de croissance est constante à 0,016 nm/cycle.

Il y a bien saturation de la surface quand la durée de l'injection du précurseur augmente. Ceci confirme le régime ALD.

## 5. Influence du nombre de cycles sur les propriétés des films déposés

Nous avons vu au chapitre IV que le régime ALD était caractérisé par une linéarité entre le nombre de cycles et l'épaisseur du film. Nous allons donc étudier ce paramètre dans le cas du dépôt W-N-C.

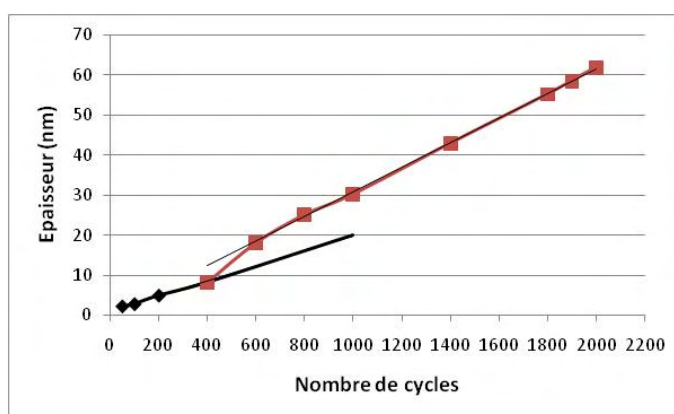
Pour cela, nous avons fait varier le nombre de cycles (0,5/1,5/2) de 0 à 2000 cycles, en se plaçant toujours à 250°C pour une puissance de plasma de 600 W. Les différentes conditions de dépôts sont regroupées dans le Tableau 5.7.

**Tableau 5.7: Conditions de dépôts pour différents nombre de cycle et résultats obtenus**

T <sub>réacteur</sub> (°C)	Cycle (s)	Nombre de cycles	Epaisseur (nm)	Vitesse de croissance (nm/cycle)	Résistivité ( $\mu\Omega.cm$ ) ( $\pm 20$ )
250	0.2 ; 1.5 ; 2	50	1	0.04	Ne peut être mesurée
250	0.2 ; 1.5 ; 2	100	1.8	0.01	Ne peut être mesurée
250	0.2 ; 1.5 ; 2	200	2.7	0.01	330
250	0.2 ; 1.5 ; 2	400	5.1	0.01	330
250	0.2 ; 1.5 ; 2	600	13.5	0.02	318
250	0.2 ; 1.5 ; 2	800	19.2	0.02	316
250	0.2 ; 1.5 ; 2	1400	31.4	0.02	315
250	0.2 ; 1.5 ; 2	1800	44.7	0.02	309

## 5.1. Vitesse de croissance

Nous avons tracé sur la Figure 5.15, l'évolution de l'épaisseur des films déposés en fonction du nombre de cycles. Il existe deux domaines distincts ; le premier entre 0 et 400 cycles, et le second à partir de 400 cycles. Dans ces deux domaines, l'évolution de l'épaisseur en fonction du nombre de cycles est linéaire.



**Figure 5.15: Evolution de l'épaisseur en fonction du nombre de cycles.**

En traçant la vitesse de croissance en fonction du nombre de cycles (Figure 5.16), on peut distinguer les deux domaines : entre 0 et 400 cycles, la vitesse diminue quand on augmente le nombre de cycles. Dans le second domaine la vitesse de croissance est constante à partir de 600 cycles.

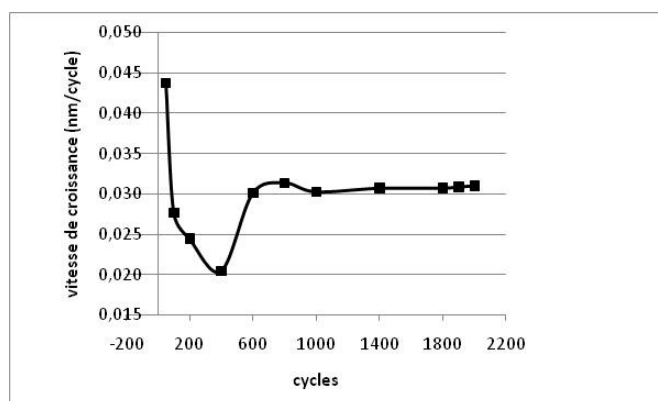


Figure 5.16: Evolution de la vitesse de croissance en fonction du nombre de cycles

Au début du dépôt, la vitesse de croissance est plus élevée et diminue par la suite. Ce régime transitoire est probablement dû au fait que le nombre de sites actifs sur  $\text{SiO}_2$  est supérieur au nombre de sites actifs sur le matériau déposé [Dolgushev1997] [Kim2002] (cf. chapitre II).

A partir de 400 cycles, la vitesse de croissance augmente car le nombre de sites actifs sur le matériau déposé est plus faible que le nombre de sites actifs sur le nouveau matériau déposé [Lim2001] [Green2002]. A partir de 600 cycles le régime stationnaire s'établit.

## 5.2. Résistivité

L'évolution de la résistivité des films déposés en fonction du nombre de cycles est reportée à la Figure 5.17. Pour des nombres de cycles faibles, c'est-à-dire pour une épaisseur inférieure à 5 nm, la résistivité est trop élevée pour être mesurée.

Sur la Figure 5.17, on constate que la résistivité est constante à partir de 200 cycles, ce qui correspond à une épaisseur de 5 nm. La résistivité est indépendante de l'épaisseur du film.

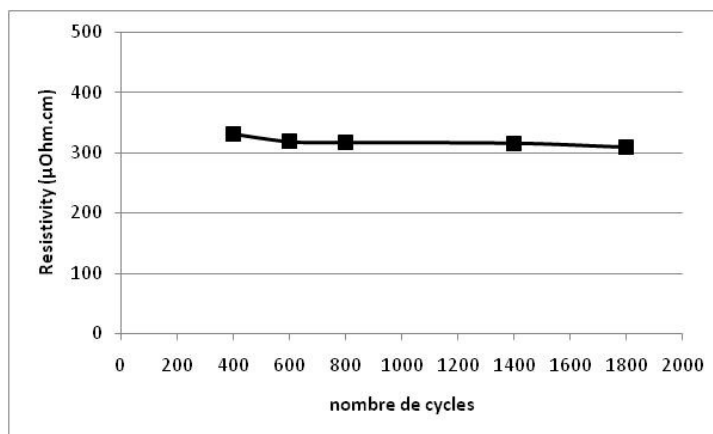


Figure 5.17: Evolution de la résistivité en fonction du nombre de cycle

## 6. Influence de la puissance RF

Lors de l'étude des dépôts de Ti(N,C), la puissance de plasma s'est révélée être le paramètre le plus important, c'est pourquoi nous allons étudier en détail son influence sur le dépôt W-N-C.

Nous allons étudier l'influence de la puissance RF et de la durée de plasma. Comme dans le cas du TiN, on utilise un plasma hydrogène, car avec un plasma d'azote la résistivité des films déposés augmente. En effet, d'après les travaux de Kim [Kim2003], la résistivité des films déposés est de 22400 μΩ.cm avec un plasma d'azote et de 450 μΩ.cm avec un plasma d'hydrogène.

La puissance du plasma varie de 50 à 800 W. La température de dépôt est de 180°C. La pression de la chambre est toujours de 4 Torr et le cycle comprend 0,2 s de BTBMW, 1,5 s de purge et 2 s de plasma. Les dépôts ont été effectués en 400 cycles.

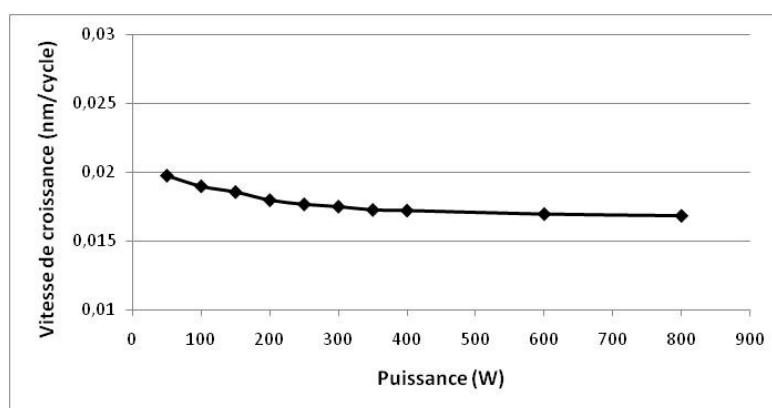
Le Tableau 5.8 résume les conditions de dépôt, ainsi que l'épaisseur et la densité des films déterminées par XRR.

**Tableau 5.8: Conditions de dépôts à différentes puissances de plasma et résultats obtenus**

$T_{\text{réacteur}}(^{\circ}\text{C})$	Puissance (W)	cycle (s)	Epaisseur (nm)	Densité ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Vitesse de croissance (nm/cycle)	Résistivité $\mu\Omega.\text{cm}$
180	50	0,2 / 1,5 / 2	79	6,8	0,02	500000
180	100	0,2 / 1,5 / 2	76	6,9	0,019	40000
180	150	0,2 / 1,5 / 2	74	7,5	0,018	30000
180	200	0,2 / 1,5 / 2	73	8,3	0,018	12600
180	250	0,2 / 1,5 / 2	71	9	0,017	5600
180	300	0,2 / 1,5 / 2	70	10	0,017	2900
180	350	0,2 / 1,5 / 2	69	11	0,017	1280
180	400	0,2 / 1,5 / 2	69	13	0,017	900
180	600	0,2 / 1,5 / 2	68	14	0,017	603
180	800	0,2 / 1,5 / 2	67	14	0,016	530

## 6.1. Vitesse de croissance

La Figure 5.18, montre l'évolution de la vitesse de croissance en fonction de la puissance du plasma.



**Figure 5.18: Evolution de la vitesse de croissance en fonction de la puissance du plasma.**

On constate que la vitesse de croissance diminue légèrement quand la puissance augmente. Les analyses XRR montrent que la densité des films déposés augmente quand la puissance augmente (cf. Figure 5.19).

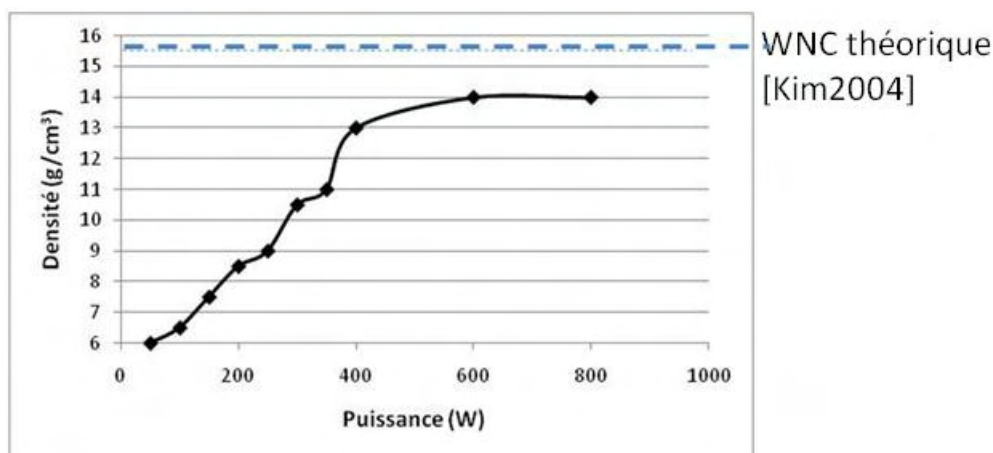


Figure 5.19: Evolution de la densité du film en fonction de la puissance

Le plasma contribue donc à densifier le film déposé, et de ce fait diminuer son épaisseur. Plus la puissance du plasma est importante, plus la densification est importante. En revanche, à partir d'une puissance de 600 W, le phénomène arrive à saturation, et la densité reste constante, inférieure à la valeur théorique de WNC ( $15,6 \text{ g/cm}^3$  [Kim2004]). On peut relier cet effet à la vitesse de croissance qui se stabilise également.

## 6.2. Résistivité et travail de sortie

### 6.2.1. Résistivité

Nous avons mesuré la résistivité des films déposés précédemment à différentes puissances. Les résultats sont reportés dans le Tableau 5.8.

La Figure 5.20 montre l'évolution de la résistivité en fonction de la puissance.

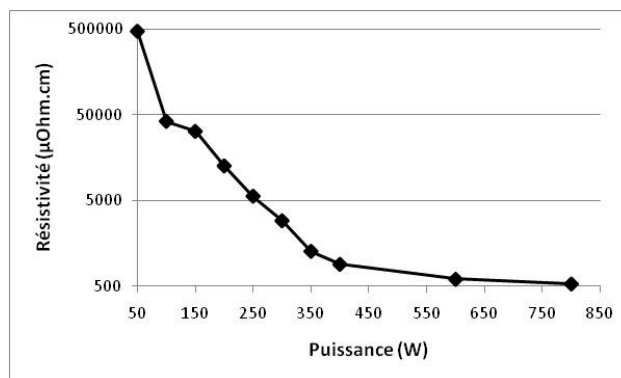


Figure 5.20: Evolution de la résistivité en fonction de la puissance

Nous observons que la résistivité diminue quand on augmente la puissance du plasma. A 800 W, elle est de 500  $\mu\Omega$ .cm. Cependant, la résistivité dépend de la composition du film, et il a été démontré, dans le cas du Ti(N,C), que le plasma contribuait à modifier la composition du film et de ce fait à changer sa résistivité.

La corrélation entre la composition des films et la résistivité sera détaillée au paragraphe 6.4.

### 6.2.2. Travail de sortie

Le choix du matériau constitutif de l'électrode et en particulier son travail de sortie est important pour améliorer les performances du composant (chapitre I). Un travail de sortie élevé minimise le niveau des courants de fuite de la capacité MIM. Or, il a été montré que le travail de sortie d'un matériau en film mince dépendait de son épaisseur, de la technique de dépôt utilisée et du substrat sur lequel il est déposé [Gaillard2006] [Choi2005].

Ainsi, nous avons comparé les travaux de sortie obtenus par KFM de films déposés par PEALD, avec des puissances de plasma différentes, au WN thermique (sans plasma) (Tableau 5.9). Les films de W-N-C ont été déposés sur SiO<sub>2</sub>.

Tableau 5.9: Travaux de sortie pour des films de 20 nm en fonction de la puissance de plasma

Puissance de dépôt	Travail de sortie $\Phi$ (eV)
WN thermique (0 W)	5,3
300 W	5,2
600W	5

Nous constatons que le travail de sortie des films déposés augmente quand la puissance diminue. L'épaisseur des films et le substrat étant identiques pour les trois films, la différence des travaux de sortie peut être attribuée à la composition et/ou microstructure des films.

