



HAL
open science

Etude des Propriétés Morphologiques, Electriques et Chimiques de l'Interface Métal/Isolant et de leur Impact sur les Performances de la Capacité TiN/Ta₂O₅/TiN

Nicolas Gaillard

► **To cite this version:**

Nicolas Gaillard. Etude des Propriétés Morphologiques, Electriques et Chimiques de l'Interface Métal/Isolant et de leur Impact sur les Performances de la Capacité TiN/Ta₂O₅/TiN. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2006. Français. NNT : . tel-00142484

HAL Id: tel-00142484

<https://theses.hal.science/tel-00142484v1>

Submitted on 19 Apr 2007

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.

Université Joseph Fourier

Etude des Propriétés Morphologiques, Electriques et Chimiques
de l'Interface Métal/Isolant et de leur Impact sur les Performances
de la Capacité TiN/Ta₂O₅/TiN

T H E S E

préparée au Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée (DRFMC)

par

Nicolas Gaillard

Présentée et soutenue publiquement le 15 décembre 2006

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR de L'Université Joseph Fourier

Spécialité « Micro et Nanoélectronique »

Directeur de thèse :

Ahmad Bsiesy

Composition du jury

M. René-Louis Inglebert
M. Paul Girard
M. Christophe Muller
M. Ahmad Bsiesy
M. Mickael Gros-Jean
M. François Bertin
M. Serge Blonkowski

Président
Rapporteur
Rapporteur
Directeur de thèse
Examineur
Examineur
Invité

Pour ma famille et mes amis

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu mon directeur de thèse Ahmad Bsiesy ainsi que mon encadrant Mickael Gros-Jean pour l'aide et le soutien qu'ils m'ont apportés durant ces trois années. Leur éternel enthousiasme et surtout leur confiance m'ont permis d'orienter librement mes recherches selon mes aspirations et mon imagination. Ils ont toujours cru en moi et je ne les en remercierai jamais assez.

Je souhaite aussi remercier messieurs Jean Michailos et Alain Schuhl, respectivement manager du service R&D de STMicroelectronics et directeur du laboratoire DRFMC/Spintec, pour m'avoir accueilli au sein de leurs services.

Mes remerciements vont également à mes rapporteurs Paul Girard et Christophe Muller pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Merci également aux autres membres du jury, René-Louis Inglebert et Serge Blonkowski, qui ont accepté de juger ce travail.

J'aimerais souligner la contribution précieuse qu'Amal Chabli, François Bertin et Denis Mariolle du CEA/LETI ont apportée à cette thèse. Sans eux, un grand nombre de résultats présentés dans ce manuscrit n'auraient jamais vu le jour. Leur expertise sur la mesure de potentiel de surface nous a permis de comprendre de nombreux phénomènes et d'obtenir des composants encore plus performants. Leur apport a été sans conteste extrêmement bénéfique pour notre équipe et je les en remercie très chaleureusement.

J'aimerais aussi exprimer ma profonde gratitude à Andrew Wildes de L'Institut Laue Langevin pour les nombreuses expériences de réflectivité neutronique que j'ai eu la chance de réaliser. Ce fut à chaque fois un réel plaisir de travailler en sa compagnie.

Je tiens à témoigner ma reconnaissance au Professeur Nemanich de North Carolina State University ainsi qu'à son équipe pour les mesures de spectroscopie X et UV ainsi que pour l'analyse novatrice qu'ils ont apportée à nos travaux.

Un grand merci à Jörgen Westlinder et Gustaf Sjöblom de l'Angstrom Laboratory pour leur collaboration sur les mesures croisées de travail de sortie réalisées sur le TiN.

Je tiens aussi à remercier mes collègues de STMicroelectronics pour l'aide qu'ils m'ont apportée tout au long de ma thèse. Je pense ici en particulier à Cécile Jenny, Marina Proust, Claire Richard, Thierry Jagueneau et Cédric Perrot de R&D, Sébastien Cremer, Sylvie Bruyère, Stéphane Bécu, Aurélie Bajolet et Jean-Philippe Manceau de Filière ainsi qu'à tous les responsables de production qui m'ont permis d'accéder aux différents équipements de dépôt et de caractérisation nécessaires à mes expériences.

Un grand merci aussi à toute l'équipe de BEOL R&D sans qui mes conditions de travail auraient été sans doute très différentes et beaucoup moins agréables. J'ai une pensée toute particulière pour la fine équipe des thésards composée de Stéphanie Audran, Emilie Deloffre, Rym Benaboud, Daniel Benoit et Luc Pinzelli.

Pour finir, je souhaite remercier très chaleureusement celles et ceux qui m'ont apporté soutien, bonheur et gaîté tout au long de ces trois années. Je pense en particulier à ma famille, Audrey, Nico, Nono, Bénom, Janno, la Truf, mon p'tit Lolo, Aurel, les Maries, Vir', toute la joyeuse bande des koloks (passés et actuels), Tetel, Samy, Gabo et Alex, Dupi et Kat, Juju, Mag et Flo, Jerem, Vinc, Cyrielle, Doro, Loyd et Carole...merci du fond du cœur à tous !

Index des abréviations

AFM	Microscope à force atomique
ALD	Dépôt par couche atomique
CNL	Niveau de neutralité de charges
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur
EAM	Modèle de l'affinité électronique
EBSD	Diffraction d'électrons rétrodiffusés
ECD	Procédé de dépôt électrochimique
FGA	Recuit lent à basse température
FLP	Ancrage du niveau de Fermi
KFM	Microscope à force atomique en mode Kelvin
MOCVD	Dépôt chimique en phase vapeur de précurseur organométallique
PEALD	Dépôt par couche atomique assisté par plasma
PEEM	Photoémission de haute résolution spatiale
PVD	Dépôt physique en phase vapeur
RMS	Ecart quadratique moyen
RPCVD	Dépôt chimique en phase vapeur sous pression réduite
RTP	Recuit rapide à haute température
TEM	Microscope électronique à transmission
UPS	Spectroscopie de photoélectrons UV
XPS	Spectroscopie de photoélectrons X
XRD	Diffraction des rayons X

Table des matières

Introduction générale	V
Chapitre I : Le rôle des interfaces dans les dispositifs en microélectronique	1
1. Contexte générale du sujet : les capacités en microélectronique	3
1.1. Les transistors MOS	3
1.2. Les condensateurs Métal/Isolant/Métal (MIM)	6
2. L'interface métal/isolant: revue bibliographique	10
2.1. Identification des paramètres influents de l'interface	10
2.2. Les diélectriques de forte permittivité	20
2.3. Les électrodes métalliques	27
3. Critères de performance de la capacité MIM et objectifs de la thèse	36
3.1. Cahier des charges des concepteurs de circuits	36
3.2. Adaptation des critères physiques aux besoins technologiques	40
3.3. Les matériaux utilisés pour l'élaboration de la capacité MIM de $5 \text{ fF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$	40
3.4. Objectifs de la thèse	41
Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisation des couches minces	43
1. Méthodes d'élaboration des couches minces	45
1.1. Le dépôt physique en phase vapeur (PVD)	45
1.2. Dépôts chimiques en phase vapeur (MOCVD) et post-traitements	48
1.3. La méthode Atomic Layer Deposition (ALD)	50

2. Techniques de caractérisation des propriétés physiques des couches minces	52
2.1. La microscopie à force atomique	52
2.2. La Diffraction des Rayons X (XRD)	56
2.3. La technique EBSD : diffraction d'électrons rétrodiffusés	56
3. Techniques de caractérisation des propriétés électriques de l'interface métal/isolant	60
3.1. La Microscopie à Force Atomique en mode Kelvin	60
3.2. Analyse des caractéristiques électriques de capacités MOS et MIM	64
4. Caractérisation des propriétés chimiques de l'interface métal/isolant par spectroscopie de photoélectrons	69
4.1. Principe de la spectroscopie de photoélectrons	69
4.2. Analyse de la composition chimique de couches minces par XPS	70
4.3. Construction du diagramme de bande d'une capacité MIS par XPS et UPS	71
5. Conclusion du chapitre	75

Chapitre III : Impact de la topographie de l'interface métal/isolant sur les courants de fuite de la capacité MIM $5 \text{ fF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$

1. Origine de la topographie des interfaces de la capacité MIM	81
2. Caractérisation AFM des couches constitutives de la capacité MIM	82
2.1. Rugosité de la sous-couche d'aluminium	82
2.2. Rugosité de l'électrode inférieure en TiN	85
2.3. Rugosité de la couche de Ta_2O_5	88
2.4. Conclusions sur l'origine de la topographie des interfaces de la capacité MIM $5 \text{ fF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$	89

3. Simulations du champ électrique dans une capacité MIM 5 fF.μm⁻²	89
3.1. L'effet paratonnerre dans les capacités	90
3.2. Méthode d'extraction des profils topographiques d'une capacité MIM 5 fF.μm ⁻² intégrée	96
3.3. Simulations « in situ » du champ électrique dans une capacité MIM 5 fF.μm ⁻²	98
4. Lien entre la rugosité des interfaces et les courants de fuite d'une capacité MIM	101
5. Conclusion du chapitre	104

Chapitre IV : Corrélation entre le travail de sortie d'une couche métallique et ses propriétés cristallographiques 107

1. Performances du microscope à force atomique en mode Kelvin	111
1.1. Sensibilité électrique de la mesure du travail de sortie	111
1.2. Résolution spatiale	117
1.3. Effet du mode de balayage	118
1.4. Etalonnage des pointes KFM et reproductibilité de la mesure	124
1.5. Comparaison des résultats KFM avec ceux obtenus par d'autres méthodes	124
2. Caractérisation de couches polycristallines de cuivre et d'aluminium	129
2.1. Description des matériaux étudiés	129
2.2. Cas d'un film de cuivre polycristallin	131
2.3. Cas d'un film d'aluminium polycristallin	136
2.4. Conclusion sur l'analyse KFM de matériaux polycristallins	138
3. Impact de l'orientation cristallographique du TiN sur son travail de sortie	138
3.1. Description des échantillons	138
3.2. Résultats expérimentaux	139
3.3. Discussion et conclusion	143
4. Conclusion du chapitre	144

Chapitre V : Rôle de la composition chimique de l'interface métal/isolant sur les performances électriques de la capacité MIM	147
1. Impact de la composition chimique du TiN sur son travail de sortie	151
1.1. Description des échantillons	151
1.2. Texture cristallographique des films de TiN MOCVD et PEALD	152
1.3. Composition chimique des films de TiN MOCVD et PEALD	153
1.4. Mesure KFM du travail de sortie de films de TiN élaborés par MOCVD et PEALD	154
1.5. Détermination des travaux de sortie des films MOCVD à partir de caractéristiques I-V	156
1.6. Conclusion	158
2. Construction du diagramme de bande d'une capacité par analyses XPS et UPS	159
2.1. Définition de l'ancrage du niveau Fermi	159
2.2. Construction du diagramme de bande du système TiN/Ta ₂ O ₅ /Si	164
2.3. Discussion et conclusion	175
3. Conclusion du chapitre	176
Conclusion générale	177
Références bibliographiques	183
Publications de l'auteur	193

Introduction générale

L'évolution des composants en microélectronique est motivée depuis près de 40 ans par une miniaturisation de plus en plus poussée visant à augmenter les performances des circuits et à réduire leur coût de fabrication. Cette réduction des dimensions vise en premier lieu les dispositifs fondamentaux que sont les transistors MOS (*Metal Oxide Semiconductor*). Afin de réduire encore plus la surface totale occupée, il est possible d'intégrer sur une même puce plusieurs fonctions. Ainsi, en plus du traitement logique ou analogique de l'information assuré par les transistors MOS, on trouve aujourd'hui des composants dédiés par exemple au filtrage radiofréquence (RF) ou à l'acquisition d'image localisés au-dessus des transistors MOS dans les niveaux supérieurs d'interconnexion.

Le condensateur Métal/Isolant/Métal (MIM) est l'un de ces composants intégrés entre les niveaux d'interconnexion. Ce dispositif est utilisé dans de nombreuses applications telles que les mémoires, les convertisseurs analogique/numérique, le filtrage RF ou le découplage électrostatique. Dans l'application mémoire, l'état logique est défini en fonction de la présence ou de l'absence de charges électriques aux bornes de la capacité. La sauvegarde de l'information étant primordial dans cette application, l'aptitude qu'a la capacité à maintenir les charges à ses bornes est ici un paramètre crucial : il faut donc limiter au maximum les courants de fuite dans le diélectrique. Dans les technologies RF, la capacité MIM forme avec une inductance et une résistance un résonateur "R,L,C". Dans cette dernière application, c'est la valeur de la capacité mais surtout sa stabilité en tension qui est recherchée afin de garantir une performance constante lors de l'utilisation et ce pour plus d'une dizaine d'années.

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la capacité MIM TiN/Ta₂O₅/TiN dont la densité de capacité surfacique est égale à 5 fF.μm². Les performances électriques de cette capacité en font un dispositif polyvalent pouvant être utilisé dans les circuits de découplage, de filtrage RF ou de conversion analogique/numérique. Ces performances ont été atteintes grâce à l'intégration du Ta₂O₅ dont la forte permittivité ($\epsilon_r = 25$) permet d'atteindre les spécificités requises en terme de valeur de capacité tout en modérant les courants de fuite dans la structure.

L'introduction d'électrodes métalliques a également permis d'améliorer les performances de ce dispositif. Le phénomène de déplétion dans le polysilicium, utilisé comme électrode dans les premières générations de capacités, conduit à une variation de la capacité en fonction de la tension appliquée. Le choix s'est donc porté sur un

matériau à comportement métallique, le nitrure de titane, dont la bonne stabilité thermodynamique permet de limiter la formation d'une couche d'interface avec le Ta₂O₅. Cette propriété est primordiale car les interfaces jouent un rôle capital dans les performances électriques de la capacité MIM. Il en va de même dans les transistors MOS où les caractéristiques électriques de l'interface grille/oxyde établissent précisément la tension de déclenchement. Dans cette application, il est donc impératif de contrôler l'effet des procédés de fabrication sur l'interface métal/isolant si l'on souhaite garantir la fiabilité du composant. Ainsi, de nombreuses études sont réalisées sur les différentes propriétés des interfaces dans le cadre du développement des transistors MOS.

L'objectif de la thèse est donc de caractériser l'impact des propriétés de l'interface métal/isolant sur les performances de la capacité MIM en s'inspirant de certaines études réalisées sur les transistors MOS. Les travaux présentés dans ce manuscrit portent sur les trois propriétés majeures de l'interface métal/isolant :

- **Propriétés morphologiques** : nous souhaitons comprendre comment la topographie des interfaces peut affecter les caractéristiques électriques de la capacité MIM. Cette étude est réalisée en comparant des mesures de rugosité et des simulations numériques avec les caractéristiques de courants de fuite de la capacité MIM $5 \text{ fF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$.
- **Propriétés électriques** : nous cherchons ici à déterminer quels sont les mécanismes fondamentaux qui gouvernent la valeur du travail de sortie d'une électrode métallique. Nous verrons alors qu'une propriété physique des films minces jamais exploitée dans notre application pourrait permettre d'améliorer certaines performances électriques de la capacité MIM.
- **Propriétés chimiques** : en phase avec les travaux réalisés sur les transistors MOS, nous caractérisons l'impact de la composition chimique des électrodes sur leur travail de sortie. Notre étude porte ensuite sur l'impact des propriétés chimiques du diélectrique sur la hauteur de barrière formée à l'interface métal/isolant. Nous verrons alors qu'un phénomène bien connu dans les applications MOS réduit de manière significative la hauteur de barrière et augmente de ce fait les courants de fuite dans la capacité MIM.

Le premier chapitre de ce manuscrit “*Le rôle des interfaces dans les dispositifs en microélectronique*” traite tout d’abord des différentes capacités utilisées en microélectronique, de leurs caractéristiques et des domaines dans lesquels elles sont utilisées. Une revue bibliographique réalisée sur les propriétés morphologiques, électriques et chimiques de l’interface métal/isolant est ensuite proposée. Puis, nous présentons une description détaillée des paramètres fondamentaux qui gouvernent les propriétés électriques des métaux et des isolants. Enfin, les spécifications électriques de la capacité MIM $5 \text{ fF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ sont exposées.

Le deuxième chapitre “*Techniques d’élaboration et de caractérisation des couches minces*” décrit les méthodes expérimentales de fabrication et d’analyse des films constitutifs de la capacité MIM $5 \text{ fF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ TiN/Ta₂O₅/TiN. L’élaboration des échantillons comprend le dépôt des électrodes métalliques par procédé PVD, MOCVD et PEALD et du diélectrique à l’aide des techniques MOCVD et PEALD. L’étude des propriétés de l’interface métal/isolant nécessite l’utilisation de techniques de caractérisations variées. Nous décrirons pour chacune d’elle le principe, le type d’information obtenue et l’appareillage utilisé.

Dans le troisième chapitre “*Impact de la topographie de l’interface métal/isolant sur les courants de fuite de la capacité MIM $5 \text{ fF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$* ” nous présentons dans un premier temps les résultats d’une caractérisation des propriétés morphologiques des couches constitutives de la capacité MIM $5 \text{ fF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$. Cette étude permet d’identifier l’origine de la topographie des deux interfaces métal/isolant du composant. Nous expliquons ensuite à l’aide de simulations numériques le mécanisme qui lie la perturbation électrostatique à la rugosité des l’interfaces. Enfin, nous comparons les résultats de cette simulation avec les caractéristiques de courants de fuite mesurées sur des capacités MIM comportant des interfaces de rugosités différentes.

Le quatrième chapitre s’intitule “*Corrélation entre le travail de sortie d’une couche métallique et ses propriétés cristallographiques*”. Cette analyse est réalisée en comparant les travaux de sortie mesurés par microscopie à force atomique en mode Kelvin (KFM) avec des analyses cristallographiques. Nous étudions dans un premier temps les paramètres expérimentaux qui influencent la sensibilité électrique du KFM. Nous comparons ensuite les valeurs obtenues par KFM sur le TiN avec d’autres techniques de mesures du travail de sortie. La seconde partie est dédiée à la caractérisation de films polycristallins de cuivre et d’aluminium. Nous vérifions alors s’il existe un lien direct entre le travail de sortie d’un grain et ses propriétés

cristallographiques. Enfin, nous approfondissons notre étude dans le cas des électrodes métalliques en TiN PVD utilisées dans l'application MIM $5 \text{ fF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$.

Le cinquième chapitre "*Rôle de la composition chimique de l'interface métal/isolant sur les performances électriques de la capacité MIM*" présente dans un premier temps des analyses KFM réalisées sur des films de TiN élaborés avec différents procédés chimiques (MOCVD et PEALD). Cette étude a pour objet de mettre en évidence l'impact de la composition chimique d'un métal sur son travail de sortie. Dans une seconde partie, nous traitons de l'effet d'un traitement oxydant (plasma N_2O) du Ta_2O_5 sur la hauteur de barrière formée à l'interface TiN/ Ta_2O_5 . Cette information est obtenue grâce à des mesures spectroscopiques de photoélectrons X et UV réalisées sur des empilements TiN/ Ta_2O_5 /Si. Cette méthode permet de construire le diagramme de bande complet d'une capacité MIS ou MIM et met en évidence certains décalages de bande d'énergie induits par les dipôles d'interface.

Chapitre I

Le rôle des interfaces dans les dispositifs en microélectronique

1. Contexte générale du sujet : les capacités en microélectronique.....	3
1.1. Les transistors MOS	3
1.2. Les condensateurs Métal/Isolant/Métal (MIM)	6
2. L'interface métal/isolant: revue bibliographique	10
2.1. Identification des paramètres influents de l'interface	10
2.2. Les diélectriques de forte permittivité	20
2.3. Les électrodes métalliques	27
3. Critères de performance de la capacité MIM planaire et objectifs de la thèse	36
3.1. Cahier des charges des concepteurs de circuits	36
3.2. Adaptation des critères physiques aux besoins technologiques.....	40
3.3. Les matériaux utilisés pour l'élaboration de la capacité MIM linéaire de $5 \text{ fF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$	40
3.4. Objectifs de la thèse	41

1. Contexte générale du sujet : les capacités en microélectronique

1.1. Les transistors MOS

La première réalisation technique d'un transistor MOS (*Metal Oxide Semiconductor*) par Kahng et Atalla en 1960 a eu un impact sans précédent dans l'industrie microélectronique [Kahng1960]. Depuis son invention, ce dispositif a connu un développement technologique constant. Aujourd'hui, le transistor MOS est un moteur de nombreux développements industriels et une source d'importantes recherches théoriques. Il n'est donc pas étonnant que la majeure partie des travaux publiés sur l'interface métal/isolant soit dédiée à ce dispositif.

1.1.1. Principe de fonctionnement

Un transistor MOS est constitué principalement d'une électrode métallique de contrôle (grille), d'un oxyde de grille et d'un canal de conduction dont les « extrémités » sont reliées aux deux réservoirs de porteurs que sont la source et le drain. Dans sa description la plus simple, le transistor MOS se comporte comme un interrupteur électrique commandé par la grille. L'état passant ou bloqué du dispositif est fonction de la densité des porteurs dans le canal de conduction, elle-même contrôlée par le potentiel V_G appliqué sur la grille. Lorsque la tension appliquée dépasse une valeur seuil V_{th} , la densité de porteurs générée par effet de champ est suffisante pour permettre le passage du courant entre la source et le drain : le dispositif est dans l'état passant.

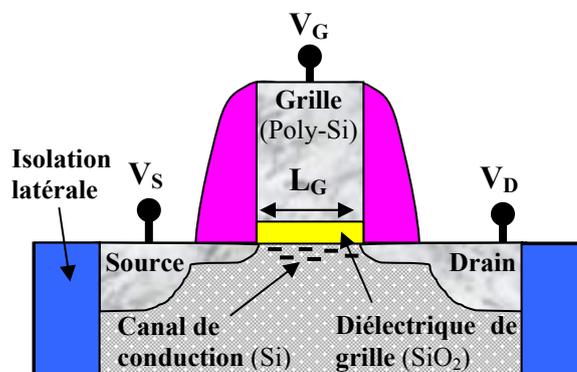


Figure I.1. Représentation schématique d'un transistor MOS industrialisé en 2006. Les matériaux utilisés contiennent tous du silicium.

La Figure I.1 représente un schéma simplifié d'un transistor MOS tel qu'il peut être produit en 2006 par les fabricants de semiconducteurs. Le substrat à la surface duquel s'établit le canal de conduction, l'oxyde de grille et l'électrode de contrôle sont respectivement en silicium monocristallin, en dioxyde de silicium (éventuellement enrichi en azote) et en silicium polycristallin.

1.1.2. Les limites de la « miniaturisation »

En plus des performances électriques à proprement parler, l'un des principaux « challenges » liés au développement des circuits est la réduction des dimensions des composants afin d'accroître leur densité d'intégration (nombre de composants par unité de puce) d'une part, et d'accroître la fréquence de fonctionnement des transistors d'autre part. Cette « miniaturisation » suit depuis les années soixante la célèbre loi de Moore qui prédit un doublement du nombre de transistors par puce tous les 18 mois [Moore65]. Parmi les difficultés liées à cette « miniaturisation », la réduction de la longueur de grille L_G des transistors est la plus problématique car elle impose un re-dimensionnement des autres paramètres technologiques du transistor et en particulier l'épaisseur de l'oxyde de grille. En effet, la réduction de L_G à des dimensions submicroniques fait apparaître des effets physiques appelés « effet canal court » liés principalement à la perte de contrôle du canal par la grille. Ce contrôle peut être restitué en diminuant l'épaisseur d'oxyde de grille, ce qui revient à maintenir la capacité de couplage C entre la grille et le substrat de silicium comme le montre la relation suivante :

$$C = \frac{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot S}{d} \quad [I.1]$$

- avec ε_r la constante diélectrique de l'isolant ;
 ε_0 la permittivité du vide ;
 S la surface de la capacité de couplage ;
 d l'épaisseur du diélectrique.

Ainsi, l'épaisseur de la couche d'oxyde a été constamment diminuée depuis les années soixante afin de suivre les règles imposées par la loi de Moore. Cependant, les spécifications requises en terme de capacité pour les futures générations de transistors MOS nécessiteront des épaisseurs de SiO_2 de l'ordre de 1.4 nm. Ces couches minces autorisent alors des courants de fuite par effet tunnel entre la grille et

le canal rendant inconcevable leur utilisation pour les applications de basse consommation (cf. Figure I.2).

De plus, la diminution de l'épaisseur physique des oxydes de grille induit un autre phénomène qui réduit la valeur de la capacité de couplage grille-canal. Cet effet est lié à la déplétion de la grille de polysilicium lorsque les charges libres désertent l'interface avec l'oxyde sous l'action du champ. Il se crée ainsi une couche isolante qui réduit la valeur totale de la capacité de découplage dégradant ainsi les performances du transistor [Taur1998].

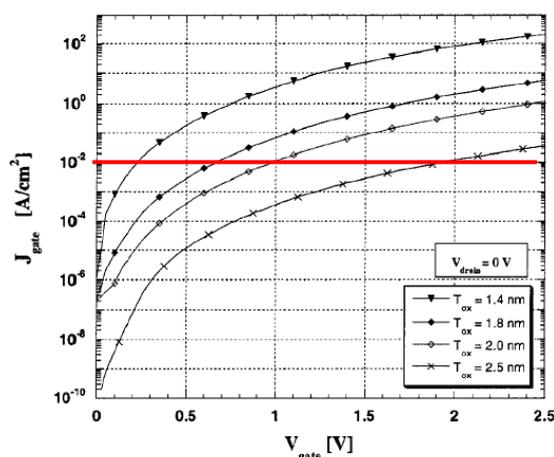


Figure I.2. Densité de courant de fuite en fonction de la tension de grille pour des dispositifs MOS à base de SiO_2 d'épaisseurs différentes [Cheng2004]. La ligne rouge correspond à la spécification requise en terme de courants de fuite pour les applications de basse consommation ($<10^{-2}$ A.cm⁻²).

Les deux exemples décrits précédemment montrent que le système polysilicium/ SiO_2 utilisé jusqu'à aujourd'hui dans l'intégration des transistors MOS semble avoir atteint ses limites. Aussi, d'autres solutions doivent être envisagées pour maintenir possible la réduction des dimensions du transistor MOS.

1.1.3. Evolution des matériaux utilisés dans les transistors MOS

Historiquement, c'est le germanium qui dans les années 60 fut considéré en premier comme matériau de choix pour les dispositifs à semi-conducteur. Cependant, sa faible bande interdite (0.67 eV contre 1.1 eV pour le silicium) qui rend les jonctions trop sensibles à la température et la solubilité de son oxyde dans l'eau firent que le germanium a été rapidement supplanté par le silicium dont l'oxyde présente des propriétés remarquables. De ce fait, l'interface SiO_2/Si a été très largement étudiée depuis les années 60. Ainsi, le silicium est aujourd'hui utilisé comme substrat de base

dans près de 95 % des applications et la technologie CMOS représente près de 85 % des dispositifs produits.

Cependant, nous avons vu dans le paragraphe précédent que le transistor « tout silicium » semble aujourd'hui avoir atteint ses limites. De nombreuses alternatives au système Si-polycristallin/SiO₂ sont actuellement proposées afin de maintenir la valeur de la capacité de couplage alors que les dimensions des transistors continuent d'être réduites. Une des solutions réside dans l'utilisation d'isolants de permittivité diélectrique plus élevée que le SiO₂ et de grilles métalliques permettant respectivement d'augmenter l'épaisseur physique de l'isolant et de supprimer l'effet de désertion des porteurs dans la grille.

Bien que ces nouveaux matériaux possèdent de bonnes propriétés intrinsèques, leur intégration dans la technologie MOS est retardée car certains problèmes doivent encore être résolus. Un exemple notable est l'ancrage du niveau de Fermi (en anglais *Fermi Level Pinning*) par les états de surface des diélectriques de moyenne et de forte permittivité [Hobbs2004-1]. Ceci a pour effet de diminuer la hauteur de barrière à l'interface grille/oxyde et conduit à un décalage de la tension de seuil du transistor [Yeo2002-1]. Ainsi, les bénéfices que pouvait apporter le métal choisi pour ses propriétés électriques ne sont dès lors plus garantis. De ce fait, l'introduction pourtant nécessaire de ces nouveaux matériaux dans la production des transistors MOS n'est actuellement pas prévue avant 2008 selon la feuille de route éditée par l'ITRS [ITRS2006]. Cet exemple montre bien que le choix d'un matériau ne peut se faire sur la simple considération de ces propriétés intrinsèques et passe impérativement par l'étude de son intégrabilité dans une filière technologique. Cette évaluation impose de ce fait une analyse poussée des propriétés des interfaces formées par les différents matériaux.

1.2. Les condensateurs Métal/Isolant/Métal (MIM)

Le condensateur MIM, plus communément appelé « capacité MIM », est un dispositif que l'on retrouve de plus en plus dans les nouveaux produits proposés par les industriels. Une large gamme d'applications et un faible nombre d'étapes technologiques nécessaires à son intégration en font un dispositif très attractif qui suscite un intérêt croissant. De plus, le fait que la capacité MIM soit intégrée entre les niveaux d'interconnexions (cf. Figure I.3) permet d'implémenter cette option technologique au-dessus de nombreux circuits intégrés, ce qui donne une forte valeur ajoutée au produit final.

1.2.1. Les capacités MIM en microélectronique

On trouve aujourd'hui des capacités MIM dans de nombreuses applications. En fonction de l'utilisation, les spécifications recherchées concernent :

- la valeur de la capacité C ;
- les courants de fuite dans l'isolant décrits par la caractéristique $I-V$;
- la linéarité en tension de la capacité décrite par la caractéristique $C-V$.

Ces propriétés seront détaillées plus en détail dans le paragraphe 3 de ce chapitre.

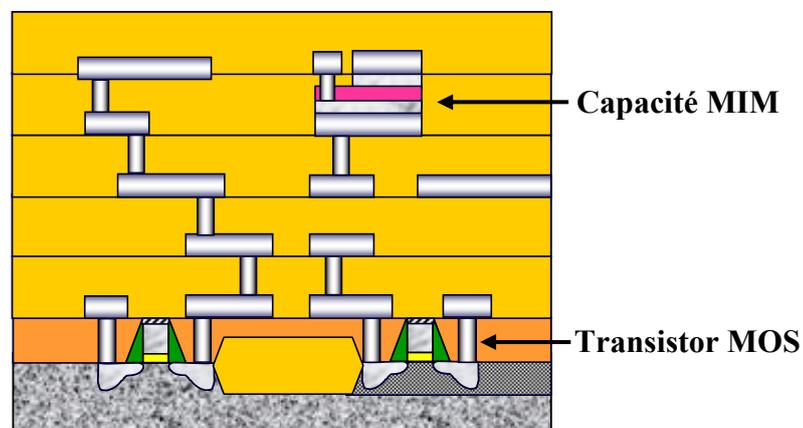


Figure I.3. Schéma en coupe d'un circuit intégré avec une capacité MIM intégrée entre les deux derniers niveaux d'interconnexions métalliques.

On peut trouver des capacités MIM dans les domaines suivants :

- *Applications radiofréquences (RF) :*

Afin de limiter le phénomène de couplage électrique entre les lignes d'interconnexions, des capacités dites de découplage sont placées entre l'alimentation et la masse. Cette application est celle qui requiert les spécifications les moins contraignantes puisqu'elle est peu sensible aux courants de fuite, ne nécessite pas de linéarité en tension et requiert des capacités se situant entre 2 et 1000 nF.

La capacité MIM peut être aussi reliée à une inductance et une résistance pour former un résonateur « R,L,C » [Rachedine03]. Dans cette dernière application, c'est la valeur de la capacité mais surtout sa stabilité en fonction de la tension appliquée qui est recherchée pour pouvoir garantir une fréquence constante lors de l'utilisation et ce pour plusieurs dizaines d'années.

- *Application analogique :*

Les valeurs de capacité requises sont comprises entre 1 et 100 pF, soit plusieurs ordres de grandeur en dessous de celles nécessaires pour l'application de découplage. Ces applications nécessitent une grande linéarité en tension et des courants de fuite très faibles.

- *Application logique DRAM (Dynamic Random Access Memory) :*

Une capacité MIM peut être utilisée comme élément d'une cellule mémoire. 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]. La sauvegarde de l'information étant primordiale dans ce type d'application, l'aptitude de la capacité MIM à maintenir les charges à ses bornes est ici un paramètre crucial : il faut donc limiter au maximum les courants de fuite dans l'isolant.

1.2.2. La structure MIM planaire

La structure MIM présentée sur la Figure I.4 est appelée capacité planaire. C'est ce dispositif, dédié aux applications RF, qui a fait l'objet de toutes les études effectuées durant la thèse.

Les premières capacités MIM planaires étaient constituées d'électrodes en polysilicium et comportaient comme isolant d'abord de la silice (SiO_2) puis du nitrure de silicium (Si_3N_4) permettant d'atteindre respectivement une capacité surfacique de $1 \text{ fF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ et de $2 \text{ fF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ [Iida1990]. Les technologies les plus avancées exigent aujourd'hui des valeurs de capacités surfaciques de plus en plus élevées et la nécessité d'atteindre une valeur de $5 \text{ fF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ imposa l'introduction des diélectriques de forte permittivité et d'électrodes métalliques [Gros-Jean2002].

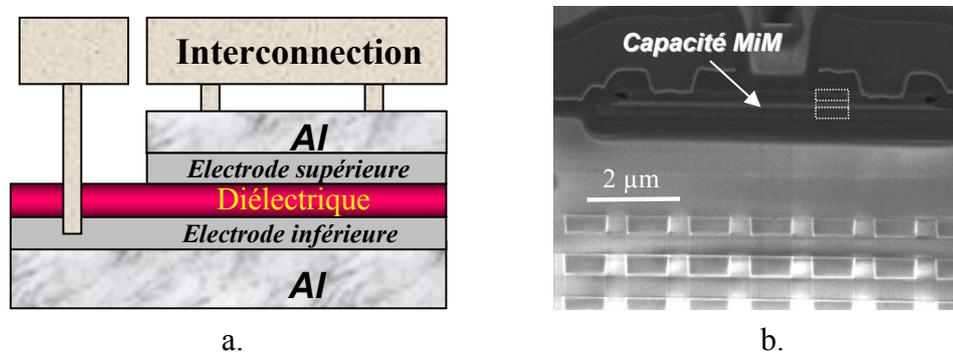


Figure I.4. (a) Représentation schématique d'une capacité MIM planaire et (b) image TEM des niveaux de métallisation et de la capacité MIM.

Ainsi, contrairement à la technologie CMOS, métaux et diélectriques à forte permittivité ont déjà été introduits dans la production des capacités MIM et ce pour trois raisons principales :

- l'emplacement de la capacité MIM entre les niveaux d'interconnexion impose que les températures utilisées lors des étapes technologiques ne dépassent pas 450°C (contre 1100°C pour la technologie CMOS) 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] ;
- l'épaisseur de l'isolant utilisé dans une capacité MIM (de l'ordre de 40 nm) est environ 20 fois supérieure à celle des couches d'interface formées au niveau des deux électrodes de la capacité MIM [Deloffre2005]. Ceci permet de bénéficier en grande partie des propriétés de l'isolant en volume, que ce soit au niveau des courants de fuite mais aussi de la valeur de la capacité, ce qui rend la capacité MIM plus fiable ;
- de nouvelles architectures ont été développées permettant de contourner les problèmes liés à l'intégration de ces nouveaux matériaux, comme notamment les étapes de gravure.

1.2.3. La structure MIM en tranchée

La densité de capacité peut être augmentée en modifiant la géométrie du dispositif. La structure en tranchée (ou 3D) présentée sur la Figure I.5 permet d'augmenter la surface développée de la capacité tout en maintenant la surface occupée constante. Pour une épaisseur d'isolant 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. Ce type de structure est utilisé notamment dans l'application DRAM.

Cependant, l'augmentation du rapport de forme au-delà de 10 se heurte aux performances limitées des techniques de dépôts classiques à réaliser des films conformes. Ainsi, de nouvelles techniques doivent être employées. Ce point sera abordé dans la partie consacrée aux méthodes de dépôt utilisées dans l'élaboration des capacités MIM du chapitre II.

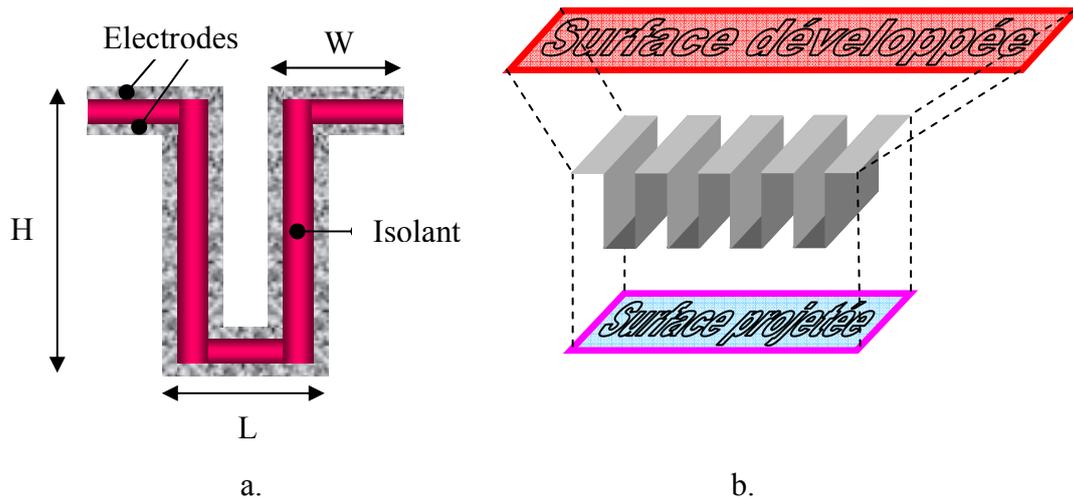


Figure I.5. (a) Schéma en coupe d'une capacité MIM "3D" et (b) comparaison entre la surface développée et projetée d'une capacité MIM 3D.

2. L'interface métal/isolant: revue bibliographique

Nous allons décrire dans un premier temps les propriétés électriques, topographiques et chimiques de l'interface métal/isolant qui ont un impact majeur sur les performances des dispositifs capacitifs. Ensuite, nous verrons quelles sont les propriétés fondamentales qui gouvernent les caractéristiques des isolants et des métaux.

2.1. Identification des paramètres influents de l'interface

2.1.1. Propriétés électriques de l'interface métal/isolant

a. Diagramme de bande de l'interface métal/isolant : cas de la capacité MIM

Le diagramme de bande d'énergie d'une capacité MIM idéale est représenté par la Figure I.6. Les paramètres suivants ont un impact majeur sur les propriétés électriques des capacités MIM :

- la constante diélectrique ϵ_r ;
- l'épaisseur de l'isolant d ;
- l'affinité électronique du diélectrique χ ;
- le potentiel de sortie de l'électrode ϕ_M .

Comme nous l'avons vu plus haut, l'épaisseur et la constante diélectrique de l'isolant ont une importance capitale puisqu'ils gouvernent la valeur capacité (relation [I.1]). L'épaisseur d de l'isolant intervient aussi dans la valeur du champ électrique établi dans le diélectrique lorsque la capacité est soumise à une différence de potentiel V , selon la relation :

$$E = \frac{V}{d}. \quad [I.2]$$

Enfin, l'affinité électronique χ de l'isolant et le potentiel de sortie ϕ_M du métal définissent tous deux la hauteur de barrière de potentiel Φ_0 vu par les électrons selon la relation :

$$\Phi_0 = \phi_M - \chi. \quad [I.3]$$

La hauteur de barrière aura notamment une importance cruciale dans la limitation des courants de fuite dans les capacités.

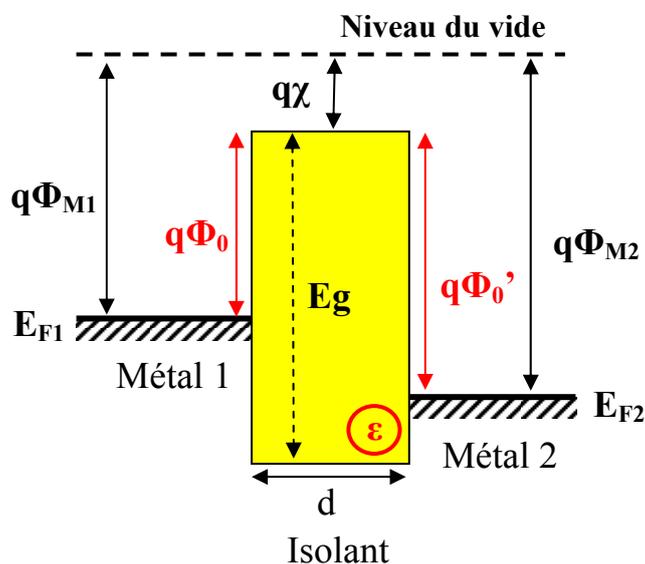


Figure I.6. Diagramme de bandes d'énergie d'une capacité MIM idéale sans polarisation.

Les propriétés intrinsèques des isolants et des métaux qui gouvernent ces paramètres seront présentées plus en détail respectivement dans les paragraphes 2.2 et 2.3.

b. Les différents mécanismes de conduction

Lorsqu'on applique une tension continue aux bornes d'un condensateur, des courants de fuite apparaissent dans l'isolant. Ces courants de fuite sont causés par différents types de défauts liés au diélectrique lui-même ou à la structure du composant qui vont permettre le passage d'électrons. Les courants de fuite dans un condensateur sont principalement liés aux phénomènes de conduction suivant:

Conduction limitée par les électrodes

- **L'émission thermoélectronique ou effet Schottky** (Figure I.7.a, mécanisme 1): des porteurs sont injectés depuis l'électrode métallique dans le diélectrique en passant au-dessus de la barrière de potentiel Φ_0 formée à l'interface métal/isolant. Ce mode de conduction est généralement observé pour des champs électriques faibles ($E < 0.5 \text{ MV.cm}^{-1}$) et des températures assez élevées ($T > 200 \text{ °C}$) [Chiu1997].

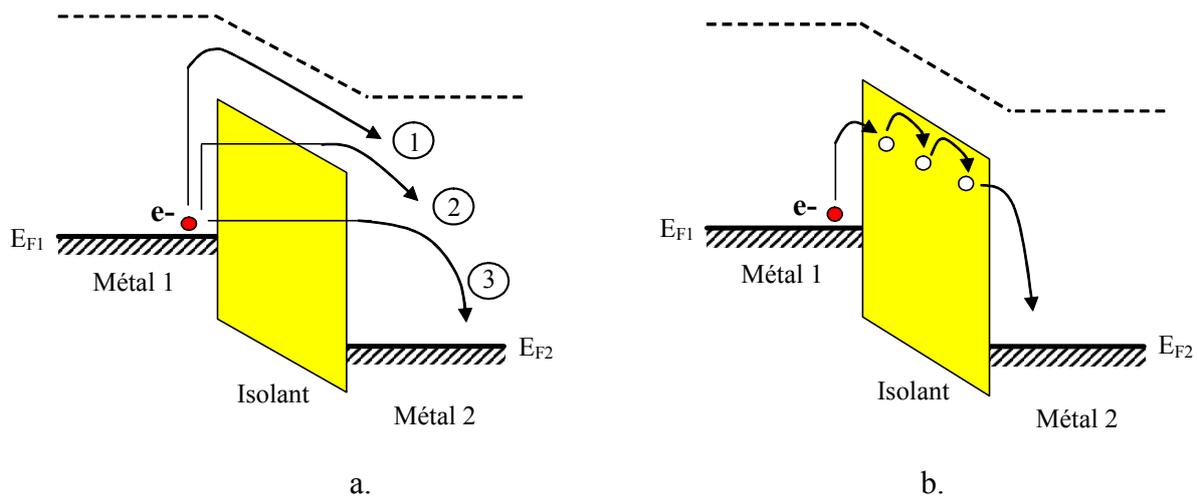


Figure I.7. Diagramme de bandes d'énergie pour une capacité MIM polarisée dans le cas de conductions de type (a,1) Schottky, (a,2) Fowler-Nordheim, (a,3) tunnel direct ou (b) Poole-Frenkel.

- **Le courant tunnel direct et l'effet Fowler-Nordheim** (Figure I.7.a, mécanismes 3 et 2) : L'effet tunnel désigne la propriété que possède une particule de franchir une barrière de potentiel, franchissement impossible selon la mécanique classique. Généralement, la fonction d'onde d'une particule ne s'annule pas au niveau de la barrière de potentiel mais s'atténue à l'intérieur. Si, à la sortie de la barrière de potentiel, la particule possède une probabilité de présence non nulle, elle peut traverser cette barrière. Dans le cas d'une capacité, un porteur peut être transféré d'une électrode à une autre à travers l'oxyde en l'absence de champ si le diélectrique est suffisamment mince

(<3 nm). Pour des diélectriques plus épais, l'effet tunnel n'est observable que si un fort champ électrique est appliqué. Ce champ aura pour effet de modifier la forme de la barrière de potentiel permettant ainsi l'effet tunnel. On parle alors de mécanisme de transport de type Fowler-Nordheim.

Conduction limitée par le volume

- **L'effet Poole-Frenkel** (cf. Figure I.7.b): ce mécanisme de conduction est assisté par la présence de défauts (pièges) dans le diélectrique [Poole1916] [Frenkel1938]. Les électrons se propagent par sauts entre des états localisés dans la bande interdite du diélectrique qui sont supposés être des centres ionisés (donneurs d'électrons). Cet effet résulte de l'abaissement de l'énergie d'ionisation E_i de ces centres avec l'application d'un champ électrique.