Pour comprendre la diminution de la résistivité et du travail de sortie couplée à une augmentation de la puissance, la composition des films a été étudiée.

### 6.3. Composition chimique des films déposés

#### 6.3.1. EDS

Les films déposés avec deux puissances de plasma différentes (300 et 600 W) ont été caractérisés par EDS. Les figures suivantes 5.21 et 5.22 montrent les spectres obtenus.

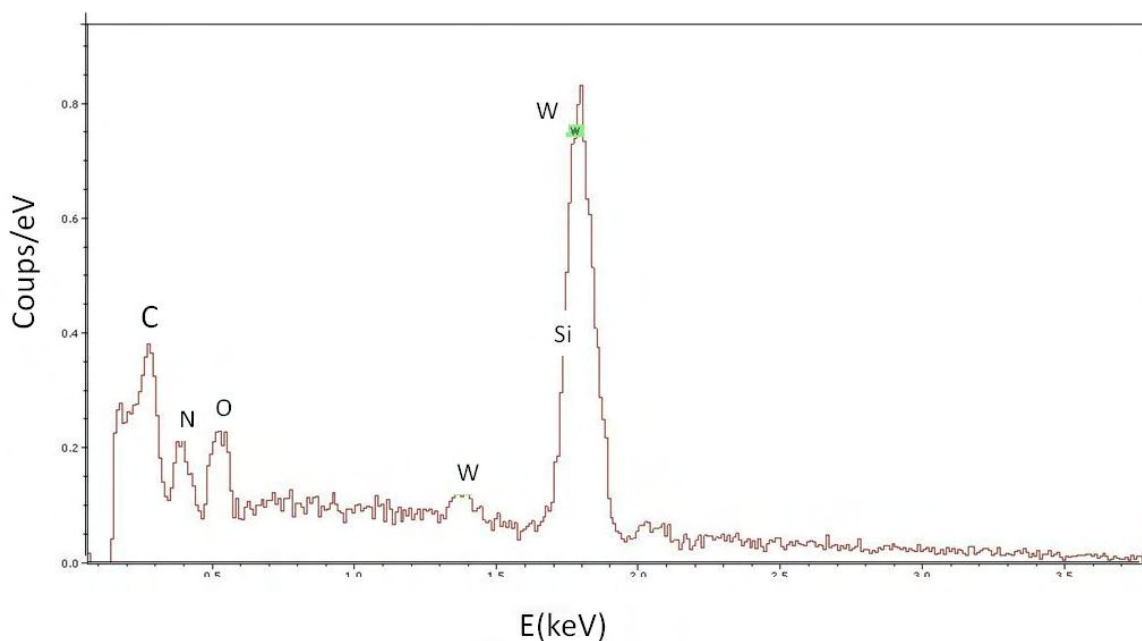


Figure 5.21: Analyse chimique qualitative EDS d'un film déposé à 300W



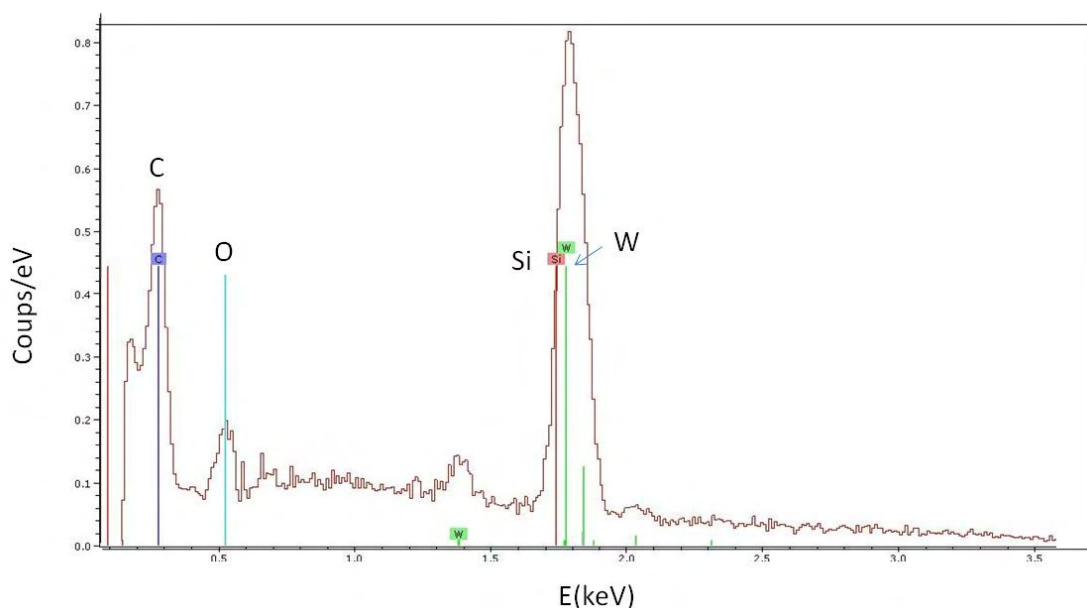


Figure 5.22:Analyse chimique qualitative EDS d'un film déposé à 600W

Les analyses EDS montrent que les deux films contiennent du tungstène, carbone et oxygène. Le film déposé à 600 W ne contient pas d'azote contrairement à celui déposé à 300 W.

La teneur en oxygène des deux films résulte probablement d'une contamination atmosphérique des films de W-N-C car il n'y a pas d'oxygène ni dans la molécule du précurseur ni dans la chambre de dépôt.

Il apparaît sur ces premiers résultats que la puissance de plasma impacte la composition des films. Pour obtenir plus d'informations sur la composition chimique, des analyses par XPS ont également été effectuées.

### 6.3.2. Analyse XPS

Nous avons analysé par XPS, la composition et les états de liaisons des films déposés à différentes puissances de plasma. Nous avons comparé les liaisons associées au carbone tungstène, et azote de films déposés à 300 et 600 W.

- Spectres du niveau C 1s

La Figure 5.23 montre les différentes contributions obtenues pour le pic de carbone, pour les échantillons déposés à 300 et 600 W.

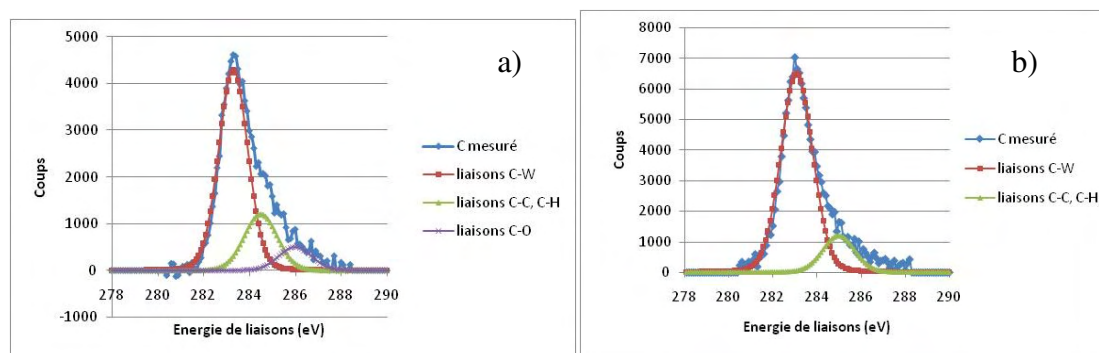


Figure 5.23: Spectres de niveau de coeur C 1s des films déposés à a) 300 W et b) 600 W

Le Tableau 5.10 regroupe les différentes composantes du spectre C 1s, les énergies des pics ainsi que les liaisons chimiques correspondantes.

Tableau 5.10: Position des contributions du pic C1s, ainsi que les liaisons chimiques correspondantes.

Nom	Energie C 1s à 300W (eV)	Energie C 1s à 600W (eV)	Liaisons Chimiques
C (1)	283,4	283,0	W-C
C (2)	285,0	285,0	C-C, C-H
C (3)	286,5	Absente	-C-O, C-N

On constate que la principale contribution des deux pics de carbone à 300 et 600W est celle des liaisons C-W. A 300 W, il y a une contribution supplémentaire significative des liaisons C-O ou C- N.

- *Spectres du niveau de cœur W 4f*

Dans le cas du tungstène, les pics 4f 7/2 et 4f 5/2 sont dédoublés avec un écart de 2 eV entre les deux pics. La Figure 5.24 présente les spectres obtenus pour les films de W-N-C déposés à 300 et 600 W.

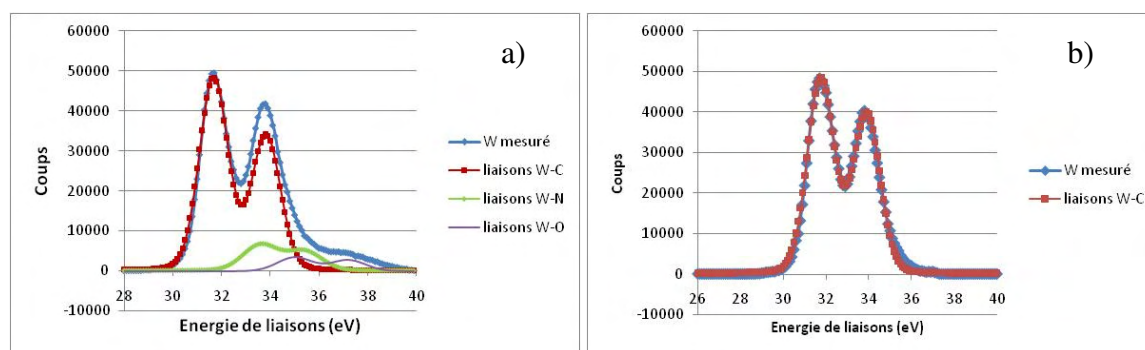


Figure 5.24: Spectre de niveau de coeur W 4f des films déposés à a) 300 W et b) 600W

Les composantes obtenues à partir de la déconvolution des spectres du niveau de coeur W 4f sont regroupées dans le Tableau 5.11.

Tableau 5.11: position des contributions du pic W 4f, ainsi que les liaisons chimiques correspondantes.

Nom	Energie W 4f à 300W (eV)	Energie W 4f à 600W (eV)	Liaisons Chimiques
W (1)	31,5	31,7	W-C
W (2)	33,6	Absente	W-N
W (3)	35,0	Absente	W-O

Sur le spectre de niveau de coeur 4f du film déposé à 600 W, on constate un seul pic à 31,7 eV. Ce pic est dû aux liaisons W-C. En revanche, le spectre du film déposé à 300 W fait aussi apparaître des liaisons W-N et W-O.

- Spectres du niveau N 1s

Le film déposé à 600 W ne contient pas d'azote comme l'avait montré l'analyse EDS.

On ne s'intéresse donc ici qu'au pic N 1s du film déposé à 300 W. La Figure 5.25 montre les différentes contributions obtenues pour l'azote de cet échantillon.

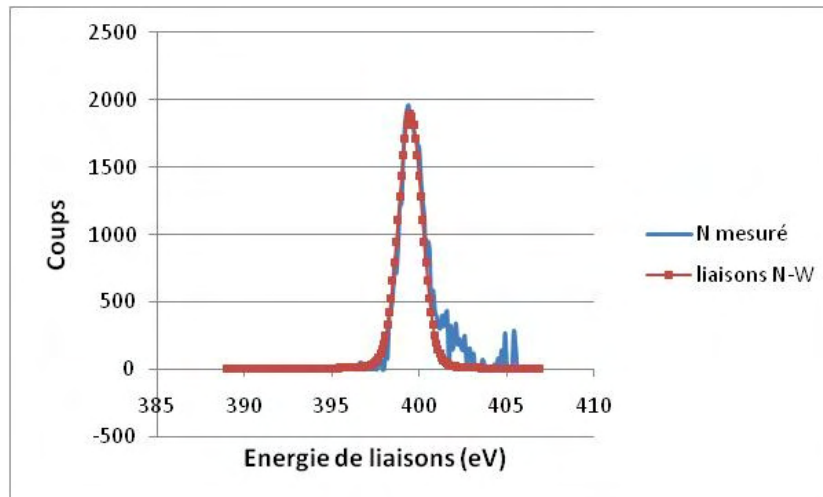


Figure 5.25: Spectre de niveau de coeur N 1s du film déposé à 300 W

Pour le film déposé à 300 W, la seule contribution observée dans le cas de l'azote est le pic associé aux liaisons W-N.

- Analyse quantitative

Le pourcentage atomique (% at) de chaque élément est calculé à partir de l'aire de son pic en utilisant la relation suivante :

$$\%C = \frac{A_C}{A_T} * \frac{100}{S_C}$$

$$\text{avec : } A_T = \frac{A_C}{S_C} + \frac{A_N}{S_N} + \frac{A_W}{S_W} + \frac{A_O}{S_O}$$

Où  $A_C$ ,  $A_N$ ,  $A_W$ , et  $A_O$  sont respectivement les aires des pics de carbone, d'azote, de tungstène et d'oxygène.  $S_C$ ,  $S_N$ ,  $S_W$  et  $S_O$  sont respectivement les sensibilités du carbone, de l'azote, du tungstène et de l'oxygène.

De même, on calcule %N, %W et %O.

Les sensibilités utilisées sont récapitulées dans le Tableau 5.12 [Briggs1983, Handbook PHI].

**Tableau 5.12: Sensibilités utilisées pour la quantification des éléments**

Eléments	W	C	N	O
Sensibilité	2	0,205	0,38	0,63

Dans le cas du tungstène, les pics 4f 7/2 et 4f 5/2 sont dédoublés, d'aires respectives A et a. Le rapport entre ces deux aires est  $A/a=4/7$  [Briggs1983]. On déduit l'aire du pic 4f 7/2 par  $A = \frac{4}{7}A_{totale}$ .

Le Tableau 5.13 présente les résultats obtenus pour les films déposés à 300 et 600 W ainsi que la densité de ces films déterminée par XRR.

**Tableau 5.13: Influence de la puissance du plasma sur la composition des films.**

Puissance plasma (W)	%at. W	%at. C	%at. N	%at. O	Densité (g/cm <sup>3</sup> )
300 W	61	21	11	7	11
600 W	66	33	0	0	14

On constate que la concentration en carbone augmente quand la puissance augmente. A 600 W, la concentration en azote est trop faible pour être détectée par XPS ou nulle.

La concentration d'oxygène pour les conditions de dépôt à 300 W, égale à 7 at%, est probablement due à l'incorporation d'air dans le film après le dépôt, car la densité à 300 W (11 g/cm<sup>3</sup>) est plus faible que celle obtenue à 600 W (14 g/cm<sup>3</sup>). La densité des films déposés à 600 W est plus proche de celle du matériau massif, à savoir 15 g/cm<sup>3</sup>.

Remarque : Contrairement à ce qui est indiqué dans les analyses EDS, le film déposé à 600 W ne contient pas d'oxygène. En effet les analyses EDS ont été effectuées à un intervalle supérieur à 6 mois après les analyses XPS, le film a pu s'oxyder.

## 6.4. Corrélation composition/résistivité et travail de sortie

Dans le Tableau 5.14, nous avons regroupé la résistivité et le travail de sortie des films en fonction de la puissance du plasma utilisée. Ces deux propriétés ont été mesurées pour des films déposés à 250°C.

**Tableau 5.14: Corrélation entre la puissance du plasma et la résistivité des films obtenus**

Température (°C)	Puissance (W)	Film déposé	Résistivité ( $\mu\Omega.cm$ )	Travail de sortie (eV)
250	Thermique 0 W	WN	4500 [Becker2003]	5,3
250	300	W-C-N	1500	5,2
250	600	WC	400	5

Remarque : les résistivités des films à 300 et 600 W sont inférieures à celles mesurées dans le Tableau 5.8 car ici la température de dépôt est de 250°C, alors que dans le Tableau 5.8 elle est de 180°C.

La diminution de la résistivité en fonction de la puissance est due à la différence de composition et des liaisons chimiques dans les films déposés. En effet, à forte puissance, le composé obtenu est du WC, il n'y a pas d'azote. La présence d'azote dans le film à 300 W et la formation de liaisons W-N favorise l'augmentation de résistivité.

Il a été montré [Becker2003] que la résistivité d'un film de WN pur est de 4500  $\mu\Omega.cm$  ; ce qui est bien supérieur à la résistivité du WC de 400  $\mu\Omega.cm$ . Ainsi, l'ajout de carbone métallique (c'est-à-dire lié au tungstène) diminue la résistivité électrique des films de W-N-C.

En revanche, l'augmentation de la puissance diminue le travail de sortie car elle diminue la concentration d'azote. Plusieurs études ont montré que la composition chimique peut influencer le travail de sortie [Gaillard2006] [Mulliken1934] [Michaelson1978] [Westlinder2004], ainsi l'azote étant plus électronégatif que le carbone, le travail de sortie du WN est supérieur à celui du WC<sub>x</sub>.

## 7. Propriétés physico chimiques des films déposés

### 7.1. Morphologie

Les Figures 5.26 et 5.27 présentent des images en coupe obtenues par microscopie électronique en transmission (MET) des deux films déposés avec une puissance de plasma de 300 et 600 W (WC et W-N-C) sur SiO<sub>2</sub>.

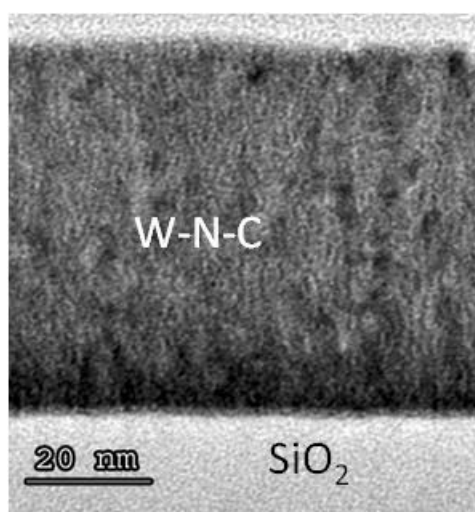


Figure 5.26: Images TEM haute résolution (en coupe) du film W-N-C déposé pendant 1900 cycles sur SiO<sub>2</sub> à 300 W

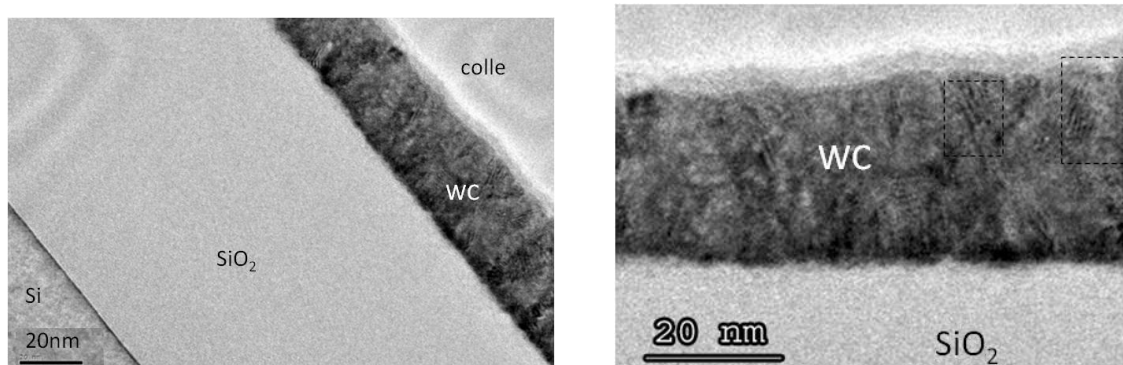


Figure 5.27: Images TEM haute résolution du film WC déposé pendant 1400 cycles sur SiO<sub>2</sub> à 600 W

Les dépôts sont uniformes et denses. Ils ont le même type de morphologie de surface. On observe toutefois pour le film déposé à 600 W des nano-cristaux (marqués par des pointillés) démontrant une structure plus cristalline.

Nous avons étudié les premiers cycles de dépôt en fonction du matériau déposé. Des films ont été déposés pendant 100 cycles à 300 et 600 W, les images en coupe sont présentées sur les figures 5.28 pour WC (déposé à 600 W) et 5.29 pour W-N-C (déposé à 300 W).

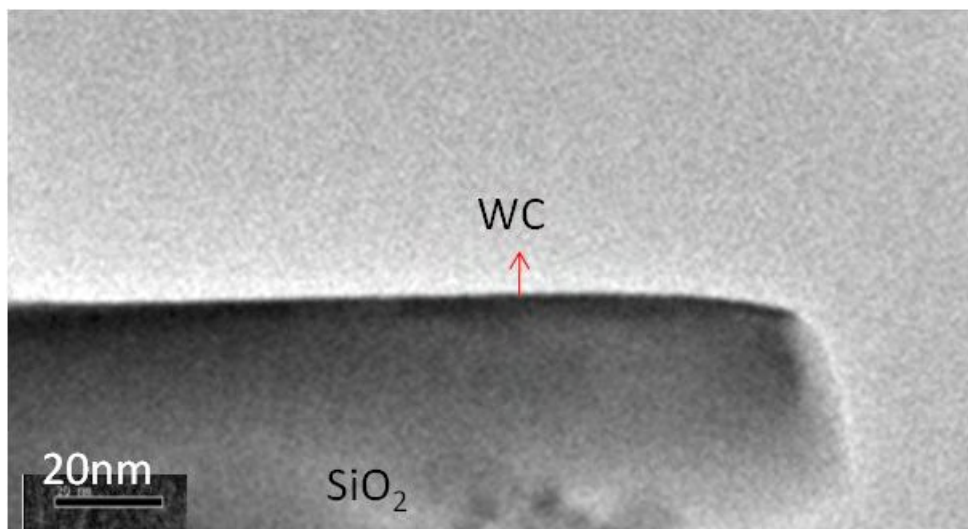


Figure 5.28: Images TEM haute résolution du de films WC déposé pendant 100 cycles sur SiO<sub>2</sub>

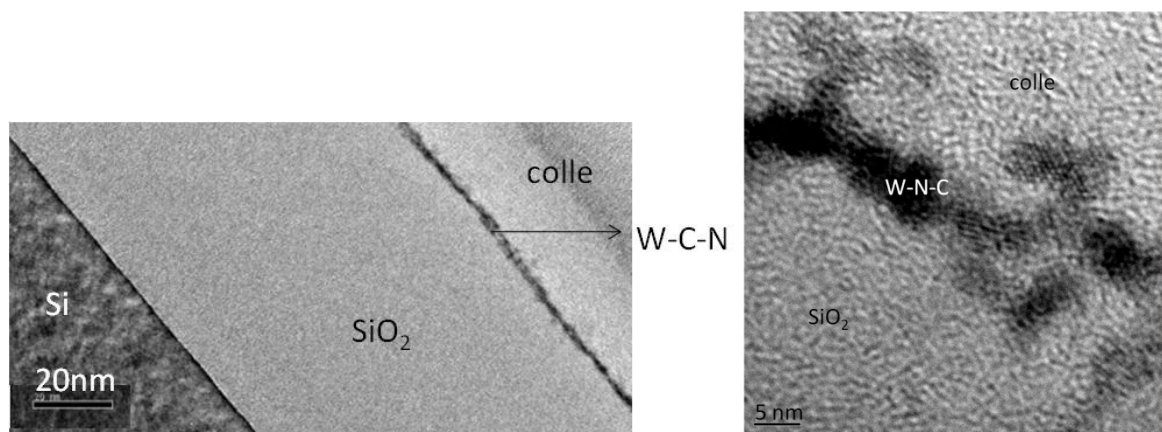


Figure 5.29: Images TEM haute résolution du film W-N-C déposé pendant 100 cycles sur SiO<sub>2</sub>

a) Image complète, b) grossissement plus fort

Lors des premiers cycles on constate une différence entre le film WC et W-N-C. En effet, le film WC paraît beaucoup plus continu et dense que le film W-N-C. Ce dernier se présente sous forme d'amas discontinus, comme le montre la Figure 5.29b.



## 7.2. Structure cristallographique

La structure cristallographique des films a été caractérisée par diffraction des rayons X, et microscopie électronique en transmission.

### 7.2.1. Les films W-N-C déposés à 300 W

La Figure 5.30 montre le diagramme de diffraction X, obtenu pour le film W-N-C et les phases susceptibles d'être présentes.

On constate que les pics de notre échantillon se placent entre les pics de  $WC_{1-x}$  cubique et ceux de  $W_2N$  (ou WN) cubique. Ce film est donc composé d'une solution solide dont les bornes sont  $W_2N$  (JCPDS00-025-1257) (ou WN (JCPDS00-075-1012)) et  $WC_{1-x}$  (JCPDS00-020-1316). Il est difficile de trancher entre les phases  $W_2N$  et WN car les pics de celles-ci sont pratiquement superposables.

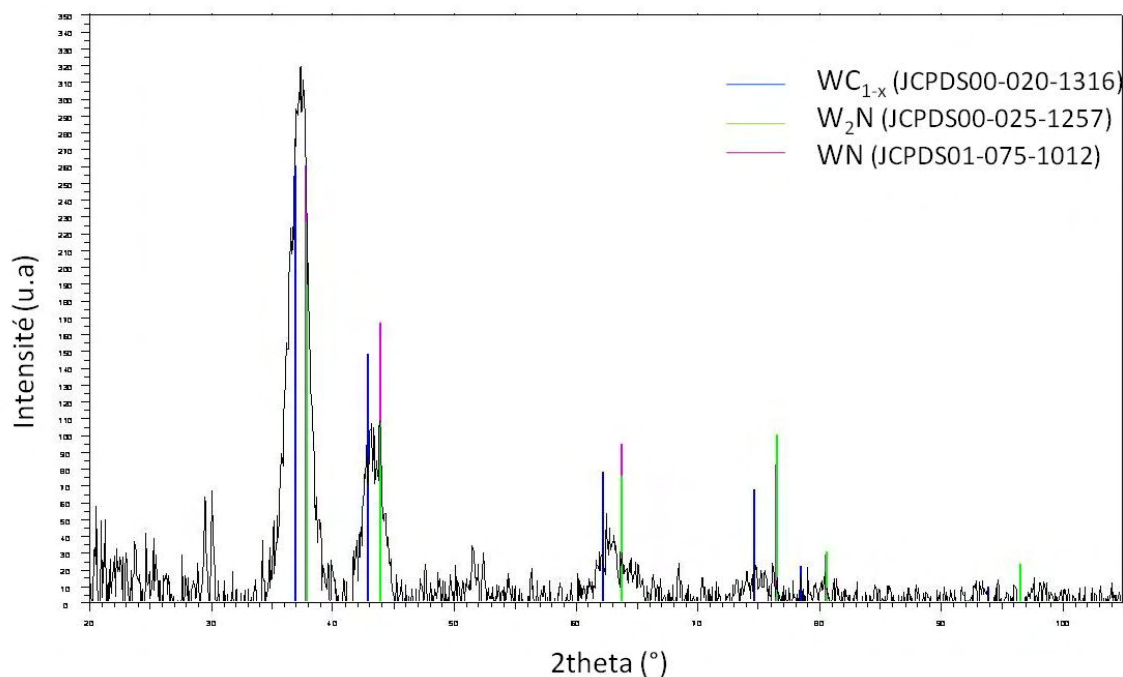


Figure 5.30: Diagrammes de diffraction X obtenu pour l'échantillon W-N-C

La Figure 5.31 montre le diagramme de diffraction électronique obtenu pour cet échantillon.

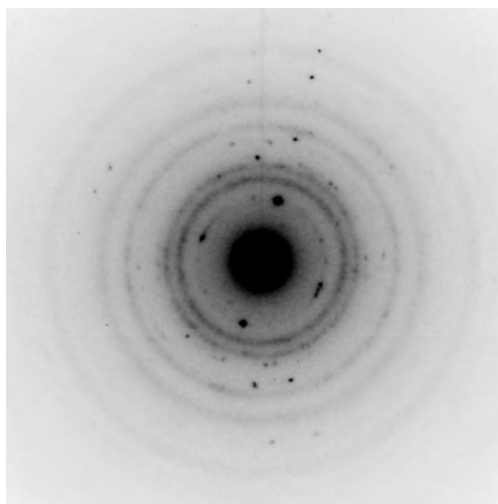


Figure 5.31: Diagramme de diffraction électronique du film W-N-C

Ce cliché permet de confirmer que l'échantillon est polycristallin. En effet, la forme des anneaux plus ou moins continus (ponctués) correspond à la diffraction d'un matériau polycristallin à grains fins [Mornioli2001].

Les distances des anneaux de diffraction ont également été comparées à plusieurs structures de nitrures et carbures de tungstène. Il en ressort que cet échantillon est une solution solide dont les bornes sont  $W_2N$  et  $WC_{1-x}$  (cf. Tableau 5.15). C'est pourquoi on le notera par la suite  $W(N,C)$ .

Tableau 5.15: Distances des anneaux de diffraction

	d mesurée (Å) (±0.01)	d $WC_{1-x}$ (Å) cubique	d $W_2N$ (Å) cubique	Indice Hkl
1 <sup>er</sup> anneau	2,38	2,43	2,38	111
2 <sup>ème</sup> anneau	2,08	2,11	2,06	200
3 <sup>ème</sup> anneau	1,48	1,49	1,46	220
4 <sup>ème</sup> anneau	1,25	1,27	1,24	311

La loi de Végard nous permet de calculer le pourcentage de chaque phase, à partir du paramètre de maille.