Tableau I.1. Loi de densité de courant pour différents mécanismes de conduction dans les isolants.

Mécanisme de transport	Loi de densité de courant = f(E)
Effet Schottky	$J_S = \frac{4\pi m_{ox}^* q (k_B T)^2}{h^3} \cdot \exp\left[-\frac{q}{k_B T} \cdot \left(\Phi_0 - \sqrt{\frac{q}{4\pi\epsilon_r}} \cdot E\right)\right]$
Effet Fowler-Nordheim	$J_{FN} = \frac{q^2}{8\pi\hbar\Phi_0} \cdot E^2 \cdot \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2m_{ox}^*q}}{3h} \cdot \frac{\Phi_0^{3/2}}{E}\right)$
Effet Poole-Frenkel	$J_{PF} = J_0 \cdot \exp\left(\frac{-q\Phi_0}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(\frac{1}{k_B T} \left(\frac{q^3 E}{\epsilon_0 \epsilon_r}\right)^{1/2}\right)$
Limitation par charge d'espace	$J_{SCL} = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{E^2}{d}$

- avec k_B la constante de Boltzmann ;
 m_{ox}^* la masse effective de l'électron dans l'isolant ;
 h la constante de Planck ;
 Φ_0 la hauteur de barrière ;
 ϵ_r la constante diélectrique de l'isolant considéré ;
 q la charge de l'électron ;
 E le champ électrique appliqué ;
 μ la mobilité des porteurs de charge ;
 d l'épaisseur de l'isolant.

- **Limitation par charges d'espace** : elle intervient lorsque le taux d'injection des porteurs à l'interface métal/isolant est supérieur au taux maximum de transfert de ces charges dans le diélectrique (condition hors équilibre thermodynamique). Il y a alors création d'une zone de charge d'espace qui s'oppose à l'injection de nouveaux porteurs.

Le Tableau I.1 résume les différents types de mécanismes de transport que nous venons de décrire ainsi que la dépendance du courant avec le champ électrique.

2.1.2. Les propriétés topographiques de l'interface métal/isolant

a. Effet de la topographie sur la mobilité des porteurs dans les transistors MOS

La mobilité décrit la facilité qu'ont les porteurs à se déplacer dans un matériau ou un dispositif sous l'action d'un champ électrique. Dans le cas d'un transistor MOS, la mobilité des porteurs dans le canal de conduction va donc directement affecter la valeur du courant de drain ainsi que les temps de commutation des transistors. Cette mobilité s'exprime en fonction de la masse effective m^* des porteurs dans une direction donnée, de leur charge q et du temps moyen entre deux collisions τ subie par les électrons:

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} . \quad [I.4]$$

On peut distinguer plusieurs types de collisions [Ando82] : collisions avec le réseau cristallin (interactions avec les phonons), collisions de nature coulombienne (interactions avec les dopants et les défauts), et collisions avec les défauts à l'interface silicium/diélectrique. Pour un faible champ électrique correspondant aux faibles tensions de grille, la mobilité des électrons est dégradée par les interactions de Coulomb (dopants ionisés, charges d'interfaces). Lorsque le champ appliqué par la grille augmente, la mobilité est réduite par les interactions entre les phonons avec la rugosité de surface, puisque les porteurs se rapprochent de l'interface [Hahn1983] [Takagi94]. Cette rugosité à l'interface silicium/diélectrique peut provenir :

- de l'état de surface initial du substrat de silicium ;

- des différents traitements chimiques réalisés avant oxydation thermique ou dépôt de l'oxyde de grille. Ce phénomène fut observé par Koga *et al.* qui notèrent une nette dégradation de la mobilité des électrons à champ élevé lorsque des nettoyages agressifs sont réalisés sur la plaquette de Si avant oxydation [Koga1994] ;
- de la méthode utilisée pour former de l'oxyde de grille. A ce sujet, Carim *et al.* rapportèrent un effet bénéfique d'une oxydation séquencée par des étapes de recuits sur la rugosité de surface (observée par microscopie électronique par transmission). Cet effet fut confirmé par une amélioration notable de la mobilité des trous dans leurs transistors MOS de type P (PMOS) [Carim1985].

b. Effet de la topographie sur le claquage du diélectrique

La mise sous tension d'une capacité implique l'établissement d'un champ électrique dans l'isolant. 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. Dans le cas de l'oxyde de silicium, le claquage devrait être atteint lorsque le champ dépasse 13.2 MV.cm^{-1} , champ de claquage intrinsèque du SiO_2 [Falster1989]. Cependant, en raison notamment de la présence de charges dans l'isolant, la tension de claquage n'est plus nécessairement égale à celle définie par le produit du champ de claquage intrinsèque et de l'épaisseur nominale de l'oxyde. De plus, il faut ajouter à cela l'effet de la rugosité des interfaces qui modifie localement la distance entre les électrodes. Lopes *et al.* attribuèrent dans un premier article la disparité des champs de claquage de capacités MOS intégrées sur une même plaquette à ce phénomène [Lopes1992]. Supposant une variation maximale de $\pm 2\%$ de l'épaisseur d'une couche de SiO_2 de 20 nm obtenue par oxydation thermique, ils définirent la valeur minimale et maximale du champ de claquage E_{BD} par la relation :

$$E_{BD} = \frac{d_{réelle} \cdot E_{théorique}}{d_{nominale}} = \frac{(20 \pm 0.4) \cdot 13.2}{20} = 12.9 \text{ à } 13.5 \text{ MV.cm}^{-1}, \quad [I.5]$$

soit une variation de 0.6 MV.cm^{-1} équivalente à un écart de tension de claquage de 1.2 V sur une même plaquette. Cependant, une autre perturbation du champ électrique induite par la rugosité n'a pas été prise en compte dans cette analyse : l'effet paratonnerre. Ce phénomène s'explique par la présence d'objets conducteurs qui dévient les lignes de potentiel par conséquent modifient le champ

électrique. De ce fait, les aspérités induites par la rugosité aux interfaces sont susceptibles de se comporter comme des « paratonnerres microscopiques » qui augmentent localement le champ électrique. Ainsi, le champ électrique de claquage pourrait être dépassé ponctuellement aux interfaces alors que la tension de claquage théorique n'est pas atteinte. Cet accroissement du champ fut étudié par Lopes *et al.* à l'aide de simulations numériques dans une capacité MOS Al/SiO₂/Si [Lopes1996]. L'interface supérieure Al/SiO₂ fut considérée comme parfaitement plane alors que le profil de l'interface SiO₂/Si fut extrait d'une mesure topographique effectuée après désoxydation à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM). Le champ électrique simulé pour une polarisation de 24 V, supposée induire un champ de 12 MV.cm⁻¹, est présenté sur la Figure I.8. La longueur des vecteurs est directement proportionnelle à l'intensité du champ. On peut remarquer tout d'abord une forte modification du champ au niveau des aspérités, que ce soit en terme d'intensité ou de direction.

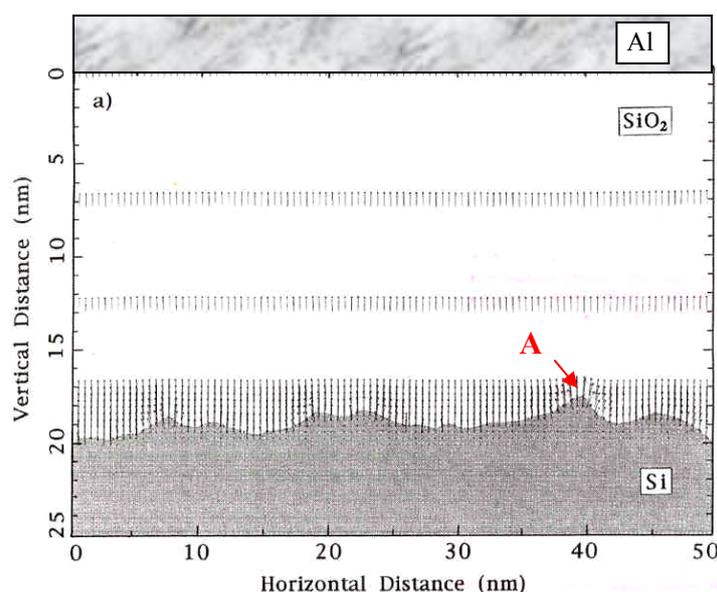


Figure I.8. Résultat de la simulation du champ électrique dans l'oxyde d'une capacité MOS Al/SiO₂/Si montrant une cartographie du champ électrique. Le profil topographique de l'interface SiO₂/Si a été mesuré par AFM après retrait de SiO₂ alors que l'interface Al/SiO₂ est supposée parfaitement plane [Lopes1996].

Le calcul au point A sur la Figure I.8 (X=40 nm ; Y=17.5 nm) indique une valeur de champ électrique de 20 MV.cm⁻¹, soit une augmentation de près de 90 % par rapport au champ nominal de 12 MV.cm⁻¹. Cette augmentation locale du champ ne peut s'expliquer par une simple diminution de distance entre les électrodes due à la rugosité. En effet, le calcul classique du champ électrique au point A indique dans ce cas une valeur de 13.5 MV.cm⁻¹ (24 V/17.5 nm), soit une variation de seulement

12.5 %. Ces résultats montrent bien 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].

c. Effet de la topographie sur les courants de fuite

Les mécanismes de transport décrits dans le Tableau I.1 dépendent tous de la valeur du champ électrique. De ce fait, il est envisageable que la rugosité électronique, qui accroît localement la valeur du champ, augmente les courants de fuite pour une tension donnée. Ce phénomène fut rapporté par Kim *et al.* qui observèrent un décalage du champ électrique qui marque la transition entre une conduction de type Schottky (limitée par l'électrode) et Poole-Frenkel (limitée par le volume de l'isolant) en fonction de la rugosité de l'interface supérieure Al/Ta₂O₅ d'une capacité MIM Al/Ta₂O₅/ITO [Kim1999]. Le champ électrique de transition entre les deux modes de conduction a été déduit à partir des caractéristiques de fuite de la capacité MIM Al/Ta₂O₅/ITO représentées sur la Figure I.9 (mesure à 200 °C).

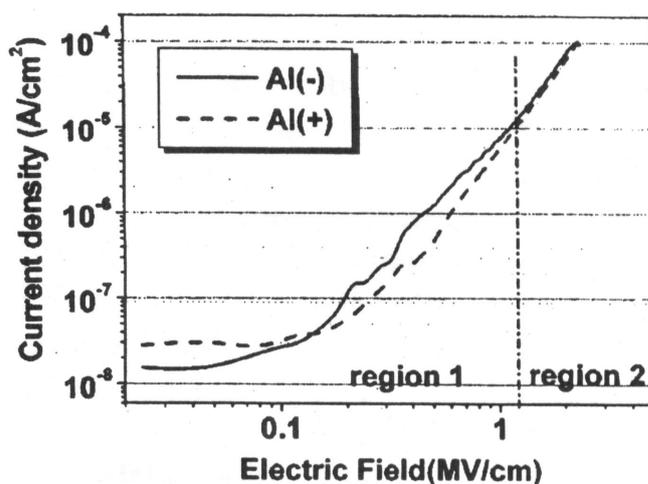


Figure I.9. Densité de courants de fuite dans une capacité MIM Al/Ta₂O₅/ITO en fonction du champ électrique pour une polarisation positive (trait continu) et négative (trait pointillé) appliquée à l'électrode supérieure [Kim1999].

Pour les faibles valeurs de champ électrique (région 1), les courants de fuite diffèrent en fonction du signe de la polarisation électrique. Cette asymétrie indique qu'il s'agit d'une conduction limitée par l'électrode étant donné qu'elles sont de nature différente (Al et ITO). A fort champ (région 2), l'invariance des fuites indique une conduction limitée par le volume du diélectrique. L'ajustement des courbes expérimentales avec différents modes de conduction a permis d'associer la conduction limitée par l'électrode et celle limitée par le volume du Ta₂O₅ respectivement aux

mécanismes de type Schottky et Poole-Frenkel, en accord avec d'autres analyses rapportées dans la littérature [Ezhilvalavan1998]. Le lien entre la valeur du champ de transition et la rugosité de l'interface supérieure Al/Ta₂O₅, définie par celle du Ta₂O₅, est représenté sur la Figure I.10. Des rugosités de 1.1, 2.1 et 10 nm RMS ont été obtenues en déposant respectivement des films de Ta₂O₅ de 200, 300 et 400 nm.

On observe que le champ de transition entre une conduction limitée par l'électrode et limitée par le volume de l'isolant diminue lorsque la rugosité de l'interface augmente. Ceci indique un décalage des seuils de déclenchement de chaque mécanisme vers des tensions plus faibles et confirme donc bien que le champ électrique au niveau de l'interface Al/Ta₂O₅ est plus élevé que celui calculé avec la relation classique [I.2]. Cette expérience démontre une fois de plus l'impact de la rugosité électronique sur les caractéristiques électriques des composants.

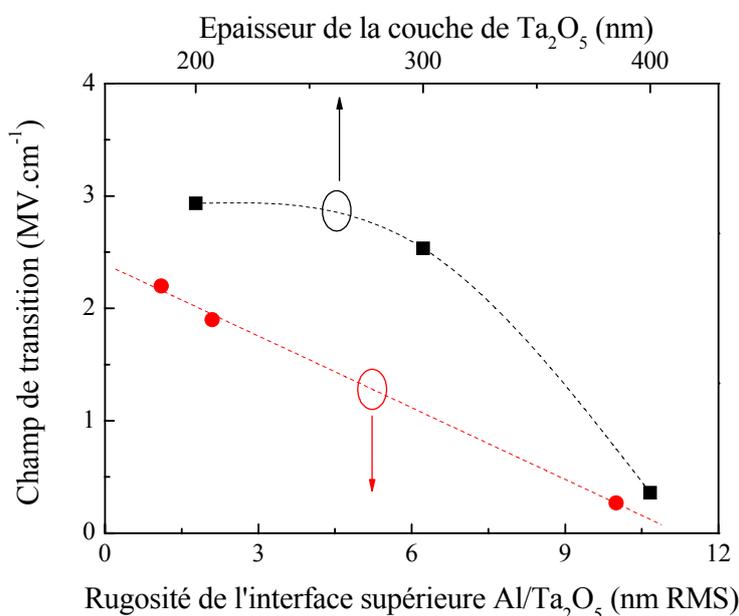


Figure I.10. Champ électrique de transition entre une conduction de type Schottky et Poole-Frankel en fonction de la rugosité de l'interface supérieure (définie par celle du Ta₂O₅) ou de l'épaisseur du film de Ta₂O₅ [Kim1999].

2.1.3. Stabilité thermodynamique de l'interface métal/isolant

Lorsqu'un oxyde de forte permittivité est déposé sur un substrat de silicium [Wilk2001] ou une couche métallique [Chang1999], un oxyde se forme à l'interface créant une capacité $C_{interfaces}$ en série avec celle C_{high-k} formée initialement par l'oxyde de forte permittivité. Dans le cas d'une capacité MIM, la capacité totale formée par la couche d'oxyde de forte permittivité et les couches d'interface est déterminée par la relation suivante :

$$\frac{1}{C_{totale}} = \sum_i \frac{1}{C_i} = \frac{1}{C_{high-k}} + \frac{1}{C_{interfaces}} = \frac{1}{S \cdot \epsilon_0} \cdot \left[\frac{d_{high-k}}{\epsilon_{high-k}} + \frac{d_{interfaces}}{\epsilon_{interfaces}} \right]. \quad [I.6]$$

D'un point de vue purement capacitif, c'est la couche d'interface, généralement de plus faible permittivité, qui va dominer la valeur de la capacité totale. De plus, ces couches d'interfaces peuvent comporter des défauts qui sont des sources d'injection de porteurs dans l'isolant. Pour pouvoir limiter la formation de cette couche d'interface, il est essentiel d'utiliser des diélectriques qui sont thermodynamiquement stables avec le substrat de Si ou la couche métallique. Cependant, la majorité des diélectriques de forte permittivité ne possède pas cette caractéristique. C'est le cas par exemple du Ta₂O₅ qui forme une couche de SiO_x lorsqu'il est déposé sur silicium [Alers1998-1] (cf. Figure I.11). Il est cependant possible de limiter la formation de cette couche d'interface en déposant au préalable une couche mince de SiN ou SiON sur le substrat de Si [Alers1998-2]. La présence de nitrure va avoir pour effet de bloquer la diffusion de l'oxygène vers le substrat de Si lors du dépôt du diélectrique à forte permittivité.

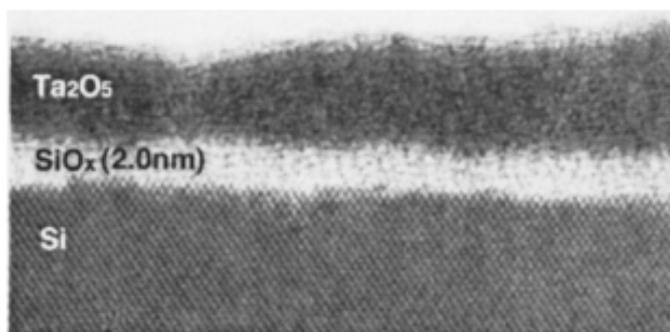


Figure I.11. Formation d'une couche d'interface de SiO_x résultant de la réaction entre le Ta₂O₅ et le Si. Observation par microscopie à transmission électronique [Alers1998-1].

Dans le cas d'une capacité MIM TiN/Ta₂O₅/TiN, des analyses ERDA (*Elastic Recoil Detection Analysis*) présentées sur la Figure I.12 ont mis en évidence un phénomène d'interdiffusion entre l'oxygène et l'azote créant une couche d'interface de TiO_xN_y [Deloffre2005]. L'asymétrie des profils d'oxygène et d'azote au niveau des couches d'interfaces supérieures et inférieures a été attribuée au fait que l'énergie fournie lors du dépôt du diélectrique (360°C pendant 400s) 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.

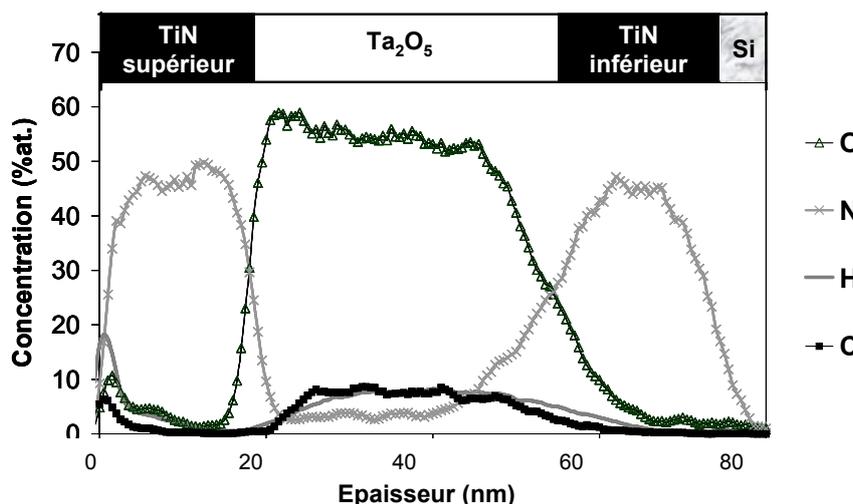


Figure I.12. Profil ERDA dans une structure MIM TiN/Ta₂O₅/TiN [Deloffre2005].

Ainsi, les caractéristiques en volume 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'interface créée avec les électrodes métalliques.

2.2. Les diélectriques à forte permittivité

Nous allons voir maintenant quels sont les paramètres fondamentaux qui contrôlent les propriétés diélectriques des matériaux isolants.

2.2.1. Origine physique de la constante diélectrique : la polarisation

Un matériau diélectrique est une substance qui peut être le siège d'une polarisation électrique lorsqu'il est soumis à un champ électrique extérieur. Cette polarisation est liée à l'existence de dipôles permanents ou induits au sein de cette substance. Ces dipôles créent une polarisation \vec{P} qui correspond au moment dipolaire par unité de volume :

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_n q_n \vec{r}_n \quad [I.7]$$

où V est le volume de la maille cristalline et \vec{r}_n le vecteur position de la $n^{\text{ième}}$ charge q_n dans la maille cristalline.

D'un point de vue macroscopique, la polarisation \vec{P} d'un matériau linéaire et isotrope est reliée au champ extérieur \vec{E} et au déplacement \vec{D} par :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E} \quad [I.8]$$

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \vec{E} = \vec{P} + \varepsilon_0 \cdot \vec{E} \quad [I.9]$$

où ε_r et χ sont respectivement la permittivité relative et la susceptibilité diélectrique du matériau.

A l'échelle microscopique, la polarisation \vec{P} d'un cristal peut être définie en fonction du champ électrique local \vec{E}_{loc} correspondant à la somme du champ électrique extérieur appliqué et du champ des dipôles internes du matériau. La relation reliant \vec{P} et \vec{E}_{loc} s'écrit :

$$\vec{P} = N \cdot \alpha \cdot \vec{E}_{loc} \quad [I.10]$$

où N est le nombre de dipôles élémentaires par unité de volume, α est la polarisabilité totale. \vec{E}_{loc} est quant à lui défini selon la relation de Lorentz par :

$$\vec{E}_{Loc.} = \vec{E}_0 + \frac{4\pi}{3} \vec{P}. \quad [I.11]$$

Dans le cas d'un échantillon qui remplit les conditions de Lorentz [Coelho1993], on définit à l'aide des relations [I.9], [I.10] et [I.11] la formule de Clausius-Mossoti-Lorentz qui lie la constante diélectrique ε_r et la polarisabilité α :

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{4\pi}{3} N \cdot \alpha. \quad [I.12]$$

2.2.2. Origine physique de la polarisation dans les diélectriques

Examinons à présent de plus près les mécanismes microscopiques qui sont à l'origine de la polarisation.

Un atome neutre ou un ion au sein d'un solide est un assemblage élastique de charges nucléaires (positives) et électroniques (négatives). Lorsqu'il est soumis à un champ électrique extérieur, la position relative de ces charges est perturbée. Ceci est à l'origine du phénomène de polarisation dont on peut décrire trois principaux mécanismes [Coelho1993] :

- **la polarisabilité électronique** est due à un déplacement du barycentre du nuage d'électrons par rapport au noyau atomique dans la direction opposée du champ (Figure I.13.a). On parle alors d'un atome polarisé électroniquement. Cette polarisation induit un champ électrique au sein de l'atome qui tend à compenser l'effet du champ extérieur. L'effet de la polarisation électronique sera d'autant plus important pour des atomes dont le nombre d'électrons Z est élevé ;
- **la polarisabilité ionique** est issue du déplacement des atomes les uns par rapport aux autres dans les molécules ioniques sous l'action d'un champ électrique (Figure I.13.b). Dans le cas du SiO_2 , ce phénomène constitue près de 50 % de la polarisation totale. Cette polarisation sera dominante aussi dans le cas des oxydes de permittivité relative supérieure à 10 ;

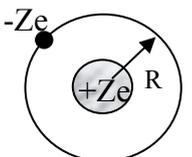
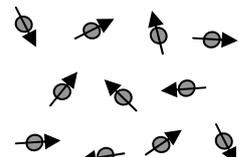
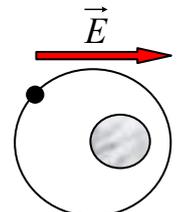
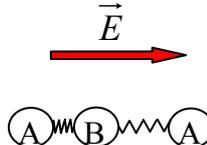
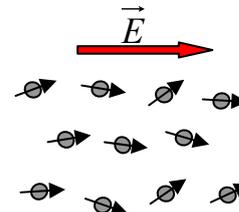
	Polarisabilité Electronique (a)	Polarisabilité Ionique (b)	Polarisabilité Dipolaire (c)
$\vec{E} = \vec{0}$			
$\vec{E} \neq \vec{0}$			

Figure I.13. Représentation schématique des mécanismes de (a) polarisation électronique, (b) ionique et (c) dipolaire.

- **la polarisabilité dipolaire** qui ne concerne que les molécules qui présentent un moment permanent. Ceci peut être dû à l'asymétrie de la molécule dont les barycentres respectifs des charges positives et négatives ne se situent pas au même point. C'est le cas par exemple des molécules d'eau. Sans champ

extérieur, ces molécules sont libres de s'orienter selon toutes les directions. Dès qu'un champ est appliqué, les dipôles s'alignent dans la direction du champ avec un degré de polarisation qui dépend de la nature du milieu (gaz, liquide ou solide) mais aussi de la température (Figure I.13.c). La composante parallèle $\mu_0 \cdot \overline{\cos(\theta)}$ du moment dipolaire moyen $\overline{\mu}$ se calcule à l'aide de la statistique de Boltzmann selon la formule suivante :

$$\begin{aligned} \mu_0 \cdot \overline{\cos(\theta)} &= \mu_0 \cdot \frac{\int_0^\pi \cos(\theta) \cdot e^{-U/kT} \cdot f(\theta) \cdot d\theta}{\int_0^\pi e^{-U/kT} \cdot f(\theta) \cdot d\theta} \\ &= \mu_0 \cdot \left[\coth\left(\frac{\mu E}{kT}\right) - \left(\frac{\mu E}{kT}\right)^{-1} \right] = \mu_0 \cdot L(x) \end{aligned} \quad [I.13]$$

où U est l'énergie dipolaire, $f(\theta)$ la densité d'état qui correspond au nombre de dipôles μ entre θ et $d\theta$ à champ nul et $L(x)$ la fonction de Langevin définie par $L(x) = \coth(x) - (x)^{-1}$ avec $x = \frac{\mu E}{kT}$.

La polarisation totale α peut être alors définie en fonction des facteurs de polarisation électronique α_e , ionique α_i et dipolaire α_d sous la forme :

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_d. \quad [I.14]$$

Ainsi, la relation [I.10] définissant la polarisation totale en fonction de N et de \vec{E}_{loc} s'écrit :

$$\vec{P} = N \cdot (\alpha_e + \alpha_i + \alpha_d) \cdot \vec{E}_{loc}. \quad [I.15]$$

La contribution de chacun des mécanismes sur la polarisation totale peut être observée expérimentalement par la mesure spectroscopique en fréquence de la constante diélectrique comme le montre la Figure I.14 [Kittel1998]. Dans le domaine des fréquences optiques, la constante diélectrique provient presque exclusivement de la polarisation électronique, les contributions dipolaire et ionique étant faibles à cette fréquence en raison de l'inertie des molécules et des ions.

La relation [I.15] peut être reformulée à l'aide de la polarisabilité moyenne $\langle \alpha \rangle$ ($\alpha_e + \alpha_i$) et du moment dipolaire permanent α_d :

$$\vec{P} = N \cdot (\langle \alpha \rangle \cdot \vec{E}_{loc.} + \mu_0 \cdot L(x)). \quad [I.16]$$

Le développement limité de la fonction de Langevin $L(x)$ pour des champs électriques de quelques $MV.cm^{-1}$ (comme c'est le cas dans les capacités MIM) permet d'exprimer la polarisation totale ($x \ll 1$):

$$P(E_{loc.}) = N \cdot \left\{ \langle \alpha \rangle + \frac{\mu_0^2}{3kT} - (1 - 4u - 2u^2) \frac{\mu_0^4}{45 \cdot (kT)^3} \cdot E_{loc.}^2 + \dots \right\} \cdot E_{loc.} \quad [I.17]$$

où u est défini par $u = \Delta\alpha \cdot kT / \mu_0^2$ avec $\Delta\alpha$ caractérisant l'anisotropie moléculaire de polarisabilité.

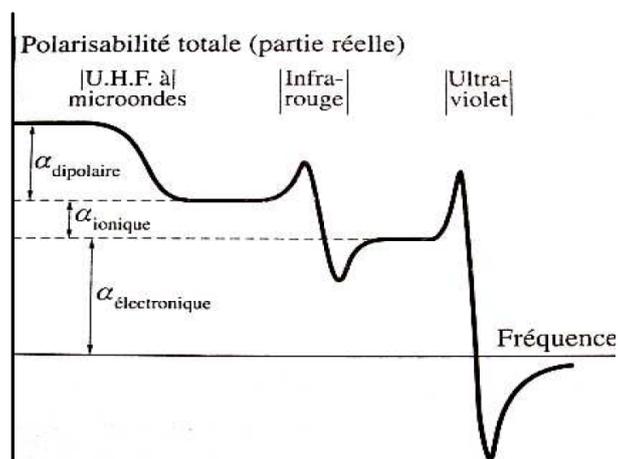


Figure I.14: Contributions des différents facteurs de polarisation à la polarisabilité totale par rapport à la fréquence [Kittel1998].

Ainsi, la permittivité relative prend la forme :

$$\varepsilon_r(E_{loc.}) = \varepsilon_0 + N \cdot \left\{ \langle \alpha \rangle + \frac{\mu_0^2}{3kT} - (1 - 4u - 2u^2) \frac{\mu_0^4}{45 \cdot (kT)^3} \cdot E_{loc.}^2 + \dots \right\}. \quad [I.18]$$

Cette expression indique que la permittivité relative suit une variation quadratique avec le champ local. Ce phénomène aura un effet important sur la linéarité en tension de la capacité MIM. Nous en reparlerons à la fin de ce chapitre.

La contribution des facteurs de polarisation sur la permittivité relative est présentée sur la Figure I.15. Dans le cas de semi-conducteurs de la colonne IV

(Figure I.15.a : impact de la polarisation électronique) comme dans celui des oxydes (Figure I.15.b : impact de la polarisation ionique), la permittivité relative est d'autant plus importante que le numéro atomique est élevé.

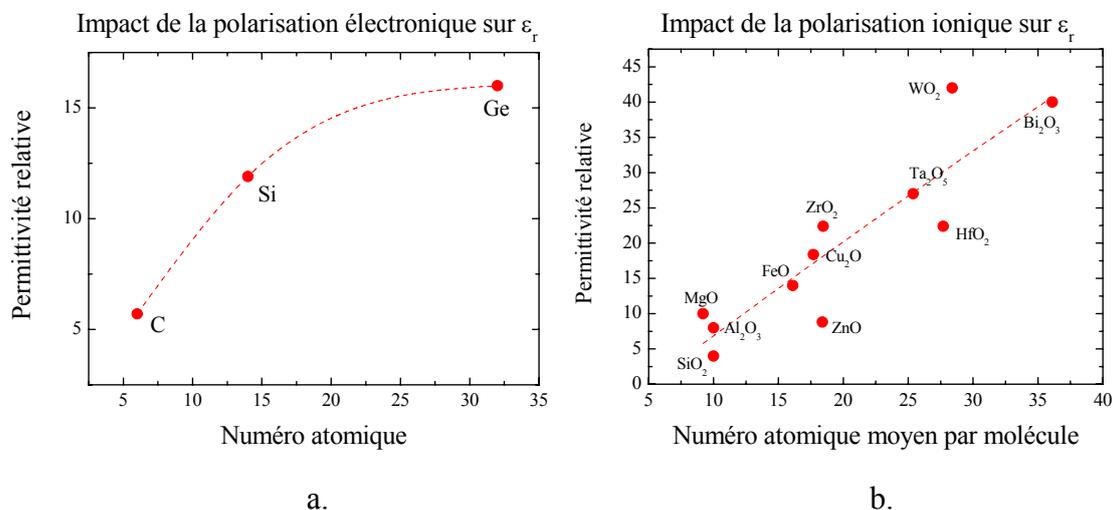


Figure I.15. (a) Permittivité relative du C, Si et Ge en fonction de leur numéro atomique et (b) permittivité relative en fonction du numéro atomique moyen de différents oxydes.

2.2.3. Propriétés des principaux diélectriques de forte permittivité

a. Constante diélectrique

Pour pouvoir augmenter la capacité par unité de surface des capacités MIM ou conserver un couplage capacitif suffisant dans les transistors MOS tout en limitant les courants de fuite, nous avons vu qu'il est nécessaire d'utiliser d'autres diélectriques que le SiO₂ ($\epsilon_r = 3.9$) ou le Si₃N₄ ($\epsilon_r = 7$). La solution réside dans l'utilisation de diélectriques de forte permittivité qui permettent d'obtenir une valeur de capacité équivalente au SiO₂ avec des films plus épais. Ceci permet de limiter les courants de fuite à travers l'isolant mais aussi de réduire la valeur du champ électrique responsable à la fois de claquages électrostatiques et des fuites (type Fowler-Nordheim) dans la structure. Le Tableau I.2 résume les propriétés des diélectriques communément utilisés en microélectronique.

b. Affinité électronique

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe consacré aux propriétés électriques de l'interface métal/isolant, l'idéal serait d'avoir un matériau avec une constante diélectrique élevée conduisant à un fort couplage capacitif et une affinité électronique faible permettant de créer une barrière de potentiel suffisamment haute

pour limiter les fuites dans la capacité MIM. Cependant, comme nous pouvons le remarquer dans le Tableau I.2, l'affinité électronique d'un isolant est généralement d'autant plus grande que sa constante diélectrique est élevée. Il va donc falloir trouver un compromis en fonction de l'application visée.

Tableau I.2. Liste des constantes diélectriques, des largeurs de bande interdite et des affinités électroniques pour les principaux diélectriques utilisés en microélectronique [Wilk2001].

Matériau	ϵ_r	Bande interdite E_g (eV)	Affinité électronique $e\chi$ (eV)
SiO ₂	3.9	9	0.85
Si ₃ N ₄	7	5.3	2.05
Al ₂ O ₃	9	8.7	1.25
Y ₂ O ₃	15	6	1.75
HfO ₂	25	5.6	2.55
ZrO ₂	25	5.8	2.65
Ta ₂ O ₅	26	4.5	2.7

A titre indicatif, nous avons tracé sur la Figure I.16 l'évolution de la hauteur de barrière formée par certains oxydes avec le TiN ($q\phi_M = 4.8$ eV) en fonction de leur constante diélectrique.

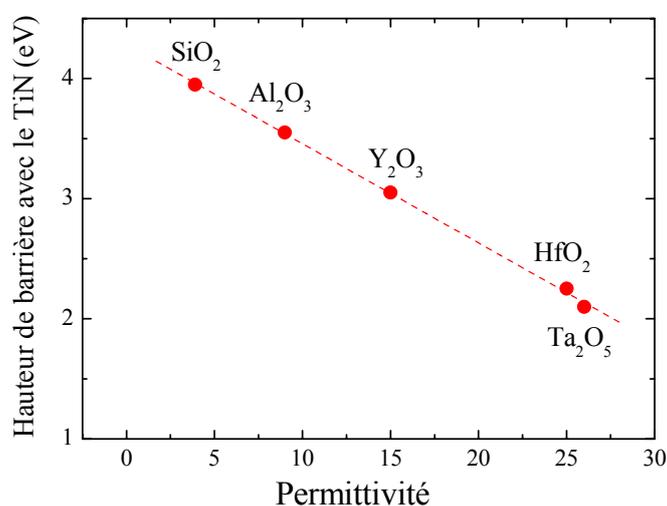


Figure I.16. Hauteur de barrière formée par différents oxydes avec le TiN ($q\phi_M = 4.8$ eV).

c. Tension de claquage

Lorsque la tension appliquée aux bornes d'un isolant dépasse un certain seuil, le matériau s'ionise et devient conducteur. Ce phénomène dégrade de façon irréversible les propriétés physiques et électriques du diélectrique et doit être par

conséquent évité dans les capacités. McPherson *et al.* ont montré que le champ de claquage diminue lorsque la constante diélectrique augmente selon la relation suivante [McPherson2003]:

$$E_{BD} = 29.9 \cdot \varepsilon_r^{-0.65} \quad [I.19]$$

La Figure I.17 présente l'évolution théorique du champ de claquage avec la constante diélectrique en utilisant la formule de McPherson [I.19] pour différents diélectriques.

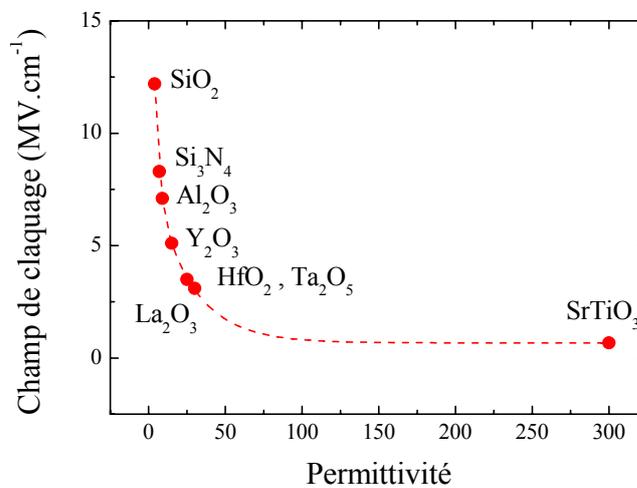


Figure I.17. Champ de claquage en fonction de la permittivité pour différents diélectriques [McPherson2003].

2.3. Les électrodes métalliques

Nous allons voir maintenant quels sont les paramètres fondamentaux qui gouvernent les propriétés électriques des métaux.

2.3.1. L'impact du travail de sortie sur les performances des composants

a. Influence du travail de sortie d'une grille métallique sur les courants de fuite dans les capacités MOS

Le travail de sortie $q\phi_M$, qui correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour extraire un électron d'un métal vers le niveau local du vide, est un paramètre clé d'un

matériau conducteur. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe sur les propriétés électriques de l'interface métal/isolant (§ 2.1.1), ce paramètre définit pour un diélectrique donné la hauteur de barrière et aura par conséquent un impact direct sur les mécanismes de conduction de type Schottky, Fowler-Nordheim ou Poole-Frenkel (cf. Tableau I.1). Pour limiter les courants de fuite, il est donc essentiel que le travail de sortie d'une électrode soit le plus élevé possible. Une étude comparative de l'influence du travail de sortie de grilles métalliques sur les courants de fuite dans des capacités MIS a été réalisée par Matsushashi *et al.* [Matsushashi1994]. Dans cette expérience, de nombreux métaux ont été caractérisés. Nous ne présenterons ici que les résultats obtenus pour les grilles en WN, W et le Ti dont les travaux de sortie sont respectivement égaux à 5.00, 4.75 et 4.17 eV. Aucun recuit spécifique n'a été effectué sur ces structures et les températures utilisées lors des étapes technologiques n'excèdent pas 400 °C. Ces couches métalliques ont été pulvérisées sur des films de Ta₂O₅ (23 nm) déposés par technique chimique en phase vapeur (CVD) sur une couche de silicium polycristallin de type n⁺. Les caractéristiques courant-tension obtenues en polarisation positive et négative pour les capacités MIS WN/Ta₂O₅/Si, W/Ta₂O₅/Si et Ti/Ta₂O₅/Si sont présentées par sur la Figure I.18.

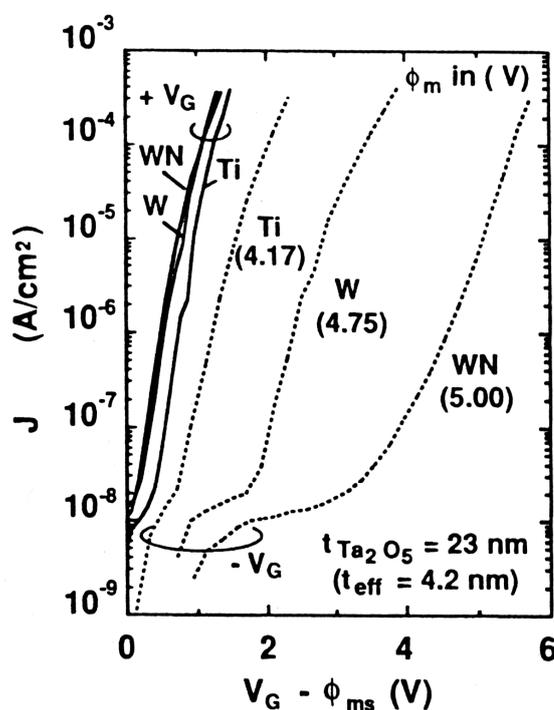


Figure I.18. Courants de fuite en fonction du signe de la polarisation V_G pour des capacités MIS constituées d'une électrode inférieure en silicium polycristallin de type n⁺, d'une couche de Ta₂O₅ (23 nm) et de différentes grilles métalliques [Matsushashi1994]. Φ_{ms} représente la différence des potentiels de sortie du métal et du semiconducteur.

En polarisation positive (courbes en ligne continue), les électrons sont injectés au niveau du silicium polycristallin. Les électrons doivent donc franchir une barrière de potentiel dont la hauteur est identique dans les trois cas. Ainsi, quelle que soit la nature de la grille, les niveaux de fuites coïncident. Ceci indique que le mécanisme de conduction est ici limité par le silicium polycristallin. En polarisation négative cette fois-ci, on remarque que les courants de fuite sont d'autant plus élevés que le travail de sortie de la grille est faible. Ceci est en accord avec le fait que, pour un diélectrique donné ($q\chi$ fixe), la hauteur de barrière formée sera d'autant plus petite que le travail de sortie est faible. L'effet du signe de la polarisation des capacités MOS sur les courants de fuite a été publié dans de nombreux rapports utilisant le Si_3N_4 comme oxyde de grille [Kobayashi1990] [Liou1984].

b. Influence du travail de sortie d'une grille métallique sur la tension de seuil des transistors MOS

Dans le cas particulier des transistors NMOS, le travail de sortie de la grille va gouverner, en plus des fuites dans l'oxyde, la tension de seuil V_{th} qui va permettre le passage de porteurs dans le canal de conduction. La tension de seuil et le travail de sortie sont liés selon la relation :

$$V_{th} = \phi_M - \phi_S + 2\phi_F + \frac{Q_{dep} - Q_{ss}}{C_{ox}} \quad [I.20]$$

- avec
- ϕ_M le potentiel de sortie de la grille ;
 - ϕ_S le potentiel de sortie du semi-conducteur ;
 - ϕ_F le potentiel de Fermi du semi-conducteur ;
 - Q_{dep} la densité d'accepteurs ionisés dans la couche de déplétion ;
 - Q_{ss} la densité de charges surfaciques ;
 - C_{ox} la capacité formée par l'oxyde de grille.

Dans la technologie CMOS (Complementary MOS), le contrôle du déclenchement des transistors N (P) nécessitera l'utilisation d'électrodes dont le travail de sortie se trouve environ 0.2 eV en dessous (en dessus) de la bande de conduction (valence) du silicium. Il est donc nécessaire d'utiliser pour chaque type de transistor une électrode avec un travail de sortie particulier. La technique actuellement utilisée en production consiste à incorporer par implantation ionique dans une grille en polysilicium de l'arsenic ou du bore pour former respectivement une électrode de type N ou de type P. L'intérêt des grilles à base de polysilicium réside dans le fait que

les conditions d'implantations peuvent être modifiées jusqu'à obtenir les travaux de sortie (et donc les tensions de seuil) désirés pour les transistors NMOS et PMOS. Cependant, il a été montré que la présence d'une couche de déplétion au niveau de l'interface isolant/grille peut conduire à une diminution de la capacité apparente de l'oxyde d'environ 40 % dans le cas d'un transistor MOS avec un oxyde de grille de 1.5 nm [Taur1998]. De plus, à l'instar de l'interface formée par le diélectrique de grille et le canal de conduction, une couche de SiO₂ peut se former au niveau de la grille en polysilicium réduisant de ce fait la capacité totale. Ainsi, l'introduction de grilles métalliques semble nécessaire dans les prochaines générations de transistors MOS. Deux solutions sont alors envisageables :

- utiliser un seul métal pour les deux types de transistors. Le matériau choisi doit donc avoir un travail de sortie qui se trouve au milieu de la bande interdite du silicium. On parle alors de matériaux « mid-gap » ;
- intégrer deux grilles différentes, une pour chaque type de transistor MOS.

Les différents métaux intégrables dans la technologie CMOS ainsi que leurs travaux de sortie sont répertoriés dans la Figure I.19 [Fesquet2005]. Le TiN ou le TaN sont de bons candidats dans le cas où un seul matériau « mid-gap » est utilisé.

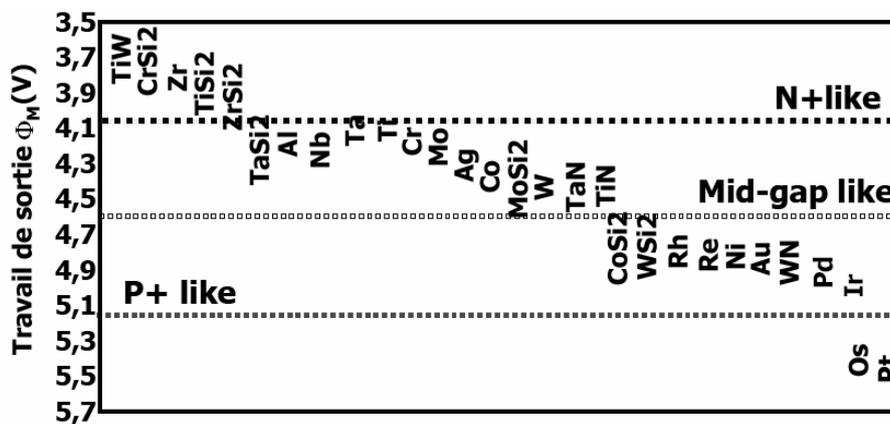


Figure I.19. Travaux de sortie de différents métaux [Fesquet2005].

2.3.2. Origine physique du travail de sortie

a. Le modèle du Jellium

De nombreux travaux sur l'origine physique du travail de sortie s'appuient sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour *Density Functional Theory*)

[Hohenberg1964] [Lang1970] [Kajita2006]. L'idée directrice de la DFT consiste à reformuler un problème quantique à N corps en un problème monocorps. La densité électronique de l'état fondamental permet alors à elle seule de déterminer toutes les propriétés électroniques du système. Pour un système de N électrons, $\rho(\mathbf{r})$ correspond à la densité électronique au point de l'espace \mathbf{r} . L'énergie électronique, $E(\rho)$, est par conséquent une fonctionnelle de la densité électronique car à chaque fonction $\rho(\mathbf{r})$ est associée une seule énergie. Cette simplification permet de considérer un agrégat d'atomes comme un fond uniforme de charges positives exerçant une attraction électrostatique sur tous les électrons du système. Dans le modèle dit du « jellium », cet agrégat a pour forme une sphère uniformément chargée. Ainsi, le seul paramètre est le rayon de l'agrégat qui est déduit du rayon de Wigner-Seitz r_s du métal. La formulation mathématique permet de définir la densité électronique et le potentiel effectif des électrons en différents points d'un solide, notamment en volume et à la surface comme illustré sur la Figure I.20 [Lang1970].

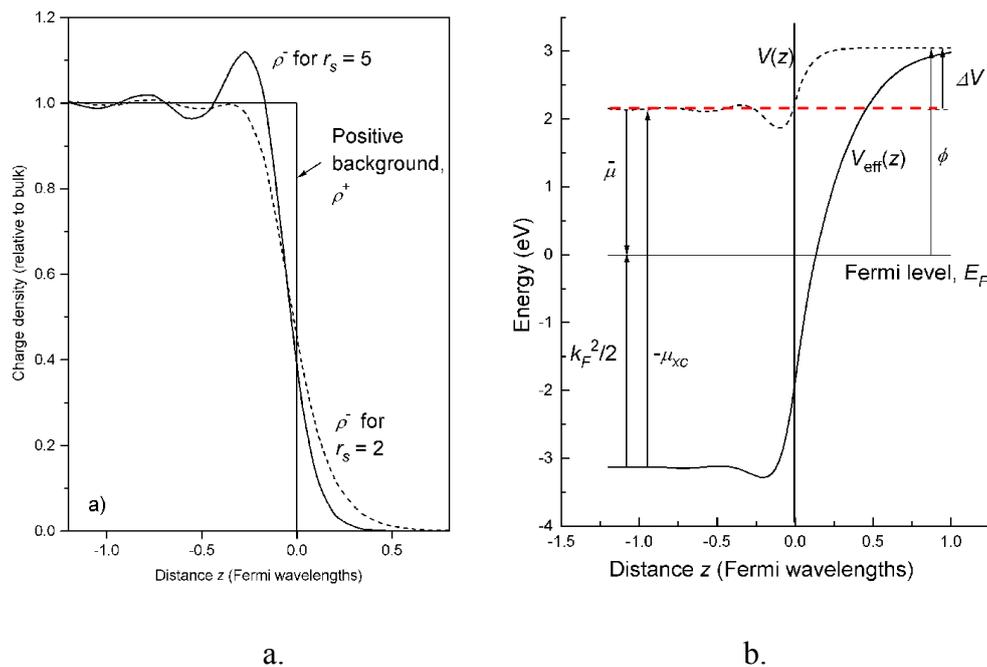


Figure I.20. (a) Densité électronique à la surface d'un métal dont le rayon de Wigner-Seitz est égal à 2 (tel que l'Al) ou à 5 (tel que le K) et (b) diagramme énergétique à la surface d'un métal [Lang1970].

Nous avons vu que le travail de sortie correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour extraire un électron d'un métal vers le niveau local du vide. D'un point de vue quantitatif, nous pouvons voir sur la Figure I.20.b que le travail de sortie $q\phi$ peut être défini comme la somme de la valeur absolue du potentiel chimique moyen du matériau $\bar{\mu}$ et du potentiel de surface ΔV .

b. Effet du potentiel chimique du matériau sur la valeur du travail de sortie

Le potentiel chimique définit en thermodynamique l'évolution de l'enthalpie libre d'un système lorsque la concentration d'une particule considérée varie. Dans le cas où les particules sont des électrons, le potentiel chimique prend alors la forme :

$$\mu(\mathbf{r}) = \left[\frac{\delta E(\rho)}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right]_{\rho=\rho_0} . \quad [\text{I.21}]$$

Cette expression rend ainsi compte de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ et de l'énergie électronique $E(\rho)$ associée calculées par la méthode DFT. Le potentiel chimique peut être aussi défini comme étant la valeur négative de l'électronégativité de l'élément considéré. Dans l'échelle de Mulliken [Mulliken1934], potentiel chimique et électronégativité sont liés par :

$$\mu_{\text{Mulliken}} = -\chi_{\text{Mulliken}} = -\frac{IP + EA}{2} = \left[\frac{\delta E(N)}{\delta N} \right]_{N=N_0} \quad [\text{I.22}]$$

où IP et EA sont respectivement le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique. Ainsi, le potentiel chimique (dans l'échelle de Mulliken) sera d'autant plus élevé que les espèces sont électronégatives.

c. Effet du potentiel de surface sur la valeur du travail de sortie

Le potentiel de surface ΔV traduit en fait la présence de dipôles qui, dans le cas d'une surface idéalement plane et exempte de toute contamination, proviennent essentiellement de l'évanescence des fonctions d'onde électroniques provoquée par l'interruption du réseau cristallin. Ce phénomène induit un déficit de charges négatives dans le matériau près de l'interface et conduit à la formation de dipôles. Le moment de ces dipôles tend alors à confiner les électrons de conduction dans le matériau ce qui augmente le travail de sortie (cf. Figure I.21.a). Des simulations montrent que la densité électronique se lisse parallèlement à la surface du matériau comme représenté sur la Figure I.21.b [Gay1977]. L'unité de charge électronique est ici $1.5 \cdot 10^{-3}$ a.u. et les contours représentés varient de 1 à 2048 avec un rapport $\sqrt{2}$ entre deux contours successifs.

Cet effet de confinement électronique induit par les dipôles sera d'autant plus important que le nombre de dipôles à la surface du matériau est élevé. Ainsi, plus la densité surfacique de dipôles est importante, plus le travail de sortie est élevé.

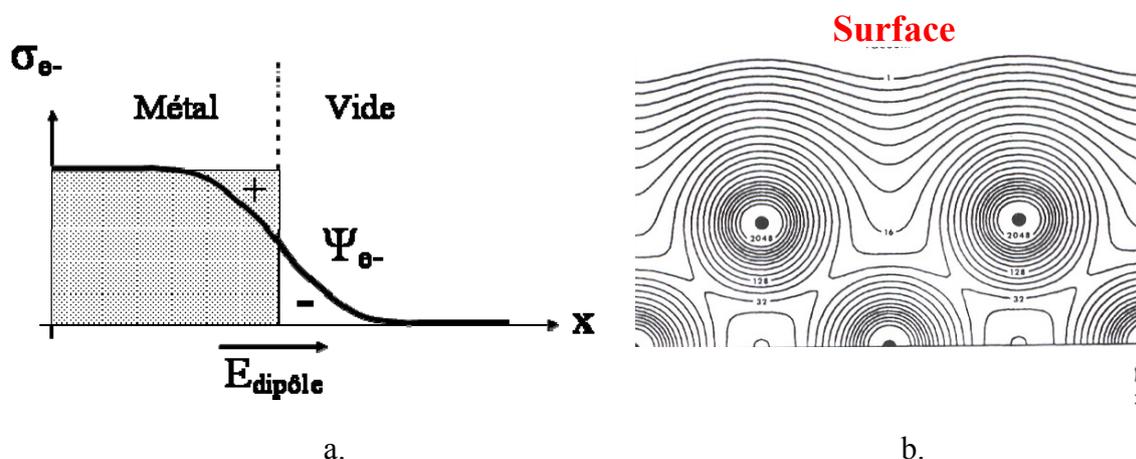


Figure I.21. (a) Evanescence des fonctions d'ondes électroniques à la surface d'un métal et (b) répartition 2D de la densité électronique à la surface d'un cristal de Cu <100> [Gay1977].

L'effet du potentiel de surface $\Delta V_{dipôles}$ sur la valeur du travail de sortie a été découvert par Smoluchowski grâce à des calculs de densités électroniques pour différents plans cristallins d'un même matériau [Smoluchowski1941]. Dans le cas d'un matériau de structure cristalline cubique à faces centrées (cfc) (Figure I.22), le calcul de la densité atomique de surface montre que la face la plus dense correspond au plan <111> suivit des plans <100> et <110>. La densité de dipôles étant liée à la densité atomique, on s'attend à avoir un travail de sortie d'autant plus élevé que la face cristalline est dense. Ceci fut observé expérimentalement sur des matériaux de type cfc à l'aide de mesures de photoémission réalisées sur différentes facettes de monocristaux de Cu [Gartland1972], Al [Eastment1973] et Ag [Chelveyohan1982]. Les valeurs obtenues sont répertoriées dans le Tableau I.3.

Tableau I.3. Travaux de sortie mesurés par photoémission sur les facettes <111>, <100> et <110> de monocristaux cfc de Al, Ag et Cu (précision de la mesure : +/- 30meV).

Plan cristallin	Densité atomique	$q\phi_{Al}$ (eV) [Eastment1973]	$q\phi_{Ag}$ (eV) [Chelveyohan1982]	$q\phi_{Cu}$ (eV) [Gartland1972]
<111>	$2.31/a^2$	4.26	4.46	4.94
<100>	$2/a^2$	4.20	4.22	4.59
<110>	$1.41/a^2$	4.06	4.14	4.48

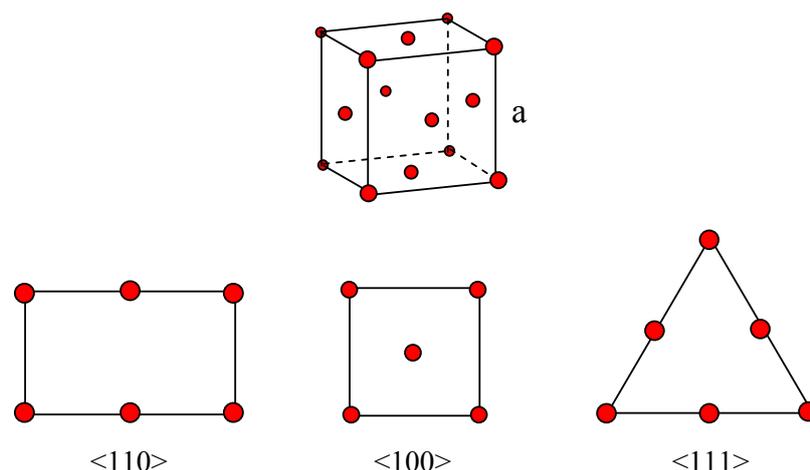


Figure I.22. Représentation des plans cristallins $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ d'une structure cubique à faces centrées.

2.3.3. Contrôle du travail de sortie

Nous avons vu que le travail de sortie comporte deux composantes principales : le potentiel chimique moyen $\bar{\mu}$ du matériau et le potentiel de surface $\Delta V_{dipôles}$ induit par les dipôles. Le potentiel de sortie peut donc être défini selon la relation suivante :

$$\phi_M = -\bar{\mu} + \Delta V_{dipôles} \quad [I.23]$$

L'effet du potentiel chimique sur la valeur du potentiel de sortie a été démontré, notamment dans le cas du TiN déposé par pulvérisation. Dans leur étude, Westlinder *et al.* ont obtenu des films de TiN de stoechiométrie variable en modifiant le débit d'azote lors de l'étape de nitruration de la cible de Ti ainsi que pendant la pulvérisation [Westlinder2004]. Ces films de TiN_x de composition variable ont été déposés sur des substrats de Si de type p préalablement oxydé. Les travaux de sortie ont été ensuite déterminés à partir des caractéristiques de capacité en fonction de la tension C-V des structures $TiN_x/SiO_2/Si$. Les résultats présentés sur la Figure I.23 montrent que plus le débit d'azote est élevé, plus le travail de sortie est haut. En effet, le travail de sortie passe de 4.1 eV pour un débit de $7 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ à 4.9 eV pour un débit de $17 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. C'est en fait l'incorporation d'espèces électronégatives (azote) dans le film qui augmente le potentiel chimique du TiN_x . Ceci conduit alors à une augmentation du travail de sortie du matériau en accord avec la définition de Mulliken.

La même observation a été rapportée par Matsushashi *et al.* qui ont mesuré une augmentation du travail de sortie après nitruration de films de Mo, W, Ta et Ti déposés par PVD (cf. Tableau I.4) [Matsushashi1994].

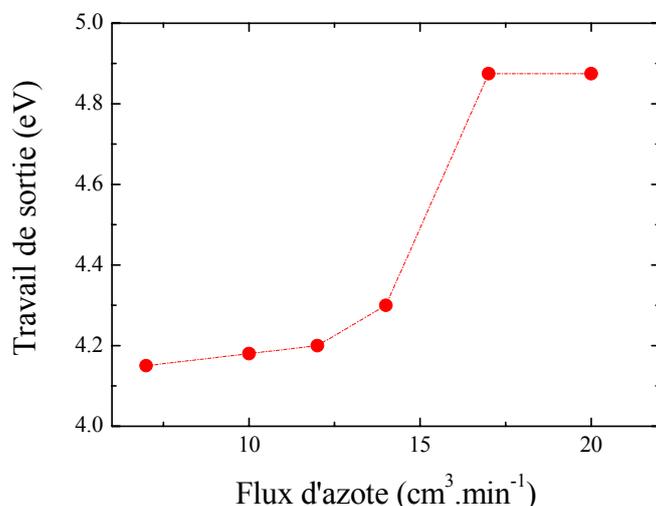


Figure I.23. Evolution du travail de sortie du TiN en fonction du flux d'azote utilisé lors du dépôt PVD [Westlinder2004].

Tableau I.4. Travaux de sortie de différents métaux et de leurs nitrures [Matsushashi1994].

Matériau	$q\phi_m$ (eV)
Ti	4.17
TiN	4.95
Ta	4.25
TaN	5.41
W	4.75
WN	5.00
Mo	4.64
MoN	5.33

Les valeurs de travail de sortie du TiN obtenues par Westlinder *et al.* (variation de 4.1 à 4.9 eV) montrent qu'il est possible d'utiliser cette technique pour former des grilles de type N et P pour l'application CMOS. L'utilisation de films de TiN de concentration d'azote contrôlée fut aussi proposée par Wakabayashi *et al.* avec une méthode comparable à celle utilisée dans la formation de grilles de polysilicium de type P et N [Wakabayashi2001]. La technique consiste à implanter localement une dose d'azote dans un film de TiN pour former une grille de transistor PMOS tout en conservant le film tel que déposé pour une grille de transistor NMOS. Les résultats électriques indiquent que la technique d'implantation d'azote à faible énergie (5 keV, 10^{16} cm⁻²) conduit à une augmentation du travail de sortie du TiN de 110 meV.

L'ajustement du travail de sortie d'électrodes métalliques par le contrôle du potentiel de surface $\Delta V_{dipôles}$ semble quant à lui n'avoir jamais fait l'objet d'une publication. La création de dipôles aux interfaces est généralement considérée comme néfaste pour les dispositifs comme c'est le cas par exemple avec le phénomène d'ancrage du niveau de Fermi. Nous verrons cependant dans le chapitre IV qu'il est possible de moduler le potentiel de surface $\Delta V_{dipôles}$ d'un film métallique, et donc son travail de sortie, en contrôlant sa structure cristallographique.

3. Critères de performance de la capacité MIM planaire et objectifs de la thèse

Nous allons présenter dans cette partie les spécifications électriques de la capacité MIM linéaire requises dans les technologies RF et analogiques. Puis, en fonction des propriétés des isolants, des métaux et des interfaces présentées dans le paragraphe 2 nous verrons quels sont les leviers que nous avons à notre disposition pour atteindre les spécifications exigées. Les matériaux utilisés pour l'élaboration de la capacité MIM $5 \text{ fF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ seront ensuite présentés. Enfin, nous décrirons les principaux objectifs de la thèse.

3.1. Cahier des charges des concepteurs de circuits

Les capacités MIM sont de plus en plus employées par les concepteurs de circuits en microélectronique dans de nombreuses applications et selon les besoins, les spécifications requises varient. Les performances exigées sont les plus pointues dans la capacité MIM linéaire dédiée aux technologies RF et analogiques.

3.1.1. Densité de capacité

La réduction des dimensions de l'ensemble du circuit impose une augmentation la densité de capacité MIM linéaire afin de minimiser l'encombrement. Les générations successives de circuits RF et analogiques ont nécessité l'utilisation de diélectriques de forte permittivité pour passer d'une densité de capacité de $1 \text{ fF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ à $5 \text{ fF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$, comme celle produite actuellement par STMicroelectronics. Cependant, le besoin d'une densité de capacité de $10 \text{ fF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ pour les futures générations génère aujourd'hui de nombreux travaux et des solutions alternatives à la réduction de l'épaisseur de l'isolant sont actuellement étudiées. Comme nous l'avons vu précédemment, il est possible par exemple d'augmenter la densité de capacité en utilisant des capacités en tranchées (cf. § 1.2.3).

3.1.2. Courants de fuite

Nous avons vu dans le paragraphe 2.2.3 détaillant les propriétés des diélectriques que l'affinité électronique d'un isolant est généralement d'autant plus grande que sa constante diélectrique est élevée (cf. Figure I.16). Ainsi, pour une épaisseur d'isolant donnée, il est difficile d'augmenter la capacité sans augmenter les courants de fuite. Une solution alternative à ce problème consiste à déposer non plus

un seul diélectrique, comme c'est encore le cas aujourd'hui en production, mais plusieurs couches isolantes sous forme d'un empilement [Ding2004] [Jeong2004]. Dans le cas d'un empilement de trois couches, on pourra ainsi choisir de mettre en contact avec les électrodes un diélectrique dont l'affinité électronique est faible (comme l' Al_2O_3) pour limiter les fuites et un autre de permittivité élevée au centre (comme le Ta_2O_5) afin d'obtenir une valeur de capacité élevée (cf. Figure I.24). Il faudra néanmoins que l'épaisseur de l'isolant en contact avec les électrodes ne soit ni trop grande pour ne pas diminuer la valeur totale de la capacité, ni trop faible pour que le champ électrique ne dépasse pas la limite de claquage.

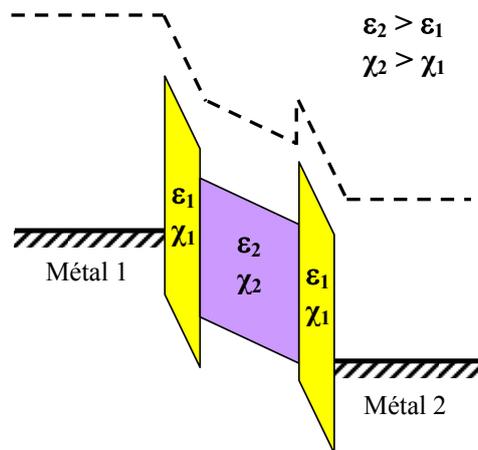


Figure I.24. Schéma du diagramme de bande d'une capacité MIM constituée d'un empilement de trois couches de deux matériaux isolants.

Une caractéristique I-V standard d'une capacité MIM $5 \text{ fF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ est présentée sur la Figure I.25. Les mesures systématiques de contrôle sont généralement données à +/- 3.6 et +/- 5 V pour des températures de 25 et 125 °C.

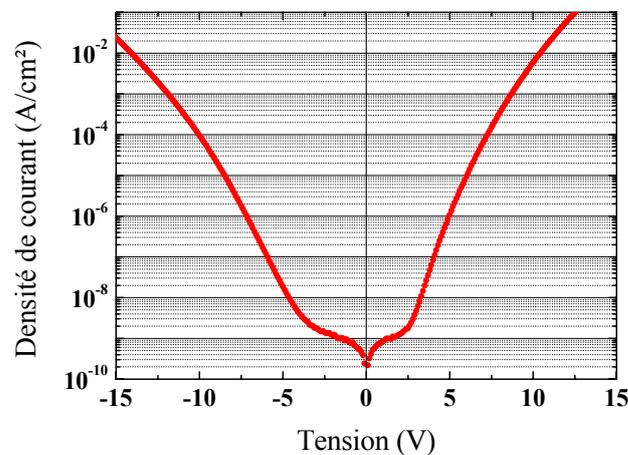


Figure I.25. Densité de courant en fonction de la tension appliquée aux bornes d'une capacité MIM de densité surfacique de $5 \text{ fF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ (mesurée à 25°C).

3.1.3. Linéarité en tension

La variation de la capacité en fonction de la tension appliquée tire son origine de la dépendance de la permittivité relative avec le champ local (cf. § 2.2.2) que l'on rappelle ici :

$$\varepsilon_r(E_{loc}) = \varepsilon_0 + N \cdot \left\{ \langle \alpha \rangle + \frac{\mu_0^2}{3kT} - (1 - 4u - 2u^2) \frac{\mu_0^4}{45 \cdot (kT)^3} \cdot E_{loc}^2 + \dots \right\}. \quad [I.18]$$

Comparée à la caractéristique C-V d'une capacité MOS, la capacité MIM est constante comme le montre la Figure I.26.a. Cependant, l'agrandissement de cette caractéristique C-V représentée sur la Figure I.26.b indique une variation relative parabolique de la capacité de l'ordre de quelques centaines de parties par million (ppm). Ainsi, la dépendance de la capacité en fonction du champ appliqué peut être formulée par une relation polynomiale du second degré :

$$C(E) = \frac{\varepsilon_r(E)}{d} = C_0(1 + C_1E + C_2E^2) \quad [I.24]$$

ou encore en variation relative et en fonction de la tension

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{C - C_0}{C_0} = C_1V + C_2V^2 \quad (\text{en ppm}) \quad [I.25]$$

avec C_1 et C_2 les coefficients linéaire et quadratique respectivement exprimé en ppm.V⁻¹ et ppm.V⁻².

L'identification membre à membre des relations [I.18] et [I.25] indique tout d'abord que le coefficient linéaire C_1 devrait être nul. Cependant, la mesure de la caractéristique C-V d'une capacité MIM montre que la parabole n'est pas centrée en $V=0$ ($C_1 \neq 0$). L'existence du coefficient C_1 peut être expliquée par la présence de charges dans le diélectrique où aux interfaces qui ne sont pas prises en compte dans la formulation de la permittivité relative [I.18] et qui entraînent un décalage de la caractéristique C-V. Le signe du coefficient C_1 serait alors dépendant de celui des charges. Il est aussi probable que l'augmentation locale du champ électrique induit par la rugosité (cf. §2.1.2) ait un impact sur ce coefficient C_1 . Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre consacré à l'impact de la rugosité des électrodes inférieures et supérieures sur l'asymétrie des caractéristiques électriques des capacités MIM.

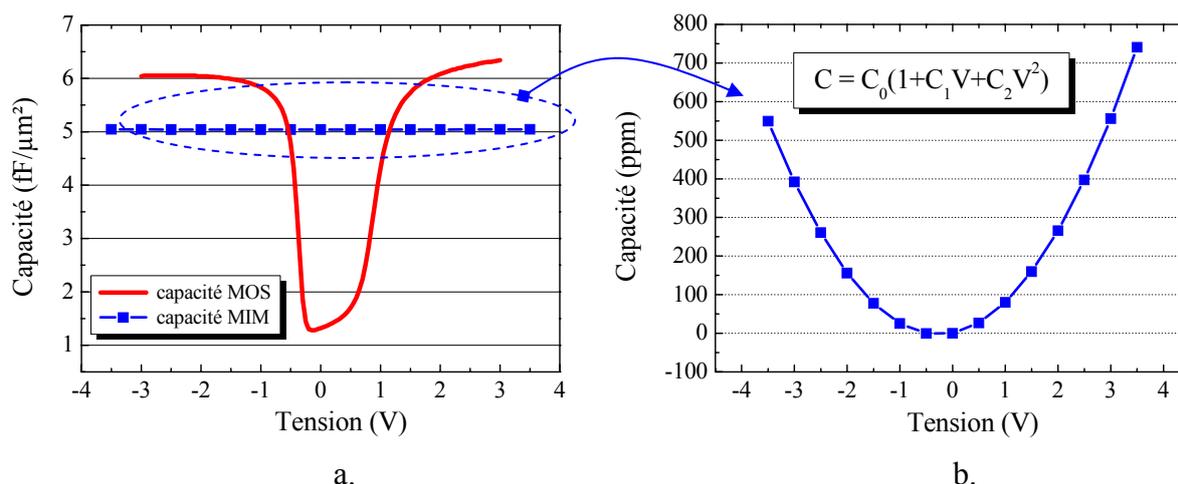


Figure I.26. (a) Variation de la capacité en fonction de la tension appliquée aux bornes de capacités MOS et MIM et (b) variation relative de la capacité d'un condensateur MIM.

Le coefficient quadratique C_2 provient quant à lui du terme $(1 - 4u - 2u^2) \mu_0^4 / \{45 \cdot (kT)^3\}$ de la relation [I.18]. Ainsi, la courbure de la caractéristique C-V d'une capacité MIM provient (i) d'un terme purement dipolaire μ_0 / T^3 (ii) d'un terme dû à l'anisotropie moléculaire $\Delta\alpha^2 / T$ et (iii) d'un terme liant l'anisotropie moléculaire et le moment dipolaire $\mu_0^2 \cdot \Delta\alpha / T^2$.

Pour les applications RF et analogiques, les concepteurs exigent que les coefficients C_1 et C_2 soient respectivement inférieurs à $150 \text{ ppm} \cdot \text{V}^{-1}$ et $100 \text{ ppm} \cdot \text{V}^{-2}$. Il est donc essentiel que le diélectrique choisi dans l'application MIM permette d'atteindre ces spécifications.

3.1.4. Tension de claquage

Pour des raisons de fiabilité électrique, les applications utilisant des capacités MIM nécessitent des tensions de claquage élevées. D'une application à l'autre, les tensions aux bornes des condensateurs peuvent varier et les capacités MIM doivent pouvoir supporter des tensions de $\pm 10 \text{ V}$. La tension de claquage sera définie lorsque le flux de courant augmente irréversiblement et atteint $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Une comparaison entre les performances électriques obtenues pour la capacité MIM $5 \text{ fF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ développée par STMicroelectronics avec d'autres résultats publiés dans la littérature sont présentées dans le Tableau I.5.

Tableau I.5. Performances électriques obtenues pour différentes structures MIM.

Diélectrique	Densité de capacité (fF.μm ⁻²)	Fuites à 125 °C, 3.3 V (A.cm ⁻²)	C ₁ (ppm.V ⁻¹)	C ₂ (ppm.V ⁻²)	Ref.
Ta ₂ O ₅	5	10 ⁻⁵	120	50	STMico.
HfO ₂	3	8.10 ⁻⁶	-160	120	[Tu2003]
Al ₂ O ₃	3	1.10 ⁻⁷	-400	320	[Tu2003]
Ta ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	3	1.10 ⁻⁷	-350	120	[Tu2003]
Ta ₂ O ₅ /HfO ₂ / Ta ₂ O ₅	4	1.10 ⁻⁷	5	17	[Jeong2004]

3.2. Adaptation des critères physiques aux besoins technologiques

Nous venons de décrire dans le paragraphe précédent les critères électriques de la capacité MIM linéaire requis pour les applications RF et analogiques. Au vu des caractéristiques définies dans le paragraphe 2 des métaux, des isolants et de leur interface, il est possible d'identifier leur impact respectif sur la valeur de la capacité, les courants de fuite, la linéarité et la tension de claquage. Le Tableau I.6 donne une synthèse de ces effets sur les propriétés électriques de la capacité MIM.

3.3. Les matériaux utilisés pour l'élaboration de la capacité MIM linéaire de 5 fF.μm⁻²

La capacité MIM linéaire 5 fF.μm⁻² développée par STMicoelectronics est constituée de deux électrodes en TiN et d'une couche de Ta₂O₅ de 45 nm déposées respectivement par méthode PVD et MOCVD. Ce couple métal/isolant est le meilleur compromis donnant des propriétés électriques et chimiques de l'interface satisfaisantes. Le choix s'est porté en premier lieu sur le Ta₂O₅ dont la permittivité ($\epsilon_r=25$) et le coefficient quadratique C₂ (<100 ppm.V⁻²) répondent aux exigences de linéarité de la capacité MIM. En ce qui concerne la nature de l'électrode, nous avons vu qu'il est primordial d'avoir une électrode dont le travail de sortie soit le plus élevé possible afin de limiter les courants de fuite (relation [I.3]). Ainsi, parmi la liste des matériaux qui figurent sur la Figure I.19, on remarque que le platine est un bon candidat du fait de son travail de sortie élevé ($q\phi_M = 5.3$ eV) et de sa bonne stabilité chimique avec les oxydes (matériau noble). Cependant, ce type de matériau n'est pas encore considéré comme mature dans les applications de microélectronique pour des raisons liées à son intégration et c'est le TiN, largement exploité pour les

interconnexions métalliques, qui a été retenu. En tant qu'électrode, ce matériau présente une relativement bonne stabilité thermique avec le Ta₂O₅ et forme une hauteur de barrière satisfaisante de 2.2 eV [Lee1997].

Tableau I.6. Impacts des propriétés de l'électrode, de l'isolant et de l'interface sur les spécifications électriques de la capacité MIM.

	Electrode	Isolant	Interface
Valeur de la capacité C	<p>↘ C due au phénomène de désertion dans le poly-Si relation [I.6]</p> <p>⇒ nécessité d'utiliser une grille métallique</p>	<p>Impact de ϵ_r</p> <p>relation [I.1]</p>	<p>✓ Impact chimique : création d'une couche d'interface de plus faible permittivité : ↘ C</p> <p>relation [I.6]</p>
Courants de fuite I-V	<p>Impact de ϕ_m</p> <p>↗ ϕ_m ⇒ ↗ Φ_0 ⇒ ↘ I-V</p> <p>relation [I.3]</p>	<p>✓ Impact de χ</p> <p>↘ χ ⇒ ↗ Φ_0 ⇒ ↘ I-V</p> <p>relation [I.3]</p> <p>✓ Impact des défauts : ⇒ Conduction de type Poole-Frenkel</p>	<p>✓ Impact de la rugosité : ↗ I-V</p> <p>✓ Impact des réactions chimiques avec création de défauts : ↗ I-V</p> <p>✓ Impact Electrique : Φ_0</p> <p>relation [I.3]</p>
Linéarité en tension		<p>$\epsilon_r(E_{loc})$</p> <p>relation [I.19]</p>	<p>✓ Impact de la rugosité : ↗ C₁</p> <p>✓ Impact des dipôles : ↗ C₂</p>
Tension de claquage V _{BD}		<p>$E_{BD} = f(\epsilon_r)$</p> <p>relation [I.20]</p>	<p>✓ Impact de la rugosité ↘ V_{BD}</p> <p>✓ Impact chimique : couche de plus faible ϵ_r : ↘ V_{BD}</p> <p>relation [I.19]</p>

3.4. Objectifs de la thèse

L'utilisation de nouveaux matériaux métalliques et isolants de forte permittivité semble incontournable dans les futures générations de transistors MOS et de capacités MIM afin d'atteindre les performances requises. Cependant, bien que ces matériaux possèdent de très bonnes propriétés intrinsèques, certains problèmes apparaissent lors de leur intégration dans les filières technologiques. En ce qui concerne les isolants de forte permittivité, nous avons vu qu'il était difficile d'en tirer uniquement les bénéfices puisque, pour un film d'épaisseur donné, les courants de fuite seront d'autant plus élevés que la valeur de la capacité visée est haute. Ainsi, dans les applications MIM, le choix d'un diélectrique nécessite un compromis entre

les différentes performances désirées. Il est possible cependant de réduire les courants de fuite en intégrant des métaux dont le **travail de sortie** est élevé de manière à augmenter la hauteur de la barrière de potentiel à l'interface. Nous avons vu aussi que d'autres phénomènes liés à la **topographie** des interfaces peuvent être responsables de courants de fuite élevés et de claquages prématurés dans les capacités. Enfin, certaines **réactions chimiques** générant des couches d'interfaces isolantes de plus faible permittivité peuvent engendrer une diminution de la valeur de la capacité et créer des défauts qui abaissent la hauteur de barrière. Tous ces exemples montrent bien l'importance qui doit être accordée aux propriétés des interfaces dans le développement des nouveaux dispositifs capacitifs.

Nos travaux sur l'interface métal/isolant ont été menés dans le cadre du développement des futures générations de capacités MIM linéaires dédiées aux applications RF et analogiques. Toutes ces études ont été réalisées à l'aide de caractérisations physico-chimiques de films minces couplées à des mesures électriques. Trois propriétés ont été étudiées :

- **L'impact de la topographie des interfaces sur les performances électriques**
Nous verrons à l'aide de simulations « in situ » du champ électrique dans une capacité MIM comment la structure de l'interface métal/isolant conduit à des caractéristiques électriques courant-tension asymétriques.
- **L'étude et la compréhension des phénomènes fondamentaux qui gouvernent la valeur du travail de sortie des électrodes métalliques**
Cette étude a nécessité l'utilisation d'une technique de microscopie électrique à sonde locale qui a permis d'observer à l'échelle sub-micrométrique notamment l'impact de la cristallinité des couches métalliques sur le travail de sortie.
- **L'effet de la composition chimique de l'interface métal/isolant sur la hauteur de barrière**
L'objectif de cette analyse est de comprendre comment la composition chimique des électrodes et du diélectrique affecte les propriétés électriques des capacités MIM. Nous verrons alors qu'un phénomène, bien connu dans les applications MOS, peut réduire de manière significative la hauteur de barrière et augmenter de ce fait les courants de fuite dans les capacités MIM.

Chapitre II

Techniques d'élaboration et de caractérisation des couches minces

1. Méthodes d'élaboration des couches minces	45
1.1. Le dépôt physique en phase vapeur (PVD).....	45
1.2. Dépôts chimiques en phase vapeur (MOCVD) et post-traitements.....	48
1.3. La méthode Atomic Layer Deposition (ALD).....	50
2. Techniques de caractérisation des propriétés physiques des couches minces	52
2.1. La microscopie à force atomique.....	52
2.2. La Diffraction des Rayons X (XRD)	56
2.3. La technique EBSD : diffraction d'électrons rétrodiffusés.....	56
3. Techniques de caractérisation des propriétés électriques de l'interface métal/isolant	60
3.1. La Microscopie à Force Atomique en mode Kelvin.....	60
3.2. Analyse des caractéristiques électriques de capacités MOS et MIM.....	64
4. Caractérisation des propriétés chimiques de l'interface métal/isolant par spectroscopie de photoélectrons	69
4.1. Principe de la spectroscopie de photoélectrons	69
4.2. Analyse de la composition chimique de couches minces par XPS.....	70
4.3. Construction du diagramme de bande d'une capacité MIS par XPS et UPS.....	71
5. Conclusion du chapitre.....	75

1. Méthodes d'élaboration des couches minces

1.1. Le dépôt physique en phase vapeur (PVD)

La technique de dépôt PVD (*Physical Vapor Deposition*, également appelé *Sputtering*) consiste à abraser avec des ions une cible constituée du matériau que l'on souhaite déposer. Les particules ainsi détachées de la cible vont former une phase vapeur qui va se condenser sur la plaque et former le dépôt. Les ions (généralement Ar^+) sont issus d'un plasma basse pression généré par une tension continue DC appliquée entre la cible et les parois de la chambre de dépôt. 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. Des agrégats d'atomes sont alors pulvérisés dans toutes les directions et environ 30 % d'entre eux se retrouvent sur la plaque. Afin d'améliorer la qualité du dépôt, la plaque peut être thermalisée par un élément chauffant sur lequel elle repose. Le principe physique du dépôt PVD est présenté sur la Figure II.1.

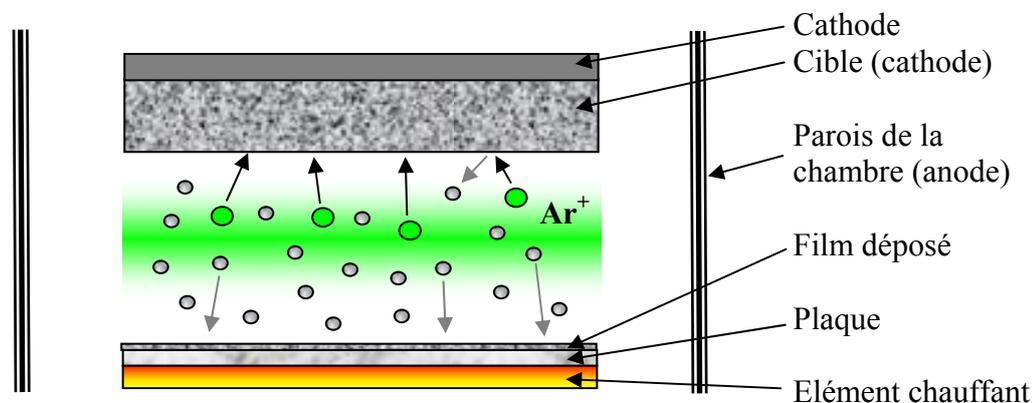


Figure II.1. Principe du dépôt physique en phase vapeur.

La technique PVD est principalement utilisée en microélectronique pour le dépôt de films métalliques. Les électrodes de la capacité MIM $5 \text{ fF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ ou les lignes d'interconnexions en aluminium sont par exemple élaborées avec cette méthode. Il a également été démontré que la technique de dépôt PVD peut être utilisée pour élaborer des diélectriques de forte permittivité tels que le Ta_2O_5 [Miyairi1998] ou le HfO_2 [Kim2003].

Dans le cas de la capacité MIM $5 \text{ fF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ développé à STMicroelectronics, seules les électrodes métalliques en TiN sont élaborées avec la méthode PVD. Une cible en titane est alors préalablement nitrurée avant l'étape de pulvérisation afin de former une couche de TiN. Cette dernière est ensuite renouvelée de manière continue par un balayage de N_2 pendant le dépôt.

Le paramètre qui aura un impact majeur sur la microstructure du film est la température du substrat pendant le dépôt. Ce paramètre est contrôlé par l'élément chauffant sur lequel repose la plaque. On définit généralement la température du substrat T par rapport à la température de fusion T_m du matériau par le ratio T/T_m . Trois grandes classes de microstructures (cf. Figure II.2) peuvent alors être définies en fonction du rapport T/T_m [Movchan1969] [Thornton1977]:

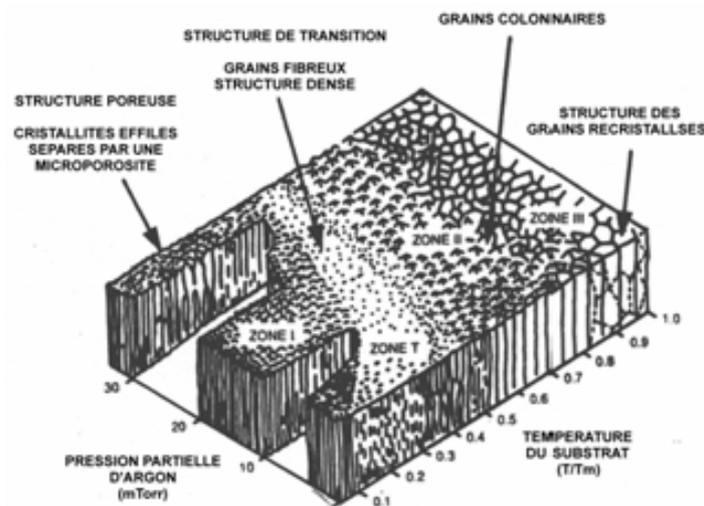


Figure II.2. Modèle structural d'un film déposé par PVD en fonction de la pression partielle d'argon et du ratio T/T_m [Thornton1977].

- **Zone I** ($T/T_m < 0.3$): Pour des températures très basses, une microstructure colonnaire poreuse de type « chou-fleur » est obtenue. Ceci est dû au fait que l'énergie d'activation de diffusion de la surface est faible. Pour des températures un peu plus élevées, le film est toujours fibreux mais sans la microporosité observée dans la **zone I**. Cette zone supplémentaire est nommée **zone T**.
- **Zone II** ($0.3 < T/T_m < 0.5$): une température plus élevée favorise la formation de grains de plus grande taille. Ceci a pour effet d'augmenter la compacité du film par rapport à la **zone I**. La structure

est colonnaire avec une rugosité de surface plus faible. Ce type de TiN correspond à celui utilisé pour l'élaboration des électrodes de la capacité MIM $5 \text{ fF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$.

- **Zone III** ($0.5 < T/T_m < 1$) : dans cette zone, la recristallisation devient prépondérante. Le film, constitué de grains dont la section est identique sur toute leur longueur, est alors très compact.

Un film de TiN PVD dont la microstructure correspond à la **Zone II** (cas des électrodes de la capacité MIM) comporte généralement trois régions distinctes (cf. Figure II.3) [Moriyama2002]. Au niveau de l'interface film/substrat, le film est constitué de grains de quelques nanomètres (environ 5 nm) orientés de manière aléatoire. Puis, au fur et à mesure du dépôt, les grains s'orientent dans la direction de croissance perpendiculaire au substrat. On parle alors de grains colonnaire. Enfin, à la surface, les grains présentent une forme de coupole de quelques dizaines de nanomètres de diamètre.

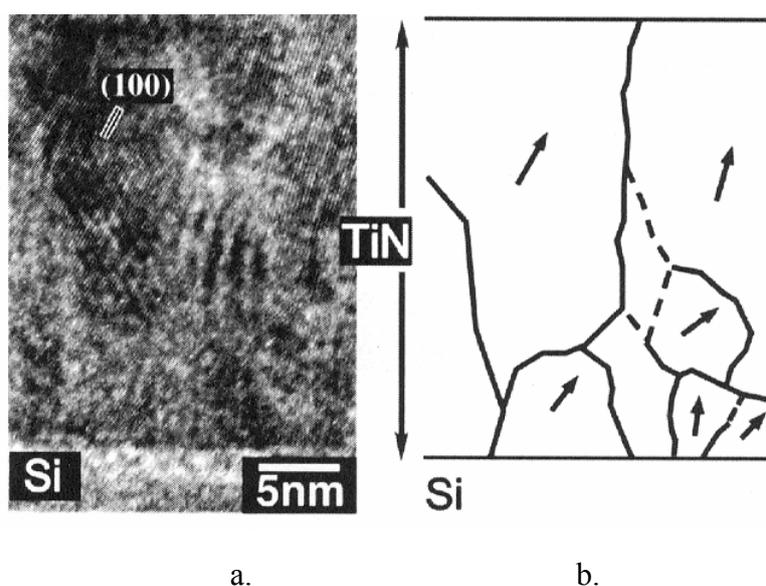


Figure II.3. (a) Image en coupe transverse d'un film de TiN PVD (25 nm) déposé sur Si et (b) schéma des grains de TiN de cette même coupe avec les orientations cristallines [Moriyama2002].

Ainsi, suivant l'épaisseur de la couche de TiN, le film présente des propriétés microstructurales différentes. Nous verrons dans les chapitres consacrés à l'étude de la topographie des interfaces (chapitre III) que cette même épaisseur de TiN aura un impact majeur sur les propriétés électriques des capacités MIM.

1.2. Dépôts chimiques en phase vapeur et post-traitements

1.2.1. Elaboration d'un film mince de Ta₂O₅

La technique choisie par STMicroelectronics pour l'élaboration des couches minces de Ta₂O₅ est le dépôt chimique en phase vapeur de précurseur organométallique (MOCVD). Ce procédé permet d'obtenir de façon reproductible des films isolants amorphes à des températures compatibles avec l'intégration des capacités MIM ($T_{\max} < 400^{\circ}\text{C}$). Cette propriété structurale du diélectrique est indispensable pour limiter les courants de fuites dans la capacité. Les principaux paramètres qui gouvernent la croissance CVD sont les phénomènes de transport en phase gazeuse et les processus réactionnels en phase homogène et hétérogène. Le principe du dépôt MOCVD présenté sur la Figure II.4 comporte quatre étapes principales :

- *1^{ère} étape : Introduction des précurseurs dans le réacteur*

Dans le cas du dépôt de Ta₂O₅, les précurseurs utilisés comme source de tantale et d'oxygène sont respectivement du TBTDET (*Tantalum tris(diethylamino) t-butylimide*, TaN₄C₁₆H₃₉, précurseur organométallique) et l'O₂. Le TBTDET est poussé jusque dans la chambre de réaction par un gaz vecteur (N₂) puis mélangé à l'oxygène.

- *2nd étape : Transport et adsorption des espèces*

Après avoir atteint la surface du substrat, les espèces réactives sont adsorbées. Cette adsorption dépend de la nature, de la distribution des atomes et de l'état de surface du substrat.

- *3^{ième} étape : Réaction à la surface entre les espèces*

La vitesse de croissance du film dépend des mécanismes réactionnels qui sont mis en jeu. A basse température, la réaction est limitée par l'adsorption, la diffusion et la vitesse de décomposition des réactifs. A température plus élevée, la croissance n'est plus activée thermiquement mais limitée par la présence de la couche gazeuse stagnante (couche limite) à la surface du substrat où la vitesse des molécules est faible (voir nulle à la surface). Dans notre cas, la réaction est limitée par les réactions de surface puisque le dépôt de Ta₂O₅ se fait à basse pression et faible température. A ce sujet, Pinzelli *et al.* ont démontré que la cinétique de dépôt de Ta₂O₅ suit généralement une loi d'Arrhenius [Pinzelli2006].