Dans le cas de solutions solides où il y a miscibilité sur toute l'échelle de concentration, le paramètre  $a$  de la maille élémentaire de la solution solide varie de façon linéaire entre les paramètres respectifs des deux composés A et B. Le paramètre de maille est alors calculé par la formule suivante :

$$a = 1/100 [(a_A * \% \text{ atomique de A}) + (a_B + \% \text{ atomique de B})]$$

À partir de distances mesurées par diffraction, on peut mesurer le paramètre de maille qui est, dans une structure cubique, égal à :

$$a = \frac{d}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

On obtient alors un paramètre de maille moyen de 4.16 Å pour notre échantillon.

En traçant la loi de Végard (Figure 5.32), on trouve que la solution solide est composée de 69% de  $W_2N$  et 31% de  $WC_{1-x}$ .

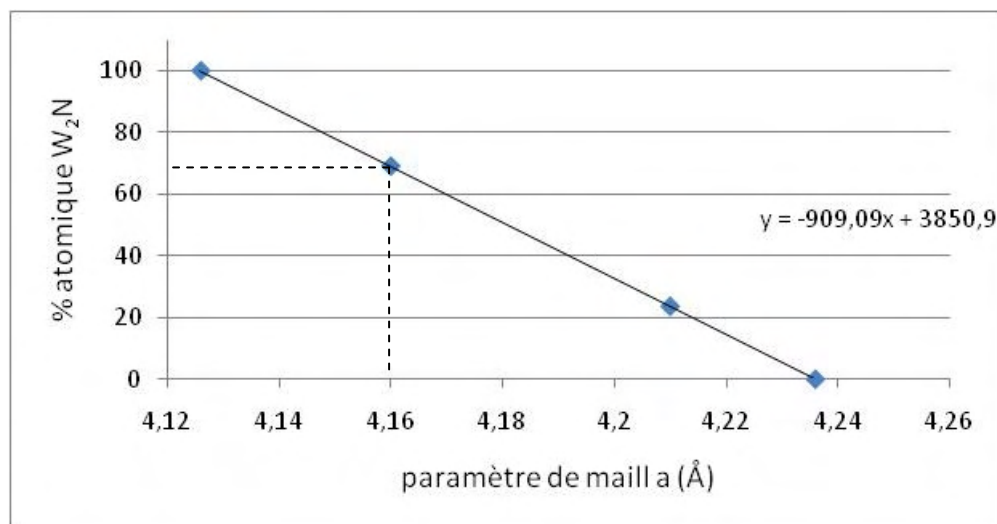


Figure 5.32: Paramètre de maille en fonction du % $W_2N$  (loi de végard)

Cette étude met en évidence l'existence d'une solution solide  $W(C,N)$ , observée par ailleurs par Kim [Kim2009]. Ceci rejoint les résultats obtenus par calculs thermodynamique à savoir un mélange  $WC + WN$ , puisque nous n'avions pas cherché à décrire thermodynamiquement une solution solide  $W(N,C)$ .

Ici le mélange est composé de  $WC_{1-x}$  et  $W_2N$  ; rappelons que  $W_2N$  n'est pas stable thermodynamiquement. Le film déposé ne correspond pas à une phase stable.

### 7.2.2. Les films WC déposés à 600 W

La Figure 5.33 montre le diagramme de diffraction X obtenu pour le film WC.

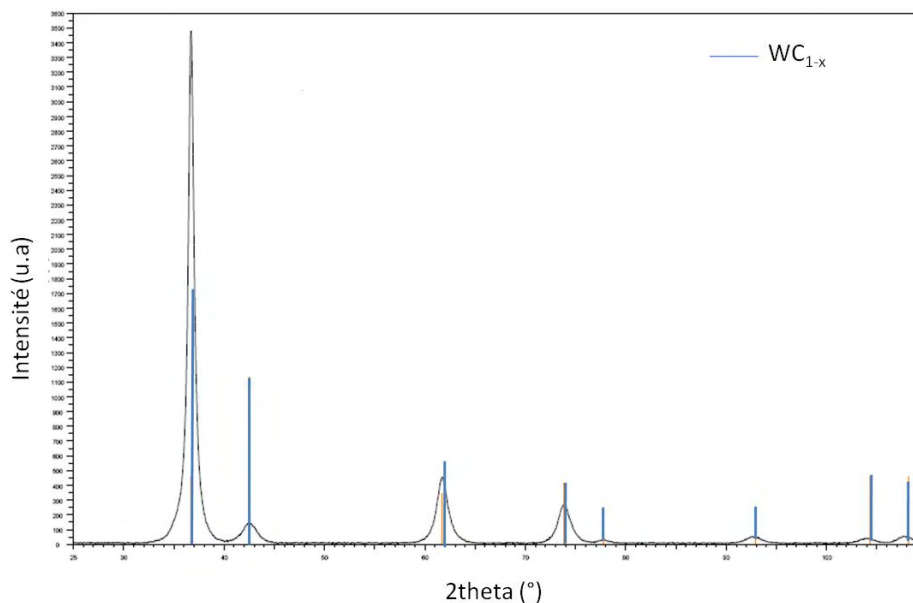


Figure 5.33: Diagrammes de diffraction X obtenu pour l'échantillon WC

Le matériau est mieux cristallisé que W(N,C) car les pics sont mieux définis et plus intenses. La structure correspondante au film déposé est proche du  $WC_{1-x}$  (avec  $x < 0.5$ ) (JCPDS00-020-1316).

La Figure 5.34 montre un diagramme de diffraction électronique obtenu pour l'échantillon WC.

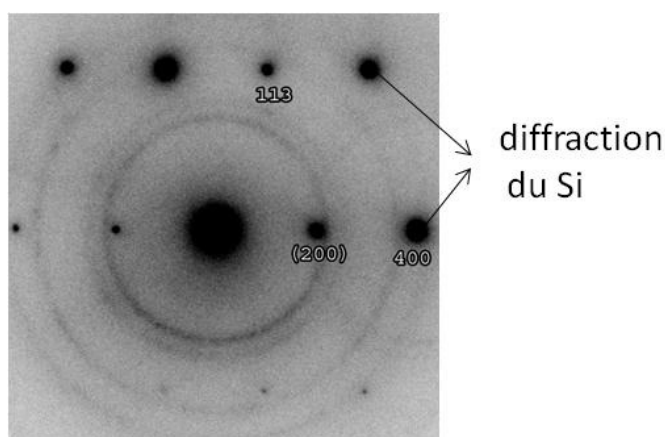


Figure 5.34: Diagramme de diffraction électronique du film WC

On obtient le même type d'anneaux que pour W(N,C). WC est donc constitué également de nanocristaux. Les tâches de plus forte intensité correspondent à la diffraction du substrat de silicium. Les distances des anneaux sont regroupées dans Tableau 5.16. Celles-ci sont proches des distances de WC<sub>1-x</sub>.

Tableau 5.16: distances des anneaux de diffraction pour l'échantillon WC

	d mesurée (Å) (±0.01)	d WC <sub>1-x</sub> (Å)	Indices hkl
1 <sup>er</sup> anneau	2.42	2.43	111
2 <sup>ème</sup> anneau	2.10	2.107	200
3 <sup>ème</sup> anneau	1.5	1.495	220
4 <sup>ème</sup> anneau	1.26	1.277	311

### 7.2.3. Conclusion

Les résultats de diffraction électronique et des rayons X concordent bien. Ils permettent d'identifier les phases présentes dans nos deux échantillons. L'échantillon déposé à 600 W, contenant du tungstène et carbone uniquement (et exempt d'azote) est composé de la phase WC<sub>1-x</sub>. L'échantillon déposé à 300 W, qui contient non seulement du tungstène, du carbone mais aussi de l'azote, est une solution solide W(N,C) basée sur les phases W<sub>2</sub>N et WC<sub>1-x</sub>.

### 7.3. Stabilité des films à haute température

Nous avons étudié la stabilité des films déposés par PEALD en fonction de la température. Plusieurs recuits ont été effectués à des températures allant de 450 à 600°C afin d'étudier l'évolution des structures WC et W(N,C).

Les Figures 5.35 et 5.36 montrent les diagrammes XRD des deux films WC et W(N,C) recuits à 450°C pendant 1h.

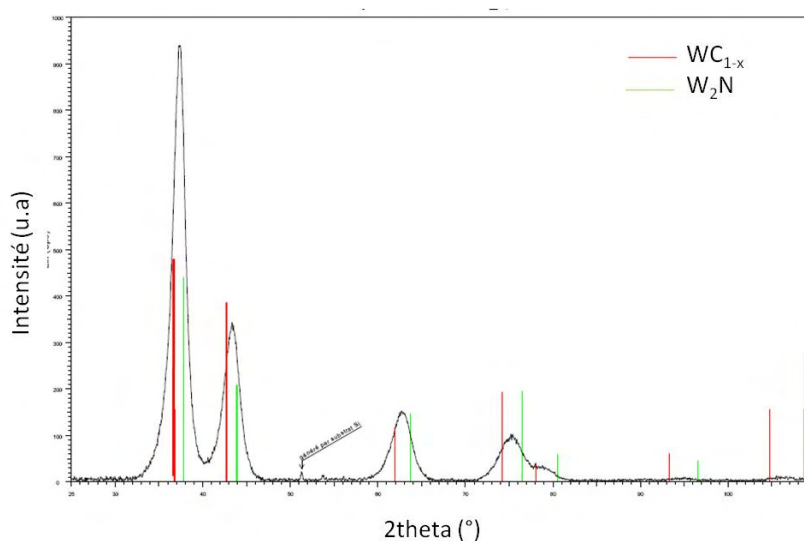


Figure 5.35: Diagrammes de diffraction X obtenu pour l'échantillon W(N,C) recuit à 450°C pendant 1h

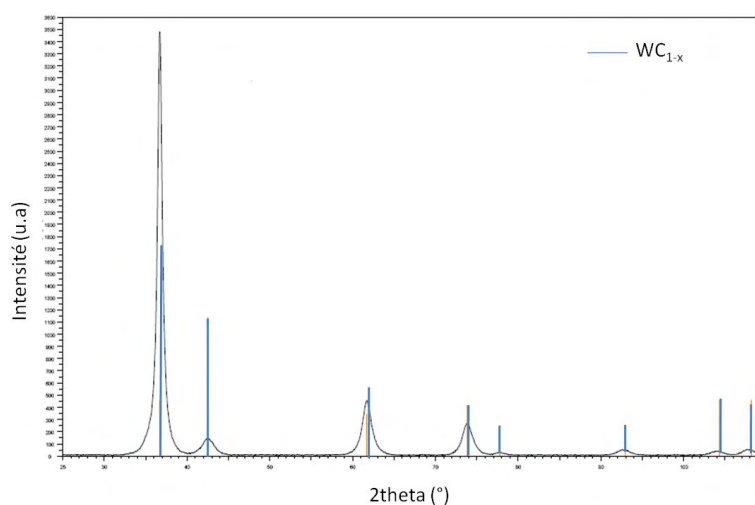


Figure 5.36: Diagrammes de diffraction X obtenu pour l'échantillon WC<sub>1-x</sub> recuit à 450°C pendant 1h

On constate que le recuit ne cause aucune modification pour le film  $WC_{1-x}$ . La structure du film composé uniquement de tungstène et de carbone n'évolue pas après le recuit. En revanche, on constate que le film W(N,C) est mieux cristallisé après recuit, les pics XRD sont mieux définis. La structure reste cependant la même qu'avant recuit. Comme le recuit est effectué à 450°C, on n'observe pas la cristallisation en W comme il est montré dans la littérature lors de traitements thermiques à haute température par Becker et Kim [Becker2003] [Kim2006]. Les films de WN et  $W_2N$  cristallisent en W après un recuit à partir de 700°C. A.M. Dutron [Dutron1996] a également montré que les nitrures de tungstène n'étaient pas stables avec la formation de tungstène cristallisé quand la température augmente au-delà de 700°C.

Dans notre étude, après traitement thermique, les films sont de meilleure qualité cristalline mais il n'y a pas de formation de tungstène pur.

## 8. Mécanismes de croissance

### 8.1. Caractérisation de la croissance par cycle

Nous avons caractérisé par XPS deux films de W(N,C) déposés à 250°C, et à une puissance de plasma de 300 W. Le premier est réalisé à faible nombre de cycles (100), l'autre avec un nombre important de cycles (1900). La Figure 5.37 présente les spectres XPS du tungstène.

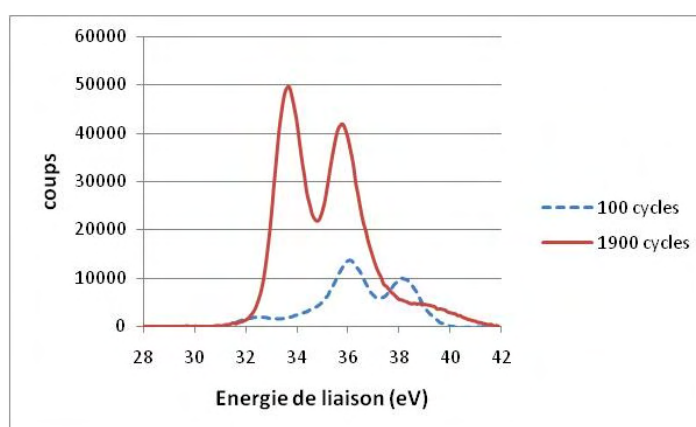
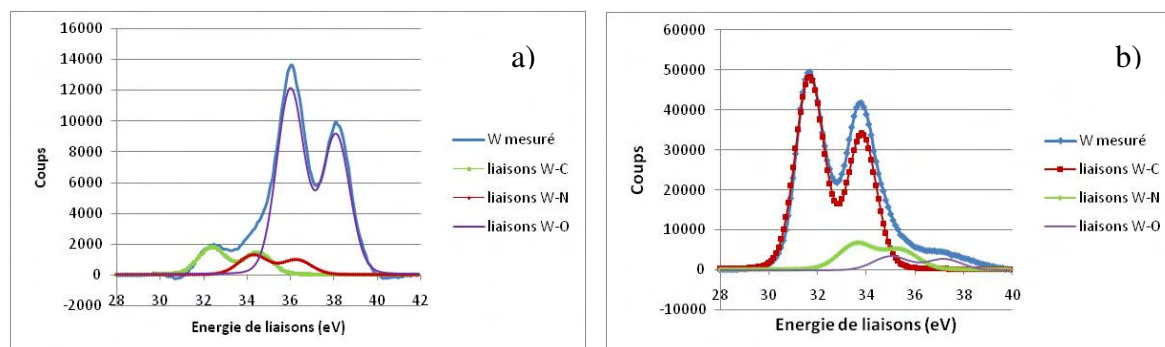


Figure 5.37: Comparaison des spectres XPS de niveau de cœur W 4f des films déposés pendant 100 et 1900 cycles

On constate une différence notable entre ces deux spectres XPS en ce qui concerne les contributions. La déconvolution des deux spectres est reportée en Figure 5.38.