- 4^{ème} étape : Désorption des produits volatiles de réaction

Les produits de réactions sont ensuite évacués par un système de pompage.

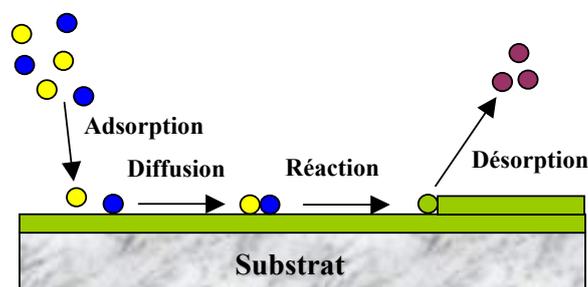


Figure II.4. Principe du procédé MOCVD.

Afin d'améliorer les propriétés électriques de la capacité MIM $5 \text{ fF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$, le dépôt MOCVD du Ta_2O_5 est suivi d'un post-traitement dont le but est de combler les lacunes d'oxygène et d'éliminer les impuretés dans le film [Aoyama1996]. Différentes techniques telles que le traitement UV- O_3 [Shinriki1991] ou le recuit sous O_2 [Kamiyama1993] [Zaima1990] ont été rapportées dans la littérature. La technique retenue par STMicroelectronics est le traitement par plasma N_2O dont l'effet bénéfique sur la diminution des courants de fuite dans le Ta_2O_5 a été démontré [Lau1998] [Deloffre2005]. La supériorité du plasma N_2O comparée au plasma O_2 provient principalement du fait que l'énergie nécessaire pour rompre la liaison N-O est plus faible que pour la liaison O=O de la molécule d' O_2 . On obtient ainsi une concentration élevée de radicaux d'oxygène tout en gardant un plasma « doux » émettant peu d'UV et peu d'ions accélérés. Le plasma N_2O est obtenu en appliquant une puissance de quelques centaines de Watt entre la douche de distribution du gaz (cathode) et la plaque (anode).

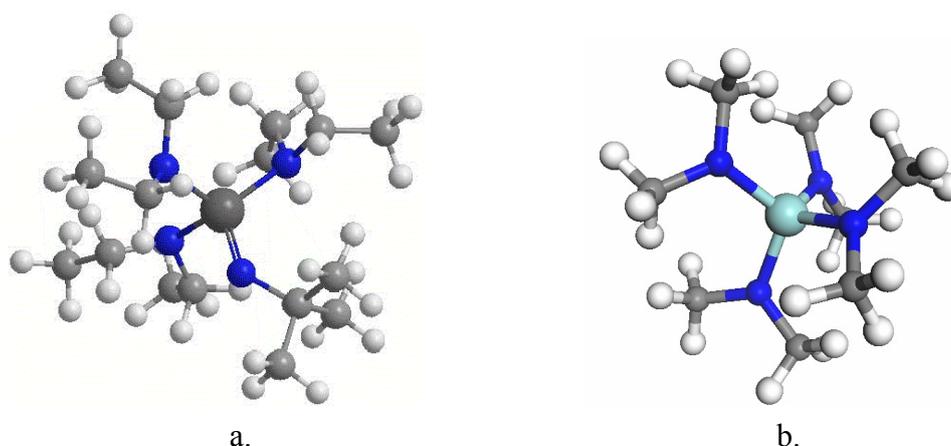


Figure II.5 (a) Représentation de la molécule chimique du TBTDET ($\text{TaN}_4\text{C}_{16}\text{H}_{39}$) et (b) du TDMAT ($\text{TiN}_4\text{C}_8\text{H}_{24}$) respectivement utilisées comme précurseur dans l'élaboration du Ta_2O_5 et du TiN par MOCVD.

1.2.2. Elaboration d'un film mince de TiN

La technique de dépôt MOCVD est aussi utilisée pour l'élaboration des électrodes en TiN dans les structures MIM 3D. Contrairement à la méthode PVD (dépôt directionnel), la technique MOCVD permet d'obtenir des dépôts de bonne conformité (épaisseur du film constante) sur les parois et en fond de tranchée. Dans ce cas, les précurseurs utilisés pour le titane et l'azote sont respectivement le TDMAT (*Tetrakis-(dimethylamido)titanium*, $\text{TiN}_4\text{C}_8\text{H}_{24}$, précurseur organométallique) et le N_2 .

Comme dans le cas du Ta_2O_5 , un film de TiN déposé par MOCVD contient des impuretés telles que le carbone issu d'une décomposition incomplète du précurseur. La présence de carbone résiduel dans le film augmente la résistivité du TiN et par conséquent la résistance de contact. Nous verrons dans le chapitre IV qu'une forte concentration de carbone peut aussi affecter le travail de sortie d'un film de TiN. Afin de réduire cette concentration de carbone, un traitement plasma N_2/H_2 est réalisé tous les 5 nm de dépôt de film de TiN MOCVD. Ce procédé est nommé *MOCVD- N_2/H_2* . Les espèces hydrogénées vont alors réagir avec le carbone résiduel pour former des radicaux R-CH_4 volatiles tandis que l'azote, issu du gaz N_2 , va être simultanément incorporé dans le film [Melnik2003]. Au final, le film de TiN déposé avec le procédé *MOCVD- N_2/H_2* est quasi stœchiométrique. Une étude détaillée de la composition chimique du TiN élaboré par procédé MOCVD (avec ou sans traitement plasma N_2/H_2) sera présentée dans le chapitre V.

1.3. La méthode Atomic Layer Deposition (ALD)

Dans le cas de structures 3D à fort aspect de forme (tranchées peu larges et très profondes) la méthode de dépôt MOCVD n'est plus appropriée car elle conduit à des dépôts non conformes. Ceci est dû au fait que la réaction entre les précurseurs se fait avant même que ceux-ci aient atteint le fond de la tranchée. Ainsi l'épaisseur du film sera plus importante vers le haut de la tranchée que vers le bas. Ce problème peut être résolu grâce à la technique *Atomic Layer Deposition (ALD)* où les précurseurs sont injectés alternativement dans la chambre de réaction. Cette technique empêche donc toute réaction en phase gazeuse. Elle permet ainsi de contrôler parfaitement la croissance du film en déposant une couche atomique après l'autre selon l'enchaînement suivant [Leskelä1990] (cf. Figure II.6):

- dans un premier temps, le précurseur A est pulsé dans la chambre de réaction vers le substrat à l'aide d'un gaz vecteur inerte. Les molécules A vont réagir avec des sites d'absorption et former une liaison

chimique. Le temps de pulse doit être suffisant pour que l'ensemble des sites soit occupé, saturant ainsi la surface de la molécule A. Dans les conditions idéales, une monocouche moléculaire recouvre l'ensemble de la surface ;

- l'excès de précurseur ainsi que les sous-produits de réactions sont ensuite purgés à l'aide d'un gaz inerte ;
- puis vient le second cycle où le réactif B est injecté. La réaction avec l'élément A est autolimitée par le nombre de sites disponibles ;
- une seconde étape de purge est réalisée.

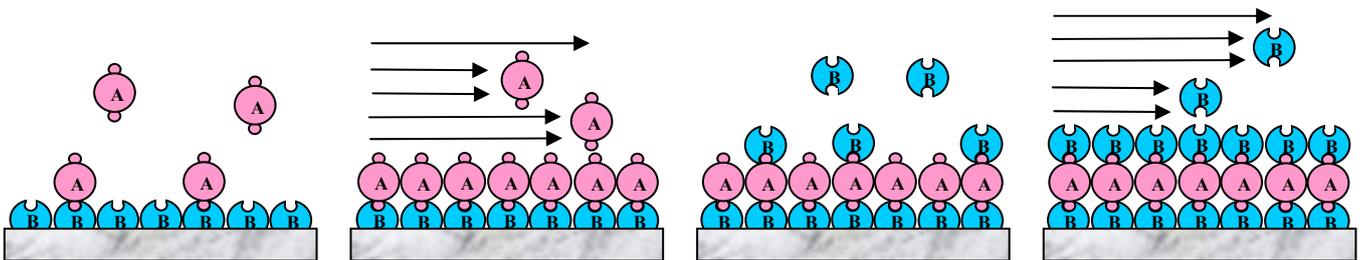


Figure II.6. Schéma de principe du dépôt ALD. Le précurseur A est d'abord injecté dans la chambre de réaction jusqu'à saturation de la surface puis l'excédant ainsi que les sous produits de la réaction sont purgés. Ensuite, la même opération est réalisée avec le réactif B.

Un cycle, correspondant à l'injection et la purge successive du précurseur A et du réactif B, est répété jusqu'à obtenir l'épaisseur du film désiré. L'avantage de la technique ALD comparé à la méthode MOCVD est qu'elle permet d'obtenir des films très minces, uniformes et contenant une faible densité de défauts. En fonction du matériau élaboré et des paramètres de dépôts, le temps de cycle nécessaire à l'élaboration d'une couche d'environ 1 nm peut varier de 0.5 à 5 secondes. Afin d'améliorer le rendement du dépôt ALD il est possible d'accélérer la dissociation du réactif en l'assistant d'un plasma : cette technique est nommée PEALD (*Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition*). Cette méthode permet en plus d'éliminer l'étape de purge du réactant réduisant ainsi les temps de dépôts jusqu'à de moitié. Les enchaînements des séquences ALD et PEALD sont comparés sur la Figure II.7.

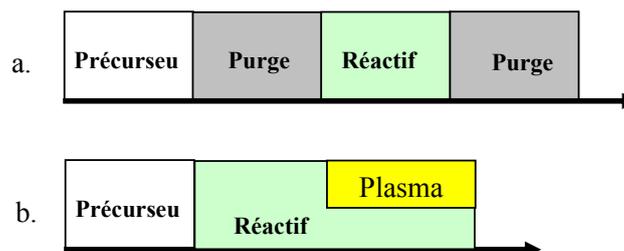


Figure II.7. Comparaison d'un cycle (a) ALD et (b) PEALD.

Les couches de Ta₂O₅ PEALD que nous avons caractérisées ont été élaborées avec le précurseur TBTDET (identique à celui utilisé pour le dépôt de Ta₂O₅ MOCVD). Les dépôts de TiN PEALD ont été quant à eux réalisés avec deux précurseurs différents :

- le TDMAT : *Tetrakis-(diméthylamido)titanium* : TiN₄C₈H₂₄. Ce précurseur est le même que celui utilisé dans l'élaboration du TiN MOCVD. On remarque qu'il contient, en plus du titane, du carbone et de l'hydrogène en grande quantité ;
- le TiCl₄ : *Titanium tetrachloride* : TiCl₄. Comparé au TDMAT, ce précurseur possède une structure chimique beaucoup plus simple et ne contient ni carbone ni hydrogène.

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. La microscopie à force atomique

2.1.1. Introduction

Le microscope à force atomique (AFM) est un outil puissant qui permet de caractériser la morphologie de tous types de matériaux, qu'ils soient durs (métaux, semiconducteurs), mous (cellules biologiques), conducteurs ou isolants. Son principe est basé sur l'interaction entre la surface à caractériser et une pointe montée au bout d'un levier flexible (cantilever) [Binnig1986]. La topographie est alors déduite de la déflexion (ou de l'amplitude de vibration) du levier qui dépend elle-même des forces (ou du gradient de force) exercées entre les atomes de la surface et de la pointe. Les forces en présence, qui dépendent principalement de la distance entre la pointe et la surface, peuvent être de types électrostatique, magnétique, van der Waals, capillaires ou coulombienne. La distance pointe-surface aura donc un effet important sur la résolution de la mesure topographique.

Outre l'imagerie traditionnelle permettant de caractériser la topographie d'une surface, l'AFM peut être utilisé dans l'étude des propriétés mécaniques, magnétiques ou électrostatiques de surface avec une très bonne résolution spatiale. Des techniques

de microscopie en champ proche ont également été développées à partir de l'AFM pour effectuer des tâches plus spécifiques telles que la nano-lithographie [Piner1999] ou la nano-manipulation [Falvo1999].

Dans notre étude, l'AFM a été utilisé pour déterminer les propriétés morphologiques des films minces. Deux paramètres ont été caractérisés :

- l'excursion (en anglais *Pic-to-Valley*) représentant la différence entre le point le plus haut et le plus bas mesurés sur la surface ;
- la moyenne quadratique de la rugosité, nommée RMS (*Root Mean Square*), définie selon la relation :

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - Z_{moyen})^2}{N}} \quad [\text{II.1}]$$

où Z_{moyen} , Z_i et N définissent respectivement la hauteur moyenne de la surface caractérisée, la hauteur locale et le nombre de points mesurés.

Ces deux paramètres apporteront des informations importantes lors de l'étude de l'impact de la topographie sur les propriétés électriques de la capacité MIM (chapitre III).

2.1.2. Principe de fonctionnement et montage expérimental de l'AFM

Le schéma de principe d'un microscope à force atomique est présenté sur la Figure II.8. Le système comprend :

- une sonde AFM constituée d'un cantilever comportant une micro-pointe fixée à son extrémité ;
- un plateau motorisé permettant le déplacement latéral (Δx , Δy) de l'échantillon ;
- trois éléments piézoélectriques sur lesquels est fixé la sonde AFM. Cette configuration permet de faire varier de manière précise la position et l'altitude de la pointe ;

- un système de mesure optique constitué d'un laser et d'un détecteur à photodiodes afin de mesurer la déflexion du cantilever induite pas les forces attractives et répulsives ;
- une boucle de rétroaction reliant le système optique laser-photodiodes et les éléments piézoélectriques. Elle permet de moduler l'altitude z du cantilever en fonction de la déflexion mesurée.

L'AFM possède plusieurs modes d'imagerie qui permettent d'adapter la méthode de mesure à la nature de l'échantillon. Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé le mode TappingTM dans lequel la pointe est en contact intermittent avec la surface. Dans ce mode d'analyse, le cantilever est excité mécaniquement à une fréquence proche de son mode principal de résonance (environ 90% à 95%) avec une amplitude de quelques nanomètres. Cette excitation est assurée par l'élément piézoélectrique z couplé mécaniquement au levier. Lorsque le levier est suffisamment loin de la surface, celui-ci est libre de vibrer. La réflexion du spot laser sur son extrémité génère alors un signal électronique sinusoïdal d'amplitude A_0 . Lorsque la pointe est engagée et que le balayage est actif, cette dernière rencontre des creux ou des bosses à la surface de l'échantillon. Quand la pointe passe dans un creux, la hauteur réelle diminue entraînant une augmentation de l'amplitude du signal de vibration et donc une augmentation de l'oscillation du spot laser sur la photodiode (amplitude $A_0 + \delta A$). Afin de maintenir l'amplitude A_0 constante, la régulation commande une extension ($-\Delta Z$) de l'élément piézoélectrique.

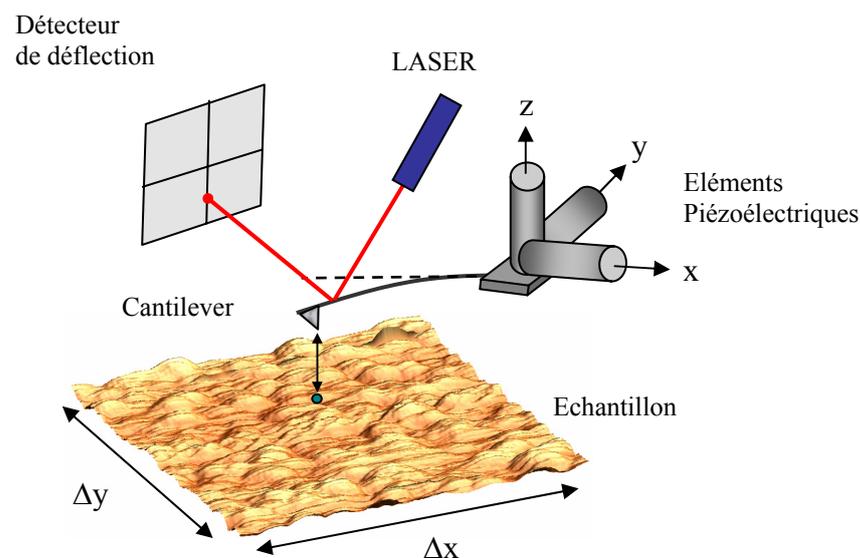


Figure II.8. Schéma de principe du microscope à force atomique.

Réciproquement, lorsque la pointe rencontre une bosse, l'amplitude de vibration du levier diminue et l'amplitude de déflexion du spot laser est réduite ($A_0 - \delta A$). L'électronique de régulation commande alors à l'élément piézoélectrique de se rétracter ($+\Delta Z$) afin de retrouver l'amplitude de vibration de départ A_0 . L'enregistrement des variations (ΔZ) de l'élément piézoélectrique permet ainsi de définir la topographie de la surface de l'échantillon.

Le mode TappingTM nécessite des pointes dont la fréquence de résonance est élevée, de l'ordre de plusieurs dizaines de kHz. Cette propriété lui confère suffisamment d'énergie cinétique pour contrecarrer la force d'attraction et permettre à la pointe de ne pas rester collée à la surface de l'échantillon. Les cantilevers que nous avons utilisés ont une fréquence propre d'environ 80 kHz. Les dimensions caractéristiques des sondes AFM utilisées pour l'analyse topographique sont présentées dans le Tableau II.1. A titre d'exemple, une image AFM obtenue pour un film de TiN PVD de 30 nm d'épaisseur déposé sur un substrat de SiO₂ est présentée sur la Figure II.9. On observe alors que le film est constitué de grains de taille nanométrique. L'excursion et la rugosité de ce film sont respectivement égales à 6.9 nm et 0.91 nm RMS.

Tableau II.1. Dimensions caractéristiques des pointes utilisées pour l'analyse topographique.

Levier				Pointe	
Epaisseur (μm)	Largeur (μm)	Longueur (μm)	Fréquence (kHz)	Hauteur (μm)	Diamètre à l'extrémité (nm)
3 ± 1	28 ± 7.5	225 ± 10	76 ± 15	10-15	25 ± 5

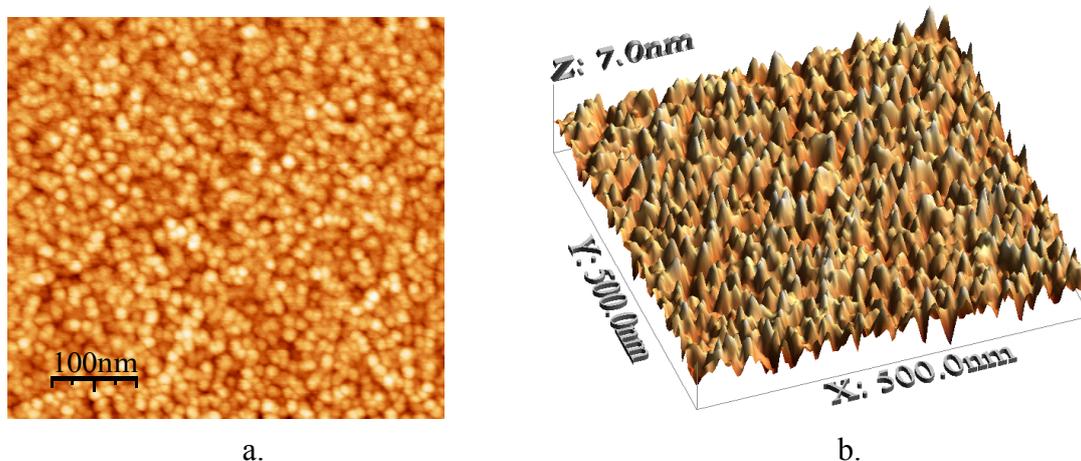


Figure II.9. (a) Cartographie 2D et (b) 3D d'un film de TiN PVD de 30nm d'épaisseur déposé sur un substrat de SiO₂.

2.2. La Diffraction des Rayons X (XRD)

La diffraction des rayons X permet de définir les propriétés cristallines d'un matériau tel que le paramètre de maille, la distance interréticulaire et l'orientation cristalline. La technique est basée sur l'interaction rayonnement-matière. Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau des atomes. Les oscillations induites provoquent alors une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence. Si la longueur d'onde λ des rayons X incidents est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être 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 λ ne sera réfléchi par une famille de plan (hkl) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle θ , dit angle de Bragg, tel que :

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d_{h,k,l}} \quad [\text{II.2}]$$

avec $d_{h,k,l}$, la distance inter réticulaire ;
 θ le demi-angle de déviation ;
 n l'ordre de réflexion ;
 λ la longueur d'onde des rayons X (raie K_{α} du cuivre : 1.54 Å).

Les orientations cristallines de nos films métalliques ont été déterminées avec la technique du cristal tournant. Ces orientations sont alors déduites de la position angulaire de l'échantillon par rapport au faisceau X incident pour laquelle un pic de diffraction de forte intensité est mesuré (mode θ - 2θ).

2.3. La technique EBSD : diffraction d'électrons rétrodiffusés

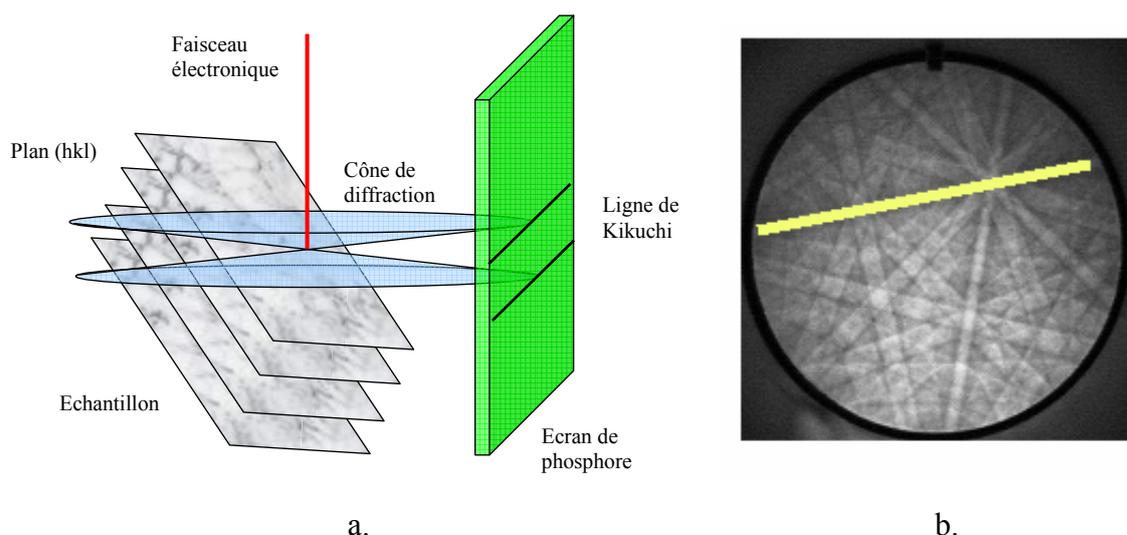
2.3.1. Principe de l'EBS

Lors du bombardement d'un matériau cristallin par un faisceau d'électrons, certains d'entre eux sont diffusés de manière élastique et peuvent ressortir du matériau : ce sont des électrons rétrodiffusés. Ces électrons proviennent des atomes

proches de la surface, à quelques dizaines de nanomètres de profondeur. Lors de leur extraction, ils interagissent avec les atomes situés le long des plans cristallins $\langle hkl \rangle$ supérieurs et sont alors diffractés répondant aux conditions de Bragg (relation [II.2]). Dans le cas où l'échantillon est fortement incliné par rapport au faisceau incident (environ 70°), le faisceau diffracté par un plan cristallin $\langle hkl \rangle$ forme des cônes de diffraction. Si maintenant on place un écran de phosphore à une distance de travail typiquement de 20 mm, l'intersection des cônes de diffraction avec l'écran de phosphore forme des lignes parallèles appelées lignes de Kikuchi (cf. Figure II.10). L'analyse des lignes de Kikuchi permet ensuite de déterminer l'orientation du réseau cristallin par rapport à la normale de l'échantillon au point d'incidence.

2.3.2. Montage expérimental, résolution et angle critique θ_c

L'analyse EBSD est réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) dans lequel est installé l'écran de phosphore et une caméra CDD. L'indexation cristallographique, réalisée automatiquement à l'aide d'un logiciel spécifique, est déterminée grâce à l'orientation et à la largeur des lignes Kikuchi. Afin de faciliter cette analyse, ces paramètres sont transposés en coordonnées polaires (ρ, θ) . La tension d'accélération des électrons (20 kV) permet de sonder une couche d'environ 60 nm profondeur. La surface de l'échantillon est analysée point par point en déplaçant le spot d'électrons incidents. La résolution latérale de la mesure est d'environ 200 nm. Le traitement des données permet ensuite de définir l'orientation cristalline $\langle hkl \rangle$ de chaque grain par rapport à la normale de l'échantillon [001].



Le résultat d'une diffraction de surface effectuée sur une couche de Cu est représenté sur la Figure II.11. Chaque orientation cristalline $\langle hkl \rangle$ est colorée en accord avec la projection stéréographique unitaire. Toutefois, les orientations cristallines propres aux grains ne sont pas nécessairement parfaitement alignées avec les axes cristallographiques théoriques référencés par rapport à la normale de l'échantillon [001]. Ceci peut être dû par exemple à de légères variations cristallines au sein même de chaque grain. On définit alors l'angle α formé par l'axe du grain $\langle hkl \rangle_g$ avec l'axe $\langle hkl \rangle$ théorique. Si α est inférieur à un angle critique θ_c , le grain est orienté selon l'axe $\langle hkl \rangle$. Si α est supérieur à θ_c , le grain est indexé selon une autre orientation. Le concept d'angle critique peut être représenté par un cône d'angle au sommet $2\theta_c$ dont l'axe de révolution coïncide avec la direction cristallographique théorique (cf. Figure II.12).

Dans la pratique, θ_c est ajusté manuellement lors de l'étape de traitement des données. On prend généralement un θ_c égal à $\pm 7.5^\circ$ afin d'obtenir un maximum d'indexations univoques. Pour des valeurs de θ_c inférieure à $\pm 5^\circ$, l'analyse EBSD conduit à une indexation intra-grain multiple puisque même les faibles variations cristallographiques internes au grain sont prises en compte. De ce fait, aucun résultat probant ne peut être extrait. Une analyse avec un θ_c supérieur à $\pm 18^\circ$ ne permet quant à elle pas de distinguer les axes cristallographiques $\langle 111 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ car l'angle formé par ces deux directions est égal à 35.2° ($<18 \times 2$).

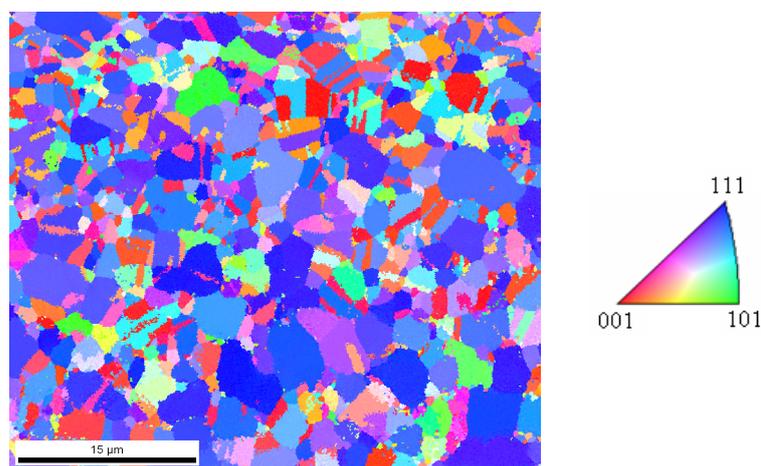


Figure II.11. Cartographie d'indexation de grains de Cu obtenue par EBSD ($30 \times 40 \mu\text{m}^2$). Les différentes directions cristallines sont colorées selon le triangle unitaire de la projection stéréographique représenté à droite de la cartographie.

Cependant, même pour un θ_c de $\pm 7.5^\circ$, il existe un recouvrement des directions cristallines comme le montre la Figure II.13, principalement pour les orientations dont les indices de Miller h,k,l sont supérieurs à 1 ($\langle 321 \rangle$, $\langle 711 \rangle$...etc.).

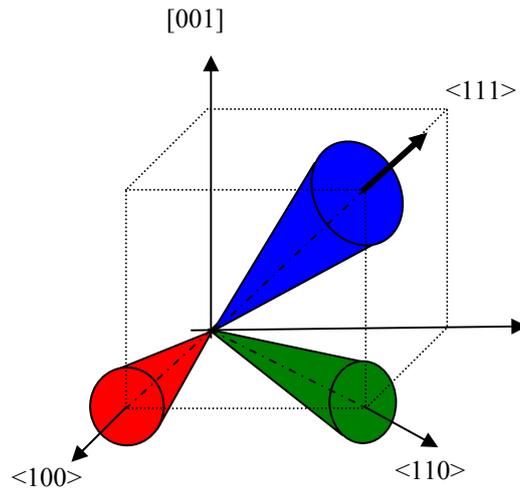


Figure II.12. Représentation schématique de l'angle critique pour les trois axes cristallographiques principaux $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$. Toute direction cristallographique incluse dans un cône d'angle au sommet $2\theta_c$ sera indexée selon l'axe considéré.

Cette indétermination peut être partiellement levée en identifiant les différentes orientations manuellement par dichotomie. Cependant, cette méthode d'indexation étant relativement longue et compliquée, les cartographies EBSD publiées dans la littérature représentent généralement les grains d'indices de Miller supérieurs à 1 comme des transitions cristallographiques entre les directions principales $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ (cf. triangle unitaire de projection stéréographique, Figure II.11).

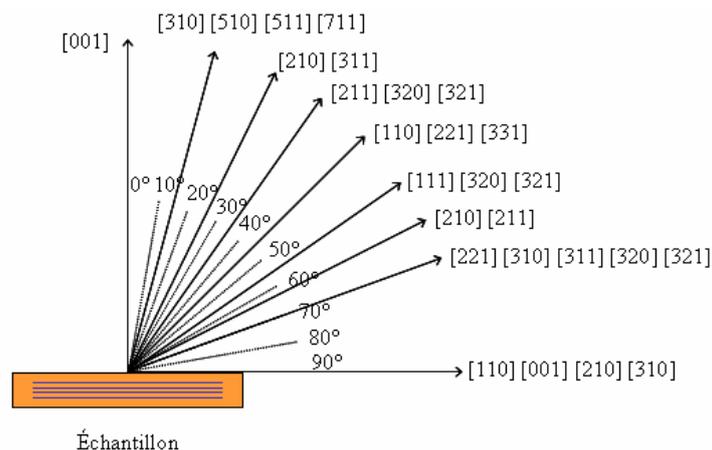


Figure II.13. Regroupement des directions cristallines $[hkl]$ selon l'angle qu'elles forment avec la normale de l'échantillon $[001]$ pour une désorientation critique de $\pm 7,5^\circ$.

Nous verrons cependant dans le chapitre IV qu'une mesure du travail de sortie à l'échelle des grains pourrait permettre de déterminer l'orientation cristallographique des grains de manière univoque.

3. Techniques de caractérisation des propriétés électriques de l'interface métal/isolant

3.1. La Microscopie à Force Atomique en mode Kelvin

3.1.1. Le principe de la sonde de Kelvin

La sonde de Kelvin tient son appellation de William Thomson, anobli sous le nom de Lord Kelvin, qui utilisa cette technique pour expliquer la formation du potentiel de contact entre les métaux [Kelvin1898]. Lorsque que deux électrodes de nature différente sont connectées électriquement, les niveaux de Fermi des deux métaux s'alignent. Des électrons sont alors transférés du matériau dont le travail de sortie est le plus bas vers celui dont le travail de sortie est le plus haut (cf. Figure II.14.b). Ce transfert d'électrons crée alors un potentiel de contact V_{CPD} (CPD : *Contact Potential Difference*) égal à la différence des travaux de sortie $q\phi_1$ de l'électrode de référence et $q\phi_2$ du matériau étudié. L'établissement du potentiel de contact peut être facilement observé par la mesure du champ électrique induit entre les deux électrodes. Dans son expérience initiale, Lord Kelvin observa le potentiel de contact à l'aide d'un électroscope constitué de deux feuilles d'or reliées à l'une des électrodes. Une fois chargées par l'électrode, les feuilles d'or se repoussent. L'espacement des feuilles est alors d'autant plus important que le potentiel de contact est élevé.

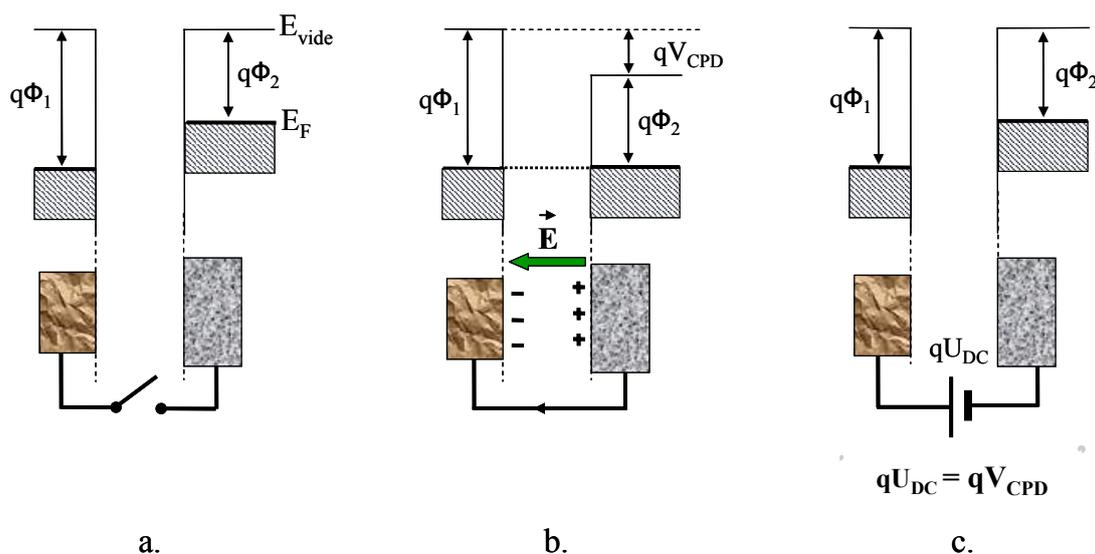


Figure II.14. Schéma du principe physique de la sonde de Kelvin [Palermo2006].

Le champ électrique créé par le potentiel de contact peut ensuite être annulé en appliquant une tension continue U_{DC} aux bornes des électrodes formées par le matériau de référence d'une part et l'échantillon d'autre part. Cette tension permet alors de compenser le transfert d'électrons. A l'équilibre, le champ électrique est nul et la tension extérieure appliquée U_{DC} est égale à V_{CPD} (cf. Figure II.14.c). Ainsi, si le travail de sortie $q\phi_1$ de l'électrode de référence est connu, celui $q\phi_2$ du matériau étudié peut être déduit selon la relation :

$$q\phi_2 = q\phi_1 - qU_{DC}. \quad [\text{II.3}]$$

La technique de Kelvin fut améliorée par Zisman grâce à l'utilisation d'une électrode de référence vibrante de quelques mm^2 [Zisman1932]. La variation de distance entre les électrodes $d_0 + A\cos(\omega t)$, où d_0 et A définissent respectivement la distance initiale séparant les deux électrodes et l'amplitude d'oscillation, va créer un courant électrique alternatif lié au déplacement de charges tel que :

$$i(t) = \frac{dQ}{dt} = \frac{dC}{dt} \cdot U. \quad [\text{II.4}]$$

Le développement limité au premier ordre de dC/dt conduit alors à :

$$\begin{aligned} i(t) &= \frac{d}{dt} \cdot \left[\frac{S_0 \epsilon_0}{d_0 + A \cos(\omega t)} \right] \cdot (U_{DC} - V_{CPD}) \\ &\approx C_0 \frac{A}{d_0} \omega \sin(\omega t) \cdot (U_{DC} - V_{CPD}) \end{aligned} \quad [\text{II.5}]$$

Dans la méthode de Zisman, c'est l'annulation du courant $i(t)$ qui permet de déterminer le travail de sortie du matériau d'étude. La sensibilité électrique atteinte avec cette mesure est de l'ordre de 1 meV. L'inconvénient principal de cette technique est que la valeur obtenue représente la moyenne des travaux de sortie locaux mesurée sous toute la surface de l'électrode vibrante (quelques mm^2). De ce fait, aucune information sur la variation locale du travail de sortie à l'échelle de la microélectronique n'est accessible.

3.1.2. Le principe du KFM

Nous venons de voir dans le paragraphe consacré à la sonde de Kelvin que la taille de la sonde est un paramètre très important puisqu'elle définit la résolution spatiale de la mesure. Cette limitation a été rencontrée dans l'analyse topographique de matériaux par profilométrie classique. Cependant, les avancées technologiques ont permis d'accéder à la rugosité de surface à l'échelle nanométrique grâce au microscope à force atomique (§ 2.1). Peu d'années après l'avènement de cette technique, Nonnenmacher *et al.* eurent l'idée d'adapter la méthode de la sonde de Kelvin à l'AFM en utilisant comme électrode de référence une pointe AFM conductrice : la microscopie à force atomique en mode Kelvin (KFM) était née [Nonnenmacher1991]. Comparée à la sonde de Kelvin standard (méthode de Zisman), l'interaction entre la pointe et la surface est ici très locale.

La Figure II.15.a représente de façon schématique le principe physique du KFM développé par Nonnenmacher *et al.* Son principe est similaire à la méthode de Kelvin sauf que cette fois-ci c'est une force que l'on annule et non un courant. En effet, le calcul du courant $i(t)$ généré par la vibration de la pointe montre que celui-ci serait trop faible pour être détecté (quelques 10^{-18} A).

Une force électrostatique est créée en appliquant entre la pointe et la surface une tension alternative d'amplitude V_{AC} à la fréquence ω ainsi qu'une tension continue U_{DC} (cf. Figure II.15.a). La différence de potentiel ΔV entre la pointe et la surface vaut donc :

$$\Delta V = V_{CPD} - U_{DC} + V_{AC} \sin(\omega t). \quad [\text{II.6}]$$

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

$$U = \frac{1}{2} \cdot C \cdot \Delta V^2. \quad [\text{II.7}]$$

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

$$F = \frac{\partial U}{\partial z} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \cdot \Delta V^2. \quad [\text{II.8}]$$

Soit, en fonction de la différence de potentiel ΔV défini par [II.6] :

$$F = F_{DC} + F_{\omega} + F_{2\omega}$$

avec

$$F_{DC} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \left[(V_{CPD} - U_{DC})^2 + \frac{V_{AC}^2}{2} \right], \quad \text{[II.9]}$$

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

$$F_{2\omega} = -\frac{1}{4} \cdot \frac{\partial C}{\partial z} [V_{AC}^2 \cos(2\omega t)].$$

L'oscillation du levier induite par les trois composantes de la force électrostatique est alors détectée grâce au système de mesure optique laser/détecteur à photodiodes. Le signal enregistré est ensuite filtré par une détection synchrone calée sur la fréquence d'excitation électrique ω . Ceci permet d'isoler la force à la composante ω F_{ω} . Le travail de sortie de l'échantillon est alors déterminé en ajustant la tension continue U_{DC} jusqu'à ce que F_{ω} soit supprimé. Cette condition est satisfaite lorsque U_{DC} est égale au potentiel de contact V_{CPD} formé entre les deux matériaux :

$$F_{\omega} = \frac{\partial C}{\partial z} [(V_{CPD} - U_{DC}) \cdot V_{AC} \sin(\omega t)] = 0 \text{ si } U_{DC} = V_{CPD}. \quad \text{[II.10]}$$

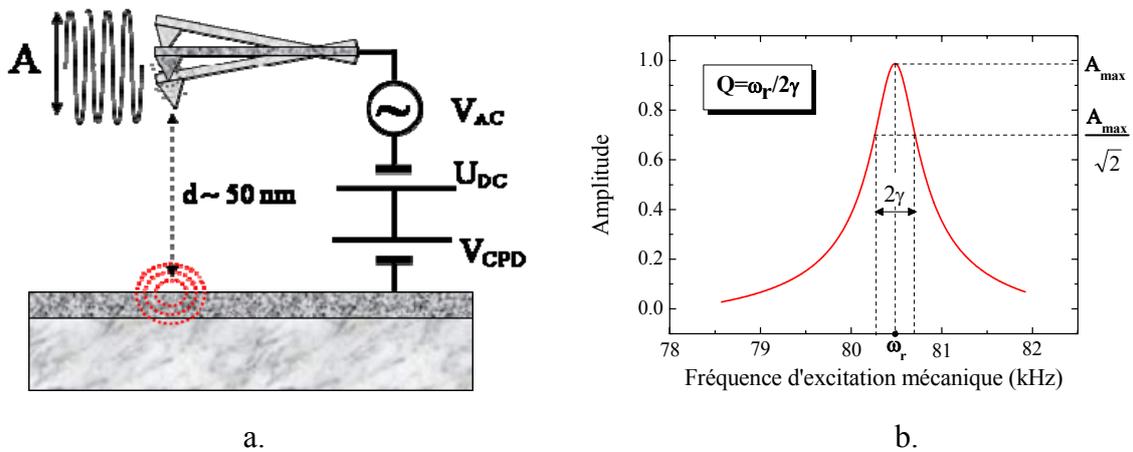


Figure II.15. (a) Représentation schématique du principe physique du KFM et (b) courbe de résonance en fréquence d'une pointe utilisée pour le KFM.

L'égalité entre U_{DC} et V_{CPD} sera établie lorsque l'amplitude d'oscillation à ω , définie par $A_\omega \propto \frac{\partial C}{\partial Z}(V_{CPD} - U_{DC}) \cdot V_{AC}$, devient nulle. Cet état est repéré par le détecteur à photodiodes. Comme dans le cas de la sonde Kelvin standard, le travail de sortie $q\phi_2$ du matériau d'étude est déterminée en fonction de celui $q\phi_1$ de la pointe KFM par :

$$q\phi_2 = q\phi_1 - qU_{DC}. \quad [\text{II.11}]$$

La méthode présentée ici exploite la première harmonique de la force électrostatique pour déterminer le travail de sortie du matériau. C'est cette technique que nous avons utilisée pour caractériser nos échantillons. D'autres techniques de mesure existent. Certaines, comme le KFM en mode gradient, permettent d'améliorer la résolution spatiale de la mesure [Girard2006]. Enfin, le KFM utilisant l'instrumentation de base d'un AFM, il est possible de réaliser des cartographies de travail de sortie. Ainsi, la variation du travail de sortie à l'échelle déca-nanométrique devient accessible. L'asservissement de la tension U_{DC} est alors réalisé point par point à l'aide d'une boucle de rétroaction dont les caractéristiques seront présentées dans le chapitre IV.

3.2. Analyse des caractéristiques électriques de capacités MOS et MIM

3.2.1. Détermination du travail de sortie à partir des caractéristiques C-V d'une capacité MOS

L'application d'une tension V_G entre la grille et le semiconducteur d'une capacité MOS induit un transfert de charges entre ces deux électrodes. Au niveau de la grille, ces charges sont localisées juste au niveau de l'interface métal/oxyde alors que dans le semiconducteur ces charges s'étendent sur des dimensions microscopiques. Elles ont pour effet de modifier le potentiel électrique Ψ dans la zone de charge d'espace du semiconducteur et par conséquent l'énergie des porteurs au niveau des bandes de valence et de conduction. Il en résulte donc une courbure de ces bandes dont l'énergie $E(x)$ au point x est liée au potentiel électrique $\Psi(x)$ au même point. L'origine est alors prise loin de l'interface semiconducteur/oxyde où $\Psi(x)$ est

constant et vaut Ψ_B . On appellera Ψ_S la valeur du potentiel Ψ à la surface du semiconducteur.

Dans le cas d'un substrat de silicium de type p, on distingue trois cas de figure en fonction du signe de la polarisation V_G :

- $V_G < 0$: les trous (qui sont de signe positif) sont attirés au voisinage de l'interface semiconducteur/oxyde. On parle alors de régime d'accumulation ;
- $V_G > 0$: les électrons sont attirés vers l'interface alors que les trous sont repoussés. On distingue alors deux cas en fonction de l'amplitude de V_G :
 - faible valeur de V_G ($\Psi_S < \Psi_B$): la concentration d'électrons reste inférieure à celle des trous : on parle de régime de déplétion,
 - forte valeur de V_G ($\Psi_S > 2\Psi_B$): la concentration d'électrons est supérieure à celle des trous qui deviennent minoritaires: c'est le régime de forte inversion.

L'effet de la tension V_G sur la densité de porteurs s'observe à l'aide des caractéristiques « capacité en fonction de V_G » (C-V) d'une capacité MOS. Ce type de mesure nécessite d'appliquer, en plus de la tension de grille V_G , une tension alternative de faible amplitude dont la fréquence va permettre de solliciter les porteurs présents au niveau de l'interface oxyde/semiconducteur.

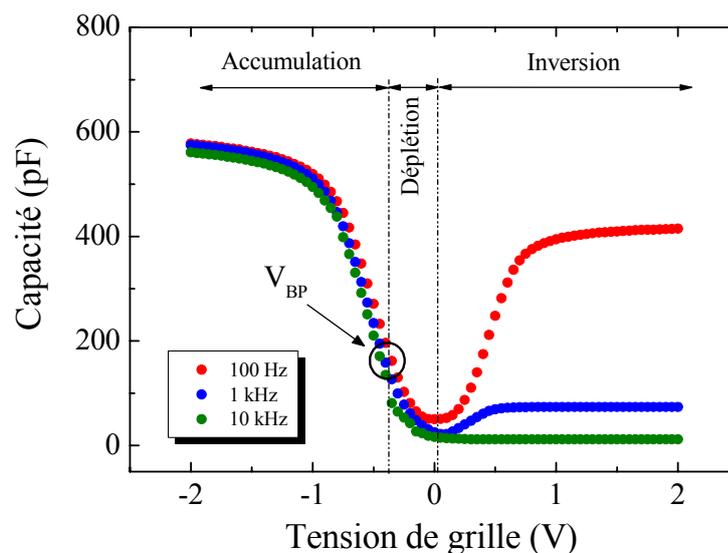


Figure II.16. Valeur de capacité d'une structure MOS TiN/Ta₂O₅ (100Å)/Si-p en fonction de la tension appliquée à la grille pour différentes fréquences.

Des caractéristiques C-V obtenues dans le cas d'une structure MOS TiN/Ta₂O₅/Si-p sont représentées sur la Figure II.16. Lorsque la tension est fortement négative, la densité de trous est suffisante pour que la capacité soit définie par l'oxyde de grille. Puis, au fur et à mesure que la tension diminue et dépasse une tension dite de bande plate V_{BP} , la densité de trous décroît et une couche de déplétion se forme créant une capacité en série avec celle formée par l'isolant : la valeur de capacité diminue. Un minimum est atteint puis la capacité augmente à nouveau en régime d'inversion lorsque les électrons deviennent majoritaires. Cette augmentation de capacité en régime d'inversion dépend principalement de l'aptitude qu'ont les électrons à suivre la tension alternative appliquée. Ceci se produit donc seulement à basse fréquence où les taux de génération et de recombinaison des électrons sont suffisamment élevés pour permettre à la charge de la zone d'inversion d'être constamment en équilibre. La tension de bande plate et la position du minimum de la capacité indiquées sur la Figure II.16 dépendent de la nature et de la qualité des matériaux constitutifs de la capacité MOS.

La tension de bande plate V_{BP} est un paramètre important qui va nous permettre de mesurer le travail de sortie de nos couches métalliques. Lorsque le contact électrique est établi entre la grille et le substrat de silicium, un transfert de charges s'effectue de l'électrode dont le travail de sortie est le plus bas vers celle dont le travail de sortie est le plus haut. L'équilibre est atteint lorsque les niveaux de Fermi des deux électrodes sont alignés. Si le travail de sortie du silicium est différent de celui de la grille de contrôle (ce qui est vrai dans la plupart des cas) alors le déplacement du niveau de Fermi induit une courbure de bande dans le silicium (cf. Figure II.17.a). La tension de bande plate V_{BP} correspond alors à la tension qu'il faut appliquer entre les deux électrodes pour compenser le potentiel de contact lié au transfert de charge (noté ici ϕ_{MS}) ainsi que celui généré par les charges fixes piégées dans l'oxyde (cf. Figure II.17.b).

La tension qu'il faut appliquer pour obtenir la condition de bande plate dans un semiconducteur de type p est donnée par :

$$V_{BP} = \phi_M - \phi_S - \frac{Q_f}{C_{ox}} = \phi_M - \left(\chi_S + \frac{E_g}{2q} + \Psi_B \right) - \frac{Q_f}{C_{ox}}$$

avec [II.12]

$$\Psi_B = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{N_A}{N_i} \right)$$

- où ϕ_M le potentiel de sortie de l'électrode métallique ;
 ϕ_S le potentiel de sortie du semiconducteur ;
 Q_f la densité de charges fixes dans le volume de l'oxyde ;
 C_{ox} la capacité de l'oxyde ;
 χ_S l'affinité électronique du silicium ;
 E_g le gap du silicium ;
 $\frac{N_A}{N_i}$ le rapport entre la densité N_A de centres accepteurs ionisés et la densité intrinsèque N_i du Si.

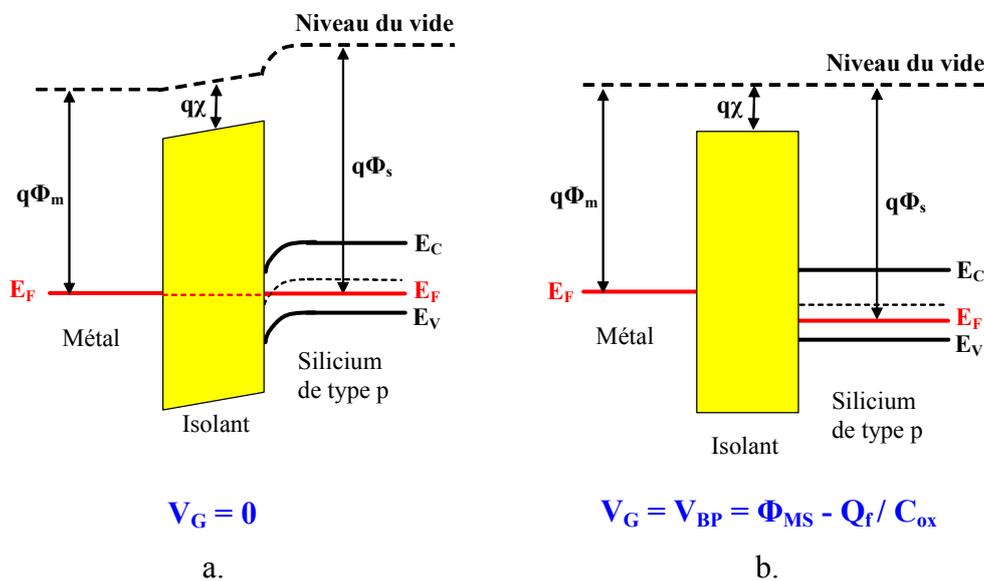


Figure II.17. (a) Diagramme d'énergie d'une structure MOS (Si de type p) en situation d'équilibre ($V_G=0$) et (b) après transfert de charges dans la condition de bande plate ($V_G=V_{BP}$).

Ainsi, il est possible de calculer le travail de sortie de la grille grâce à la mesure tension de bande plate, connaissant l'expression de Q_f / C_{ox} . Nous verrons dans le chapitre IV qu'une méthode simple permet de s'affranchir des charges fixes Q_f et de définir ϕ_M simplement en connaissant V_{BP} et ϕ_S .

3.2.2. Détermination du travail de sortie à partir des caractéristiques I-V d'une capacité MIM

Nous avons vu dans le chapitre I que différents modes de transport sont responsables de fuites dans les capacités (§ 2.2.1). Selon le mécanisme impliqué, il est

possible d'identifier à partir des caractéristiques I-V certains paramètres de l'interface métal/isolant et notamment la hauteur de barrière Φ_0 caractérisant la différence entre le travail de sortie $q\phi_M$ de l'électrode et l'affinité électronique $q\chi$ de l'isolant (Tableau I.1). C'est le cas de la conduction de type Fowler-Nordheim. Ce phénomène apparaît lorsque la forme de la barrière de potentiel est modifiée par l'application d'un champ électrique E permettant le passage des électrons par effet tunnel. On rappelle ici l'expression d'une conduction de type Fowler-Nordheim (cf. chap. I , § 2.2.1):

$$J_{FN} = \frac{q^2}{8\pi h \Phi_0} \cdot E^2 \cdot \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2m_{ox}^*}q}{3h} \cdot \frac{\Phi_0^{3/2}}{E}\right) \quad [\text{II.13}]$$

ou encore

$$J_{FN}(E) = A \cdot E^2 \cdot \exp\left(-\frac{B}{E}\right)$$

Ainsi, une conduction de type Fowler-Nordheim pourra être identifiée dans un repère $\ln(J_{FN}/E^2)$ en fonction de $1/E$ par une droite de pente $-B$ et d'ordonnée à l'origine $\ln(A)$. Un exemple de conduction de type Fowler-Nordheim dans une capacité MIM TiN/ Al_2O_3 (20 nm)/TiN est représenté sur la Figure II.18. La caractéristique I-V représentée dans le repère classique (cf. Figure II.18.a) indique un phénomène de dépolarisation (région A) puis une conduction associée à un mécanisme de type Fowler-Nordheim (région B). Ce mode de conduction est confirmé par la dépendance linéaire de $\ln(J_{FN}/E^2)$ en fonction de $1/E$ sur la gamme de tension 8-12 V dans le repère de Fowler-Nordheim (cf. Figure II.18.b).

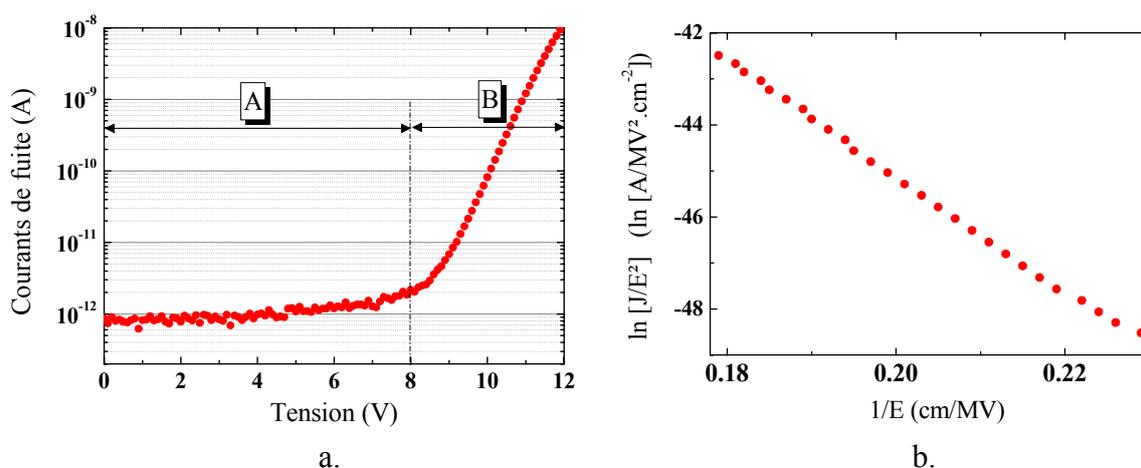


Figure II.18. Courants de fuite mesurés en polarisation positive dans une capacité MIM TiN/ Al_2O_3 (20 nm)/TiN ($S=40.10^3 \mu\text{m}^2$) représentés dans un repère (a) classique et (b) dans le repère de Fowler-Nordheim (gamme de 8 à 12 V).

Une fois le mécanisme de conduction identifié, la hauteur de barrière Φ_0 est ajustée jusqu'à obtenir un bon accord entre la courbe théorique et la caractéristique I-V. On obtient alors les hauteurs de barrière formées au niveau des deux interfaces métal/isolant de la capacité MIM en ajustant les caractérisations I-V pour les deux polarisations.

4. Caractérisation des propriétés chimiques de l'interface métal/isolant par spectroscopie de photoélectrons

4.1. Principe de la spectroscopie de photoélectrons

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 (cf. Figure II.19). L'énergie cinétique E_K des photoélectrons extraits de la matière est définie en fonction de l'énergie $h\nu$ des photons et de l'énergie de liaison $E_b(n)$ qui lie les électrons au niveau quantique n par la relation :

$$E_K = h\nu - E_b(n) . \quad [\text{II.14}]$$

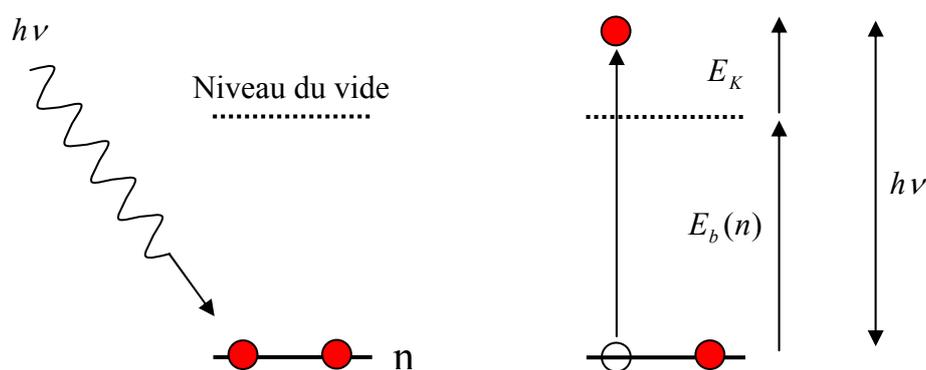


Figure II.19: Principe de la génération de photoélectrons.

Lors du processus d'émission il existe une certaine probabilité pour qu'un électron soit réabsorbé. L'efficacité quantique de l'effet photoélectrique est alors lié à au libre parcours moyen inélastique l des électrons dans le matériau.

Ainsi, la spectroscopie de photoélectrons caractérise un matériau sur une profondeur l . Cette profondeur peut varier en fonction du matériau et est de l'ordre de quelques nanomètres.

Les photoélectrons extraits du matériau sont ensuite collectés, triés en fonction de leur énergie cinétique et dénombrés. La position énergétique et l'intensité des pics enregistrés nous informent alors sur la nature des liaisons chimiques (liée à l'énergie de liaison $E_b(n)$ associée à un niveau énergétique spécifique) et sur la concentration des éléments qui constituent le matériau en surface.

4.2. Analyse de la composition chimique de couches minces par spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) permet de mesurer l'énergie des niveaux profonds des atomes. Les photons utilisés pour cette analyse sont issus de la transition de la raie K_α du magnésium (ou de l'aluminium) leur conférant une énergie de 1253.6 eV (1486.6 eV). Cette analyse spectroscopique peut être utilisée pour fournir des informations sur :

- la présence d'éléments à la surface d'un échantillon (analyse qualitative) ;
- l'épaisseur des couches ;
- la nature des liaisons chimiques ;
- la composition chimique d'un film (analyse quantitative).

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes intéressés à l'impact des procédés de dépôt sur la composition chimique des couches métalliques de TiN. Ce type d'analyse quantitative est obtenu en comparant les intensités des raies associées à chaque espèce chimique. L'épaisseur des couches de TiN (20 nm) étant très grande devant le libre parcours moyen l des électrons dans la matière (environ 5 nm), une mesure XPS de surface ne peut fournir les informations sur la concentration des espèces en volume. Les profils chimiques s'obtiennent par abrasions successives de l'échantillon. Une mesure XPS est alors effectuée à chaque pas de gravure.

Les analyses quantitatives XPS présentées dans ce rapport ont été effectuées par le Laboratoire *Cascade Scientific Ltd*. Les rayons X sont produits à partir de la raie K_α d'une électrode d'aluminium leur conférant une énergie de 1486.6 eV. Le faisceau incident fait un angle de 45° avec la surface du substrat et le spot mesure environ 100 μm de diamètre. La profondeur d'analyse est de 5 nm et la précision sur

les concentrations est de l'ordre de 5 %. L'abrasion est assurée par un faisceau d'argon d'énergie 2 keV. Un exemple de profil de concentration de titane, d'azote et de carbone contenus dans une couche de TiN déposée par procédé MOCVD est présenté sur la Figure II.20.

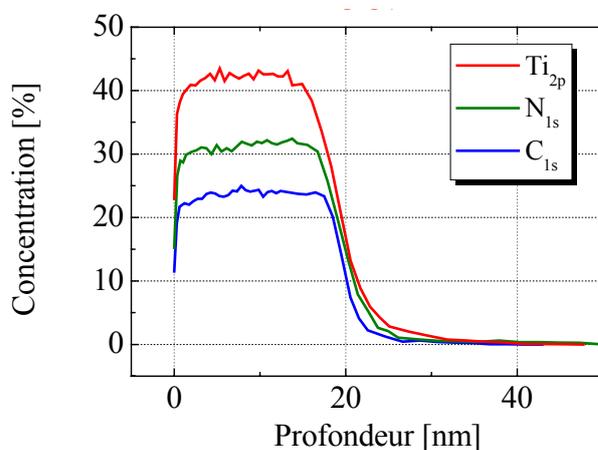


Figure II.20. Profil XPS de concentration de titane, de carbone et d'azote dans une couche de TiN déposée par procédé MOCVD.

4.3. Construction du diagramme de bande d'une capacité MIS par spectroscopies de photoélectrons X et UV

4.3.1. Détermination de la position du niveau de Fermi par spectroscopie de photoélectrons X

L'énergie de liaison d'un électron dépend du niveau quantique n duquel il est extrait mais aussi de l'environnement physico-chimique local. Dans le cas d'un atome de tantale, la position de la raie $Ta_{4f7/2}$ varie de 4.4 eV selon que le matériau analysé est un métal (liaison Ta-Ta : 21.7 eV) ou un diélectrique (liaison Ta-O : 26.1 eV). L'analyse XPS peut ainsi nous renseigner sur l'état d'oxydation d'espèces métalliques dans un diélectrique de forte permittivité en fonction du traitement oxydant opéré. Ce degré d'oxydation permet alors de caractériser la stoechiométrie de l'isolant [Deloffre2005].

Les déplacements chimiques mesurés par XPS peuvent aussi être utilisés pour caractériser le décalage de bandes d'une hétérostructure [Waldrop1979] [Cook2003]. Ce type d'information peut se révéler alors très intéressant dans la mesure où la position relative des bandes d'énergie conditionne directement le fonctionnement de dispositifs électroniques tels que les transistors MOS ou les capacités MIM.

Dans le cas du silicium, il est possible de définir grâce à cette méthode la position du niveau de Fermi ainsi que la courbure de bande en observant le déplacement du niveau cœur Si_{2p} . Dans le cas de l'interface $\text{Si}/\text{Ta}_2\text{O}_5$ par exemple, le déplacement de +0.3 eV vers les hautes énergies de ce niveau énergétique après dépôt d'une couche de Ta_2O_5 de 3 nm indique un décalage du niveau de Fermi de la même quantité (cf. Figure II.21.a). Cette mesure permet alors de définir la courbure des bandes de valence et de conduction dans le silicium dans le cas où le Ta_2O_5 serait utilisé comme oxyde de grille (cf. Figure II.21.b et Figure II.21.c).

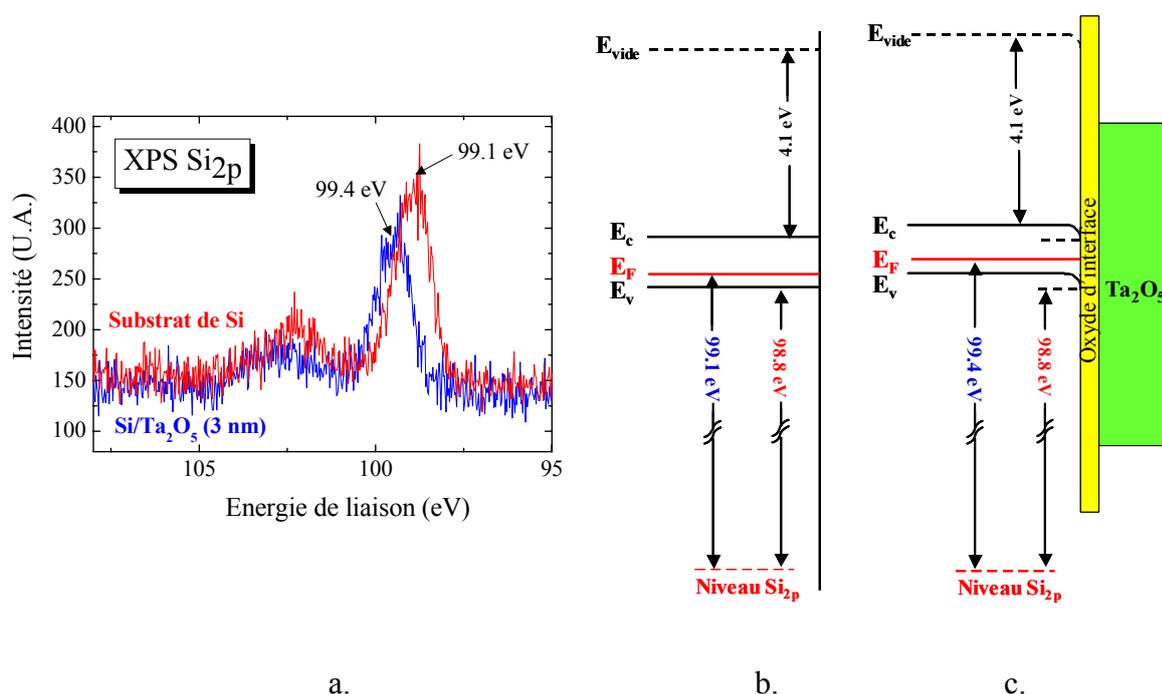


Figure II.21. (a) Spectre XPS du Si_{2p} avant (courbe rouge) et après (courbe bleue) dépôt d'une couche de Ta_2O_5 de 3 nm d'épaisseur et (b, c) diagrammes de bande associés.

Les analyses XPS nécessaires à la construction d'un diagramme de bande ont été réalisées par l'équipe du Pr. Nemanich de *North Carolina State University (NCSU)* dans les conditions expérimentales suivantes :

- photons X : issus de la transition de la raie K_{α} du magnésium (1253.6eV) ;
- instrument : *VG Microtech XR3 dual anode source* ;
- analyseur : type *VG Microtech Clam 2* ;
- pression lors de la mesure : 1.10^{-9} torr.

4.3.2. Détermination de la position du niveau de vide et du maximum de la bande de valence par spectroscopie de photoélectrons UV

La spectroscopie de photoélectrons UV (UPS) va permettre de définir les propriétés électroniques des couches diélectriques et métalliques tels que le niveau de vide et la position du maximum de la bande de valence.

Le principe de la mesure réside sur la détection du seuil de photoémission. Prenons le cas d'un électron situé initialement dans la bande de valence du matériau avec une énergie de liaison $E_b(n)$. Le seuil de photoémission correspond à l'énergie minimum à fournir à l'électron pour être extrait du matériau avec une énergie cinétique nulle. Au seuil on a donc :

$$h\nu - E_{b,seuil}(n) = 0. \quad [\text{II.15}]$$

La mesure n'est alors possible que si les électrons arrivent jusqu'au spectromètre. Ce dernier est en contact électrique avec l'échantillon (niveaux de Fermi alignés) et son travail de sortie ϕ_s est égal à 4.0 eV. Deux cas de figure se présentent alors :

1) $h\nu - E_b(n) > q\phi_s$

En arrivant sur le spectromètre, les électrons voient leur énergie cinétique augmenter par la différence $\{h\nu - E_b(n)\} - q\phi_s$. Ainsi, les photoélectrons d'énergie cinétique initiale nulle sont accélérés et détectés.

2) $h\nu - E_b(n) < q\phi_s$

Dans ce cas, les électrons émis du solide sont ralentis car leur énergie cinétique diminuée de $q\phi_s - \{h\nu - E_b(n)\}$. Les électrons émis avec une énergie cinétique inférieure à $q\phi_s - \{h\nu - E_b(n)\}$ ne sont donc pas détectés car leur vitesse s'annule avant leur arrivée au spectromètre. Ainsi, on est obligé d'augmenter artificiellement l'énergie initiale des photoélectrons au moyen d'une polarisation négative V telle que $q|V| > q\phi_s - \{h\nu - E_b(n)\}$. L'énergie mesurée dans ces conditions est alors augmentée de $q|V|$. Notons que l'énergie $q|V|$ est déjà retranchée sur les spectre UPS présentés dans ce rapport.

Les photons utilisés pour cette analyse sont issus d'une lampe à décharge d'hélium émettant des radiations de 21.2 eV. Ces photons vont permettre ainsi de sonder les états dont les énergies sont de l'ordre de 0 à 20 eV en dessous du niveau du vide.

Dans le cas d'une couche de matériau diélectrique (cf. Figure II.22.a), le spectre UPS permet de définir la position du bas de la bande de valence E_V par rapport au niveau de Fermi E_F (référence commune avec le spectromètre) ainsi que la position du niveau du vide E_{vide} . Ces paramètres sont définis respectivement par les énergies de début et de fin d'ionisation (projection des pentes sur l'axe des énergies). L'affinité électronique χ du diélectrique est ensuite définie en fonction de la largeur w du spectre, de l'énergie $h\nu$ des photons et du gap E_g du diélectrique (mesuré préalablement par ellipsométrie) par [Cook2003]:

$$q\chi = h\nu - w - E_g. \quad [\text{II.16}]$$

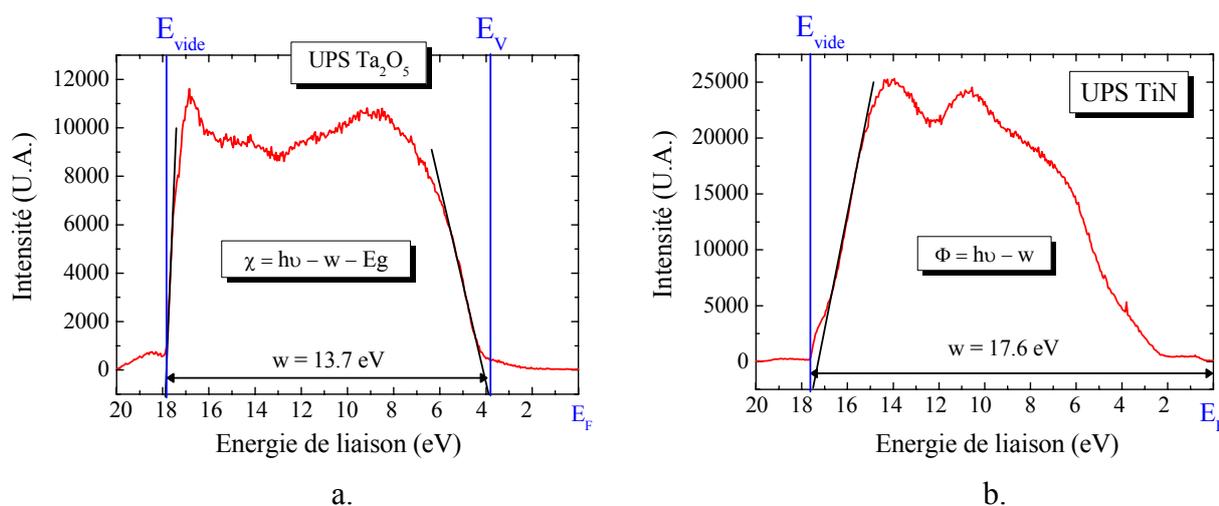


Figure II.22. (a) Spectres UPS mesurés sur des couches de Ta_2O_5 et (b) de TiN .

Le travail de sortie du métal est quant à lui défini directement en fonction de la largeur w du spectre UPS (cf. Figure II.22.b) par la relation [Cook2003] :

$$q\phi = h\nu - w. \quad [\text{II.17}]$$

Les analyses UPS ont été effectuées par l'équipe du Pr. Nemanich (*NCSU*) dans les conditions suivantes :

- photons UV : issus d'une source d'hélium (21.2 eV) ;
- analyseur : *VSW HAC300* de type hémisphérique (rayon de 50 mm) ;
- pression lors de l'analyse: 2.10^{-9} torr ;
- potentiel de -4 V est appliqué à l'échantillon pour permettre aux électrons de franchir le travail de sortie de l'analyseur (4.0 eV) ;
- résolution de la mesure : 0.1 eV.

4.3.3. Conclusions

Les gammes d'énergies sondées par les techniques de spectroscopie de photoélectrons X et UV permettent de définir l'ensemble des paramètres nécessaires à la construction d'un diagramme de bande d'une structure métal/isolant/silicium (cf. Figure III.23). Cette méthode sera employée pour caractériser notamment l'impact du post traitement N_2O sur les propriétés électroniques du Ta_2O_5 ainsi que sur la hauteur de barrière formée à l'interface Ta_2O_5/TiN .

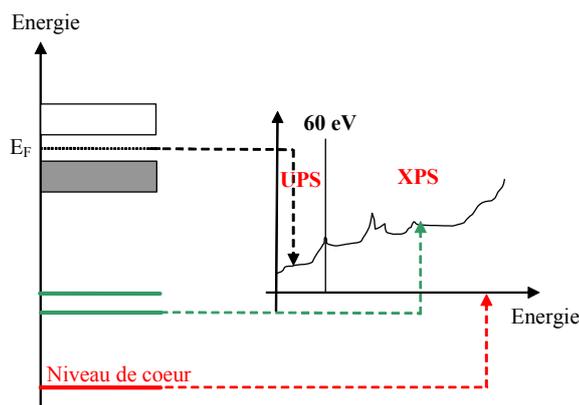


Figure II.23. Gamme d'énergie couverte par les spectroscopies de photoélectrons X et UV.

5. Conclusion du chapitre

Nous avons tout d'abord introduit dans ce chapitre les méthodes de dépôts utilisées dans l'intégration de la capacité MIM $5 \text{ fF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$. Ce dispositif est constitué d'une couche de Ta_2O_5 de 45 nm d'épaisseur élaborée par procédé MOCVD (précurseur TBTDET) ainsi que de deux électrodes en TiN déposées par PVD. Afin d'améliorer les propriétés électriques du composant, un traitement plasma N_2O est réalisé après le dépôt du Ta_2O_5 . Ce traitement a pour but de réduire le nombre de lacunes d'oxygène dans le film.

La technique PEALD (*Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition*) a aussi été présentée. Cette méthode permet d'élaborer des films minces d'excellente qualité en terme de composition chimique et de conformité. C'est donc une technique de choix qui sera employée pour l'élaboration de l'isolant et des électrodes métalliques des futures capacités MIM 3D. Des films de TiN et de Ta₂O₅ élaborés avec cette technique seront donc aussi caractérisés dans notre étude.

Un large éventail de méthodes de caractérisation va nous permettre de caractériser les propriétés morphologiques, électriques, cristallographiques et chimiques des films et des interfaces :

- les analyses AFM nous permettront de comprendre dans le chapitre III l'impact de la topographie des interfaces sur les propriétés électriques de la capacité MIM 5 fF.μm⁻² ;
- les valeurs de travaux de sortie présentées dans le chapitre IV et V seront quant à elles mesurées à l'aide de la technique KFM ou extraites des caractéristiques C-V (capacité MOS) ou I-V (capacité MIM). Ces valeurs seront ensuite comparées aux propriétés cristallographiques des couches métalliques caractérisées par XRD et EBSD (chapitre IV) ainsi qu'à leur composition chimique définie par profilométrie XPS (chapitre V) ;
- enfin, les méthodes de spectroscopie de photoélectrons X et UV seront utilisées dans le chapitre V pour construire le diagramme de bande d'une capacité MIS TiN/Ta₂O₅/Si. Cette technique permettra de caractériser l'impact du traitement plasma N₂O sur les performances électriques de la capacité MIM 5 fF.μm⁻².

Chapitre III

Impact de la topographie de l'interface métal/isolant sur les courants de fuite de la capacité MIM $5\text{fF}\cdot\mu\text{m}^{-2}$

1. Origine de la topographie des interfaces de la capacité MIM	81
2. Caractérisation AFM des couches constitutives de la capacité MIM	82
2.1. Rugosité de la sous-couche d'aluminium.....	82
2.2. Rugosité de l'électrode inférieure en TiN	85
2.3. Rugosité de la couche de Ta ₂ O ₅	88
2.4. Conclusions sur l'origine de la topographie des interfaces de la capacité MIM $5\text{fF}\cdot\mu\text{m}^{-2}$..	89
3. Simulations du champ électrique dans une capacité MIM $5\text{fF}\cdot\mu\text{m}^{-2}$	89
3.1. L'effet paratonnerre dans les capacités	90
3.2. Méthode d'extraction des profils topographiques d'une capacité MIM $5\text{fF}\cdot\mu\text{m}^{-2}$ intégrée.	96
3.3. Simulations « in situ » du champ électrique dans une capacité MIM $5\text{fF}\cdot\mu\text{m}^{-2}$	98
4. Lien entre la rugosité des interfaces et les courants de fuite d'une capacité MIM....	101
5. Conclusion du chapitre.....	104

Chapitre III : Impact de la topographie de l'interface métal/isolant sur les courants de fuite de la capacité MIM $5\text{fF}\cdot\mu\text{m}^{-2}$

L'objectif de ce chapitre est de comprendre comment la topographie de l'interface métal/isolant peut engendrer des perturbations locales du champ électrique et affecter les caractéristiques électriques de la capacité MIM $5\text{fF}\cdot\mu\text{m}^{-2}$.

Des analyses topographiques réalisées sur les couches constitutives de la capacité MIM $5\text{fF}\cdot\mu\text{m}^{-2}$ seront tout d'abord présentées. Cette étude permettra d'identifier l'origine de la topographie des interfaces inférieure et supérieure du dispositif.

Nous expliquerons ensuite à l'aide de simulations numériques le mécanisme qui lie la perturbation électrostatique à la rugosité de l'interface métal/isolant. Cette étude permettra notamment d'obtenir une cartographie « in situ » du champ électrique dans une capacité MIM telle qu'elle est intégrée dans les circuits commerciaux.

Enfin, nous interpréterons les caractéristiques de courants de fuite mesurées sur des capacités MIM $5\text{fF}\cdot\mu\text{m}^{-2}$ comportant des électrodes inférieures de rugosités différentes.

Chapitre III : Impact de la topographie de l'interface métal/isolant sur les courants de fuite de la capacité MIM $5\text{fF}\cdot\mu\text{m}^{-2}$

1. Origine de la topographie des interfaces de la capacité MIM

Nous avons vu dans le chapitre I que la rugosité des interfaces métal/isolant et isolant/semiconducteur ont un effet majeur sur les propriétés électriques des capacités MIM et MOS (§ 2.1.2.). Les travaux de Kim *et al.* [Kim1999] ainsi que ceux de Lopes *et al.* [Lopes1992] [Lopes1996] ont montré que la topographie pouvait provoquer une augmentation locale du champ électrique au niveau des interfaces. Ceci s'explique par le fait que les aspérités présentes aux interfaces dévient les lignes de potentiel et modifient ainsi la valeur et la direction du champ électrique. On nomme ces « paratonnerres microscopiques » des points chauds. Ainsi, comme les mécanismes de conduction dépendent fortement de la valeur du champ électrique, les courants de fuite peuvent être accentués par la rugosité des interfaces. De ce fait, il devient primordial d'identifier et de comprendre l'origine de ces points chauds si l'on veut maintenir des propriétés électriques satisfaisantes.

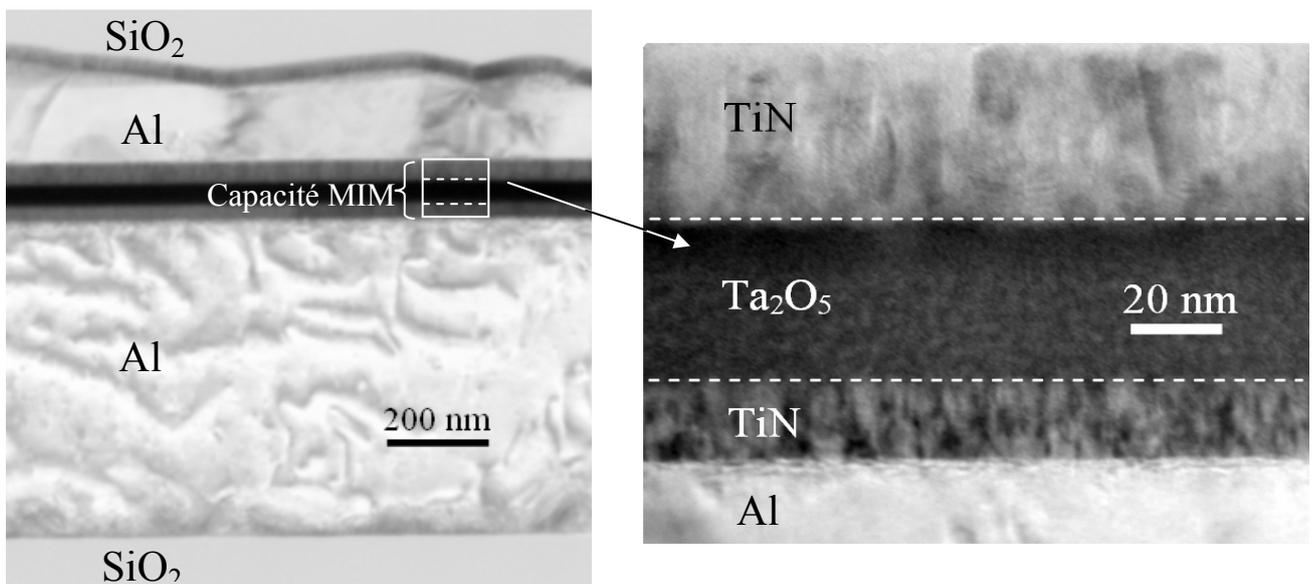


Figure III.1. Vues en coupe d'une capacité MIM $5fF.\mu m^{-2}$ au microscope électronique à transmission.

Les couches identifiées comme génératrices de rugosité au niveau des interfaces inférieure et supérieure du dispositif sont la sous-couche d'Al, l'électrode inférieure en TiN et le film de Ta_2O_5 .

Dans le cas de la capacité MIM $5fF.\mu m^{-2}$, nous avons identifié trois couches susceptibles de générer des points chauds au niveau des interfaces inférieure et supérieure de la capacité du fait de leur propre topographie (cf. Figure III.1) :

- la ligne d'interconnexion en aluminium (580 nm, PVD) localisée sous l'électrode inférieure ;
- l'électrode inférieure en TiN (20 nm, PVD) ;
- le film isolant en Ta_2O_5 (45 nm, MOCVD).

Dans un premier temps, nous allons étudier à l'aide de mesures AFM l'effet conjoint des couches d'Al et de TiN sur la topologie de l'interface inférieure puis l'impact de la couche de Ta_2O_5 sur la topographie de l'interface supérieure. Nous verrons ensuite grâce à des simulations numériques comment ces topographies modifient localement le champ électrique. Enfin, nous comparerons ces résultats avec les caractéristiques électriques de la capacité MIM.

2. Caractérisation AFM des couches constitutives de la capacité MIM

Toutes les mesures AFM présentées dans ce paragraphe ont été effectuées selon le mode de balayage décrit dans le chapitre II (mode TappingTM). Pour chaque couche, des cartographies AFM de dimensions variables ont été réalisées afin d'observer la rugosité à différentes échelles. Nous ne présenterons ici que les cartographies qui caractérisent le mieux la topologie des couches. Le code couleur choisi pour représenter la topographie est identique pour toutes les images AFM : les zones les plus claires et les plus sombres correspondent respectivement aux maxima et minima topographiques dont la différence définit l'excursion (en anglais *Pic-to-Valley*) au sein de la zone analysée.

2.1. Rugosité de la sous-couche d'aluminium

Afin de définir l'impact de la ligne d'aluminium sur la topographie de l'interface inférieure de la capacité MIM $5fF.\mu m^{-2}$, des mesures AFM ont été effectuées sur un film d'Al de 580 nm d'épaisseur déposé par PVD sur une couche de SiO_2 (diélectrique inter métallique) selon le même procédé que celui utilisé pour la production des circuits. La cartographie de topographie obtenue sur une zone de $20 \times 20 \mu m^2$ est présentée sur la Figure III.2.a. On peut remarquer tout d'abord le caractère polycristallin de l'aluminium constitué de grains dont le diamètre varie de 2 à 10 μm . Les joints de grain ont quant à eux une largeur caractéristique d'environ 500 nm. L'analyse met en évidence sur cette région de $20 \times 20 \mu m^2$ une excursion de 92 nm et une rugosité RMS de 8.6 nm.

Un profil topographique mesuré le long de la ligne pointillée sur la cartographie de la Figure III.2.a est représenté sur la Figure III.2.b. Cet examen permet alors d'associer la forte excursion mesurée (92 nm) principalement à la topographie des joints de grains de la couche. En effet, leur profondeur atteint 75 nm sur ce profil alors que l'excursion intra-grain, définie principalement par l'inclinaison de chaque grain, ne dépasse généralement pas 20 nm.

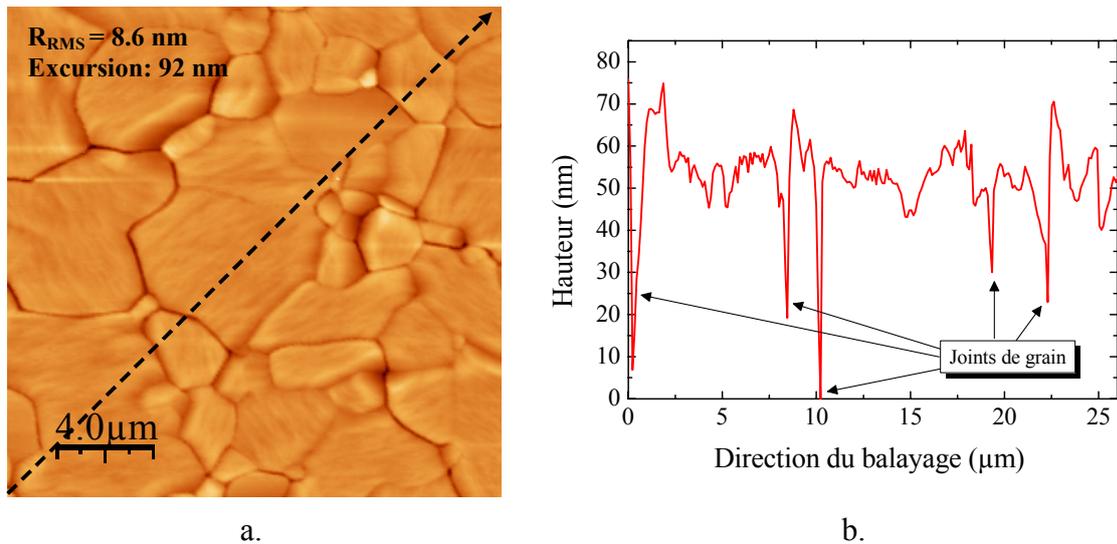


Figure III.2. (a) Topographie d'un film d'Al (580 nm) déposé par PVD sur une couche de SiO_2 ($20 \times 20 \mu m^2$) et (b) profil topographique de cette même couche extrait le long de la ligne pointillée. La rugosité RMS et l'excursion valent respectivement 8.6 et 92 nm.

Ainsi, la mesure de rugosité RMS d'un film d'aluminium sur une zone de $20 \times 20 \mu m^2$ (8.6 nm RMS) prend en compte trois types de topologies :

- la topographie induite par les joints de grains ($\approx 80 \text{ nm}$) ;
- l'excursion intra-grain générée par leur inclinaison ($\approx 20 \text{ nm}$) ;
- la rugosité intrinsèque des grains d'aluminium.

Afin de mesurer uniquement la rugosité RMS des grains d'aluminium, des analyses locales ont été réalisées à partir des données obtenues sur une surface de $20 \times 20 \mu m^2$. Ces analyses ont été effectuées au niveau des grains à l'aide d'agrandissement dont la taille a été ajustée afin d'exclure les joints de grain de la mesure de rugosité (cf. Figure III.3). Les mesures locales obtenues sur 6 grains sont répertoriées dans le Tableau III.1.

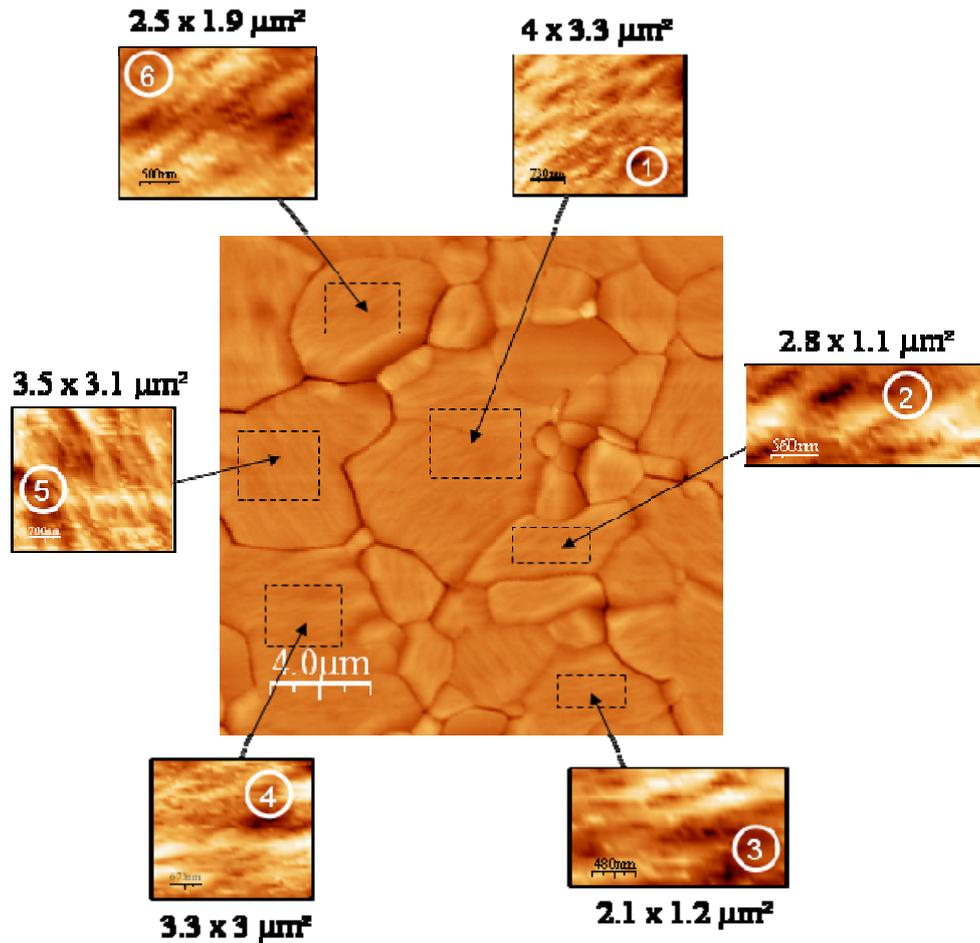


Figure III.3. Topographie d'un film d'Al (580 nm) et agrandissements réalisés au centre de 6 grains. Cette méthode permet de s'affranchir de l'impact des joints de grains sur la mesure de la rugosité RMS.