**Figure 5.38: déconvolution des spectres de niveau de coeur W 4f des films déposés pendant a) 100 et b) 1900 cycles**

Le pic W 4f a trois contributions dans les deux cas :

- une due aux liaisons W-C
- une autre aux liaisons W-N
- et la dernière due aux liaisons W-O.

La principale contribution du tungstène à 100 cycles est celle des liaisons W-O. En revanche à 1900 cycles, elle est éventuellement due aux liaisons W-C.

Des analyses XRR ont été effectuées sur es films déposés pendant 100, 400 et 1900 cycles. Les résultats sont présentés dans le Tableau 5.17. Deux couches de W(N,C) doivent être prises en compte afin de modéliser les spectres XRR.

**Tableau 5.17: Analyse XRR du film déposé pendant 400 cycles.**

Nombre de cycles de dépôt	1 <sup>ère</sup> couche		2 <sup>ème</sup> couche	
	e (nm)	d (g/cm <sup>3</sup> )	e (nm)	d (g/cm <sup>3</sup> )
100	2,76	5,72		
400	2	6,9	6,2	11,5
1900			58	11



On constate que lors de la croissance, il y a une première couche moins dense que la couche principale ( $6,9 \text{ g/cm}^3$ ) qui se forme. Cette couche de 2 nm d'épaisseur présente à 100 cycles est observable jusqu'à 400 cycles.

Quand on augmente le nombre de cycles, elle devient négligeable par rapport à l'épaisseur totale et, de ce fait, la simulation du spectre XRR peut être réalisée sans rajouter une couche interfaciale. Cette première couche est riche en oxygène comme le montrent les résultats obtenus par XPS. L'oxygène est probablement issu du  $\text{SiO}_2$  sous jacent.

La densité de ce film approche celle de  $\text{WO}_3$  ( $7,3 \text{ g/cm}^3$ ) quand le nombre de cycles augmente. De plus, les analyses XPS ont révélé des liaisons W-O dans le film déposé à 100 cycles. De ce fait, nous pouvons conclure que lors du dépôt, il y a formation d'une première couche oxydée dont la composition chimique est proche de  $\text{WO}_3$ , ce qui peut s'expliquer par la réaction entre le précurseur de W et la couche de  $\text{SiO}_2$ .

## 8.2. Mécanismes de croissance

Trois mécanismes peuvent se produire lors du dépôt PEALD de film à base de W-N-C. Dans le premier, la molécule de précurseur ne se décompose pas et vient s'adsorber à la surface du substrat. Dans le second, la molécule de BTBMW va se décomposer complètement, et une nouvelle réaction se produit à la surface du substrat. Et dans le troisième cas, les deux mécanismes précédents peuvent éventuellement se produire simultanément, et dans ce cas la molécule ne se décompose que partiellement.

### 8.2.1. Mécanisme sans décomposition de la molécule

Dans une première étape, la molécule de BTBMW est adsorbée à la surface du film par échange de ligands avec les espèces de surface (cf. chapitre II).

Il y a deux situations différentes pour cette étape selon qu'on soit au début de la croissance (sur  $\text{SiO}_2$ ) ou au milieu (sur  $\text{W(N,C)}$ ). Pour l'instant, voyons la croissance après un certain nombre de cycles.

La transamination [Becker2003] se produit entre la molécule de BTBMW et les sites de  $-\text{NH}^*$  en surface (Figure 5.39). Plus précisément, les radicaux amines sont libérés du BTBMW par réaction avec l'hydrogène et forme le diméthylamine  $\text{Me}_2\text{NH}$ .

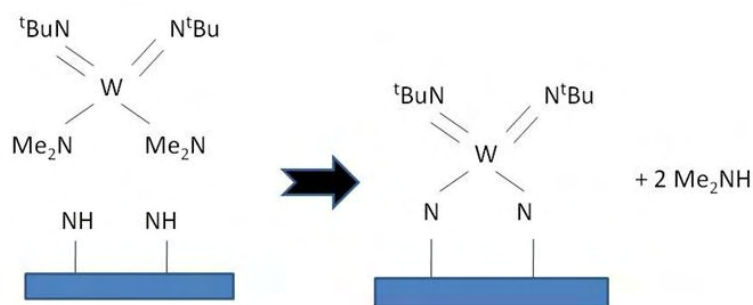


Figure 5.39: Echange de ligand entre BTBMW et la surface: transamination

Dans une seconde étape, le réacteur est purgé, les résidus de BTBMW sont éliminés de la chambre, et le plasma d'hydrogène est allumé. Le composé surfacique  $N_2W(NtBu)_2^*$  va réagir avec les radicaux d'hydrogène produisant la molécule  $Me_2C=CH_2$  (Figure 5.40) et/ou par une réaction de transposition entre C et N, produisant  $HN(CH_3)_3$  (Figure 5.41). Ces deux réactions permettent d'obtenir les liaisons W-N et W-C.

Il est clair que les deux réactions peuvent se produire simultanément et de ce fait conduire aux liaisons W-C et W-N observées par XPS.

Dans le cycle suivant, la molécule de BTBMW va s'adsorber sur les nouvelles liaisons N-H ou C-H produites par le cycle précédent.

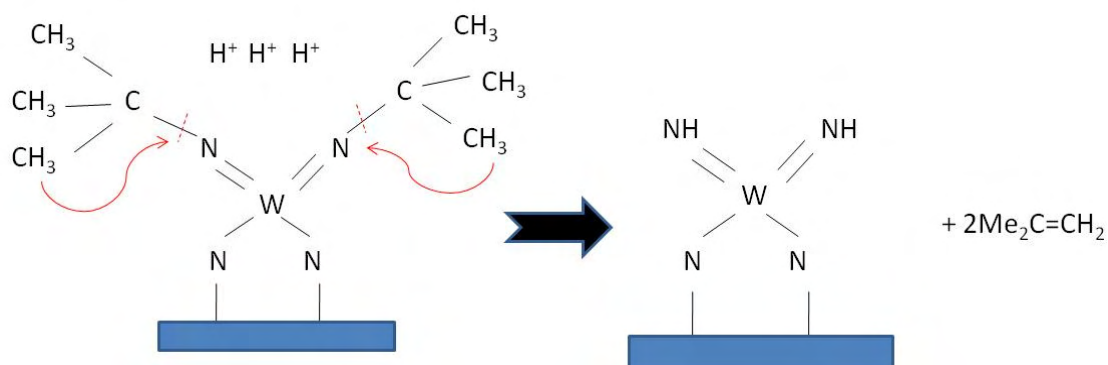


Figure 5.40: Réaction avec les radicaux libres

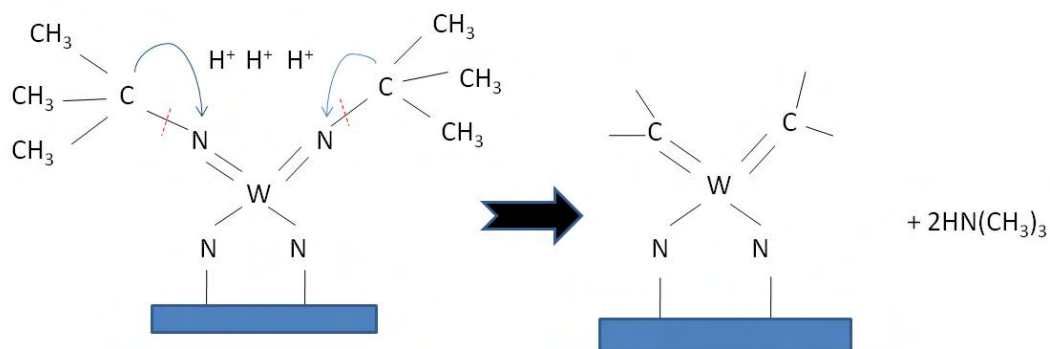


Figure 5.41: Transposition carbone-azote

Au début de la croissance, les sites actifs sont O-H. Il y a donc échange de ligand entre la molécule de précurseur et les liaisons O-H selon la réaction suivante :

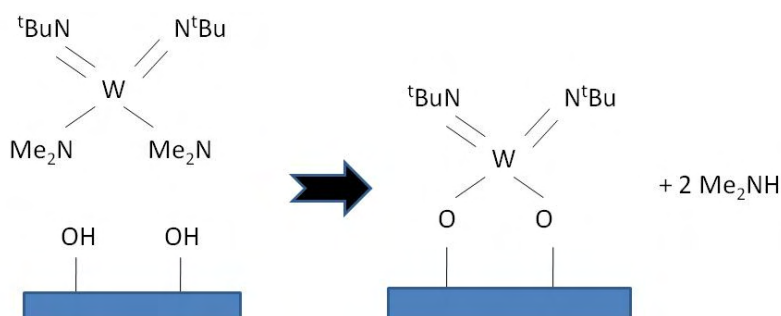


Figure 5.42: Echange de ligands avec les sites OH de surface.

### 8.2.2. Mécanisme avec décomposition de la molécule

On peut supposer que la molécule de BTBMW se décompose complètement, dû à une température élevée ou à l'effet du plasma. Dans ce cas, des radicaux  $H^*$ ,  $N^*$ ,  $W^*$  et  $C^*$  vont être générés et le film formé sera guidé par la thermodynamique (Figure 5.43).

Les calculs thermodynamiques effectués dans le paragraphe 1 ont montré que WC était plus stable que WN. En effet, les énergies libre de formation à 250°C de WC et WN sont respectivement -1460 kJ/mol et -1230 kJ/mol. Les molécules gazeuses s'évacueront sous forme de  $N_2$ ,  $H_2$ .

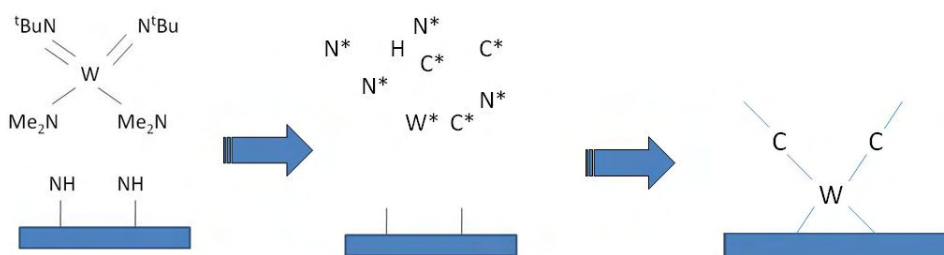


Figure 5.43: Dépôt de WC à partir de la décomposition complète du précurseur

Cas de dépôt réalisé à puissance de plasma élevée

Ce mécanisme est observable à puissance élevée, car le composé obtenu est  $WC_{1-x}$ . A faible puissance, on aurait tendance à avoir le mécanisme sans décomposition de la molécule du précurseur.

## 9. Intégration des films de W-N-C dans les capacités MIM

Dans ce paragraphe, nous allons voir les caractéristiques de l'interface électrode/ $Ta_2O_5$ . Ainsi nous allons comparer des capacités planaires composés de 43 nm de  $Ta_2O_5$  et 20 nm de TiN (référence),  $WC_x$  ou W(N,C) (cf. Figure 5.44). Dans un premier temps, nous présentons les résultats concernant les mesures de capacité avec les trois électrodes potentielles, ensuite les courants de fuite vont être analysés.

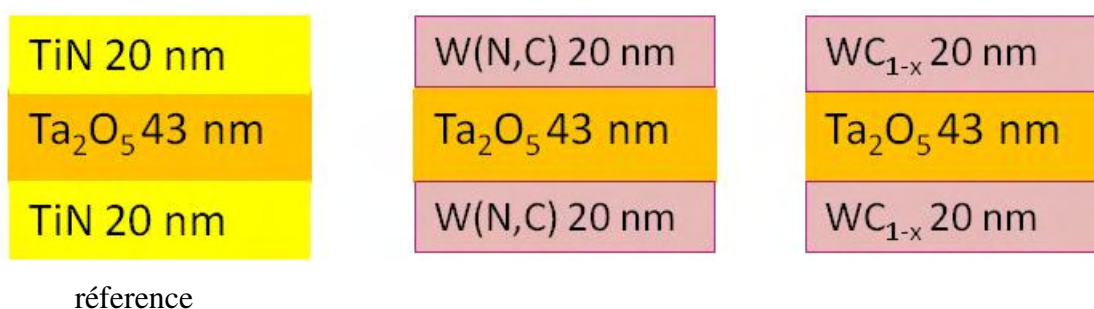


Figure 5.44: Empilements testés pour les capacités MIM.

Rappel des conditions de dépôt :

	WC	W(N,C)
Température de dépôt (T)	250°C	250°C
Puissance de plasma	600 W	300 W
durée de plasma	2 s	2 s
durée d'injection du précurseur	0,2	0,2
durée de purge	1,5 s	1,5 s
Pression de la chambre	4 Torr	4 Torr

### 9.1. Valeur de la capacité

Pour les trois empilements présentés en Figure 5.44, la valeur de la capacité a été mesurée. Dans ce paragraphe nous présentons les valeurs  $C_1$  et  $C_2$  sont ensuite extraits des courbes  $\Delta C/C$  (cf. chapitre 1). Les capacités contenant des films W-N-C seront comparées à la référence TiN/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiN.

**Tableau 5.18: Valeur de la capacité  $C_0$ , et des coefficients  $C_1$  et  $C_2$  en fonction de la structure étudiée.**

Electrode inférieure	Electrode supérieure	$C_0$ (fF/ $\mu\text{m}^2$ )	$C_1$ (ppm/V)	$C_2$ (ppm/V <sup>2</sup> )
TiN	TiN	4,76	180	64
W(C,N)	TiN	4,95	1150	198
WC <sub>1-x</sub>	TiN	4,85	1560	261
TiN	W(C,N)	4,9	100	81
TiN	WC <sub>1-x</sub>	4,81	633	252
W(C,N)	W(C,N)	4,89	1040	185
WC <sub>1-x</sub>	WC <sub>1-x</sub>	4,8	2030	449

Le Tableau 5.18, montre que la valeur de la capacité est plus élevée pour les capacités où une électrode de WC<sub>1-x</sub> ou W(N,C) est intégrée, que celle-ci soit en électrode supérieure ou inférieure.

Il a été montré qu'une couche interfaciale se formait entre Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et TiN [Deloffre2005], ce qui conduit à une diminution d'épaisseur résultante du diélectrique Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. En conséquence, comme la valeur  $C_0$  dépend de l'épaisseur du diélectrique, la valeur de la capacité diminue.

On peut supposer que dans le cas de W(N,C) et  $WC_{1-x}$  l'épaisseur de cette couche d'interface est faible, ou que sa constante diélectrique est plus forte, ce qui peut expliquer les valeurs de  $C_0$  obtenues.