Tableau III.1. Rugosité RMS et excursion mesurées au sein de grains d'une couche d'aluminium.

Grain n°	1	2	3	4	5	6	Moyenne	$20 \times 20 \mu m^2$
Rugosité RMS (nm)	3.1	3.6	3.1	4.1	3.2	3.7	3.4	8.6
Excursion (nm)	17	18	14	25	21	20	19	92

On remarque que la rugosité RMS des grains est beaucoup plus faible que celle mesurée lorsque l'intégralité de la surface est prise en compte (grains et joints sur une surface de $20 \times 20 \mu m^2$). En effet, la rugosité mesurée au niveau des grains est égale en moyenne à 3.4 nm RMS si on s'affranchit de la topographie des joints contre 8.6 nm dans le cas contraire. Cette analyse confirme que les joints de grain sont la source principale de variation topographique au sein d'une couche d'aluminium.

Cependant, il est important de noter que les variations topographiques induites par les joints de grain ne sont pas si brutales que les images AFM ou les profils ne le laissent croire (cf. Figure III.2). En effet, pour pouvoir représenter une topographie nanométrique sur des cartographies ou des profils micrométriques, il est indispensable d'adapter des échelles qui ont près de trois ordres de grandeur d'écart. Ainsi, la variation topographique induite par un joint de grain de 92 nm de profondeur et de 500 nm de large est en réalité très lente et n'a que peu d'effet sur la morphologie de la capacité MIM du fait de la bonne conformité des dépôts. Les joints de grains ne sont donc pas des points chauds. On rappelle à ce propos dans le cas des capacités en tranchée que la géométrie du dispositif conduit à des variations topographiques bien plus abruptes avec des angles en fond de tranchée de près de 90° (cf. chap. I, § 1.2.3).

Selon le même raisonnement, l'excursion intra-grain (20 nm d'amplitude pour des grains de 2 μm de diamètre minimum) n'est pas suffisante pour générer des points chauds.

Enfin, l'épaisseur de l'électrode inférieure en TiN (20 nm) étant importante devant la rugosité moyenne des grains d'aluminium (3.4 nm), nous pouvons supposer que la rugosité des grains d'aluminium n'aura pas d'impact sur celle de la couche de TiN au niveau de l'interface inférieure TiN/Ta₂O₅.

Ainsi, nous pouvons considérer comme négligeable l'effet de la topographie de la couche d'aluminium sur la rugosité de l'interface inférieure de la capacité MIM $5fF.\mu m^{-2}$. Nous verrons par la suite que cette hypothèse est confirmée par les mesures électriques.

2.2. Rugosité de l'électrode inférieure en TiN

2.2.1. Caractéristiques de films de TiN déposés sur SiO₂

Des analyses AFM ont tout d'abord été réalisées sur des films de TiN de 10, 20 et 30 nm d'épaisseur déposés par PVD sur des couches de SiO₂ (100nm). La relative planéité de ce substrat permet d'observer les propriétés intrinsèques des films de TiN. Les cartographies obtenues sur ces trois empilements sont présentées sur la Figure III.4 (surface de caractérisation : $0.5 \times 0.5 \mu m^2$). On remarque tout d'abord qu'un film de TiN est constitué de grains de taille nanométrique (<15 nm) dont le diamètre croît lorsque l'épaisseur du film augmente. La rugosité et l'excursion mesurées sur les couches de TiN de 10, 20 et 30 nm d'épais déposées sur SiO₂ valent

Chapitre III : Impact de la topographie de l'interface métal/isolant sur les courants de fuite de la capacité MIM $5fF.\mu m^{-2}$

respectivement 0.36, 0.78 et 0.91 nm RMS et 3.2, 6.3 et 6.9 nm. Ainsi, plus le film de TiN est épais, plus la rugosité et l'excursion augmentent (cf. Figure III.5.a). L'influence de l'épaisseur d'une couche de TiN sur sa rugosité peut être aussi observée grâce aux profils topographiques présentés sur la Figure III.5.b qui ont été extraits des cartographies AFM de la Figure III.4.

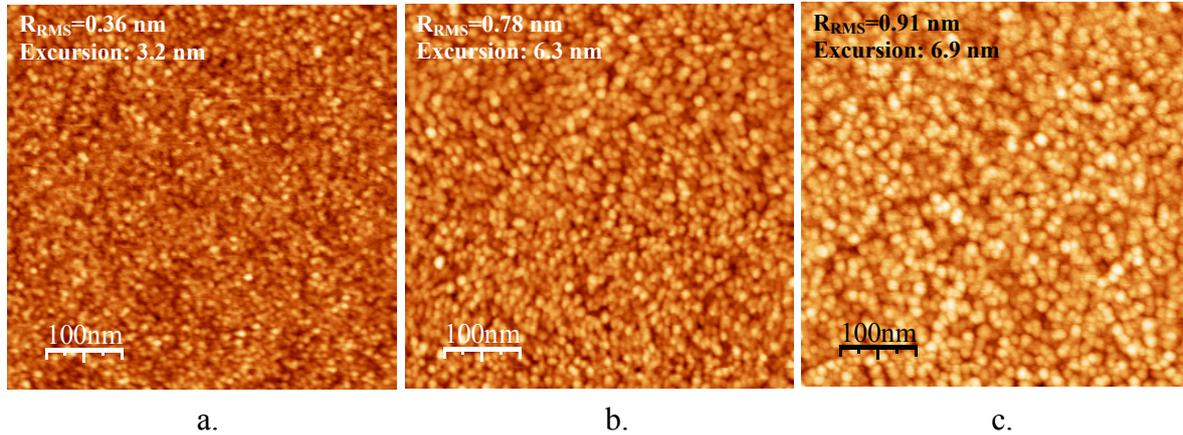


Figure III.4. Topographie de films de TiN de (a) 10, (b) 20 et (c) 30 nm déposés par PVD sur des couches de SiO₂ ($0.5 \times 0.5 \mu m^2$).

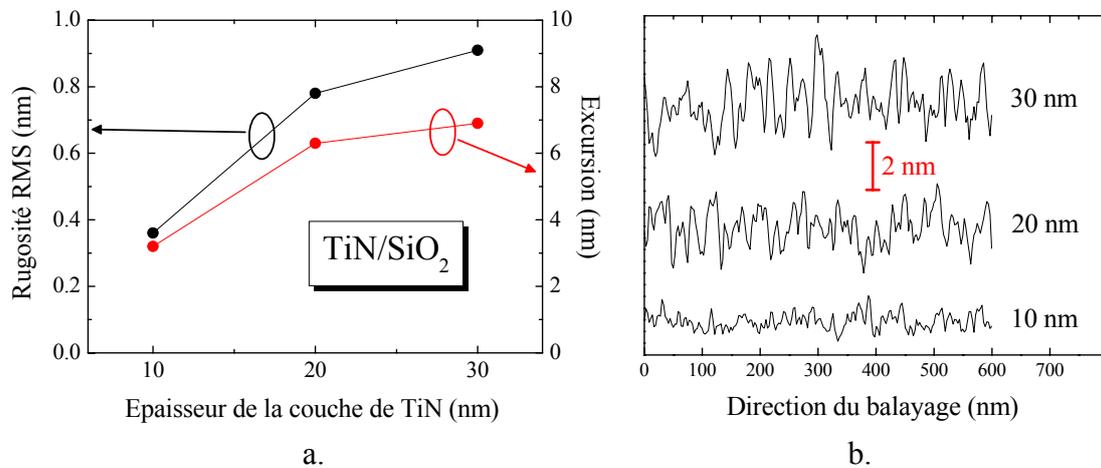


Figure III.5. (a) Influence de l'épaisseur d'une couche de TiN PVD déposée sur SiO₂ sur sa rugosité et son excursion et (b) profils mesurés sur des films de TiN de 10, 20 et 30 nm déposés sur SiO₂.

2.2.2. Caractéristiques de films de TiN déposés sur aluminium

L'électrode inférieure d'une capacité MIM $5fF.\mu m^{-2}$ est constituée d'une couche de TiN (20 nm) déposée par PVD sur une ligne d'interconnexion en aluminium (580 nm). Afin de définir les propriétés topographiques de cette électrode, des mesures AFM ont été effectuées sur des films minces de TiN de 10, 20 et 30 nm

d'épaisseur déposés par PVD sur des substrats d'aluminium semblables à celui caractérisé dans le paragraphe 2.1. Toutes les analyses AFM ont été réalisées aux centres de grains d'Al afin de s'affranchir de l'effet des joints de grain sur la mesure de rugosité du TiN (cf. Figure III.6). La taille des zones analysées ($0.3 \times 0.3 \mu m^2$) a été adaptée de manière à pouvoir supprimer l'excursion intra-grain de la couche d'aluminium à l'aide de filtres numériques.

Comme dans le cas d'un substrat de SiO_2 , une couche de TiN déposée sur aluminium est constituée de grains de taille nanométrique ($<15 \text{ nm}$). La rugosité et l'excursion mesurées sur les couches de TiN de 10, 20 et 30 nm d'épaisseur déposées sur aluminium valent respectivement 0.29, 0.62 et 0.83 nm RMS et 2.1, 4.9 et 5.4 nm. Ainsi, comme nous l'avons observé dans le cas d'un substrat de SiO_2 , la rugosité et l'excursion d'un film de TiN déposé sur aluminium croît lorsque l'épaisseur de la couche augmente comme le montre la Figure III.7.

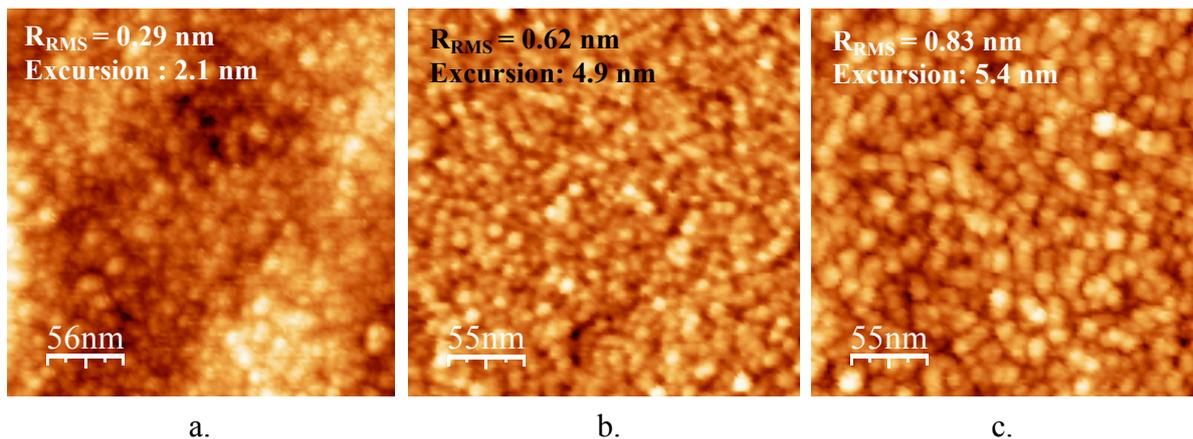


Figure III.6. Topographie de films de TiN de (a) 10, (b) 20 et (c) 30 nm déposés par PVD sur aluminium ($0.3 \times 0.3 \mu m^2$).

Les caractérisations AFM présentées dans ce paragraphe indiquent que la topographie de l'interface inférieure est principalement définie par les grains de la couche de TiN. La couche d'aluminium n'a, quant à elle, pas d'effet majeur car la seule variation topographique qu'elle induit se situe dans des fréquences spatiales basses. Le calcul pour chaque film du facteur géométrique ' α ', défini par le rapport entre l'excursion et la taille caractéristique de l'objet considéré, montre alors que le film de TiN ($\alpha = 5 \text{ nm} \div 10 \text{ nm} = 0.5$) génère des variations topographiques bien plus importantes que les grains ($\alpha = 19 \text{ nm} \div 5 \mu m = 0.004$) et les joints de grains ($\alpha = 80 \text{ nm} \div 500 \text{ nm} = 0.16$) de la couche d'aluminium.

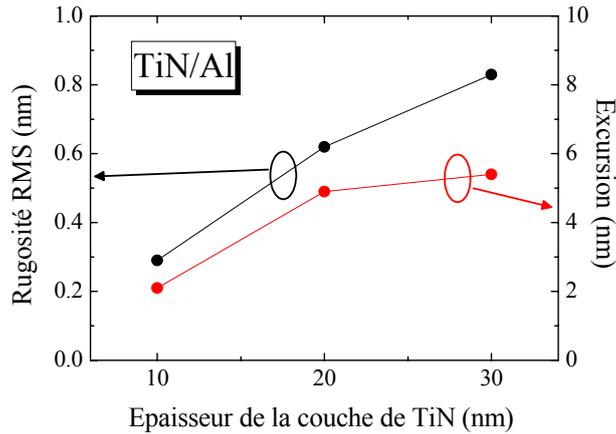


Figure III.7. Influence de l'épaisseur d'une couche de TiN déposée par PVD sur aluminium sur sa rugosité et son excursion.

2.3. Rugosité de la couche de Ta_2O_5

Pour comprendre l'impact que peut avoir le diélectrique sur la topographie de l'interface supérieure de la capacité MIM $5\text{fF}\cdot\mu\text{m}^{-2}$, des mesures AFM ont été réalisées sur des couches de Ta_2O_5 de 45 nm d'épaisseur déposées avec le même procédé (MOCVD) sur des films de TiN de 10, 20 et 30 nm d'épaisseur, eux-mêmes déposés sur aluminium (580 nm). Les cartographies obtenues sont présentées sur la Figure III.8 (surface de caractérisation : $0.5\times 0.5\ \mu\text{m}^2$).

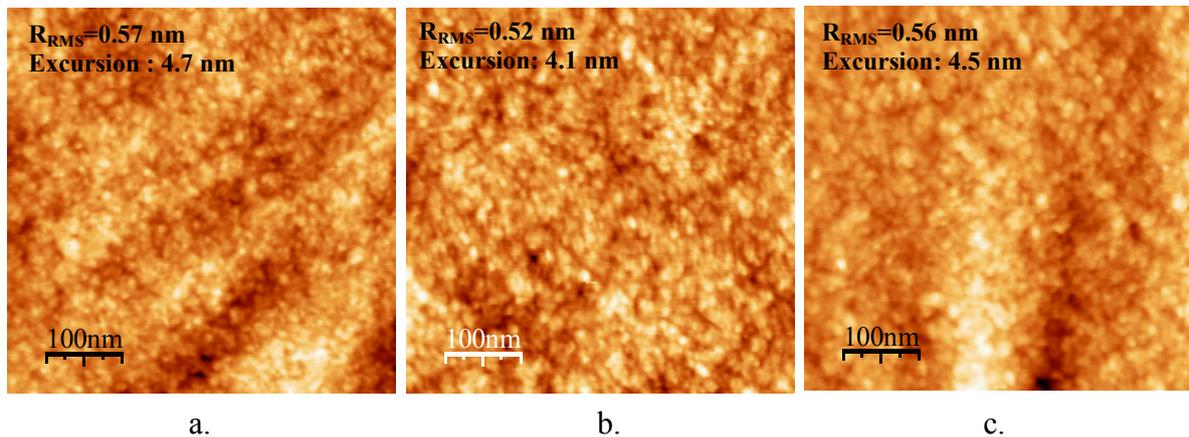


Figure III.8. Topographie de couches de Ta_2O_5 de 45 nm d'épaisseur déposées par MOCVD sur des films de TiN de (a) 10, (b) 20 et (c) 30 nm d'épaisseur, eux-mêmes déposés sur aluminium ($0.5\times 0.5\ \mu\text{m}^2$).

La rugosité et l'excursion des couches de Ta_2O_5 (45 nm) déposées sur des films de TiN de 10, 20 et 30 nm d'épaisseur valent respectivement 0.56, 0.52 et 0.59 nm RMS et 5.2, 4.1 et 5.9 nm. Ainsi, la morphologie du film de Ta_2O_5 est quasi

constante quelle que soit la topographie de la couche de TiN sur laquelle il est déposé (cf. Figure III.9).

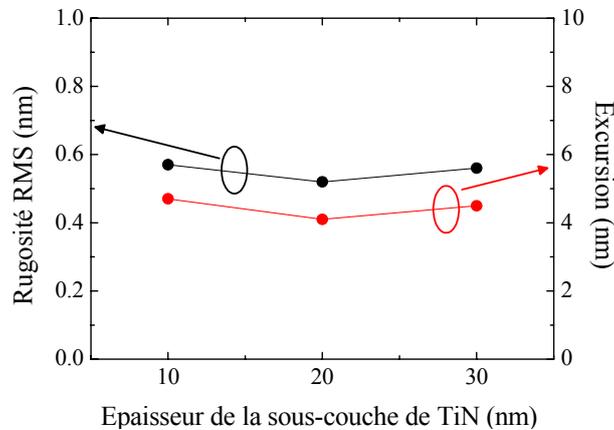


Figure III.9. Rugosité et excursion des couches de Ta₂O₅ (45 nm) déposées par MOCVD sur des films de TiN de rugosités différentes.

Ceci indique donc que l'épaisseur de Ta₂O₅ déposée (45 nm) est suffisante pour « absorber » la topographie générée par les grains de TiN. Nous pouvons alors considérer que la topographie de l'interface supérieure de la capacité MIM 5 fF.μm⁻² est définie par celle de la couche de Ta₂O₅ [Kim1999].

2.4. Conclusion sur l'origine de la topographie des interfaces de la capacité MIM 5 fF.μm⁻²

Les analyses AFM réalisées sur chacune des couches constitutives de la capacité MIM 5fF.μm⁻² indiquent que la topographie des interfaces inférieures et supérieures sont définies respectivement par la rugosité de l'électrode inférieure en TiN et de la couche de Ta₂O₅ (cf. Figure III.10). Nous verrons par la suite grâce aux simulations numériques que la topographie de ces deux couches peut avoir un impact majeur sur les caractéristiques électriques de la capacité MIM 5fF.μm⁻².

3. Simulations du champ électrique dans une capacité MIM 5 fF.μm⁻²

Les résultats présentés dans ce paragraphe ont été obtenus à l'aide du logiciel de simulation COMSOL Multiphysics™. Le champ électrique a été calculé en résolvant l'équation de Poisson par éléments finis.

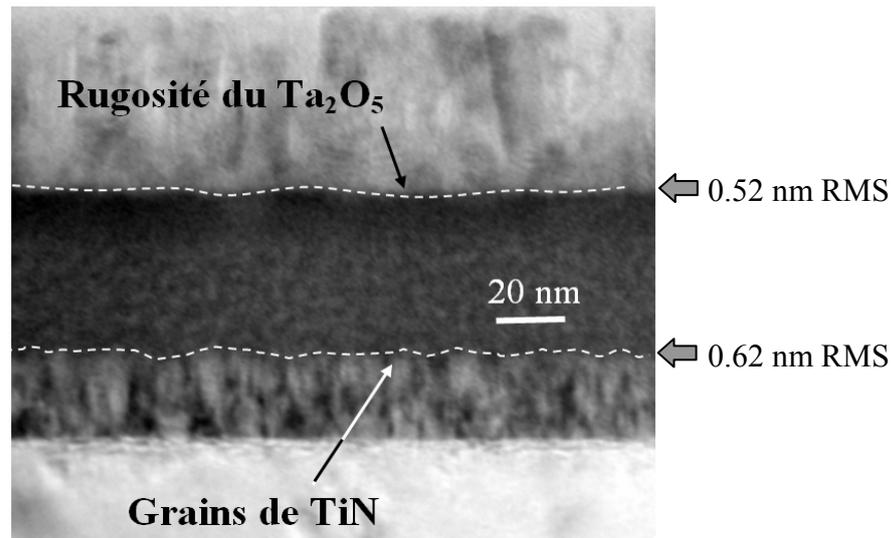


Figure III.10. Vue en coupe d'une capacité MIM $5\text{fF}.\mu\text{m}^{-2}$ au microscope électronique à transmission (tension d'accélération 100 keV). Les couches identifiées comme sources de rugosité au niveau des interfaces inférieure et supérieure de la capacité MIM sont respectivement la couche de TiN et le film de Ta₂O₅.

3.1. L'effet paratonnerre dans les capacités

Les travaux de Kim *et al.* [Kim1999] ainsi que ceux de Lopes *et al.* [Lopes1992] [Lopes1996] ont démontré que la topographie des interfaces pouvait provoquer une augmentation locale du champ électrique et dégrader les performances électriques des capacités MIM et MOS. Cependant, la seule caractéristique apportée par les auteurs concerne la valeur de la rugosité RMS des interfaces. Ce paramètre donne une information générale sur la rugosité de la surface mais ne fournit aucune caractéristique géométrique des aspérités responsables de l'effet paratonnerre.

3.1.1. Simulation de l'effet paratonnerre

Pour comprendre l'influence de la forme des pointes sur la valeur du champ électrique, des simulations numériques ont été réalisées dans une capacité MIM dont la structure est présentée sur la Figure III.11. Elle comporte deux électrodes planes parfaitement conductrices (conductivité σ infinie) séparées par un isolant d'épaisseur et de permittivité relative identiques à celles du Ta₂O₅ de la capacité MIM $5\text{fF}.\mu\text{m}^{-2}$ ($d=45\text{ nm}$; $\epsilon_r = 25$). La perturbation électrostatique est générée par une pointe de 4 nm de haut et 3.5 nm de large localisée au niveau de l'électrode inférieure. Ces dimensions constituent notre géométrie de référence. Afin de limiter le phénomène de singularité lié au calcul par éléments finis, l'extrémité de la pointe est arrondie. Le

vecteur de déplacement diélectrique \vec{D} est considéré comme étant dépendant uniquement du champ électrique \vec{E} (pas de phénomène de polarisation) et continu sur les bords verticaux de la capacité ($\vec{D}\cdot\vec{n}=0$). Enfin, un potentiel de 5 V est appliqué sur l'électrode supérieure alors que l'électrode inférieure est reliée à la masse. Tous ces paramètres, répertoriés dans le Tableau III.2, seront identiques dans toutes les simulations présentées dans ce chapitre.

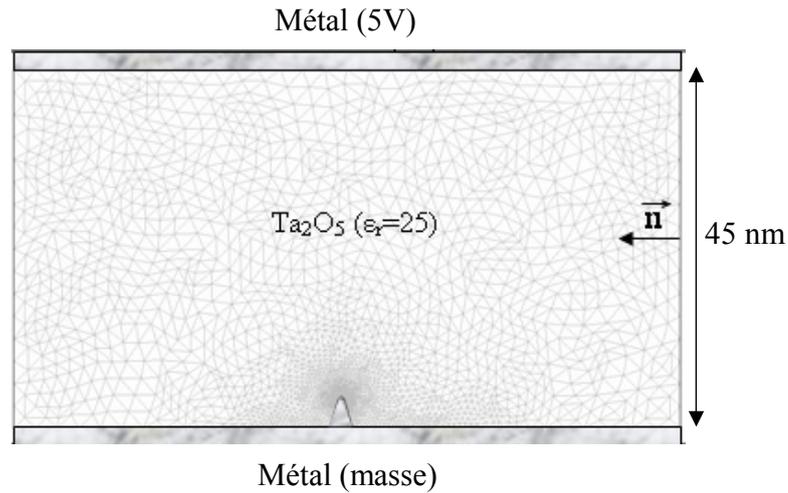


Figure III.11. Représentation schématique de la structure MIM d'étude. La densité du maillage est automatiquement adaptée par le logiciel en fonction de la géométrie des interfaces.

Tableau III.2. Caractéristiques de la structure d'étude.

Élément de la capacité MIM	Paramètre de simulation
Electrodes	Métal pur ($\sigma = \infty$)
Diélectrique	Ta ₂ O ₅ (d=45 nm ; $\epsilon_r = 25$)
Potentiel de l'électrode supérieure	5 V
Potentiel de l'électrode inférieure	0 V
Vecteur de déplacement	$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}$
Flancs verticaux de la capacité	$\vec{D} \cdot \vec{n} = 0$

3.1.2. Calculs du champ électrique

La cartographie de champ électrique calculé autour de la pointe de référence (hauteur = 4 nm et largeur = 3.5 nm) est présentée sur la Figure III.12. On observe tout d'abord que le champ électrique est modifié au niveau de l'interface pointe/isolant. Un profil du champ réalisé le long de la ligne pointillée rouge de la

Figure III.12 est représenté sur la Figure III.13. On remarque alors sur ce profil que le champ est fortement augmenté à l'interface métal/isolant (extrémité de la pointe) et atteint $4.5 MV.cm^{-1}$. Le champ décroît ensuite rapidement dans l'isolant et peut être considéré comme constant à 5 nm de l'extrémité de la pointe où il vaut environ $1.2 MV.cm^{-1}$. Cette modification du champ électrique s'explique par la présence de la pointe dont la forme dévie les lignes de potentiel dans le diélectrique comme le montre la Figure III.12. Ici, l'écart entre deux lignes de potentiel successives est égal à 50 mV. Ainsi, au fur et à mesure qu'on se rapproche de l'extrémité de la pointe, le rayon de courbure des lignes de potentiel diminue ce qui a pour effet d'accroître le champ électrique.

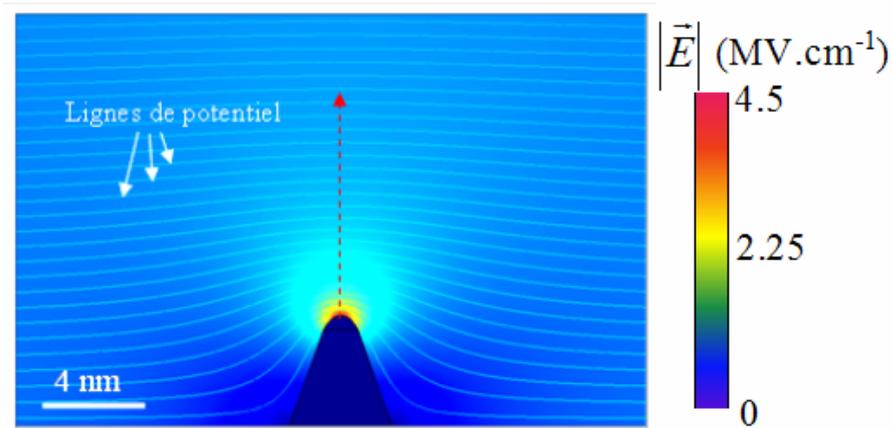


Figure III.12. Superposition du champ électrique et des lignes de potentiel (lignes blanches) calculés autour d'une pointe de 3.5 nm de large et 4 nm de haut. L'écart entre deux lignes de potentiel successives est égal à 50 mV.

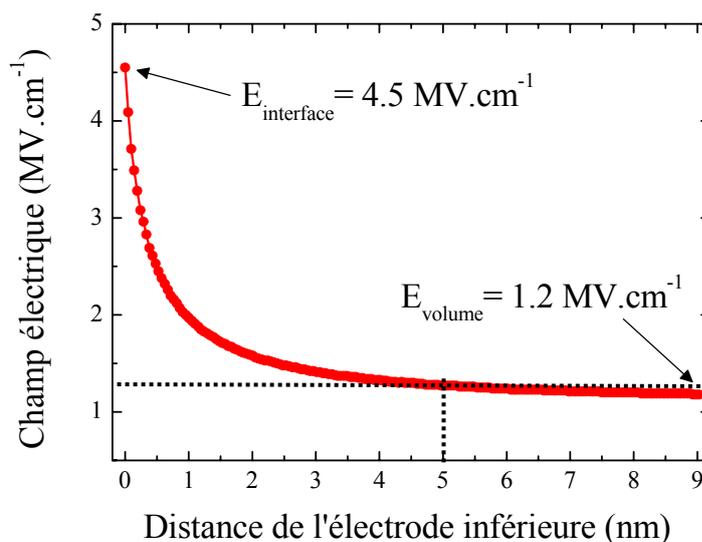


Figure III.13. Profil de champ électrique mesuré le long de la ligne rouge de la Figure III.12.

Cette analyse a ensuite été réalisée pour des pointes de taille ou de forme différentes. Quatre géométries ont été étudiées :

- deux pointes de tailles variables dont la hauteur et la largeur valent respectivement 6 et 4.5 nm (**pointe A**) et 2 et 2 nm (**pointe B**) (cf. Figure III.14.a) ;
- deux pointes de forme variable de 4 nm de haut et de 2 ou 5 nm de large, respectivement nommées **pointe 1** et **pointe 2** (cf. Figure III.14.b).

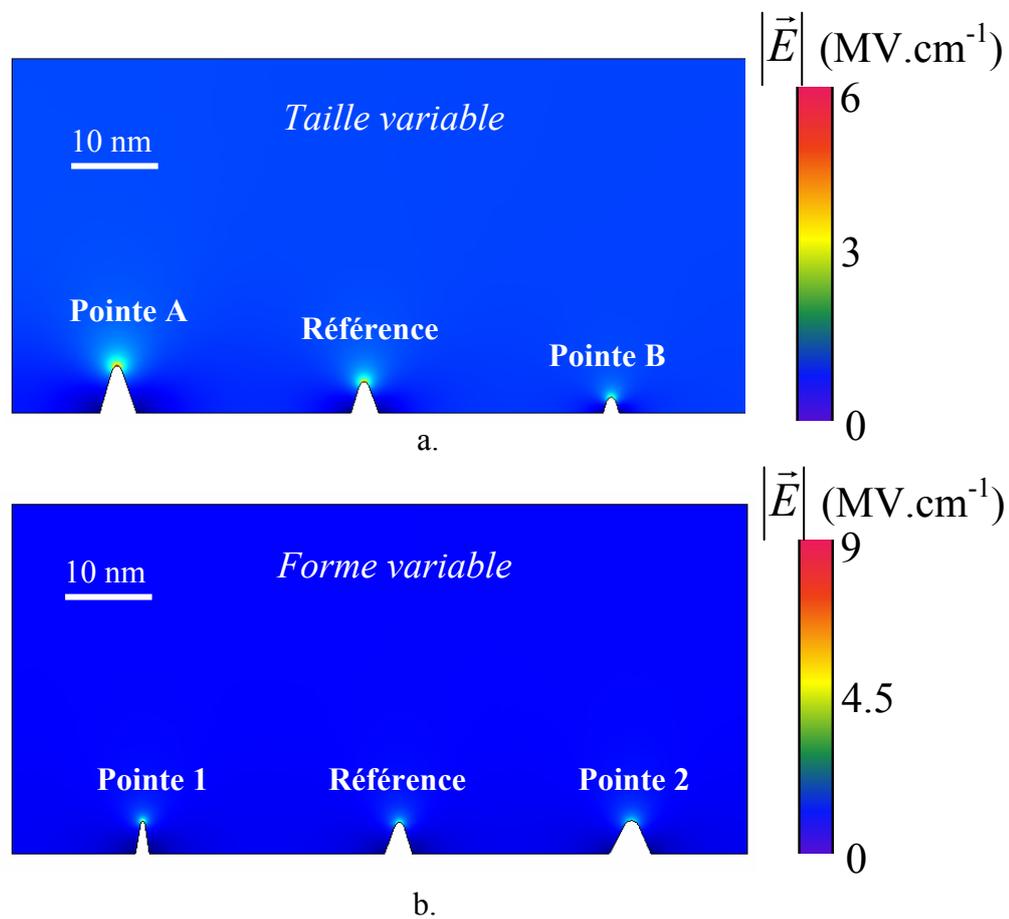


Figure III.14. Cartographie de champ électrique calculé autour de pointes (a) de taille ou (b) de forme variable.

Les profils de champs électriques ainsi que les valeurs mesurées à l'interface pointe/diélectrique et dans le volume du diélectrique sont présentés respectivement sur la Figure III.15 et dans le Tableau III.3.

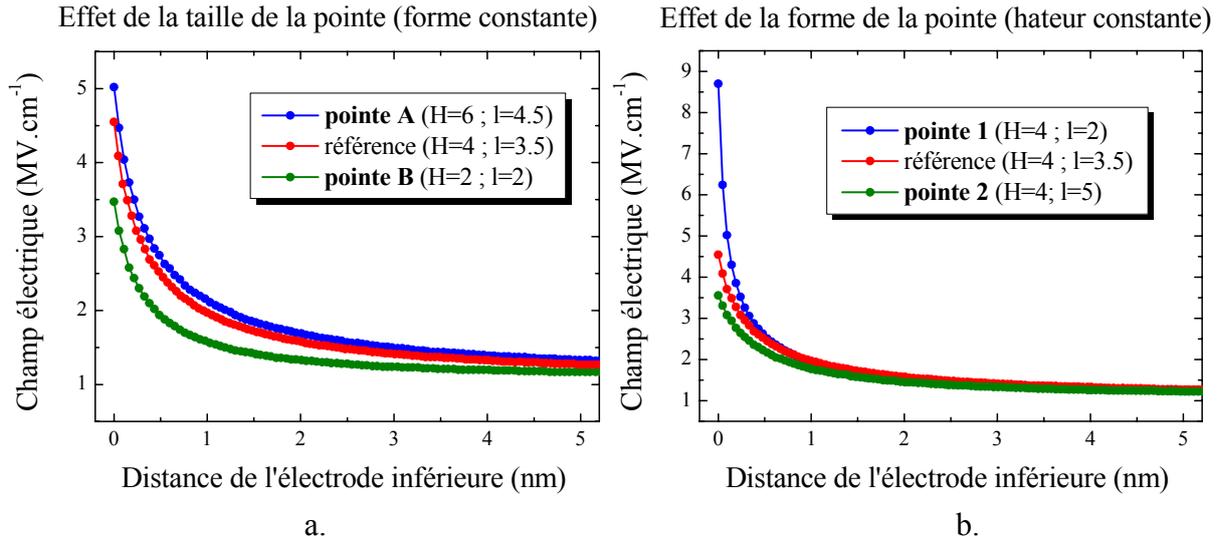


Figure III.15. Profils de champs électriques générés par des pointes (a) de tailles ou (b) de formes variables.

Dans le cas où seule la taille de la pointe change (cf. Figure III.15.a), on observe un décalage des profils de champ électrique. Plus la taille de la pointe est grande, plus le décalage du profil vers des champs élevés est important. Ainsi, le champ électrique atteint respectivement 5.2, 4.5 et 3.4 $MV.cm^{-1}$ au niveau de l'interface pointe/diélectrique et 1.32, 1.24 et 1.17 $MV.cm^{-1}$ à 5 nm de l'interface pour des hauteurs de pointe de 6, 4 et 2 nm.

Tableau III.3. Valeurs de champs électriques calculées au niveau de l'interface pointe/diélectrique et à 5 nm de l'interface pour des pointes de taille ou de forme constante.

	Nom de la pointe	Largeur (nm)	Hauteur (nm)	$E_{(interface)}$ ($MV.cm^{-1}$)	$E_{(5\text{ nm})}$ ($MV.cm^{-1}$)
Taille variable	A	4.5	6	5.2	1.32
	Référence	3.5	4	4.5	1.24
	B	2	2	3.4	1.17
Forme variable	1	2	4	8.7	1.27
	Référence	3.5	4	4.5	1.24
	2	5	4	3.5	1.21

Si maintenant seule la forme de la pointe varie, on constate que la valeur du champ est modifiée uniquement au niveau de l'extrémité de la pointe (cf. Figure III.15.b). En effet, le champ électrique atteint 8.7, 4.5 et 3.5 $MV.cm^{-1}$ au niveau de l'interface pointe/diélectrique respectivement pour des largeurs de pointe de

2, 3.5 et 5 nm. A quelques angströms de cette même interface, les profils convergent rapidement pour atteindre une valeur de $1.2 MV.cm^{-1}$ dans le volume du diélectrique.

3.1.3. Interprétation des résultats obtenus

Cette étude montre tout d'abord que le champ électrique établi dans le volume du diélectrique dépend principalement de la distance qui sépare les deux armatures métalliques. De ce fait, un accroissement de la taille de la pointe induit une augmentation du champ électrique.

Au niveau de l'interface métal/isolant, c'est la forme de la pointe qui affecte essentiellement la valeur du champ électrique. Ce phénomène est provoqué par une courbure des lignes de potentiel sur une distance inférieure à 2 nm (cf. Figure III.12).

Il faut noter que l'intégrale du champ électrique entre les deux électrodes métalliques espacées de d est liée à la tension V par :

$$V = \int_0^d E(z) dz . \quad [III. 1]$$

Si α correspond à la distance à partir de laquelle on peut considérer le champ électrique constant (5 nm dans notre cas), alors [III.1] s'écrit :

$$V = \int_0^d E(z) dz = \int_0^{\alpha} E(z) dz + E \int_{\alpha}^d dz = \int_0^{\alpha} E(z) dz + E(d - \alpha) . \quad [III.2]$$

Ainsi, pour une tension V donnée, toute augmentation du champ électrique induite par la pointe dans l'intervalle $[0, \alpha]$ conduit nécessairement à une diminution du champ de la même quantité dans le volume du diélectrique ($[\alpha, d]$). Un calcul de la part de tension équivalente à l'augmentation du champ sur l'intervalle $[0, \alpha]$ a été réalisé pour les différentes formes de pointes. Le résultat indique alors que la variation de la part de tension associée à l'intervalle $[0, \alpha]$ est trop faible pour qu'on puisse observer une diminution du champ dans le diélectrique. Ainsi, les profils représentés sur la Figure III.15.b convergent vers un champ en volume quasi identique.

3.2. Extraction des profils topographiques d'une capacité MIM $5\text{fF}.\mu\text{m}^{-2}$ intégrée

3.2.1. Etat de l'art

La Figure III.16 représente la cartographie de champ électrique calculée par Lopes *et al.* dans une capacité MOS Al/SiO₂(20 nm)/Si [Lopes1996] (cf. chap. I, §2.1.2.). Dans cette étude, le profil de l'interface SiO₂/Si a été défini à l'aide d'une mesure AFM sur le substrat de silicium après retrait du SiO₂ par gravure humide alors que l'interface supérieure Al/SiO₂ a été considérée comme parfaitement plane.

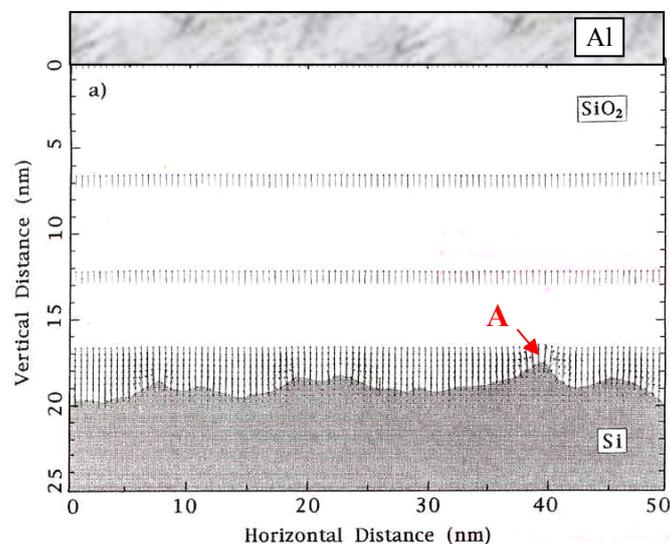


Figure III.16. Cartographie du champ électrique simulé dans l'oxyde d'une capacité MOS Al/SiO₂(20 nm)/Si. Le profil topographique de l'interface SiO₂/Si a été mesuré par AFM après retrait du SiO₂ par gravure humide alors que l'interface Al/SiO₂ est supposée parfaitement plane [Lopes1996].

Cette méthode a permis de montrer que le champ électrique est fortement augmenté par la rugosité de l'interface SiO₂/Si. Les résultats présentés indiquent une valeur de champ de $20\text{ MV}.\text{cm}^{-1}$ (au point A sur la Figure III.16) correspondant à une augmentation du champ électrique de près de 90 % par rapport au champ électrique attendu (tension de 24 V, distance inter-électrode de 20 nm, soit un champ de $12\text{ MV}.\text{cm}^{-1}$).

Cependant, la méthode employée par Lopes *et al.* pour définir la topographie des interfaces peut être contestée. Tout d'abord l'interface Si/SiO₂ a été mesurée après désoxydation du film mince de SiO₂. Cette technique ne prend donc pas en compte l'effet des étapes technologiques suivantes sur la topographie de l'interface,

notamment celui d'un recuit de 30 minutes sous flux de N_2 à 420°C réalisé par les auteurs en fin d'intégration. On rappellera à ce sujet l'impact démontré par Deloffre *et al.* des dépôts successifs de Ta_2O_5 et de TiN sur la composition chimique de chaque interface métal/isolant de la capacité MIM $5\text{fF}\cdot\mu\text{m}^{-2}$ [Deloffre2005] (cf. chap. I, § 2.1.3.). De plus, l'interface supérieure a été considérée comme parfaitement plane. Hormis le fait que cette topographie ne représente pas la réalité, l'effet possible que la rugosité de l'interface inférieure sur celle de l'interface supérieure n'a dès lors pas été prise en compte.

3.2.2. Traitement numérique d'images TEM de capacités MIM

Dans notre étude consacrée à la capacité MIM $5\text{fF}\cdot\mu\text{m}^{-2}$, nous proposons de simuler l'effet de la topographie des interfaces à partir de profils extraits numériquement d'images TEM du dispositif en fin d'intégration. Cette technique permet tout d'abord de prendre en compte l'ensemble des étapes technologiques (et leurs budgets thermiques) sur la topographie des interfaces. De plus, il devient possible de comparer les résultats des simulations numériques avec les mesures électriques obtenues sur ces mêmes dispositifs intégrés. Ainsi, la technique que nous employons permet de réaliser des simulations « in situ » dans des dispositifs tels que testés électriquement.

Le programme que nous avons réalisé est basé sur l'analyse de contraste. Afin d'obtenir le meilleur résultat possible, les interfaces inférieure et supérieure sont traitées indépendamment. Le fonctionnement du programme peut être scindé en trois étapes principales :

- dans un premier temps, l'image TEM est traitée afin de rejeter les pixels parasites liés à la capture d'image (cf. Figure III.17.a). Pour ce faire, le niveau de gris de chaque pixel est remplacé par la moyenne des niveaux de gris des pixels environnants. Cette opération est réalisée à l'aide d'un filtre (linéaire) matriciel médian de type $1/n \cdot [M]$ où $[M]$ est une matrice carrée remplie de n '1'. L'effet du filtre sur l'image varie en fonction de la taille n du noyau. Plus les dimensions du noyau (n) seront importantes, plus le bruit sera diminué. En contrepartie, les détails fins seront effacés et les contours étalés. La taille du filtre que nous avons choisi dans nos analyses est $n=9$. Ainsi, seuls les 8 plus proches voisins du pixel traité sont utilisés pendant l'opération. Notons que la surface couverte par chaque pixel est égale à $0.17 \times 0.17\text{ nm}^2$;

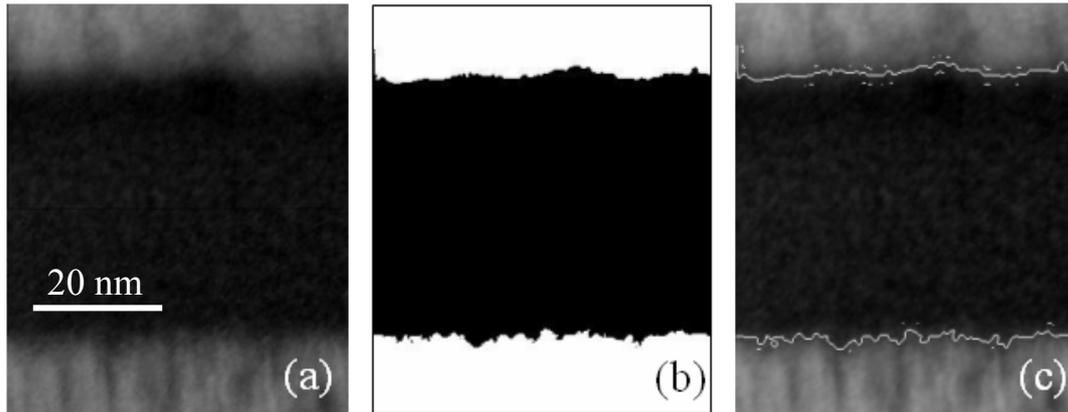


Figure III.17. Traitement numérique d'une image TEM d'une capacité: (a) l'images est tout d'abord filtrée pour supprimer les pixels parasites, (b) puis transposée en binaire afin de faciliter l'extraction des profils topographiques (c) qui sont ensuite retracés sur l'image originale pour validation.

- une fois l'image TEM filtrée, celle-ci est transposée en matrice binaire à l'aide d'un comparateur de niveau de gris ajustable (cf. Figure III.17.b). Un pixel dont le niveau de gris se situe en dessous du seuil correspondant à la transition entre le métal (gris) et le diélectrique (noir) est remplacé par un pixel noir. Dans le cas contraire, il est remplacé par un pixel blanc. Le profil topographique est ensuite détecté à l'aide d'une fonction spécifique qui repère les contours d'une image. Cette étape est facilitée par la transposition de l'image TEM en binaire ;
- enfin, les profils topographiques détectés sont tracés automatiquement sur l'image originale afin de valider l'opération (cf. Figure III.17.c). Cette étape est répétée en fait à chaque fois que l'utilisateur modifie un des paramètres (taille n du filtre ou seuil du niveau de gris). Ainsi, ces derniers sont ajustés au mieux afin d'obtenir des profils topographiques les plus représentatifs possible. Une fois la correspondance validée, les profils sont convertis en fichier de données et exportés vers le logiciel de simulation numérique.

3.3. Simulations « in situ » du champ électrique dans une capacité MIM $5\text{fF}.\mu\text{m}^{-2}$

3.3.1. Définition de la structure d'étude

La Figure III.18 représente la structure MIM d'étude définie par les profils topographiques extraits de l'image TEM de la Figure III.17. Les conditions limites

Chapitre III : Impact de la topographie de l'interface métal/isolant sur les courants de fuite de la capacité MIM $5\text{fF}\cdot\mu\text{m}^{-2}$

(nature des électrodes, de l'isolant, polarisation...etc.) ont été définies selon les paramètres répertoriés dans Tableau III.2.

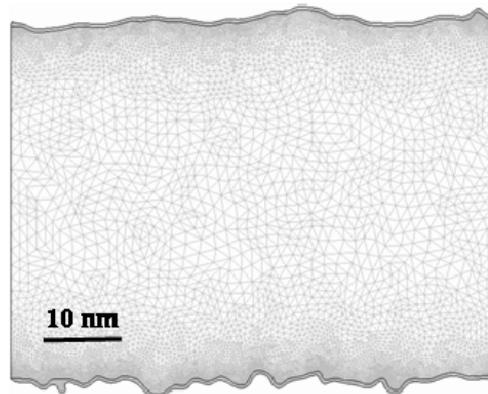


Figure III.18. Maillage de la structure MIM défini par les profils d'interfaces extraits numériquement de l'image TEM de la Figure III.17. Le nombre de nœuds, adapté automatiquement par le logiciel, est plus important au niveau des interfaces.

Le maillage, constitué de nœuds au niveau desquels est résolue l'équation de Poisson, est ensuite réalisé. Le nombre et la position des nœuds sont automatiquement adaptés par le logiciel de simulation numérique en fonction de la géométrie de la structure. Ainsi, comme le montre Figure III.18, la densité de nœuds est plus importante au niveau des interfaces.

3.3.2. Cartographie du champ électrique dans une capacité MIM $5\text{fF}\cdot\mu\text{m}^{-2}$

La cartographie de champ électrique calculée à partir des profils topographiques extraits de l'image TEM d'une capacité MIM $5\text{fF}\cdot\mu\text{m}^{-2}$ (cf. Figure III.17) est présentée sur la Figure III.19. Comparé au champ établi dans le volume du diélectrique (couleur verte), le champ électrique augmente notablement aux interfaces métal/isolant au niveau des extrémités des pointes (couleur rouge) alors qu'il diminue dans les vallées formées entre deux pointes (couleur bleu). Ceci est en accord avec la définition du champ électrique qui dépend du sens (concave ou convexe) et du rayon de courbure des lignes de potentiel ($\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}}(V)$).

On remarque aussi que le nombre de points chauds (sources de perturbation électrostatique) est globalement plus important au niveau de l'interface inférieure comparé à l'interface supérieure.

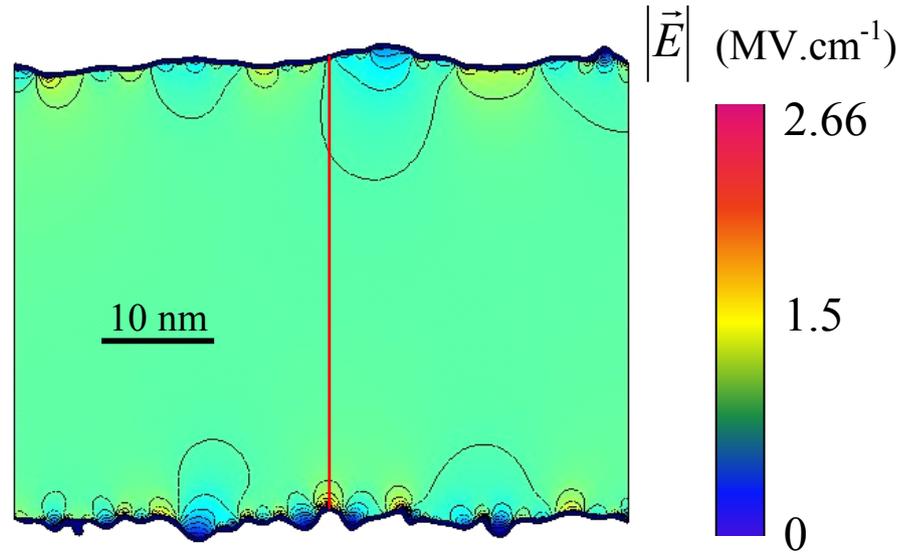


Figure III.19. Cartographie de champ électrique obtenue à partir des profils topographiques extraits de l'image TEM de la capacité MIM $5\text{fF}\cdot\mu\text{m}^{-2}$ de la Figure III.17.

Un profil de champ électrique mesuré le long de la ligne rouge tracée sur la Figure III.19 est présenté sur la Figure III.20. On observe que le champ électrique augmente au niveau des interfaces et atteint respectivement $2.21\text{ MV}\cdot\text{cm}^{-1}$ aux interfaces inférieure et supérieure. Puis, lorsqu'on s'éloigne des interfaces, le champ électrique diminue nettement et atteint $1.23\text{ MV}\cdot\text{cm}^{-1}$ dans le volume du diélectrique, soit à environ 5 nm des deux interfaces. Cette valeur correspond approximativement au rapport entre la tension appliquée divisée par la distance entre les électrodes (tension de 5 V , distance inter-électrode de 40 nm , soit un champ de $1.25\text{ MV}\cdot\text{cm}^{-1}$).

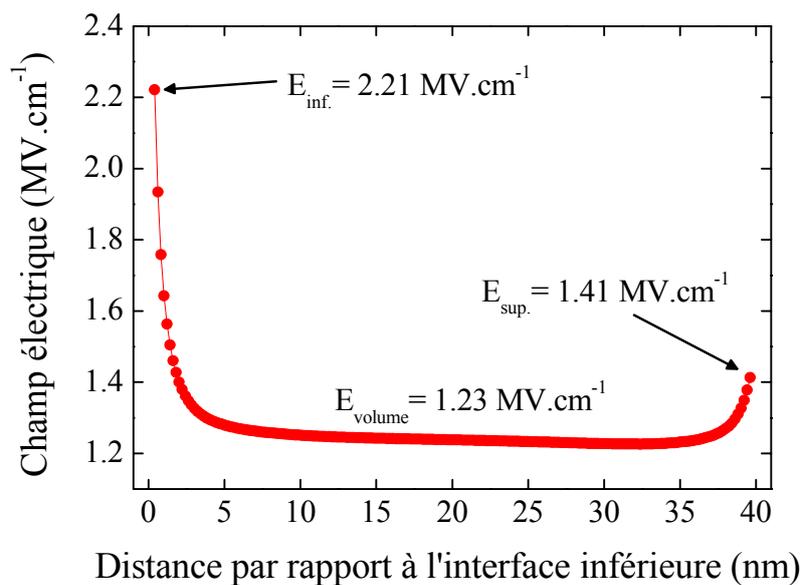


Figure III.20. Profil du champ électrique mesuré le long de la ligne rouge sur la Figure III.19.

L'asymétrie du profil du champ électrique présenté sur la Figure III.20 peut s'expliquer par une différence de topographie des deux interfaces de la capacité MIM 5 fF.μm⁻². En effet, la rugosité de l'interface inférieure, définie par les grains de la couche de TiN de 20 nm d'épaisseur, est égale à 0.62 nm RMS (cf. § 2.2) alors que celle de l'interface supérieure, définie par la surface de la couche de Ta₂O₅, vaut 0.52 nm RMS (cf. § 2.3). Cette différence de topographie peut aussi s'observer aisément sur la Figure III.18 représentant le maillage de la structure MIM d'étude.

Ainsi, pour une polarisation donnée, le champ électrique sera plus élevé au niveau de l'interface inférieure comparé à l'interface supérieure car la rugosité des grains de TiN est plus élevée que celle de la couche de Ta₂O₅.

4. Lien entre la rugosité des interfaces et les courants de fuite d'une capacité MIM 5 fF.μm⁻²

Nous venons de voir que la rugosité propre à chaque interface de la capacité MIM 5 fF.μm⁻² peut générer une distribution de champ électrique asymétrique. Ce phénomène pourrait permettre d'expliquer l'allure généralement observée des caractéristiques de courants de fuite en fonction de la tension (I-V) des capacités MIM (cf. Figure III.21). En effet, pour une tension donnée, par exemple 5 V, le niveau de fuite atteint en polarisation positive (injection des électrons par l'électrode inférieure : 1,07.10⁻⁶ A.cm⁻²) est de deux décades supérieur à celui atteint en polarisation négative (injection par l'électrode supérieure : 1,87.10⁻⁸ A.cm⁻²). Ainsi, en fonction de la rugosité des interfaces, le seuil de champ électrique nécessaire à l'activation de certains mécanismes de conduction serait atteint pour des tensions différentes.

Pour confirmer cette hypothèse, des capacités MIM 5 fF.μm⁻² comportant des électrodes inférieures de rugosités différentes ont été fabriquées. Pour ce faire, des couches de TiN de 10, 20 et 30 nm d'épaisseurs identiques à celles caractérisées dans le § 2.2 ont été utilisées comme électrode inférieure. Les valeurs de rugosité mesurées par AFM sur les empilements TiN/Al et Ta₂O₅/TiN/Al sont rappelées dans le Tableau III.4. Toutes les étapes successives, telles que le dépôt et le post-traitement de la couche de Ta₂O₅ ainsi que le dépôt de l'électrode supérieure en TiN, sont restées identiques pour l'ensemble des essais. Notons que la cartographie de champ électrique présentée dans le paragraphe précédent (cf. Figure III.19) a été calculée dans une capacité MIM 5 fF.μm⁻² dont la rugosité des interfaces inférieure et supérieure sont définies respectivement par celles des empilements TiN(20 nm)/Al et Ta₂O₅(45 nm)/TiN(20 nm)/Al.

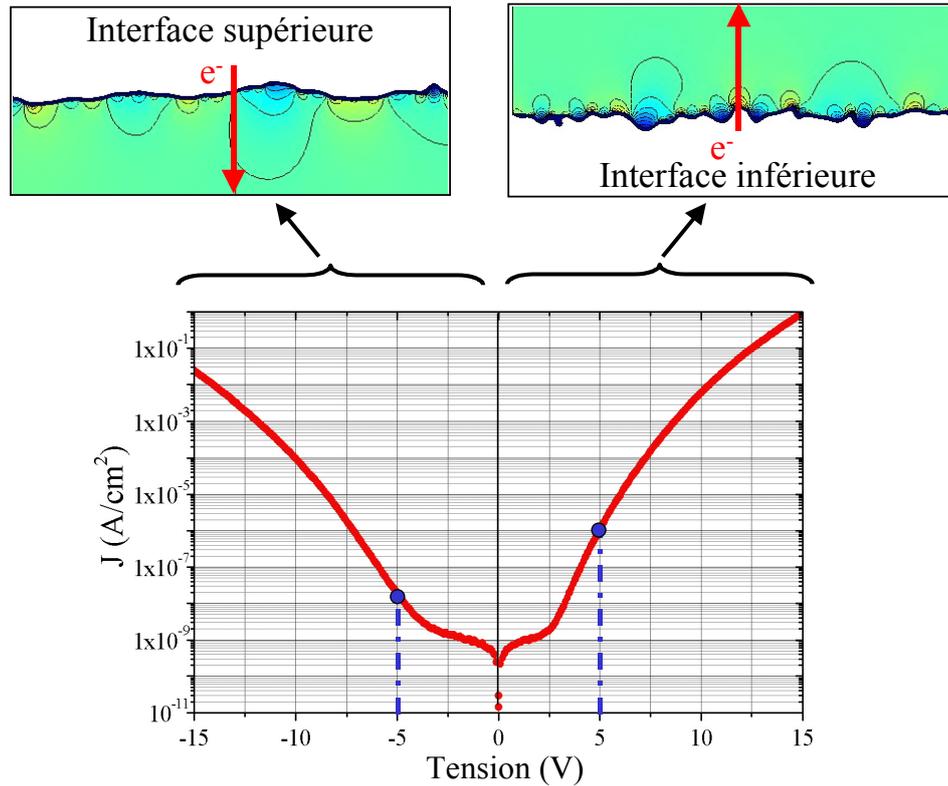


Figure III.21. Courants de fuite en fonction de la tension appliquée à l'électrode supérieure d'une capacité MIM $5\text{fF}.\mu\text{m}^{-2}$. L'asymétrie de la caractéristique peut s'expliquer par la topographie propre à chaque interface conduisant pour une tension donnée à un effet paratonnerre différent.

Tableau III.4. Rugosités de films de TiN de 10, 20 et 30 nm d'épaisseur déposés sur aluminium et rugosités de couches de Ta_2O_5 de 45 nm d'épaisseur déposées sur ces mêmes films de TiN.

	Empilement	Rugosité (nm RMS)
Interface inférieure	TiN(10 nm)/Al	0.29
	TiN(20 nm)/Al	0.62
	TiN(30 nm)/Al	0.83
Interface supérieure	$\text{Ta}_2\text{O}_5(45\text{nm})/\text{TiN}(10\text{ nm})/\text{Al}$	0.56
	$\text{Ta}_2\text{O}_5(45\text{nm})/\text{TiN}(20\text{ nm})/\text{Al}$	0.52
	$\text{Ta}_2\text{O}_5(45\text{nm})/\text{TiN}(30\text{ nm})/\text{Al}$	0.59

Les mesures de courants de fuite à + 5 V et - 5 V (mesure à 25°C) ont ensuite été réalisées. Pour chaque condition, 9 capacités MIM ont été caractérisées afin d'évaluer la reproductibilité de fabrication et la précision de mesure. La moyenne des niveaux de fuite ainsi que les valeurs minimales et maximales mesurées pour chaque condition sont présentées sur la Figure III.22.

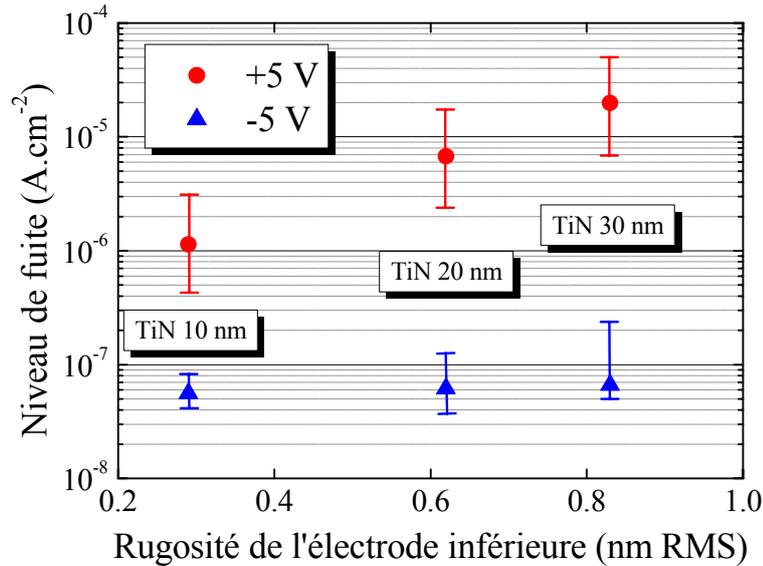


Figure III.22. Niveaux de fuite mesurés à +/- 5 V en fonction de la rugosité de l'électrode inférieure de capacités MIM 5 fF.μm⁻² (mesure à 25°C).

Les mesures électriques indiquent tout d'abord que l'injection d'électrons au niveau l'interface inférieure (+5 V ; ●) augmente notablement lorsque la rugosité de l'électrode inférieure croît. En effet, les niveaux de fuite moyens augmentent de plus d'une décade (de 1,1.10⁻⁶ à 1,9.10⁻⁵ A.cm⁻²) quand la rugosité de l'électrode inférieure passe de 0.29 à 0.83 nm RMS. Par contre, l'injection d'électrons au niveau de l'interface supérieure (-5 V ; ▲) n'est pas affectée par la rugosité de l'interface inférieure. Ceci confirme donc que l'épaisseur de Ta₂O₅ déposée (45nm) est suffisante pour « absorber » la topographie générée par les grains de TiN et imposer au final sa propre rugosité au niveau de l'interface supérieure, en accord avec les mesures AFM présentées dans le § 2.3 (cf. Tableau III.4).

Il est aussi intéressant de noter la dépendance quasi linéaire des niveaux de fuite moyens (repère semi-logarithmique) en fonction de la rugosité de l'électrode inférieure pour une polarisation positive. Des ajustements de type exponentiels ont donc été appliqués aux données expérimentales. Avec un coefficient de régression supérieure à 0.9998, on trouve alors comme loi :

$$I_{fuite} = A \cdot \exp(B \cdot R_{RMS})$$

avec $A = 2,46 \cdot 10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$

$B = 5,32 \text{ nm}^{-1}$

[III. 3]

Il est néanmoins difficile d'associer cette loi directement à un mode de conduction particulier et ce pour deux raisons principales. Tout d'abord, les mécanismes de conduction dans le Ta₂O₅ déposé par MOCVD n'ont à ce jour pas encore été clairement identifiés. De plus, il est indispensable de connaître le champ électrique moyen établi à cette tension (+5 V) pour chaque rugosité d'interface afin d'identifier un mécanisme particulier (cf. chap. I, Tableau I.1). Nos simulations ont permis de mettre en évidence l'asymétrie du champ électrique au niveau local mais ne permettent pas de définir une valeur de champ moyen. Cependant, il est possible grâce à la relation [III.3] de définir la valeur de fuite qui serait atteinte à +5 V si l'électrode inférieure d'une MIM 5 fF.μm⁻² était parfaitement plane (R_{RMS}=0), dans la mesure où la loi exponentielle établie est valable en dehors du domaine d'étude. Cette information est donnée par le paramètre A qui indique une valeur de fuite moyenne d'environ 2.10⁻⁷ A.cm⁻², soit un écart de 1.5 décades avec le niveau de fuite atteint pour la même polarisation par une capacité MIM 5 fF.μm⁻² comportant une électrode inférieure de 20 nm d'épaisseur (7.10⁻⁶ A.cm⁻²).

5. Conclusion du chapitre

Cette étude avait pour objectif d'identifier l'impact de la topographie de chaque couche constitutive de la capacité MIM 5 fF.μm⁻² sur les performances électriques du dispositif.

Des mesures AFM ont montré tout d'abord que la topographie de l'interface inférieure est définie principalement par l'électrode inférieure en TiN. La couche d'aluminium n'a quant à elle pas d'effet majeur car la seule variation topographique qu'elle induit se situe dans des fréquences spatiales basses. Les analyses AFM ont ensuite montré que la topographie d'une couche de 45 nm de Ta₂O₅ est indépendante de la rugosité de l'électrode inférieure.

Des simulations du champ électrique réalisées dans une structure MIM idéale ont permis de mettre en évidence l'effet paratonnerre au niveau microscopique. Nous avons vu que la géométrie d'une pointe peut affecter notablement la valeur du champ électrique au niveau de l'interface isolant/métal en modifiant la forme des lignes de potentiel dont dépend le champ électrique.

Dans le cas de la capacité MIM 5 fF.μm⁻², une simulation réalisée à partir de profils topographiques extraits numériquement d'une image TEM a permis d'établir une cartographie « in situ » du champ électrique. Les résultats indiquent une

importante augmentation du champ électrique au niveau des interfaces métal/isolant. De plus, nous avons observé que le champ est plus élevé au niveau de l'interface inférieure (2.21 MV.cm⁻¹) comparé à l'interface supérieure (1.41 MV.cm⁻¹). Ceci s'explique par le fait que la rugosité de l'électrode inférieure en TiN (0,62 nm RMS) est plus élevée que celle de la couche de Ta₂O₅ (0,52 nm RMS).

Enfin, des mesures électriques réalisées sur des capacités MIM 5 fF.μm⁻² ont mis en évidence l'impact de la rugosité des interfaces sur les courants de fuites. En effet, nous avons constaté que les niveaux de fuite moyens mesurés à +5 V (injection des électrons au niveau de l'interface inférieure) augmentent de plus d'une décade (de 1,1.10⁻⁶ à 1,9.10⁻⁵ A.cm⁻²) quand la rugosité de l'électrode inférieure passe de 0,29 à 0,83 nm RMS. L'invariance de la rugosité d'une couche de Ta₂O₅ de 45 nm d'épaisseur, qui définit la topographie de l'interface supérieure, conduit quant à elle à des niveaux de fuite constants en polarisation négative (injection des électrons au niveau de l'interface supérieure). Ces observations sont en accord avec les résultats publiés par Kim *et al.* [Kim1999].

Cependant, l'effet topographique n'est probablement pas le seul phénomène responsable des asymétries observées sur les caractéristiques électriques des capacités MIM 5 fF.μm⁻².

Dans le cas d'une capacité MIM 5 fF.μm⁻² constituée d'une électrode inférieure de 10 nm d'épaisseur, les mesures électriques présentées sur la Figure III.21 indiquent un niveau de fuite plus faible en polarisation négative (5,75.10⁻⁸ A.cm⁻²) qu'en polarisation positive (5,41.10⁻⁷ A.cm⁻²) alors que la rugosité de la couche de Ta₂O₅ (0,56 nm RMS) est plus élevée que celle de l'électrode inférieure (0,29 nm RMS). Ceci indique que la correspondance quantitative obtenue entre les courants de fuite et la rugosité de l'interface inférieure ne peut être transposée à l'interface supérieure et que d'autres effets doivent être pris en compte.

En ce qui concerne les simulations numériques, les électrodes inférieure et supérieure en TiN de la capacité MIM 5 fF.μm⁻² ont été considérées comme étant semblables d'un point de vue électrique. Cependant, leurs propriétés ne sont pas nécessairement identiques. En effet, l'électrode inférieure est déposée sur un métal (aluminium) alors que l'électrode supérieure est déposée sur un diélectrique (Ta₂O₅), ce qui peut conduire à des modes de croissance différents. De plus, au sein d'un même film de TiN, des hétérogénéités peuvent être observées comme le montre la Figure III.23 représentant une coupe TEM d'une capacité MIM 5fF.μm⁻².

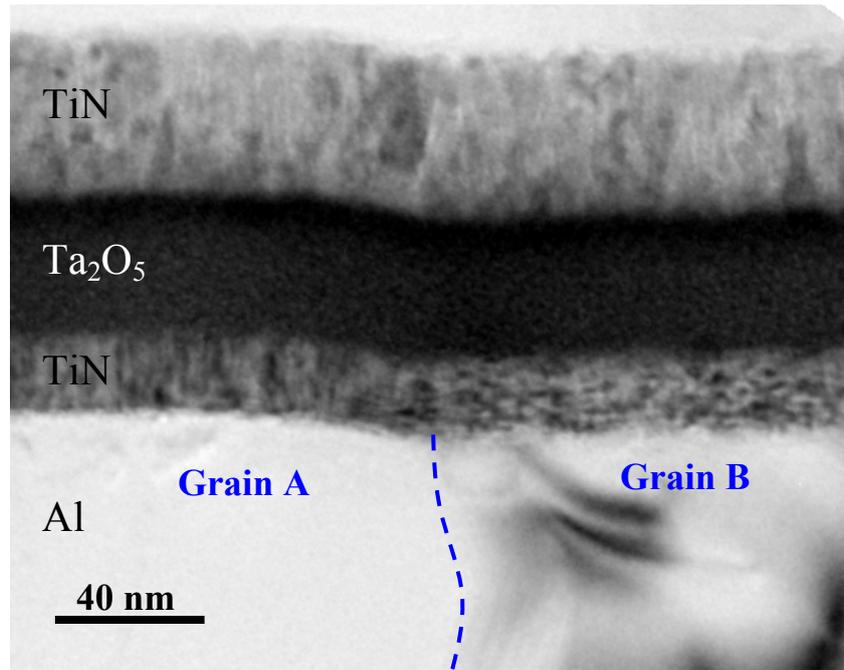


Figure III.23. Vue en coupe d'une capacité MIM $5\text{fF}.\mu\text{m}^{-2}$ au microscope électronique à transmission. La ligne pointillée matérialise un joint de grain séparant deux grains d'aluminium possédant des propriétés cristallines différentes et conduisant à un film de TiN inhomogène.

Une faible courbure de l'empilement MIM au centre de cette image met en évidence l'existence d'un joint de grain d'aluminium matérialisé par une ligne pointillée sur la figure. On peut alors distinguer un grain de structure homogène noté « Grain A » alors que l'autre, noté « Grain B », comporte des marbrures sombres. La technique d'observation utilisée (TEM) permet d'associer ce contraste à des propriétés cristallines différentes au sein même du Grain B. Au niveau de l'électrode inférieure en TiN, on observe alors que la structure du film diffère en fonction du grain d'aluminium sur lequel le film a été déposé. Sur le grain A, le film de TiN est constitué de grains verticaux caractéristiques d'une croissance colonnaire alors que sur le grain B, le même film a une microstructure différente. Cette observation met donc en évidence l'influence des propriétés cristallines locales du substrat d'aluminium sur la croissance de l'électrode inférieure en TiN de la capacité MIM $5\text{fF}.\mu\text{m}^{-2}$. En considérant le fait que le travail de sortie d'un film métallique dépende de ses propriétés cristallographiques, on peut supposer dès lors que le travail de sortie de l'électrode inférieure observée sur la Figure III.23 varie en fonction du grain d'aluminium sur lequel elle est déposée. Ainsi, la hauteur de barrière formée par l'électrode inférieure en TiN et le Ta₂O₅ ne sera pas constante, conduisant à des injections de porteurs du métal vers le diélectrique localement différentes. Nous allons approfondir ce point dans le chapitre suivant.

Chapitre IV

Corrélation entre le travail de sortie d'une couche métallique et ses propriétés cristallographiques

1. Performances du microscope à force atomique en mode Kelvin.....	111
1.1. Sensibilité électrique de la mesure du travail de sortie	111
1.2. Résolution spatiale.....	117
1.3. Effet du mode de balayage	118
1.4. Etalonnage des pointes KFM et reproductibilité de la mesure.....	124
1.5. Comparaison des résultats KFM avec ceux obtenus par d'autres méthodes.....	124
2. Caractérisation de couches polycristallines de cuivre et d'aluminium.....	129
2.1. Description des matériaux étudiés.....	129
2.2. Cas d'un film de cuivre polycristallin	131
2.3. Cas d'un film d'aluminium polycristallin	136
2.4. Conclusion sur l'analyse KFM de matériaux polycristallins	138
3. Impact de l'orientation cristallographique du TiN sur son travail de sortie ..	138
3.1. Description des échantillons.....	138
3.2. Résultats expérimentaux.....	139
3.3. Discussion et conclusion	143
4. Conclusion du chapitre.....	144

Chapitre IV: Corrélation entre le travail de sortie d'une couche métallique et ses propriétés cristallographiques

Chapitre IV: Corrélation entre le travail de sortie d'une couche métallique et ses propriétés cristallographiques

Ce chapitre est consacré à l'impact de la cristallinité des couches métalliques sur leurs propriétés électriques. Cette étude a été réalisée en comparant les travaux de sortie mesurés par microscopie à force atomique en mode Kelvin (KFM) avec des analyses cristallographiques de type EBSD (diffraction d'électrons rétrodiffusés) et XRD (diffraction des rayons X).

Nous définirons dans un premier temps les paramètres expérimentaux qui influencent la sensibilité électrique du KFM. Nous verrons alors que nos conditions expérimentales permettent de réaliser des mesures de travail de sortie avec une résolution spatiale de quelques dizaines de nanomètres et un niveau de bruit inférieur à 10 meV. Nous comparerons ensuite le travail de sortie d'une couche métallique mesuré par KFM et celui extrait pour le même matériau de caractéristiques C-V de capacités MOS.

La seconde partie est dédiée à la caractérisation de films polycristallins de cuivre et d'aluminium. Nous vérifierons alors s'il existe un lien direct entre travail de sortie d'un grain et ces propriétés cristallographiques. Pour ce faire, nous comparerons pour chaque matériau les cartographies obtenues par KFM avec des analyses de diffraction de surface (EBSD) réalisées sur la même région.

Nous approfondirons notre étude dans une troisième partie sur le cas précis de couches de TiN PVD déposées sur des films de nature diverse. Nous tâcherons alors de voir quel peut être l'effet du substrat sur le travail de sortie du TiN PVD. Cette étude sera réalisée en comparant les valeurs obtenues par KFM avec des analyses de diffraction X.

Chapitre IV: Corrélation entre le travail de sortie d'une couche métallique et ses propriétés cristallographiques

1. Performances du microscope à force atomique en mode Kelvin

1.1. Sensibilité électrique de la mesure du travail de sortie

La mesure du travail de sortie d'un matériau par KFM nécessite d'appliquer entre la pointe et l'échantillon une différence de tension ΔV . Celle-ci permet d'une part d'exciter électrostatiquement la pointe par le biais d'une tension alternative $V_{AC} \sin(\omega t)$ et de compenser d'autre part le potentiel de contact V_{CPD} à l'aide de la composante continue U_{DC} . La capacité formée par la pointe et la surface acquiert alors une énergie U de laquelle dérive une force oscillante F . Cette force induit alors un mouvement au levier que l'on cherche à annuler en modifiant la composante continue U_{DC} . Dans notre environnement de mesure (sous flux d'azote), le levier est soumis lors de son oscillation au choc chaotique moléculaire. On démontre qu'il en résulte une force aléatoire f de spectre blanc. Pour une bande passante égale à B , l'écart quadratique moyen $\sqrt{\langle f^2 \rangle}$ de cette force est égale à :

$$\sqrt{\langle f^2 \rangle} = \sqrt{4ck_B TB} \quad [\text{IV.1}]$$

avec k_B la constante de Boltzmann ;
 T la température ;
 c le coefficient de frottement hydrodynamique défini par $c = 2k/\pi Q f_r$,
où k , Q et f_r correspondent respectivement à la constante de raideur,
le facteur de qualité et la fréquence de résonance du levier.

Pour un rapport signal à bruit égal à 1, le potentiel de contact V_{CPD} minimum mesurable par la technique KFM est égal à :

$$V_{CPD \min} = \sqrt{4ck_B TB} \cdot \frac{1}{V_{AC}} \cdot \left(\frac{\partial C(d)}{\partial z} \right)^{-1} \quad [\text{IV.2}]$$

avec V_{AC} l'amplitude de la composante électrique alternative et d la hauteur moyenne de la pointe.

En assimilant l'interaction entre la pointe et la surface à celle d'une sphère et d'un plan d'une part¹, et dans le cas où la hauteur d (50nm) est grande devant le rayon de courbure R de la pointe (25 nm) d'autre part, on montre que $V_{CPD_{min}}$ est défini par :

$$V_{CPD_{min}} = \sqrt{4ck_BTB} \cdot \frac{1}{V_{AC}} \cdot \frac{d^2}{2\pi\epsilon_0 R^2} \quad [IV.3]$$

Une étude préliminaire sur l'influence de chacun de ces paramètres va permettre de définir la résolution électrique du KFM utilisé pour nos caractérisations.

1.1.1. Caractéristiques des pointes KFM

Les sondes KFM utilisées dans notre étude sont des pointes AFM en silicium recouvertes d'une couche conductrice de PtIr₅. Ceci permet d'accroître la sensibilité de la mesure car, comparé au silicium, le travail de sortie du PtIr₅ n'est pas altéré par les états de surface de la pointe. Les caractéristiques géométriques de ces pointes sont similaires à celles utilisées pour l'analyse topographique (cf. Tableau II.1).

La pulsation de résonance ω_r du levier, définie automatiquement avant chaque série de mesure, est égale à environ 80 kHz (cf. Figure IV.1). La constante de raideur du levier est comprise quant à elle entre 1.2 et 5.5 N.m⁻¹.

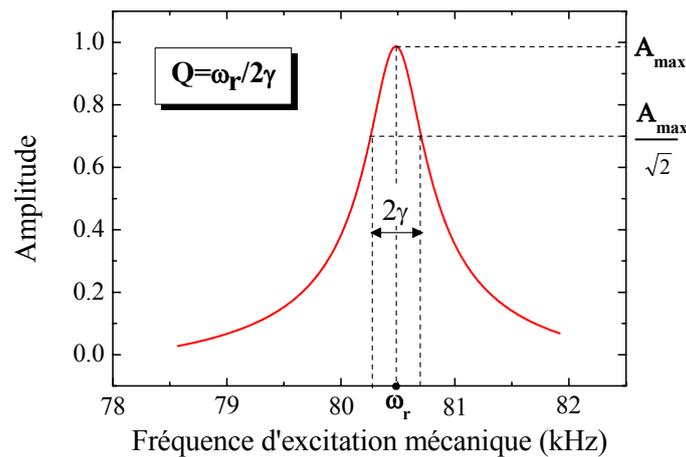


Figure IV.1. Courbe de résonance en fréquence d'une pointe KFM.

¹ L'approximation sphère/plan valable lorsque la pointe est proche de la surface devient inapplicable lorsque la pointe est très éloignée ($d \gg R$) car certaines interactions entre les flancs du cône et la surface ne peuvent plus être négligées.

Enfin, le facteur de qualité, défini par le rapport entre ω_p et la largeur de la courbe 2γ à $\sqrt{2} \cdot A_{\max}$, est égale à 300 dans notre environnement de mesure.

1.1.2. Impact de l'environnement de mesure

Le potentiel de sortie mesuré par technique Kelvin comporte deux composantes principales :

- *le potentiel intrinsèque* du matériau qui dépend de son potentiel chimique et de ses propriétés cristallographiques de surface ;
- *le potentiel extrinsèque* lié à l'état de surface de l'échantillon (oxydation ou adsorption). Cette composante sera donc sensible à la préparation de l'échantillon et à l'environnement de mesure.

Le phénomène d'adsorption d'atomes ou de molécules à la surface d'un matériau a généralement un impact significatif sur la mesure du travail de sortie par la technique Kelvin [Schmutz1998]. En effet, certaines liaisons chimiques qui lient les atomes adsorbés à la surface peuvent induire un réarrangement électronique. De plus, si les molécules adsorbées possèdent leur propre moment dipolaire (comme c'est le cas de l'eau par exemple), un champ électrique supplémentaire vient s'ajouter, modifiant la valeur du travail de sortie (cf. chap. I, § 2.3.2). L'amplitude et le signe de cette modification dépendent ici principalement du moment dipolaire (produit de la charge q et de l'épaisseur de la couche d) et de la densité surfacique de la couche adsorbée [Lüth1997]. Des études ont montré à ce sujet que le potentiel de surface mesuré par KFM pouvait diminuer de près 50 mV du fait de l'adsorption de molécules d'eau [Sugimura2002]. Ces résultats ont été obtenus en mesurant le contraste électrique entre deux régions de silicium de type p et n (obtenues par implantation ionique) après avoir étuvé l'échantillon plusieurs heures à 50, 100 ou 150°C. Les auteurs constatent alors que le contraste électrique est d'autant plus important que la température d'étuvage est élevée (cf. Figure IV.2.a).

Le KFM utilisé dans notre étude est installé dans une boîte à gants dans laquelle circule un flux continu d'azote (cf. Figure IV.2.b). Cette configuration permet d'atteindre un degré d'hygrométrie (R.H.) de 2 % indispensable pour l'obtention d'un contraste électrique élevé.

Chapitre IV: Corrélation entre le travail de sortie d'une couche métallique et ses propriétés cristallographiques

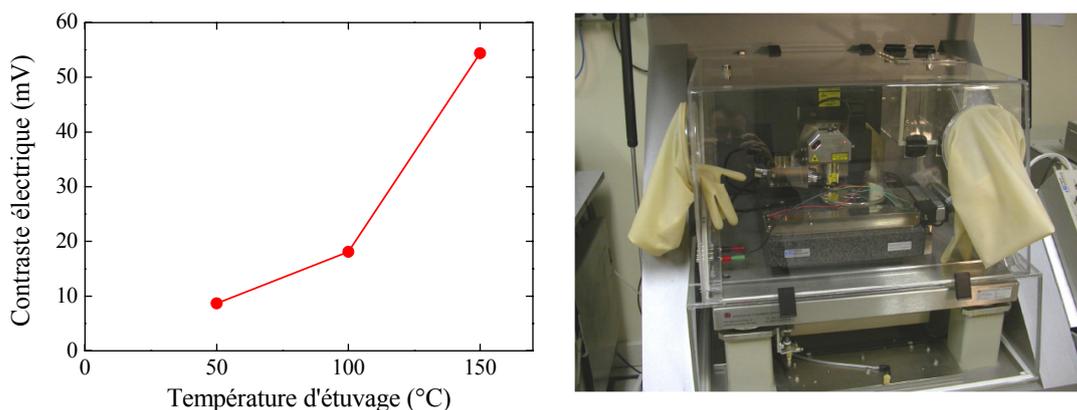


Figure IV.2. (a) Dépendance du contraste électrique entre deux régions de Si de type n et p en fonction de la température d'étuvage de l'échantillon [Sugimura2002] et (b) photographie du KFM installé dans une boîte à gants permettant de maintenir un degré d'hygrométrie d'environ 2 %.

La contribution de molécules d'eau adsorbées sur le potentiel extrinsèque peut être observée lorsque le débit d'azote est réduit. L'humidité relative s'en trouve alors augmentée et le contraste électrique diminue comme le montre la Figure IV.3. Ici, des mesures successives ont été réalisées sur la même ligne d'un film de cuivre pour des humidités relatives de 40, 20 et 2 %. Une humidité relative de 2 % permet d'obtenir un contraste électrique d'environ 45 mV.

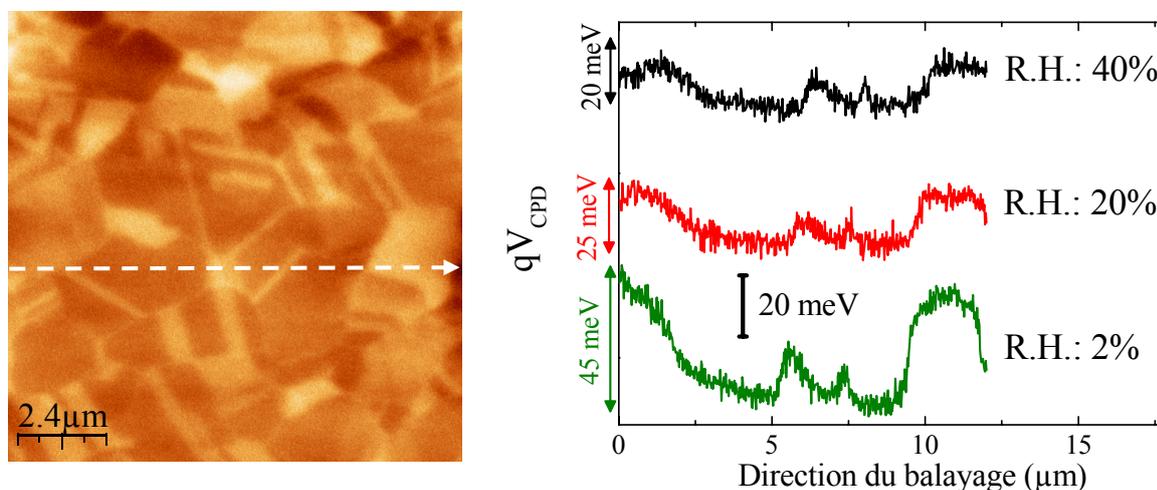


Figure IV.3. Différence de potentiel de contact entre une pointe PtIr₅ et la même ligne de Cu balayée sous différentes humidités relatives. Les amplitudes de qV_{CPD} mesurées pour des humidités relatives de 40, 20 and 2 % valent respectivement 20, 25 et 45 meV.

Toutes nos mesures KFM ont été effectuées à température ambiante sous flux d'azote dont le débit permet d'atteindre une humidité relative de 2 %. De plus, chaque échantillon a été placé dans un étuve à 150°C pendant plusieurs heures afin d'éliminer les molécules d'eau adsorbées.

1.1.3. Paramètres de la boucle de rétroaction

Un schéma simplifié de la boucle de rétroaction du KFM est présenté sur la Figure IV.4. Les paramètres influant sur la sensibilité de mesure sont l'amplitude V_{AC} de la tension alternative appliquée entre la pointe et l'échantillon, la bande passante $B_{[Hz]}$ ainsi que les gains proportionnel P et intégral I .

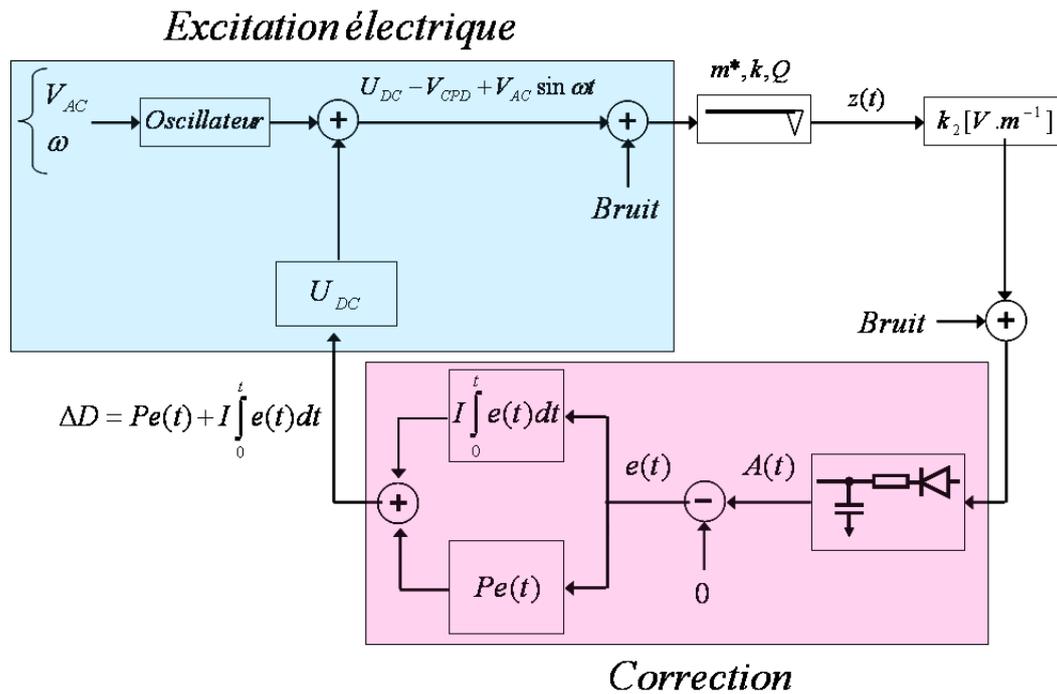


Figure IV.4. Schéma synoptique de la boucle de rétroaction du KFM.

Afin de définir les réglages optimums permettant d'atteindre la meilleure sensibilité électrique, des mesures de bruit ont été effectuées en modifiant indépendamment chaque paramètre de la boucle de rétroaction du KFM [Chauveau2005]. Les résultats indiquent tout d'abord que le bruit de mesure est d'autant plus faible que l'amplitude V_{AC} de la tension alternative est grande, en accord avec la définition du potentiel de contact minimum mesurable (relation [IV.3]). Une tension V_{AC} de 5 V permet alors d'atteindre un bruit dont l'écart type moyen vaut environ 0.024. Une bande passante de 1500 Hz permet quant à elle d'atteindre une valeur minimale de 0.022. Enfin, les gains proportionnel et intégral tous deux égaux à 1 permettent d'obtenir un bruit dont l'écart type moyen est égal à 0.1.

Un dernier paramètre de la boucle de rétroaction nommé « drive phase » nécessite un ajustement préliminaire avant chaque série de mesure. Ce paramètre, qui

Chapitre IV: Corrélation entre le travail de sortie d'une couche métallique et ses propriétés cristallographiques

n'a, a priori, aucun rôle dans le mode d'analyse Kelvin, influence fortement la mesure du travail de sortie. Par exemple, le travail de sortie d'une couche d'aluminium ($\phi_{théorique} = 4.3 \text{ eV}$) peut varier de 4.8 à 4.1 eV lorsque le drive phase passe de -50 à 60° (cf. Figure IV.5). Afin d'atteindre le travail de sortie de l'aluminium de 4.3 eV (mesuré préalablement par sonde Kelvin), le drive phase doit alors être égal à $+21.8^\circ$.

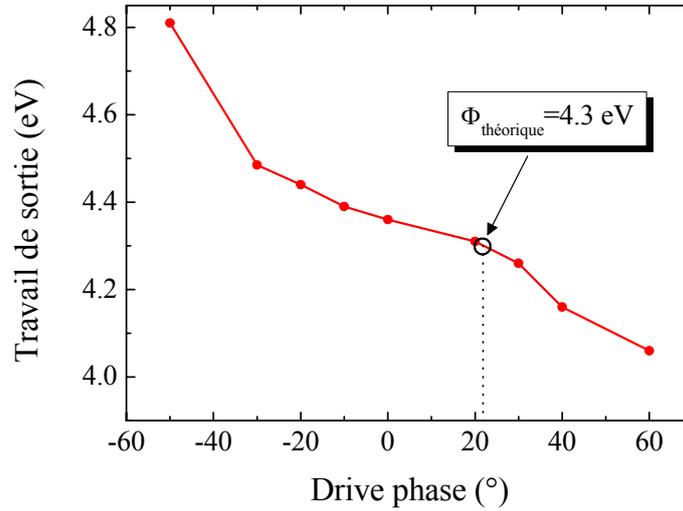


Figure IV.5. Influence du paramètre « drive phase » sur la mesure du travail de sortie d'un film d'aluminium.