En revanche, l'intégration d'électrode à base de carbure et nitrure de tungstène a dégradé la linéarité de la capacité MIM. En effet, on observe sur le Tableau 5.18 que les coefficients  $C_1$  et  $C_2$  sont plus élevés quand les électrodes sont des films de W(N,C) ou  $WC_{1-x}$  comparé à TiN. Le coefficient  $C_1$ , non nul, traduit la dissymétrie de la caractéristique  $C(V)$  qui résulte de la dissymétrie de la structure MIM étudiée.

Une variation des propriétés du diélectrique dans l'épaisseur (composition chimique, densité...) ou une évolution des charges aux interfaces peut entraîner une hétérogénéité de la distribution du champ électrique dans le diélectrique. Le coefficient  $C_2$  traduit la présence de dipôles dans le diélectrique.

L'une des explications possibles pour la dégradation de la linéarité est le plasma appliqué lors du dépôt de l'électrode supérieure. En effet, le plasma hydrogène peut changer la composition du diélectrique et introduire des défauts au sein du matériau.

Pour comprendre l'effet de plasma, nous avons comparé deux films de  $Ta_2O_5$  déposés sur silicium. L'un a subi de plus le plasma hydrogène mais sans dépôt de WNC. Les résultats sont mentionnés dans le Tableau 5.19.

**Tableau 5.19: Densités et épaisseurs obtenues par XRR pour des couches de  $Ta_2O_5$  déposés sur Si.**

Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> étudié	Couche supérieure Pour la modélisation XRR		Couche principale Pour la modélisation XRR	
	e(nm)	d(g/cm <sup>3</sup> )	e(nm)	d(g/cm <sup>3</sup> )
Sans plasma hydrogène	2,6	7,34	55,3	7,32
Avec plasma hydrogène	3	7,19	50	6,84

Nous constatons que le plasma d'hydrogène diminue l'épaisseur du diélectrique, et diminue sa densité en augmentant la porosité du film.

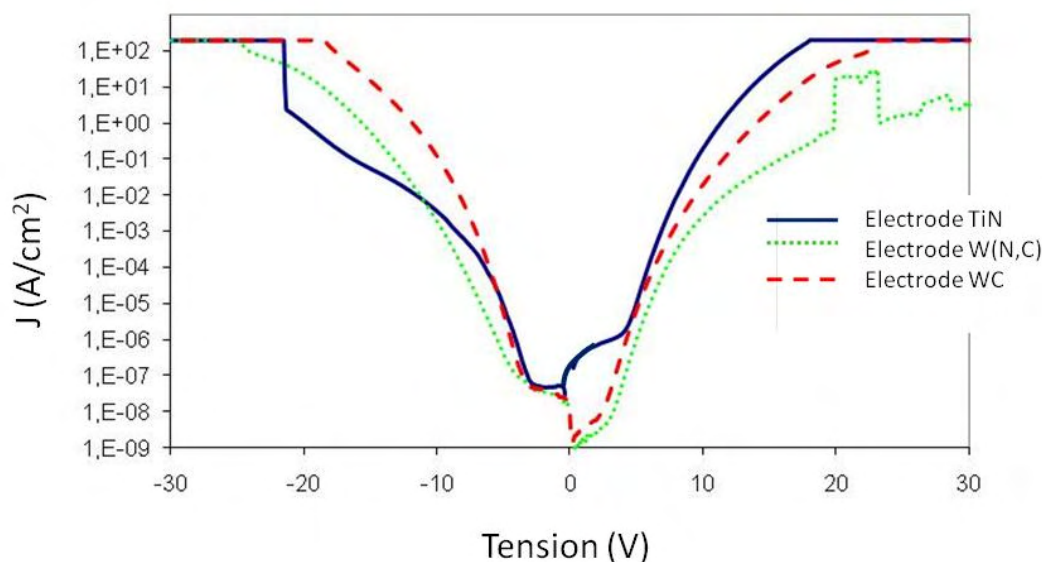
Cette diminution de la densité et de l'épaisseur du diélectrique peut s'accompagner de la formation de défauts, qui peuvent par exemple piéger des charges.

En effet, le plasma hydrogène dégrade les propriétés du diélectrique par création de défauts d'oxygène par exemple, il y a formation dans le diélectrique de  $Ta_2O_5$  sous stœchiométrique. Ceci peut en partie expliquer la dégradation des coefficients  $C_1$  et  $C_2$ .

## 9.2. Courants de fuite et tension de claquage de la capacité

Les courants de fuite mesurés pour les capacités planaires précédentes sont représentés sur la Figure 5.45.

Remarque : On rappelle que les courants de fuite en polarisation positive traduisent l'injection d'électrons par l'électrode inférieure, et les courants de fuites en polarisation négative, l'injection d'électrons par l'électrode supérieure.



**Figure 5.45:** Courants de fuite mesurés à 25°C sur des capacités MIM constituées de 43 nm de  $Ta_2O_5$  et différentes électrodes

On constate sur la Figure 5.45, que les courants de fuite sont améliorés avec une électrode de W(N,C) ou WC en polarisation positive. En revanche, ils sont dégradés en polarisation négative.

Les courants de fuites sont plus élevés en polarisation positive avec une électrode TiN seule car son travail de sortie est plus faible que celui du  $WC_{1-x}$  et W(N,C) (cf. paragraphe 6.4). En effet, le travail de sortie du TiN est de 4,8 eV alors que celui du W(N,C) est de 5,2 eV.

Le travail de sortie du WC se situant entre ces deux valeurs, les courants de fuites associés à cette électrode sont entre ceux obtenus avec une électrode TiN et ceux obtenus avec W(N,C).

La dégradation des courants de fuite en polarisation négative est due à la dégradation de l'interface électrode/diélectrique supérieure induite par le plasma lors du dépôt.

## **10. Conclusion du chapitre**

Dans ce chapitre, nous avons étudié le dépôt ALD du W-N-C assisté par plasma, avec un précurseur organométallique, le BTBMW.

Nous avons vu tout d'abord la thermodynamique associée au système W-N-C. Il n'existe pas d'information thermodynamique sur un composé ternaire  $W_N C_y$ . On a en effet des domaines d'équilibre, où les phases WN, WC et carbone et/ou tungstène peuvent exister. De plus en ce qui concerne le composé WN, qu'il soit défini ou en solution solide, il reste instable à haute température et basse pression.

Nous avons vu aussi que le dépôt PEALD répondait bien aux critères de dépôt ALD : la vitesse de croissance est indépendante de la température dans la « fenêtre ALD » et aussi indépendante du nombre de cycles, après un régime transitoire. La vitesse de croissance arrive à saturation quand la durée d'injection du précurseur augmente.

Les paramètres du plasma sont les plus influents sur les propriétés physico-chimiques et électriques des films de W-N-C, plus particulièrement sa puissance. L'augmentation de la puissance RF, ou la durée du plasma favorise la diminution de la résistivité. Cette diminution de la résistivité est associée à la formation de liaisons W-C, observées par XPS. En effet, les films déposés sont composés de tungstène, d'azote et de carbone, comme l'a montré l'étude thermodynamique. Cependant, à forte puissance, l'azote disparaît et la concentration de carbone augmente. WC étant moins résistif que WN, la résistivité totale du film diminue quand la puissance du plasma augmente. Ce changement de composition avec l'augmentation de puissance va également conduire à une diminution du travail de sortie. En effet, l'azote étant plus électronégatif que le carbone, le film déposé à faible puissance aura un travail de sortie supérieur.



La structure des films déposés, elle aussi, dépend de la puissance de plasma utilisé pour le dépôt. En effet, à faible puissance, les films obtenus sont constitués de solution solide de W(N,C) basée sur les phases  $W_2N$  et  $WC_{1-x}$  dont la cristallinité augmente avec la durée et la température de recuit. A forte puissance, le film obtenu est plus cristallin avec des nanocristaux de  $WC_{1-x}$ .

Les mécanismes de croissance PEALD ont été proposés selon que la molécule de précurseur s'adsorbe ou se décompose avant adsorption.

Dans le premier cas (cas des conditions basse puissance), le mécanisme comporte tout d'abord une étape de transamination où les radicaux amines sont libérés du BTBMW par réaction avec l'hydrogène et forme  $Me_2C=CH_2$ . Ensuite, le composé surfacique va réagir avec les radicaux d'hydrogène issus du plasma. Ceci permet de créer les liaisons W-N et/ou W-C.

Dans la seconde hypothèse, où la molécule se décompose avant adsorption (cas des conditions haute puissance), des radicaux  $H^*$ ,  $N^*$ ,  $W^*$  et  $C^*$  (et autres) vont être générés et les carbures de tungstène étant plus stable que les nitrures, WC aura davantage tendance à se former.

Enfin, les films de W-N-C ont été intégrés en association au TiN comme électrodes dans des structures de capacités MIM. Cette première étude du W-N-C PEALD en tant qu'électrode a montré des résultats électriques encourageants. En effet, les valeurs de capacité sont supérieures à celles obtenues avec TiN seul, car aucune couche interfaciale ne se forme entre l'électrode et le diélectrique. La dégradation de la linéarité est, quant à elle, due à l'effet de plasma d'hydrogène sur le diélectrique. En effet, le plasma va diminuer l'épaisseur du diélectrique, diminue sa densité et peut créer des défauts qui dégrade la linéarité par piégeage de charges par exemple. Le plasma a conduit aussi à une dégradation des courants de fuites en polarisation négative car il dégrade l'interface électrode/diélectrique supérieure, ce qui confirme la présence de défauts dans le diélectrique.

En revanche, grâce au travail de sortie supérieur du W-N-C par rapport au TiN, les courants de fuites ont été améliorés en polarisation positive.

## **Conclusion générale**



Nous nous sommes intéressés au développement de procédés de dépôt de films minces de Ti-N-C et W-N-C par PEALD (Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition) pour l'élaboration d'électrodes de capacités Métal/Isolant/Métal (MIM)

Les capacités MIM sont utilisées dans de nombreuses applications telles que les mémoires DRAM, les convertisseurs analogiques/numériques, le filtrage RF ou le découplage. Afin de répondre aux performances exigées, le matériau  $Ta_2O_5$  a été choisi comme diélectrique. Une bonne linéarité en tension et une permittivité diélectrique élevée en font un excellent matériau pour cette application. Dans le cas des électrodes, le choix a été porté sur les systèmes ternaires Ti-N-C et W-N-C qui ont une faible résistivité, un travail de sortie élevé et une bonne stabilité thermodynamique avec le  $Ta_2O_5$ .

La méthode PEALD a été choisie comme méthode de dépôt car elle permet des dépôts conformes dans les tranchées et les températures de dépôt sont compatibles avec les procédés d'élaboration des circuits intégrés (inférieur à  $400^\circ C$ ).

Nous avons commencé l'analyse des dépôts de Ti-N-C et W-N-C en effectuant des simulations thermodynamiques du dépôt ALD à partir des précurseurs TDMAT et BTBMW, précurseur respectifs de dépôt du Ti-N-C et W-N-C.

En ce qui concerne le système Ti-N-C nous obtenons les résultats suivants :

- le film obtenu est composé d'une solution solide  $Ti(C,N) + C_{\text{graphite}}$ .
- la quantité de carbone dans la solution solide augmente quand la température augmente et que la pression diminue.

Pour le système W-N-C, nous obtenons un mélange WN-WC mais dès que la température augmente et/ou que la pression diminue, WN étant instable, l'azote disparaît de la composition du solide.

Nous avons montré par la suite que les dépôts PEALD de nos films répondent bien aux critères de dépôt ALD.

- la vitesse de croissance est indépendante de la température dans la « fenêtre ALD »
- la saturation de la surface du substrat est obtenue quand la durée d'injection du précurseur augmente

Les études de l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés des films de Ti-N-C et W-N-C ont montré que la température et le plasma jouent un rôle très important sur les propriétés des films déposés. En effet, l'augmentation de la température permet de diminuer la résistivité des films déposés.

Le plasma reste le paramètre le plus important. Tout d'abord, par sa nature, en effet un plasma d'azote va conduire à déposer des films de résistivité élevée, alors qu'un plasma d'hydrogène tend à diminuer cette résistivité en éliminant les impuretés de carbone et en favorisant les liaisons carbone-métal qui conduisent à des films moins résistifs que les films contenant de nombreuses liaisons C-H. Le plasma d'azote quant à lui favorise les liaisons C-H.

Ensuite, l'augmentation de la puissance ou la durée de plasma favorise la diminution de la résistivité en modifiant le type de liaisons majoritaires. En effet, à forte puissance la formation de liaisons métal-carbone (Ti-C ou W-C) est favorisée.

Ce changement de liaison avec l'augmentation de puissance va également conduire à une diminution du travail de sortie. En effet, l'azote étant plus électronégatif que le carbone, le film déposé à faible puissance aura un travail de sortie supérieur.

La microstructure des films déposés dépend elle aussi de la puissance de dépôt. Les films de Ti-N-C sont composés d'une solution solide entre TiC et TiN : Ti(N,C), comme l'ont montré les simulations thermodynamique. Quand on augmente la puissance de dépôt, le pourcentage de TiC dans Ti(N,C) augmente.

En qui concerne les films de W-N-C, ceux-ci sont composés à faible puissance de la solution solide W(N,C) dont les bornes de composition sont  $W_2N$  et  $WC_{1-x}$ . A forte puissance, les films obtenus sont composés de  $WC_{1-x}$ .

Nous avons par la suite proposé des mécanismes de croissances PEALD pour les dépôts de Ti-N-C ainsi que pour ceux de W-N-C. Dans le cas du dépôt de Ti-N-C à partir de TDMAT, le mécanisme comporte tout d'abord une étape de transamination. Ensuite, le composé surfacique réagit avec les radicaux d'hydrogène issus du plasma. A faible puissance, les espèces diméthylamino  $-N(CH_3)_2$  vont progressivement s'accumuler dans le film de Ti-N-C après chaque cycle et conduire à une faible densité du film déposé. Ceci facilite l'oxydation du film TiN sous exposition à l'air et augmente sa résistivité.

A forte puissance, par contre, un réarrangement d'atomes de carbone et azote, ou une réaction de transposition va se produire. Cette réaction va tendre à favoriser la formation de liaisons Ti-C, ce qui conduit à une diminution de la résistivité des films.

En ce qui concerne le dépôt W-N-C à partir de BTBMW, deux mécanismes de croissance sont susceptibles de produire. Dans le premier cas, le mécanisme est similaire au TDMAT, il comporte tout d'abord une étape de transamination où les radicaux amines sont libérés du BTBMW par réaction avec l'hydrogène en formant  $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$ . Ensuite le composé surfacique va réagir avec les radicaux d'hydrogène issus du plasma. Ceci permet de créer les liaisons W-N et/ou W-C.

Dans la seconde hypothèse, la molécule se décompose avant adsorption, des radicaux vont être générés et le composé WC étant thermodynamiquement plus stable que WN, il aura davantage tendance à se former.

Enfin nous avons étudié les caractéristiques électriques des capacités MIM intégrant le Ti-N-C et W-N-C en tant qu'électrode. D'un point de vue morphologique, les dépôts PEALD du Ti-N-C sont conformes dans les tranchées et homogènes en épaisseur et composition. La faible température de dépôt PEALD par rapport au MOCVD conduit à de faibles courants de fuites car le diélectrique est moins dégradé.

Les résultats obtenus avec les films de W-N-C, intégrés comme électrodes dans des structures de capacités MIM, sont les suivants :

- les valeurs de capacité sont supérieures à celles obtenues avec TiN seul. Ceci peut être attribué à une couche d'interface parasite plus mince dans le cas de W-N-C.
- La linéarité en tension est dégradée. Ceci pourrait être du à l'effet de plasma d'hydrogène qui génère des défauts dans le diélectrique, et dégrade la linéarité par piégeage de charges par exemple.
- En polarisation négative les courants de fuites sont dégradés. Ceci est probablement du à l'effet de plasma, car il dégrade l'interface électrode/diélectrique. En revanche, les courants de fuites ont été améliorés en polarisation positive grâce au travail de sortie supérieur du W-N-C par rapport au TiN.
- La résistivité W-N-C est plus forte que la résistivité du TiN, ce qui peut générer une résistance en série avec la capacité, et dégrader les performances des MIMs.

Il serait intéressant par la suite, d'étudier plus en détails l'interface entre les électrodes W-N-C (ou Ti-N-C) et le diélectrique afin de comprendre l'amélioration de la valeur de capacité et la dégradation de la linéarité. Les images TEM ont montré une absence de couche d'interface entre le diélectrique et les électrodes de W-N-C, cependant il faut coupler ces résultats à des analyses XPS et XRR.

Nous avons montré que les caractéristiques électriques telles que la résistivité et le travail de sortie sont fonction des propriétés du matériau déposé, et que celles-ci dépendent des paramètres de dépôt. Il serait intéressant alors d'utiliser un autre précurseur pour comparer les propriétés physico-chimiques et électriques des films obtenus.

Il apparaît après cette étude que les électrodes à partir de composés ternaire Ti-N-C ou W-N-C améliorent les performances électriques des capacités MIM comparés au TiN habituellement utilisé en microélectronique. Par contre le procédé de dépôt PEALD n'est pas adapté au dépôt d'électrodes, spécialement l'électrode supérieure. En effet le plasma dégrade les propriétés du diélectrique et de ce fait dégrade les performances électriques des capacités. Il serait intéressant d'utiliser un procédé avec un plasma déporté (ou indirect) qui n'affecte pas directement le substrat.

# **Bibliographie**





...A.....

[Agudelo2008] : L.C. Agudelo, R. Ospina, H.A. Castillo, A. Devia, *Physica Scripta*, **T131**, 14006 (2008)

[Alers1998] : G.B. Alers, D.J. Werder, Y. Chabal, H.C. Lu, E.P. Gusev, E. Garfunkel, T.Gustafsson, R.S. Urdahl, *Applied Physics Letters*, **73** (11), 1517-1519 (1998)

[Allers2003] : K.H Allers, P. Brenner, M. Schrenk, *Proc. of BIPOLAR/BICMOS Circuits and Technology meeting*, 35-38 (2003)

...B.....

[Bajolet2005] : A. Bajolet, J.C. Giraudin, C. Rossato, L. Pinzelli, S. Bruyere, S. Cremer, T.Jagueneau, P. Delpech, L. Montes, G. Ghibaudo, *Proc. of the 35th European Solid-State Device Research Conference*, 121-124 (2005)

[Bandyopadhyay2000] : D. Bandyopadhyay, R.C. Sharma, and N. Chakraborti, *Journal of Phase Equilibria*, **21** (2), 192 (2000)

[Bchir2003] : O.J. Bchir, K.M. Green, M.S. Hlad, T.J. Anderson, B.C. Brooks, C.B. Wilder, D.H. Powell, L. McElwee-White, *Journal of Organometallic Chemistry*, **684**, 338-350 (2003)

[Bchir2004] : O.J. Bchir, K.C. Kim, T. J. Anderson, V. Craciun, B.C. Brooks, and L.McElwee-White, *Journal of The Electrochemical Society*, **151** (10) G697-G703 (2004)

[Bchir2005] : O.J. Bchir, K.M. Green, H.M. Ajmera, E.A. Zapp, T.J. Anderson, B.C. Brooks, L.L. Reitfort, D.H. Powell, K.A. Abboud, and L. McElwee-White, *Journal of The American Chemical Society*, **127**, 7825-7833 (2005)

[Becker2003] : J.S. Becker, S.Suh, S. Wang, R.G. Gordon, *Chemical Materials*, **15**, 2969-2976 (2003)

[Besling2002] : W. F. A. Besling, E. Young, T. Conard, C. Zhao, R. Carter, W. Vandervorst, M. Caymax, S. De Gendt, M. Heyns, J. Maes, M. Tuominen, Suvi Haukka, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **303**, 123-133 (2002)

[Blonkowski 2001] : S. Blonkowski, M. Regache, A. Halimaoui, *Journal of Applied Physics*, **90** (3), 1501-1508 (2001)

[Bocharov2005] : S. Bocharov, Z. Zhang, T.P. Beebe Jr., A.V. Teplyakov, *Thin Solid Films*, **471**, 159- 165 (2005)

[Briggs1983] : D. Briggs, M.P. Seah, *John Wile & sons*, New York (1983)

[Brown1968] : D.M. Brown, P.V. Gray, F.K. Heumann, H.R. Philipp, E.A. Taft, *Journal of the Electrochemical Society.*, **115** (3), 311-317 (1968)

[Bystrova2005] : S. Bystrova, A. A. I. Aarnink, J. Holleman, and R. A. M. Wolters, *Journal of The Electrochemical Society*, **152** (7), G522-G527 (2005)

...C.....

[**Chanelière1998**] : C. Chaneliere, S. Four, J.L. Autran, R.A.B. Devine, N.P. Sandler, *Journal of Applied Physics*, 83 (9), p 4823-4829 (1998)

[**Chang1999**] : J.P. Chang, R.L. Oplia, G.B. Alers, M.L. Steigerwald, H.C. Lu, E. Garfunkel, T. Gustafsson, *Solid State Technology*, **42**, 43 (1999)

[**Chen1984**] : J.Y. Chen, R.C. Henderson, J.T. Hall, J.W. Peters, *Journal of the Electrochemical Society*, **131**, 2146 (1984)

[**Ciu1997**] : F.C. Chiu, J.J. Wang, J.Y. Lee, S.C. Wu, *Journal of Applied Physics*, **81** (10), 6911 (1997)

[**Choi2005**] : K. Choi, P. Lysaght, H. Alshareef , C. Huffman, H.-C. Wen, R. Harris, H. Luan, P.-Y. Hung, C. Sparks, M. Cruz, K. Matthews, P. Majhi, B.H. Lee, *Thin Solid Films*, **486**, 141– 144 (2005)

[**Corneille1995**] : J.S. Corneille, P.J. Chen, C.M. Truong, W.S. Oh, D.W. Goodman, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **13** (3), 1116 (1995).

...D.....

[**Deloffre2005**] : E. Deloffre, “Fabrication et Caractérisation Physico-chimique et Electrique d’Empilements TiN/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiN - Application aux Capacités MIM pour les Circuits Intégrés Analogiques et Radiofréquence” *Thèse INPG* (2005).

[**Denpoh1998**] : K. Denpoh, *IEEE Trans. on Semiconductor Manufacturing*, **11** (1), 25 (1998)

[**Dey2004**] : S.K. Dey, J. Goswami, D. Gu, *Applied Physics Letters*, **84** (9), 1606 (2004)

[**Dezelah2005**] : C.L. Dezelah, O.M. El-Kadri, M.J. Heeg, L. Niinistö, and C.H. Winter, *Proc. of ALD 2007*.

[**Dolgushev1997**] : N.V. Dolgushev, A.A. Malkov, A.A. Malygin, S.A. Suvorov, A.V. Shchukarev, A.V. Beljaev, V.A. Bykov, *Thin Solid Films*, **293**, 91 (1997)

[**Driessen2001**] : J.P.A.M. Driessen, J. Schoonman, K.F. Jensen, *Journal of the Electrochemical Society*, **148**, G178 (2001)

[**Dutron1996**] : A. M. Dutron, “Dépôts LPCVD de siliciures ternaires Me-Si-N (Me=Re, W, Ti, Ta) pour des applications en microélectronique” *Thèse INPG* (1996)

...E.....

[**Elam2003**] : J.W. Elam, M. Schuisky, J.D. Ferguson, S.M. George, *Thin Solid Films*, **436**, 145–156 (2003)

[**Elers2002**] : K.E. Elers, V. Saanila, P3.J. Soininen, W.M. Li, J.T. Kostamo, S. Haukka, J. Juhanoja, W.F Besling, *Chemical Vapor Deposition*, **8** (4), 149-153 (2002)

[Elers2005] : K.E. Elers, J. Winkler, K. Weeks, S. Marcus, *Journal of the Electrochemical society*, **152**, G589 (2005)

[Everett1972] : D.H. Everett, *Pure Appl. Chem.* 31, 579 (1972)

[Ezhilvalavan1998] : S. Ezhilvalavan and T.-Y. Tseng, *Journal of Applied Physics*, **83**, 4797 (1998)

...F.....

[FACTSAGE] : www.factsage.com

[Fleming2000] : R.M. Fleming, D.V. Lang, C.D.W. Jones, M.L. Steigerwald, D.W. Murphy, G.B. Alers, Y.H. Wong, R.B van Dover, J.R. Kwo, A.M. Sergent, *Journal of Applied Physics.*, **88** (2), 850-862 (2000)

...G.....

[Gaillard2006] : N. Gaillard, "Etude des propriétés morphologiques, électriques et chimiques de l'interface Métal/Isolant et de leur impact sur les performances de la capacité TiN/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiN, *Thèse Université Joseph Fourier* (2006)

[Giraudon1998] : J.-M. Giraudon, P. Devassine, L. Leclercq, G. Leclercq, *Journal of Materials Science*, **33**, 1369 (1998)

[Green2002] : M.L. Green, *Journal of Applied Physics*, **92**, 7168 (2002)

[Gros-Jean2002] : M. Gros-Jean, S. Cremer, C. Besset, O. Salicio, as discussed at the *11th Workshop on Dielectrics in Microelectronics*, 73-76 (2002).

[Guillermet1993] : A.F. Guillermet, S. Jonsson, *Z. Metallkd.*, **84**, 2 (1993)

...H.....

[Hakuli2000] : A. Hakuli, A.Z. Kytökivi, A.O.I. Krause, *Applied Catalysis A*, **190**, 219 (2000)

[Haukka1993] : S. Haukka, E.L. Lakomaa, A. Roots, *Journal of Physical Chemistry*, **97**, 5085-5094 (1993)

[Heil2005] : S.B.S. Heil, E. Langereis, A. Kemmeren, F. Roozeboom, M.C.M. van de Sanden, W. M. M. Kessels, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **23** (4), L5-L8 (2005)

[Heil2006] : S. B. S. Heil, E. Langereis, F. Roozeboom, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels, *Journal of The Electrochemical Society*, **153** (11), G956-G965 (2006)

[Hesto1986] : P.Hesto, "Nature of electronic conduction" extrait de "Instabilities in silicon devices", *North Holland, Amsterdam*, **1**, p. 263 (1986)

...I.....

[**Iida1990**] : T. Iida, M. Nakahara, S. Gotoh, H. Akiba, *IEEE Custom Integration Circuits Conference*, 18.5.1 (1990).

[**Ino1994**] : M.Ino, N.Inoue, M. Yoshimaru, "Silicon nitride thin film deposited by LPCVD with in situ HF vapor cleaning and its application to stacked DRAM capacitor fabrication" *IEEE Trans. On Electron Devices* **41** (5), 703 (1994)

...J.....

[**Jeong2004**] : Y-K. Jeong, S-J. Won, D-J. Kwon, M-W. Song, W-H. Kim, M-H. Park, J-H. Jeong, H-S. Oh, H-K. Kang, K-P. Suh, *Symposium on VLSI Technology, Digest of Technical Papers*, 222-223 (2004)

[**Jimenez1995**] : C. Jimenez, S. Gilles, C. Bernard, R. Madar, *Surface and Coating Technology*, **76-77**, 237-243 (1995)

[**Jolly2003**] : F. Jolly, M. Passacantando, V. Salerni, L. Lozzi, P. Picozzi, S. Santucci, *Journal of Non-Crystalline Solids* **322**, 233 (2003).

[**Jonsson1993**] : S.Jonsson, Thesis of the Royal Institute of Technology, Div. Physical Metallurgy, Sweeden (1993)

[**Jung1998**] : S. Jung, J.G. Lee, J. Kim, *Journal of the Korean Physical Society*, **32**, 1710 (1998)

[**Juppo2000**] : M. Juppo, M. Ritala, M. Leskelä, *Journal of The Electrochemical Society*, **147** (9), 3377-3381 (2000)

...K.....

[**Katz1991**] : A. Katz, A. Feingold, S.J. P. Pearton, S. Nakahara, M. Ellington, U.K. Chakrabarti, M. Geva, E. Lane, *Journal of Applied Physics*, **70** (7), 3666 (1991)

[**Kesley1999**] : J.E. Kelsey, C. Goldberg, G. Nuesca, G. Peterson, A.E. Kaloyerosa, *Journal of Vacuum Science Technology B* **17**(3), 1101 (1999)

[**Kim1991**] : Y.T. Kim, S.K. Min, *Applied Physics Letters*, **59**, 929 (1991)

[**Kim2002**] : H.Kim, S.M. Rossnagel, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **20**, 802 (2002)

[**Kim2003**] : D.H. Kim, Y.J. Kim, Y.S. Song, B-T. Lee, J.H. Kim, S. Suh, R. Gordon *Journal of The Electrochemical Society*, **150** (10), C740-C744 (2003)

[**Kim\*2003**] : J.Y. Kim, Y. Kim, H. Jeon, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2* **42**, L414 (2003)

[**Kim2004**] : S-H. Kim, S.S. Oh, H.M. Kim, D.H. Kang, K.V. Kim, W.M. Li, S. Haukka, M. Tuominen, *Journal of The Electrochemical Society*, **151** (4), D272-D282 (2004)

[**Kim\*2004**] : J. Y. Kim, S.Seo, D.Y. Kim, H. Jeon and Y. Kim, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **22** (1), 8 (2004)

[**Kim\*2005**] : J.Y. Kim, D.Y. Kim, H.O. Park, H. Jeon, *Journal of The Electrochemical Society*, **152** (1), G29-G34 (2005)

[**Kim2006**] : S-H. Kim, J. Kim, N. Kwak, H. Sohne, J.Kim, S-H. Jung, M-R. Hong, J.H. Lee, J. Collins, *Electrochemical and Solid State Letters*, **9** (3), C54-C57 (2006)

[**Kim2007**] : S-H. Kim, J. Kim, J.H. Lee, N. Kwak, J.Kim, S-H. Jung, M-R. Hong, S.H. Lee, J. Collins, H. Sohne, *Journal of The Electrochemical Society*, **154** (8), D435-D441 (2007)

[**Kim2009**] : D.J. Kim, O.H. Kim, T.J. Anderson, J. Koller, L. MacElwee, *Proc. of the 36th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films*, 8 (2009)

[**Klaus2000**] : J.W. Klaus, S.J. Ferro, S.M. George, *Journal of The Electrochemical Society*, **147** (3), 1175-1181 (2000)

...L.....

[**Lai1999**] : B.C. Lai, J.Y. Lee, *Journal of The Electrochemical Society*, **146**, 266 (1999)

[**Langereis2006**] : E. Langereis, S. B. S. Heil, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels, *Journal of applied Physics* **100**, 23534 (2006)

[**Lee2004**] : B.H. Lee, K. Yonga, *Journal of Vacuum Science and Technology. B*, **22**(5), (2004).

[**Leskelä1990**] : M. Leskelä, *Acta Polytech. Scand., Chem. Technol. Ser.* **195**, 67 (1990)

[**Li2002**] : W.M. Li, K. Elers, J. Kostamo, S. Kaipio, H. Huotari, M. Soininen, P.J. Soininen, M. Tuominen, S. Haukka, S. Smith, W. Besling, *Proc. of International Interconnect Technology Conference* (2002)

[**Li2005**] : W.M. Li, H. Sprey, I. Raaijmakers, D. Kumar, W. Koh, *Solid State Technology*, **48**, 2005

[**Lim2001**] : J.W. Lim, H.S. Park, S.W. Kang, *Journal of The Electrochemical Society*, **148**, C403 (2001)

[**Liu2004**] : Y. Liu, S. Zha, M. Liu, *Chemistry of Materials* **16**, 3502 (2004).

[**Lopes1992**] : M. C. V. Lopes, C. M. Hasenack, *Journal of The Electrochemical Society*, **139**, 2909 (1992).

...M.....

[**Machida1995**] : K. Machida, K. Miura, Y. Ozaki, E. Arai, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **13** (5), 2013-2015 (1995)

[**Moon1999**] : B. Moon, C. Isobe, J. Aoyama, *Journal of applied Physics*, **85**, 1731 (1999)

[**Matsuhashi1994**] : H.Matsuhashi, S. Nishikawa, *Japanese Journal of Applied Physics*, Part. 1, **33** (3A), 1293-1297 (1994)

[**Matsuo1999**] : P.J. Matsuo, T.E.F.M. Standaert, S.D. Allen, G.S. Oehrlein, *Journal of Vacuum Science and Technology B*, **17** (4), 1435 (1999)

[**Michaelson1978**] : H. B. Michaelson, *Journal of Rehabilitation Research and Development* **22**, **1**, 72 (1978)

[**Mornioli2001**] : « Microscopie des défauts cristallins », *Ed. Société Française des Microscopie*, ouvrage collectif sous la direction de J.P. Mornioli (2001)

[**Mulliken1934**] : R. S. Mulliken, *Journal of Chemical Physics*, **2**, 782 (1934)

[**Musschot2008**] : J. Musschoot, Q. Xie, D. Deduytsche, S. Van den Berghe, R.L. Van Meirhaeghe, C. Detavernier, *Microelectronic Engineering* **86**, 72–77 (2009)

...N.....

[**Ng2002**] : C.H. Ng, K.W. Chew, J.X. Li, T.T. Tjoa, L.N. Goh, S.F. Chu, *IEDM Digest of Technical papers*, 214 (2002)

[**Nohira2002**] : H. Nohira, W. Tsai, W. Besling, E. Young, J. Petry, T. Conard, W. Vandervorst, S. De Gendt, M. Heyns, J. Maes, M. Tuominen, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **303**, 83 (2002)

[**Norton2001**] : E.T. Norton, Jr. and C. Amato-Wierda, *Chemical Materials*, **13**, 4655-4660 (2001)

...O.....

[**O'Dwyer 1973**] : J.J. O'Dwyer "The theory of electrical conduction and breakdown in solid state" *Clarendon, Oxford*, 1973.

[**Olewine2001**] : M.C Olewine, K.F Saiz, T.Mahatdejkul, R. Dondero, "Metal-Insulator-Metal (MIM) capacitors for RF-BiCMOS technology", *Proc. of Advanced Metallization Conference*, 479-485 (2001)

[**Okamoto1993**] : H. Okamoto, *Journal of Phase Equilibria*, **14** (4), (1993)

[**Okamoto1998**] : H. Okamoto, *Journal of Phase Equilibria*, **19** (1), 89 (1998)

...P.....

[**Park1997**] : B. Park, D. Ko, Y. Kim, J. Ha, Y. Park, S. Lee, M. Lee, U. Chung, Y. Koh, M. Lee, *Journal of Applied Materials*, **26**, L1 (1997)

[**Pauleau2004**] : Y. Pauleau, "Procédés chimiques de dépôt à partir d'une phase vapeur » *Ed. Hermès* (2004)

[**Poole1916**] : H. H. Poole, *Phil. Mag.* **32**, 112 (1916)

[**Puurunen2004**] : R.L. Puurunen and W. Vandervorst, *Journal of Applied Physics*, **96**, 7686 (2004)

...R.....

[**Raaijmakers1993**] : I.J. Raaijmakers, *Thin Solid Films*, **247**, 85 (1993)

[**Rautiainen2002**] : A. Rautiainen, M. Lindblad, L.B. Backman, R.L. Puurunen, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **4**, 2466 (2002)

[**Ritala1995**] : M. Ritala, M. Leskelä, E. Rauhala, P. Haussalo, *Journal of the Electrochemical Society*, **142**, 2731 (1995)

[**Ritala1998**] : M. Ritala, M. Leskelä, E. Rauhala, J. Jokinen, *Journal of the Electrochemical Society*, **145** (8), (1998)

[**Roop1978**] : R.M. Roop, J.L. Saltich, *Proc. Of the IEEE International Electron device Meeting*, 456 (1978)

[**Rosnagel2000**] : S.M. Rosnagel, A. Sherman, F. Turner, *Journal of Vacuum Science and Technology B*, **18**, 2016 (2000)

...S.....

[**Satta2002**] : A. Satta, *Journal of Applied Physics*, **92**, 7641 (2002)

[**Schottky1914**] : W. Schottky, *Phys. Z.* **41**, 57 (1940)

[**Seifert1996**] : H.J. Seifert, H.L. Lukas, G. Petzow, *Journal of Phase Equilibria*, **17** (1), 24-35 (1996).

[**SGTE2004**] : Scientific Group Thermodata Europ 2004, [www.sgte.com](http://www.sgte.com)

[**Shevjakov1967**] : A.M. Shevjakov, G.N. Kuznetsova, V.B. Aleskovskii, *Proc. Of the second USSR conference on high-Temperature Chemistry of oxide*, 149-155 (1965)

[**Sim2003**] : H.S. Sim, S. Kim, H. Jeon, Y.Kim, *The Japan Society of Applied Physics*, **42**, 6359–6362 (2003)

[**Spee1993**] : C.L.M.A. Spee, F. Verbeek, J.G. Kraaijkamp, J.L. Linden, T. Rutten, H. Delhaye, E.A. van der Zouwen, H.A. Meinema, *Material Science Engineering B*, **17**, 108 (1993)

[**Sugiyama1975**] : K. Sugiyama, S. Pac, Y. Takahashi, S. Motojima, *Journal of the Electrochemical Society*, **122** (11), 1545 (1975)

[**Sun2001**] : Y.-M. Sun, S.Y. Lee, A.M. Lemonds, E.R. Engbrecht, S. Veldman, J. Lozano, J.M. White, *Thin Solid Films*, **397**, 109–115 (2001)

[**Sun2004**] : Y.-M. Sun, E.R. Engbrecht, T. Bolom, C. Cilino, J.H. Sim, J.M. White, J.G. Ekerdt, K. Pfeifer, *Thin Solid Films* **458**, 251–256 (2004)



[Suntola1977] : T. Suntola, J. Antson, brevet No. 52,359 (Finland )10 Septembre

...T.....

[Tanaka2002] : T. Tanaka, T. Nakajima, K. Yamashita, *Thin Solid Films*, **409**, 51–57 (2002)

[Tanimoto1992] : S. Tanimoto, M. Matsui, K. Kuroiwa, Y. Tarui, *Journal of the Electrochemical Society*, **137**, 1297 (1990)

...U.....

[Ulrich2000] : R.K. Ulrich, W.D. Brown, S.S. Ang, F.D. Barlow, A. Elshabini, T;G; Lenihan, H.A.Naseem, D.M. Nelms, J. Parkerson, L.W. Schaper, G. Morcan, “Getting aggressive with passive devices” , IEEE Circuits and Devices Magazine, **16** (5), 16-25, (2000)

...V.....

[Vahlas1991] : C. Vahlas, B.D. Ladouce, P.Y. Chevalier, C. Bernard, L. Vandebulcke, *Thermochimica Acta*, **180**, 23 ( 1991)

[Vanderlee2000] : A. Van Der Lee, *Applied Physics Letters*, **24**, 3803 (2001)

...W.....

[Wang1999] : M.-H. Wang, K.R. Hebert, *Journal of the Electrochemical Society*, **146**, 3741 (1999)

[Westlinder2004] : J. Westlinder, G. Sjöblom and J. Olsson, *Microelectronic Engineering*, **75**, 389 (2004)

[Wilk1999] : G. D. Wilk, R.M. Wallace, *Applied Physics Letters*, **74**, 2854 (1999)

[Wu2003] : J.-B.Wu, Y.W. Yang, Y.F. Lin and H.-T. Chiu, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **21** (5) (2003)

...Y.....

[Yun1998] : J.-Y. Yun, S.W. Rhee, *Thin Solid Films*, **320**, 163–165 (1998)

...Z.....

[Zeng1997] : K. Zeng and R. Schmid-Fetzer, *Proc. TMS-Meeting-Orlando* (1997)

[Zurcher2000] : P. Zurcher, P. Alluri, P. Chu, A. Duvallat, C. Happ, R. Henderson, J. Mendonca, M. Kim, M. Petras, M. Raymond, T. Remmel, D. Roberts, B. Steimle, J. Stipanuk, S. Straub, T. Sparks, M. Tarabbia, H. Thibieroz, M. Miller, *Proc. Of International Electron Devices Meeting*, 153-156 (2000)

## **Publications scientifiques relatives à la thèse**



## **Publications**

- “*PEALD WNC thin film as electrode for MIM capacitor*”  
R. Benaboud, T. Blomberg, M. Proust, P. Caubet, D. Ristoiu, E. Deloffre, S. Jeannot, C. Wyon, E. Blanquet, A. Farcy, M. Thomas, JP. Gonchond, M. Juhel, Pierre Bouillon, *Proc. of Advanced Metallization Conference (AMC)*, Albany, 2007
  
- “*Impacts of Cu metallization on high density damascene Cu/TiN/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiN/Cu Metal-Insulator-Metal capacitors*”  
M. Thomas, A. Farcy, C. Perrot, M. Gros-Jean, P. Joubin, I. Matko, M. Cordeau, P. Caubet, R. Benaboud, A. Bonnard, S. Guillaumet, T. Jagueneau, C. Richard, E. Deloffre, S. Cremer, B. Chenevier, J. Torres, *Proc. of Advanced Metallization Conference (AMC)*, p 177-183, San Diego, 2006.
  
- « *Low-temperature low-resistivity PEALD TiN using TDMAT under hydrogen reducing ambient* »  
  
Pierre Caubet, Tom Blomberg, Rym Benaboud, Christophe Wyon, Elisabeth Blanquet, Jean-Pierre Gonchond, Marc Juhel, Philippe Bouvet, Mickaël Gros-Jean, Jean Michailosa, Claire Richard, Blaise Iteprat  
*Journal of The Electrochemical Society*, 155(8),2008

## **Brevet**

- « *Composant électronique comprenant une couche barrière de TiCN* »  
R. Benaboud et P. Caubet

## **En cours de rédaction**

- “*Characteristics of ternary W-N-C films prepared by Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition for MIM capacitors*”  
R. Benaboud, E. Blanquet, C. Wyon, M. Gros-Jean  
To be submitted to *Journal of The Electrochemical Society*

---

**Etude thermodynamique et élaboration de dépôts métalliques (Ti-N-C, W-N-C) par PEALD (Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition) pour la réalisation d'électrodes de capacités Métal/Isolant/Métal dans les circuits intégrés.**

---

Les capacités MIM (Métal/Isolant/Métal), au cœur de cette étude, sont des composants intégrés entre les niveaux d'interconnexions. Le développement de nouvelle architecture en trois dimensions impose de déposer les films ultraminesces constituant la capacité MIM de manière très conforme. Ce qui conduit à utiliser un nouveau procédé de dépôt : la méthode ALD assistée par plasma ou PEALD. De plus l'augmentation des performances électriques des MIM passe par une maîtrise des propriétés des électrodes et des interfaces créées entre le diélectrique et les électrodes métalliques. Les matériaux développés dans cette étude sont Ti-N-C and W-N-C, déposés par PEALD à partir de précurseurs organométalliques TDMAT et BTBMW. Une étude sur les propriétés physico-chimiques et électriques des films est effectuée ainsi que l'intégration de ces films dans les capacités MIM.

**Mots clés :** Capacités MIM, PEALD, ALD, précurseurs organométalliques, Tétrakis(diméthylamide)de titane, TDMAT, bis(tertbutylimido)bis(diméthylamino)tungstène, BTBMW, Ti-N-C, W-N-C

---

**Thermodynamical study and elaboration of conductive films (Ti-N-C, W-N-C) by PEALD (Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition) for Metal/Isolant/Metal capacitors.**

---

MIM (Metal Insulator Metal) capacitors are widely integrated for RF and analog applications. The 3D architecture allows a capacitance density gain but require high conformality deposition technique to get conformal layers and high performance. PEALD method was used for the electrode and dielectric thin films deposition. Electrodes must exhibit a low resistivity, present a high work function and exhibit a good chemical compatibility with the dielectric material. To address these issues, Ti-N-C and W-N-C films have been investigated and deposited from organometallic precursors TDMAT et BTBMW. Chemical and electrical properties of the elaborated films and their integration as electrode in MIM capacitors are investigated

**Key words:** MIM capacitors, PEALD, ALD, organometallic precursors, Tétrakis(diméthylamide)titanium, TDMAT, bis(tertbutylimido)bis(diméthylamino)tungsten, BTBMW, Ti-N-C, W-N-C.