Cependant, nous avons pu constater dans la pratique que différentes valeurs de drive phase (-30° , -63° ...etc.) ont été nécessaires au fil de nos expériences pour obtenir le travail de sortie attendu d'un échantillon de référence (Pt). En conséquence, le drive phase a été ajusté avant chaque série de mesure jusqu'à obtenir la V_{CPD} théorique entre une pointe en $PtIr_5$ et notre matériau de référence (Pt).

En fonction de la géométrie des pointes et des paramètres de la boucle de rétroaction, il est possible de calculer à l'aide de la relation [IV.3] le potentiel minimum mesurable par le KFM :

$$\begin{aligned}
 V_{CPD_{min}} &= \sqrt{4ck_B TB} \cdot \frac{1}{V_{AC}} \cdot \frac{d^2}{2\pi\epsilon_0 R^2} \\
 &= \sqrt{4 \cdot \frac{2 \cdot 2}{\pi \cdot 300 \cdot 80000} \cdot 1,23 \cdot 10^{-23} \cdot 300 \cdot 1500} \cdot \frac{1}{5} \cdot \frac{(50 \cdot 10^{-9})^2}{2\pi \cdot 8.85 \cdot 10^{-12} \cdot (25 \cdot 10^{-9})^2}
 \end{aligned}$$

$$V_{CPD_{min}} \approx 15 \text{ meV.}$$

Ce résultat est confirmé par la réponse du KFM à un signal créneau de 5 mV d'amplitude appliqué à l'échantillon (cf. Figure IV.6). Cette analyse revient alors à faire varier artificiellement le travail de sortie du matériau de +/- 5 meV. La résolution électrique alors atteinte est proche de 2 meV.

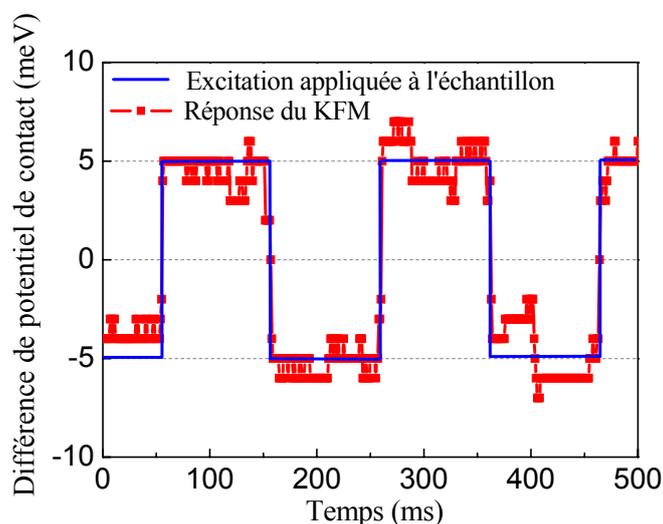


Figure IV.6. Réponse du KFM à une tension crête à crête de 5 mV d'amplitude appliquée à l'échantillon.

1.2. Résolution spatiale

La résolution spatiale est liée en première approximation à la géométrie de la pointe ainsi qu'à la distance qui sépare cette dernière de la surface. Comme dans le cas de la sonde Kelvin standard, la résolution latérale sera d'autant plus élevée que la taille de la sonde est petite. Ainsi, l'angle au sommet des pointes KFM doit être le plus petit possible. Les sondes comportant à leur extrémité un nano tube de carbone (diamètre de 10 nm) sont donc théoriquement celles qui permettent d'atteindre la meilleure résolution spatiale [Dietzel2005]. Cependant, certains essais indiquent que leur longueur actuelle ($> 1 \mu\text{m}$) les rend trop souples et engendrent un bruit important lors de la mesure de potentiel [Chauveau2005].

Dans le cas de sondes KFM standards (pointes AFM recouvertes de PtIr_5), des capacités parasites formées par la surface de l'échantillon et la sonde (cf. Figure IV.7.a) peuvent aussi limiter la résolution spatiale [Saraf2005] et la sensibilité électrique [Vatel1995]. Concernant ce dernier point, Vatel *et al.* ont observé une nette diminution de la V_{CPD} lorsque la distance séparant la pointe (silicium recouvert d'un film de Au-Cr) de la surface (film de GaAs) augmente (cf. Figure IV.7.b). En fonction de la V_{CPD} théorique attendue, les auteurs ont défini une distance de mesure optimale au-dessous de laquelle les capacités parasites formées par les flancs de la sonde et la

surface deviennent négligeables. Les auteurs attribuent cet effet à la définition même de la force électrostatique qui fait intervenir le gradient de la capacité formée par la sonde et la surface ($F = 1/2 \cdot \partial C / \partial z \cdot \Delta V^2$). Une distance de mesure comprise entre 40 et 60 nm est alors recommandée. Toutes nos caractérisations ont été réalisées avec une distance pointe-surface de 50 nm.

Enfin, des mesures sous vide permettent d'atteindre une meilleure sensibilité électrique car le facteur de qualité Q de la pointe est augmenté par l'absence de friction [Kikukawa1995].

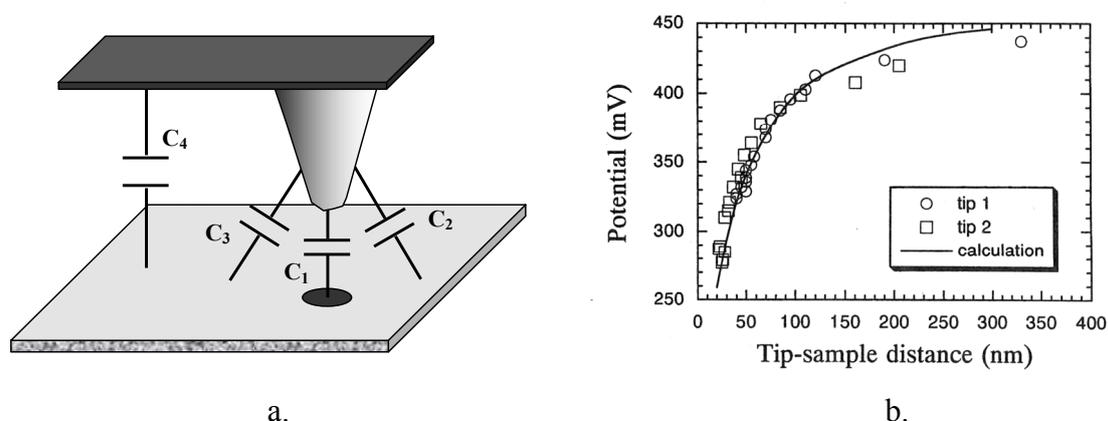


Figure IV.7. (a) Schéma des capacités parasites localisées au niveau du levier et des flancs d'une sonde KFM et (b) effet de de la distance séparant la pointe (Au-Cr) de la surface (GaAs) sur la mesure du potentiel de contact [Vatel1995].

Dans notre cas, les paramètres expérimentaux (mesure sous flux d'azote, R.H. de 2 %, température de 22°C et distance de mesure de 50 nm) nous permettent d'atteindre une résolution spatiale de l'ordre de 50 nm environ [Chauveau2005].

1.3. Effet du mode de balayage

Le fait que le KFM utilise l'instrumentation de base d'un AFM permet de réaliser des cartographies de topographie et de travail de sortie sur une région identique d'un échantillon. Pour ce faire, une ligne est balayée dans un premier temps en mode AFM (TappingTM) afin d'en déterminer la topographie (cf. chap. II, §2.1.2.). Puis, la même ligne est balayée de nouveau en mode KFM. Cette fois-ci, l'excitation mécanique est coupée et la pointe est éloignée de la surface de quelques dizaines de nanomètres. La tension appliquée entre l'échantillon et la pointe ($U_{DC} + V_{AC} \cdot \sin(\omega t)$)

impose à cette dernière un mouvement oscillant par l'intermédiaire des forces électrostatiques. L'instrumentation offre alors deux types de balayage :

- *le mode « lift »* (Figure IV.8, ②): après un premier passage en mode AFM (Figure IV.8, ①), la pointe est maintenue lors du second balayage en mode KFM à une distance fixe de la surface (50 nm dans notre cas). Cet espacement est maintenu constant en imposant à la pointe un déplacement identique au profil topographique mesuré lors du passage précédent en mode AFM ;
- *le mode « linear »* (Figure IV.8, ③): ici, le passage en mode KFM est indépendant de la topographie mesurée lors du balayage précédent. L'altitude h de la pointe est définie de manière fixe (150 nm dans notre cas).

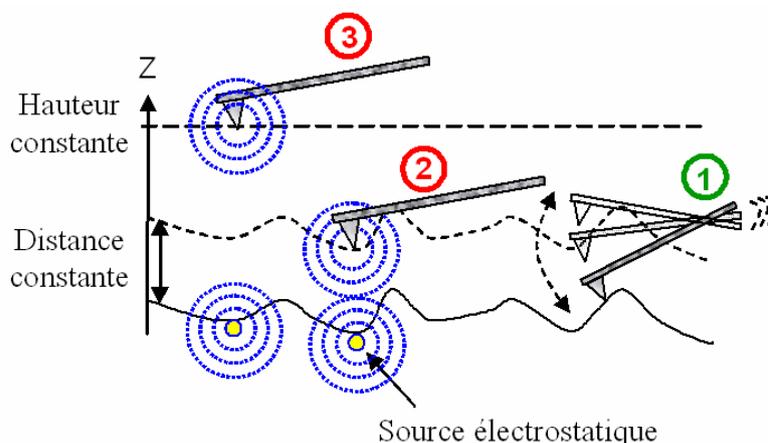


Figure IV.8. Schéma décrivant les modes de balayage du KFM. (1) Après un premier passage en mode AFM, la ligne est balayée de nouveau en mode KFM en maintenant la pointe (2) à une distance constante ou (3) à une hauteur constante de la surface de l'échantillon.

La Figure IV.9 représente une cartographie (a) topographique d'un film d'aluminium polycristallin ainsi que la mesure du travail de sortie sur la même région en mode (b) « lift » et (c) « linear ».

En mode « lift » (Figure IV.9.b), la cartographie de travail de sortie indique que le travail de sortie de l'aluminium est relativement constant et est égale à 4.3 eV (variation de 8 meV liée au niveau de bruit).

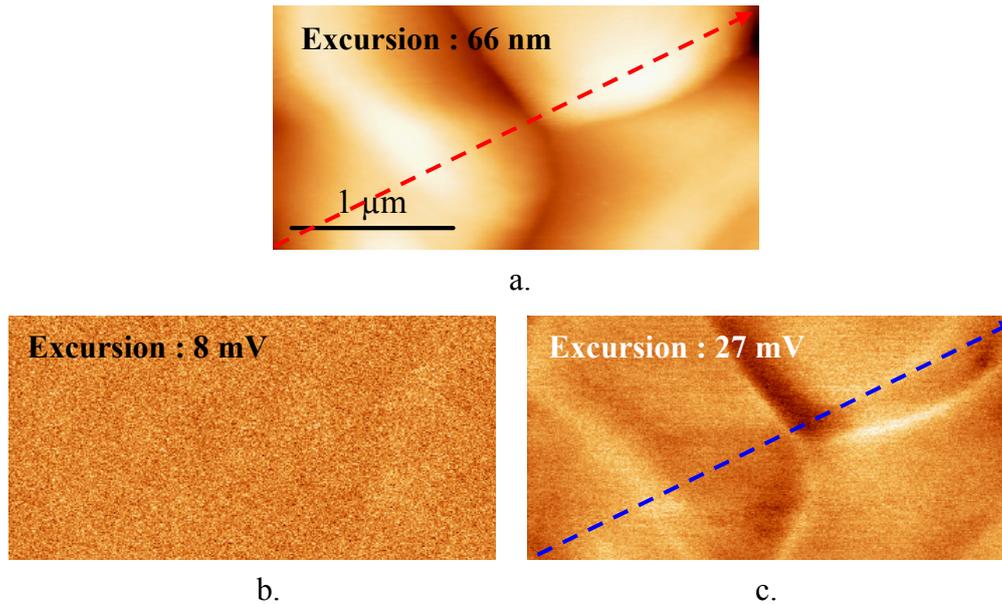


Figure IV.9. (a) Topographie d'un film d'aluminium de 580 nm d'épaisseur et cartographie du travail de sortie mesuré (b) en mode "lift" et (c) "linear" sur la même région. Les excursions mesurées valent respectivement 66 nm, 8 meV (bruit de mesure) et 27 meV.

En mode « linear » par contre, on distingue des variations du travail de sortie sur le film d'aluminium d'environ 27 meV (cf. Figure IV.9.c). Il est intéressant de constater dans ce cas que la topographie de la couche d'aluminium présentée sur la Figure IV.9.a peut être déduite de la cartographie de travail de sortie obtenue en mode « linear », plus particulièrement au niveau des joints de grains où la variation topographique est importante. En réalité, la mesure du travail de sortie en mode « linear » est fortement convoluée par le terme $\partial C/\partial z$ de l'expression de l'amplitude de vibration de la pointe $A_{\omega_r} \propto \partial C/\partial z (\Delta\phi - U_{DC}) \cdot V_{AC}$ (cf. chap. II, § 3.1.2.). En effet, pour des raisons liées à l'instrumentation (bruit thermique ou électronique, rétroaction non idéale...etc.), la composante de la force F_{ω_r} ne peut être totalement annulée [Vatel1995] [Lee2006]. Ainsi, la déviation de U_{DC} par rapport à $\Delta\phi$ devient proportionnelle à :

$$(U_{DC} - \Delta\phi) \propto \frac{A_{\omega_r, \min}}{V_{AC}} \cdot \frac{1}{\partial C/\partial z} \quad [\text{IV.4}]$$

où $A_{\omega_r, \min}$ représente l'amplitude minimale détectable.

Chapitre IV: Corrélation entre le travail de sortie d'une couche métallique et ses propriétés cristallographiques

Si maintenant on exprime le terme $\partial C/\partial z$ dans l'expression [IV.4] on obtient :

$$(U_{DC} - \Delta\phi) \propto \frac{A_{\omega_r, \min}}{V_{AC}} \cdot (-z^2) \quad [IV.5]$$

avec z la distance qui sépare la pointe de la surface. En fonction de l'altitude constante h de la pointe en mode « linear » et du profil topographique z_{AFM} nous obtenons :

$$(U_{DC} - \Delta\phi) \propto \frac{A_{\omega_r, \min}}{V_{AC}} \cdot [-(h - z_{AFM})^2] \quad [IV.6]$$

L'impact du terme $\partial C/\partial z$ sur la mesure en mode « linear » du travail de sortie du film d'aluminium est présenté sur la Figure IV.10. Sur ce graphique sont représentés d'une part le terme $-(h - z_{AFM})^2$ définissant l'inverse du gradient de la capacité formée par la pointe et la surface (avec $h=150$ nm) et d'autre part le potentiel de contact V_{CPD} entre la pointe et l'échantillon. Les profils topographique z_{AFM} et électrique V_{CPD} ont été extraits respectivement le long des lignes pointillées des Figure IV.19.a et Figure IV.19.c.

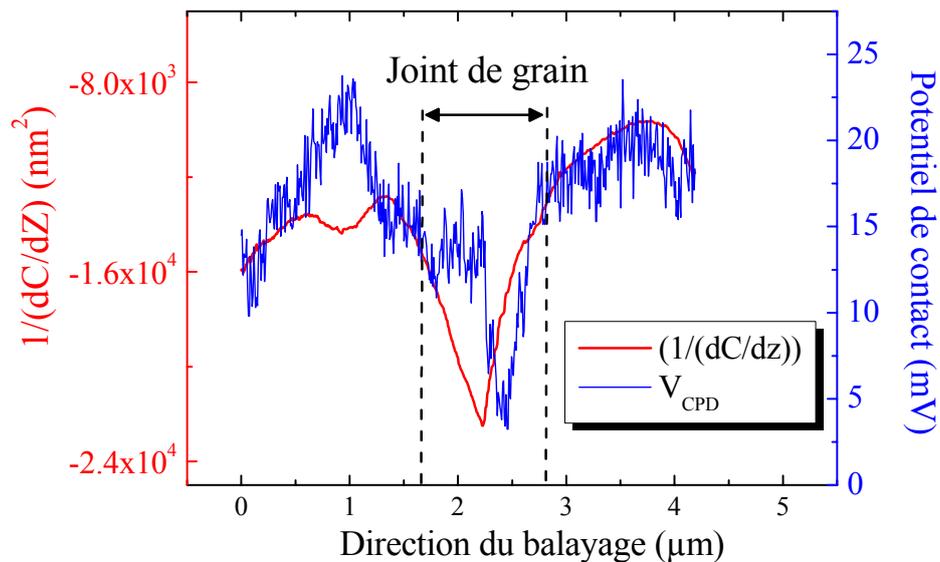


Figure IV.10. Inverse du gradient de la capacité formée par la pointe et la surface ($h=150$ nm) (courbe rouge) et potentiel de contact (courbe bleue) mesuré en mode « linear » respectivement extraits le long des lignes pointillées des Figure IV.9.a et Figure IV.9.c.

Chapitre IV: Corrélation entre le travail de sortie d'une couche métallique et ses propriétés cristallographiques

La correspondance des deux courbes permet de confirmer que le travail de sortie mesuré en mode « linear » est proportionnel à l'inverse du terme $\partial C/\partial z$ comme défini par la relation [IV.4].

Il est cependant intéressant de noter le léger décalage du profil de potentiel par rapport à l'inverse de $\partial C/\partial z$ sur la Figure IV.10 au niveau du joint de grain. Ce phénomène peut être lié à la présence de capacités parasites formées lors du balayage par les flancs de la pointe et les deux grains d'aluminium adjacents. Selon Vatel *et al.*, ces capacités parasites apparaissent lorsque la distance qui sépare la pointe de la surface de l'échantillon est supérieure à 100 nm [Vatel1995]. Cette condition est satisfaite ici puisque h a été fixé à 150 nm.

Le phénomène que nous venons de décrire dans ce paragraphe peut probablement expliquer les résultats récemment publiés par Li *et al.* à propos de l'impact de la taille et de la rugosité des grains sur le travail de sortie d'un film polycristallin [Li2004] [Li2005]. Dans ces articles, des mesures de potentiel de contact ont été effectuées sur des couches d'aluminium et de cuivre à l'aide d'une sonde de Kelvin standard (100 μ m de diamètre). Comme aucune analyse topographique n'est possible grâce à cet outil, seul un mode de balayage équivalent au mode « linear » peut être utilisé. Des profils de potentiel mesurés sur deux échantillons d'aluminium et de cuivre sont présentés sur la Figure IV.11 (longueur de balayage 100 μ m). On remarque alors pour les deux matériaux que le potentiel chute d'environ 60 mV au niveau des joints de grains. Sur le dessus des grains par contre (zones relativement plane), le potentiel de contact varie peu ($\Delta\phi < 20$ mV). Les chutes de potentiel observées au niveau des joints de grains ont alors été attribuées par les auteurs à des imperfections ou des distorsions de la maille cristalline [Li2004].

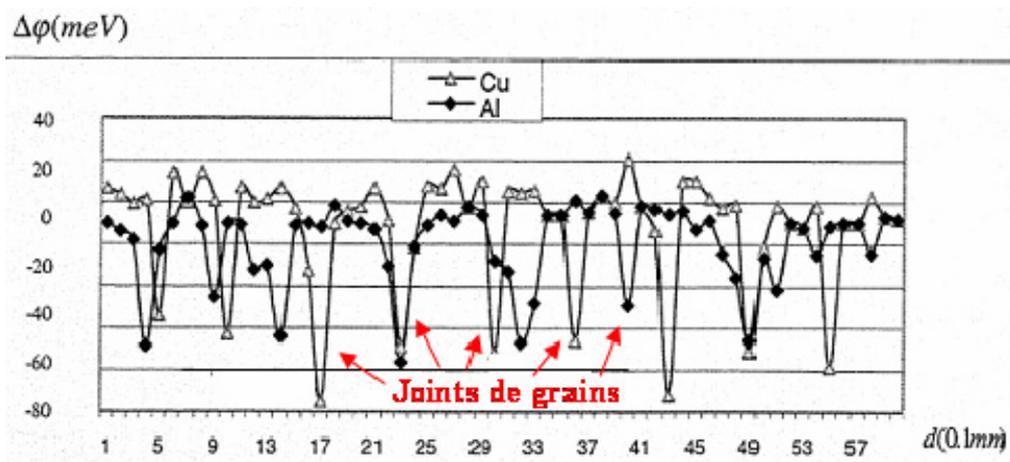


Figure IV.11. Potentiel de contact mesuré à l'aide d'une sonde Kelvin standard sur des couches polycristallines d'aluminium et de cuivre [Li2004].

Chapitre IV: Corrélation entre le travail de sortie d'une couche métallique et ses propriétés cristallographiques

Cependant, les mesures KFM que nous avons réalisées sur un film d'aluminium indiquent des variations de potentiel corrélées à la topographie uniquement quand le mode « linear » est employé (cf. Figure IV.9). En mode “lift” par contre (analyse indépendante de la topographie de surface), aucune variation notable de travail de sortie n'a été mesurée. Cette étude nous permet ainsi de penser que l'effet de la taille des grains sur le travail de sortie d'une couche polycristalline rapporté par Li *et al.* peut également être attribuable à un artefact de mesure [Li2004]. En effet, les auteurs ont observé que le travail de sortie d'un film polycristallin est d'autant plus faible que la taille des grains diminue (cf. Figure IV.12). Cependant, pour une surface donnée, le nombre de joints de grains sera d'autant plus grand que la taille des grains est petite. Or, les mesures présentées sur la Figure IV.11 indiquent que le potentiel chute notablement au niveau des joints de grains. Ainsi, comme la sonde Kelvin standard mesure un potentiel moyen sur une surface importante (très grande devant la taille des grains), le travail de sortie mesuré sera d'autant plus faible que la taille des grains est petite car les joints de grain, plus nombreux, contribuent à faire chuter le potentiel moyen.

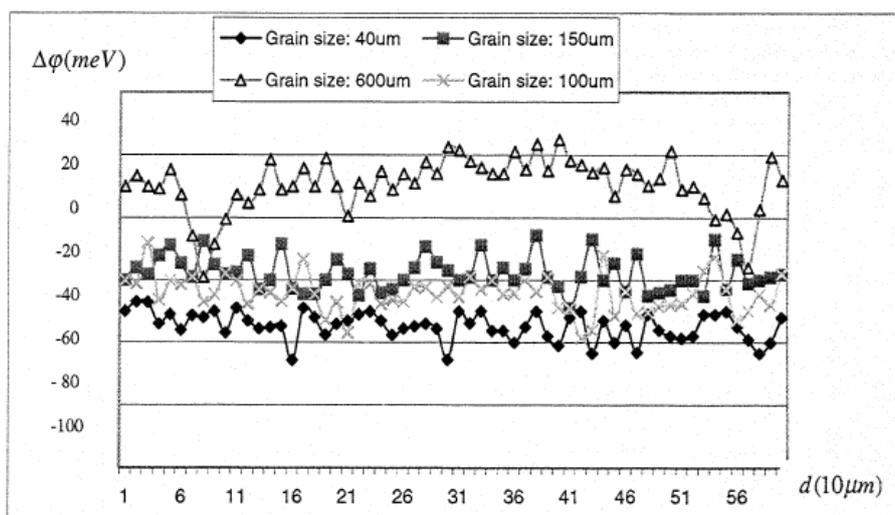


Figure IV.12. Impact de la taille des grains de couches de cuivre sur le travail de sortie mesuré à l'aide d'une sonde Kelvin standard [Li2004].

En conséquence, le mode « linear » conduit fatalement à une mesure du travail de sortie dépendante de la topographie de l'échantillon : il est donc à proscrire. Par la suite, tous les résultats KFM présentés dans ce manuscrit ont été obtenus avec le mode « lift » qui permet de maintenir une distance constante entre la pointe et la surface.

1.4. Etalonnage des sondes et reproductibilité de mesure

1.4.1. Détermination du travail de sortie de la sonde KFM

La technique Kelvin étant une mesure relative, elle nécessite de connaître le travail de sortie de la sonde utilisée afin de définir celui du matériau caractérisé. Les sondes que nous avons utilisées sont des pointes AFM en silicium recouvertes d'une couche métallique de PtIr₅. Avant chaque mesure, le travail de sortie de la sonde a été défini par rapport à un échantillon de référence en platine dont le travail de sortie ($q\phi_{Pt} = 5.3 \text{ eV}$) a été préalablement mesuré par sonde de Kelvin standard. Cette technique peut être employée dans ce cas car la rugosité de l'échantillon de platine est faible (inférieure à 2 nm RMS). Le travail de sortie des sondes que nous avons utilisées varie en fonction de la série de pointes fournie par le fabricant. Les étalonnages indiquent une valeur généralement comprise entre 5.0 et 5.2 eV.

1.4.2. Reproductibilité de la mesure

Afin de définir la reproductibilité du KFM, des mesures spectroscopiques (sans balayage, distance de 50 nm) ont été répétées au même point d'un échantillon de platine. Au total, 20 mesures successives ont été réalisées. Entre deux mesures, la pointe a été désengagée (retrait à 200 nm de la surface) puis réengagée (d=50 nm) au même point. L'écart constaté entre la valeur de travail de sortie la plus faible et la plus élevée est de 60 meV avec un écart type inférieur à 50 meV.

1.5. Comparaison des travaux de sortie mesurés par différentes méthodes

1.5.1. Confrontation de nos résultats avec d'autres publiés dans la littérature

La Figure IV.13 rassemble les travaux de sortie que nous avons mesurés par KFM sur des films de Cu, Al, Au, TiN, Ni₂Si et Ta. A l'exception du tantale, nos mesures semblent être en bon accord avec celles rapportées dans la littérature par différentes techniques. Cependant, toutes ces méthodes de mesure ne reposent pas sur le même principe physique et mis à part les analyses réalisées par Matsukawa *et al.* sur l'aluminium [Matsukawa2005], peu de valeurs mesurées par KFM ont été

publiées sur les matériaux que nous avons caractérisés. De plus, il est difficile de comparer une valeur mesurée sur un échantillon avec une autre publiée dans la littérature car les analyses ont été effectuées sur des spécimens élaborés avec des paramètres de dépôts différents (température, pression ou débit des gaz) et possédant des états de surfaces variables (vieillessement, contamination ou oxydation).

Pour valider notre méthode, il est donc préférable de comparer le travail de sortie mesuré par KFM d'un matériau donné avec celui obtenu sur le même échantillon à l'aide d'une technique différente.

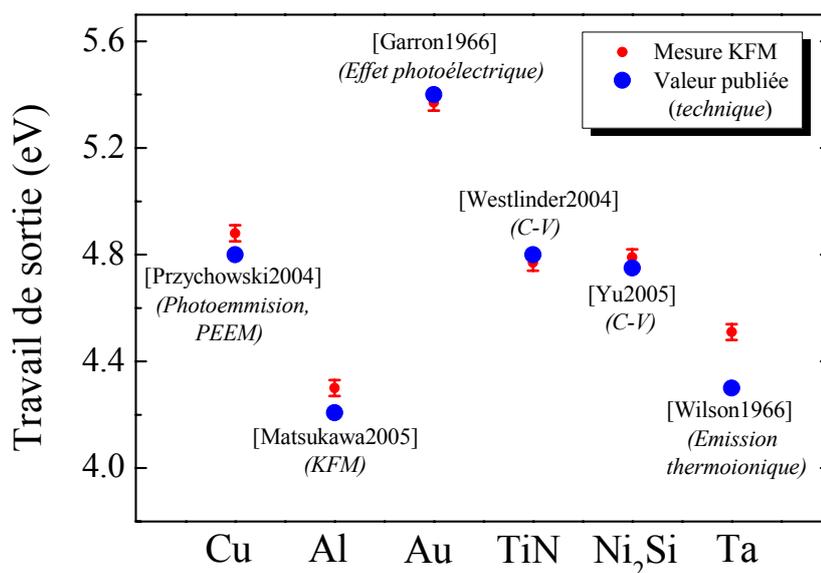


Figure IV.13. Comparaison des travaux de sortie mesurés par KFM sur différents métaux aux d'autres valeurs publiées dans la littérature. Les barres d'erreurs affichées pour les mesures KFM correspondent à l'écart maximum mesuré lors du test de reproductibilité (+/- 30 meV).

1.5.2. Comparaison des mesures KFM avec des ajustements de caractéristiques C-V de capacités MOS

Le travail de sortie déterminé par méthode Kelvin (KFM ou sonde classique) est mesuré au niveau d'une interface formée par le métal et l'environnement de mesure (air, vide ou azote dans notre cas). Or, dans les applications qui nous concernent en microélectronique (capacités MIM et MOS), le métal qui constitue l'électrode est en contact avec un diélectrique. Ainsi, pour valider notre méthode, il est indispensable de comparer les travaux de sortie obtenus à l'aide du KFM avec ceux extraits directement des caractéristiques électriques de composants intégrés avec les mêmes matériaux. Notre choix s'est alors porté sur la capacité MOS dont la caractéristique de capacité en fonction de la tension appliquée (C-V) permet d'extraire aisément le travail de sortie de l'électrode.

Chapitre IV: Corrélation entre le travail de sortie d'une couche métallique et ses propriétés cristallographiques

Le matériau que nous avons sélectionné pour cette étude est le TiN PVD déposé avec le procédé utilisé pour l'intégration des électrodes de la MIM $5 \text{ fF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$. Des mesures KFM préliminaires ont alors indiqué que le travail de sortie de ce matériau (30 nm d'épaisseur) déposé sur SiO_2 (configuration identique à l'empilement de la capacité MOS) est égal 4.77 eV (cf. Figure IV.13).

Les capacités MOS TiN/ SiO_2 /Si que nous avons utilisées ont été intégrées sur une unique plaquette de silicium comportant un oxyde d'épaisseur variable. Le substrat de silicium de type-p ($N_A = 1.2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) a tout d'abord été oxydé thermiquement pour former une couche de SiO_2 de 100 nm d'épaisseur. La plaquette a ensuite été immergée dans une solution d'acide fluorhydrique (HF, dilué 1%) puis retirée progressivement pour former un biseau d'oxyde. Afin de garantir une surface de bonne qualité avant le dépôt de l'électrode métallique, le substrat a été réoxydé thermiquement. Cette technique permet d'obtenir au final un gradient d'oxyde de 500 Å (cf. Figure IV.14).

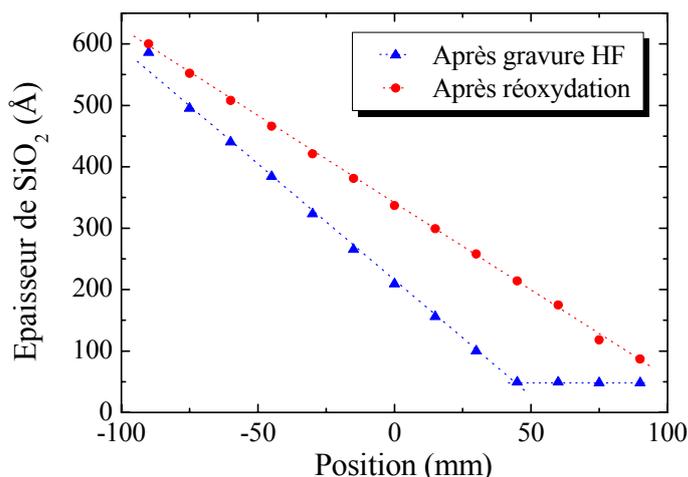


Figure IV.14. Epaisseur de SiO_2 obtenue juste après gravure puis après réoxydation.

Un film de TiN PVD de 30 nm d'épaisseur a ensuite été déposé sur l'oxyde en biseau. Les grilles des capacités MOS ont été définies par photolithographie et gravées. Enfin, un recuit FGA (*Forming Gaz Annealing*) de 4 heures sous N_2/H_2 à 400 °C a été réalisé afin de diminuer la densité de charges fixes Q_f dans l'oxyde. Il est important de noter que la température atteinte lors de ce recuit est la plus élevée qui ait été appliquée aux capacités MOS lors de leur intégration.

La Figure IV.15 représente les caractéristiques C-V mesurées à 100 kHz sur quatre capacités MOS de $10^5 \mu\text{m}^2$ comportant des épaisseurs d'oxyde t_{SiO_2} de 170,

Chapitre IV: Corrélation entre le travail de sortie d'une couche métallique et ses propriétés cristallographiques

270, 380 et 490 Å. Un balayage en tension sur l'intervalle [0;-5] puis [-5;+3] et enfin [+3;0] a été effectué sans interruption consécutivement deux fois de suite. La superposition des quatre caractéristiques C-V (deux allers-retours) obtenues pour chaque capacité MOS et l'absence de phénomène d'hystérésis indiquent que les défauts présents dans l'oxyde et au niveau de l'interface ont été éliminés efficacement par le recuit FGA sous N₂/H₂.

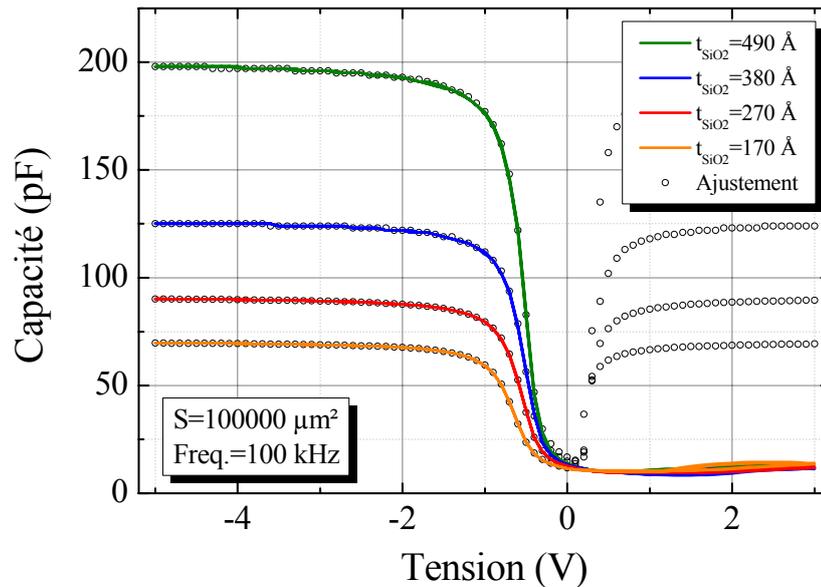


Figure IV.15. Mesures et ajustements numériques de caractéristiques C-V de quatre capacités MOS intégrées sur un oxyde en biseau.

Le travail de sortie de l'électrode en TiN a ensuite été déterminé à partir de la valeur de la tension de bande plate à l'aide de la relation :

$$V_{BP} = \phi_M - \phi_s - \frac{Q_f}{C_{ox}} = \phi_M - \left(\chi_s + \frac{E_g}{2q} + \Psi_B \right) - \frac{Q_f}{C_{ox}}$$

avec

[IV. 7]

$$\Psi_B = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{N_A}{N_i} \right)$$

avec les notations définies dans le chapitre II § 3.2.1.

Dans un premier temps, les tensions de bande plate ont été déterminées numériquement à partir des caractéristiques C-V. Les courbes théoriques ajustées sur nos données expérimentales à l'aide d'un programme sont représentées par des cercles

Chapitre IV: Corrélation entre le travail de sortie d'une couche métallique et ses propriétés cristallographiques

ouverts sur la Figure IV.15. L'écart observable sur l'intervalle $[0,+3]$ entre les courbes C-V et les ajustements est dû au fait que le programme a été écrit pour des caractéristiques C-V mesurées à basse fréquence. Ceci n'affecte pas le calcul de la tension de bande plate.

Si l'on se réfère maintenant à la relation [IV.7] ($\phi_M = V_{BP} + \phi_S + Q_f / C_{ox}$), la détermination du travail de sortie de l'électrode nécessite a priori de connaître, outre la tension de bande plate, la densité de charges fixes dans l'isolant Q_f . Cependant, il est possible de s'affranchir de ce paramètre en définissant la tension de bande plate que l'on aurait en l'absence d'oxyde. Ceci s'obtient en extrapolant la caractéristique $V_{FB}-t_{ox}$ présentée sur la Figure IV.16 pour une épaisseur de SiO_2 nulle. La tension de bande plate obtenue dans ce cas est égale à -0.26 V. Cette valeur correspond alors à la différence entre les travaux de sortie de l'électrode et du semiconducteur $\phi_M - \phi_S$.

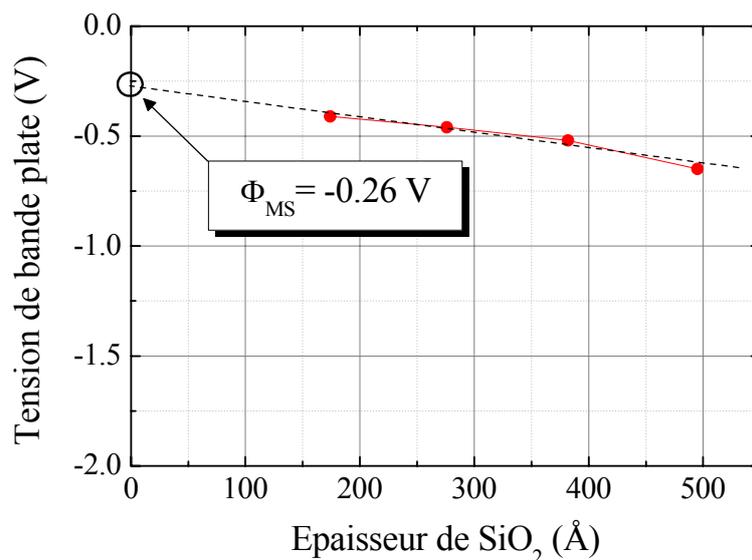


Figure IV.16. Tension de bande plate en fonction de l'épaisseur de l'oxyde de grille. L'extrapolation de la courbe pour une épaisseur de SiO_2 nulle permet de s'affranchir des charges fixes dans l'oxyde.

En fonction des caractéristiques du substrat de silicium ($N_A = 1.2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ et $N_i = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ donne $q\phi_S = 4.98 \text{ eV}$) on obtient pour l'électrode en TiN déposée par PVD sur SiO_2 un travail de sortie égal à 4.72 eV , soit un écart satisfaisant de 50 meV avec la mesure KFM réalisée sur le même matériau ($q\phi_{TiN,KFM} = 4.77 \text{ eV}$).

2. Caractérisation de couches polycristallines de cuivre et d'aluminium

Nous avons vu à la fin du chapitre III que la cristallinité de l'électrode inférieure en TiN de la capacité MIM $5 \text{ fF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ pouvait dépendre des propriétés microstructurales des grains d'aluminium sur lesquels elle est déposée (cf. Figure III.23). Comme le travail de sortie d'un matériau dépend de son orientation cristallographique [Chelvayohan1982] [Eastment1973] [Gartland1972] [Smoluchowski1941], il est alors envisageable que les propriétés électriques de l'électrode inférieure varient localement.

Cette partie est donc consacrée à l'étude des propriétés cristallographiques des films de Cu et d'Al sur lesquels sont déposées les électrodes inférieures des différentes générations de capacités MIM. Cette analyse sera réalisée en comparant des cartographies de travail de sortie et d'orientations cristallographiques obtenues sur la même région respectivement par KFM et diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD).

2.1. Description des matériaux étudiés

2.1.1. Schéma d'intégration des différentes technologies

Jusqu'au nœud technologique CMOS 180 nm, le matériau utilisé comme ligne d'interconnexion est l'aluminium dont les propriétés électriques sont suffisantes pour garantir la rapidité des circuits électroniques ($\rho_{Al} = 3.10 \mu\Omega \cdot \text{cm}$). Cependant, ce critère n'est plus satisfait dans les nouvelles technologies (CMOS 90 nm et en deçà) et c'est le cuivre, plus conducteur ($\rho_{Cu} = 1.67 \mu\Omega \cdot \text{cm}$), qui a été choisi en remplacement. Ainsi, comme la capacité MIM est intégrée entre deux niveaux de métallisation, son intégration a dû être adaptée.

Dans le cas de la capacité MIM $5 \text{ fF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$, la ligne d'aluminium, les électrodes en TiN et le film de Ta_2O_5 sont déposés tour à tour (cf. Figure IV.17.a). L'électrode supérieure et la ligne d'interconnexion sont ensuite gravées (cf. Figure IV.17.b).

Dans les nouvelles générations de circuits, les lignes d'interconnexion en cuivre doivent d'abord être intégrées avant d'effectuer le dépôt de l'empilement MIM. Le procédé comporte trois étapes principales. Dans un premier temps, une tranchée est gravée dans l'oxyde qui recouvre le niveau métallique sous-jacent. Puis, une fine

Chapitre IV: Corrélation entre le travail de sortie d'une couche métallique et ses propriétés cristallographiques

couche de cuivre est déposée par PVD (cf. Figure IV.18.a). Cette couche permet d'initier la croissance d'un film de cuivre plus épais déposé par procédé électrochimique (ECD) (cf. Figure IV.18.b). Le dépôt de cuivre ECD est suivi d'un recuit sous N_2 pendant 4 heures à $400^\circ C$ permettant de cristalliser le film. Enfin, une étape de polissage mécano-chimique (CMP) permet d'éliminer l'excédent de cuivre afin de définir une ligne isolée (cf. Figure IV.18.c).

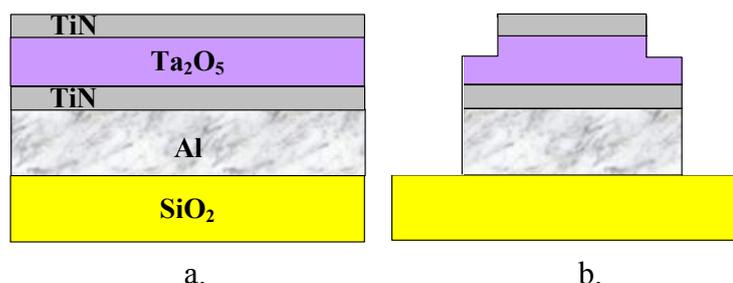


Figure IV.17. Schéma d'intégration d'une capacité MIM $5\text{ fF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$: (a) les dépôts de la ligne d'interconnexion et de l'empilement MIM sont d'abord effectués puis (b) l'électrode supérieure et la ligne d'interconnexion sont gravées successivement.

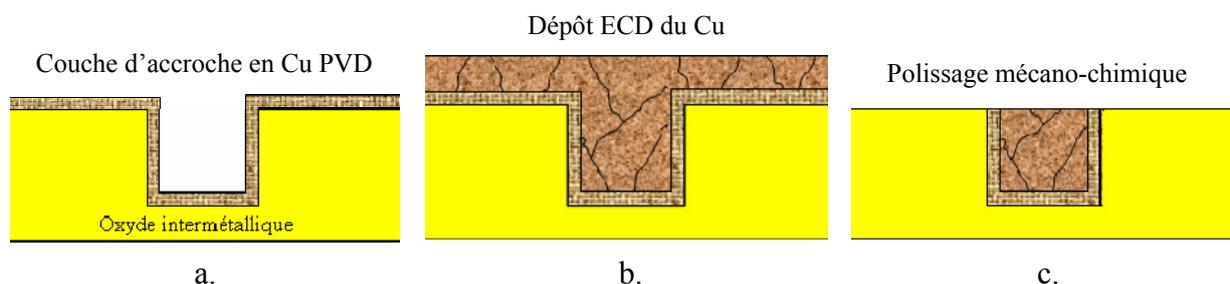


Figure IV.18. Intégration de lignes d'interconnexion en cuivre : (a) l'oxyde intermétallique est d'abord gravé et une fine couche d'accroche en Cu est déposée par PVD, (b) la tranchée est ensuite remplie de cuivre déposé par procédé électrochimique (ECD) et (c) la couche de Cu est polie jusqu'à ce que la ligne soit isolée.

2.1.2. Description des échantillons d'études

Les analyses KFM et EBSD ont été réalisées sur des couches polycristallines de cuivre et d'aluminium « pleines plaques » élaborées avec des procédés de dépôts identiques à ceux utilisés en production de microélectronique. Dans le cas du cuivre, un film de $1.4\ \mu\text{m}$ d'épaisseur a été déposé par ECD sur une couche d'accroche (Cu PVD), elle-même déposée sur un oxyde intermétallique. Cet échantillon a ensuite été recuit sous N_2 pendant 4 heures à $400^\circ C$ puis poli jusqu'à atteindre une épaisseur de $0.7\ \mu\text{m}$. La rugosité du film de cuivre est alors inférieure à $1\ \text{nm RMS}$. Dans le cas de l'échantillon d'aluminium déposé sur SiO_2 , un polissage mécano chimique a aussi été

réalisé. Cette étape va permettre de caractériser des films de cuivre et d'aluminium possédant des propriétés topographiques similaires. L'épaisseur du film d'aluminium après polissage est d'environ 270 nm et la rugosité est inférieure à 1 nm RMS.

Une marque de référence a ensuite été gravée à la surface de chaque échantillon à l'aide d'un FIB (*Focused Ion Beam*). Ce repère permettra d'effectuer les analyses KFM et EBSD sur une région identique. Les analyses KFM et EBSD ont été effectuées à 70 nm de la marque. Cette distance est suffisante pour considérer la surface d'analyse exempte de tout défaut potentiellement induit par la gravure FIB (cf. Figure IV.19).

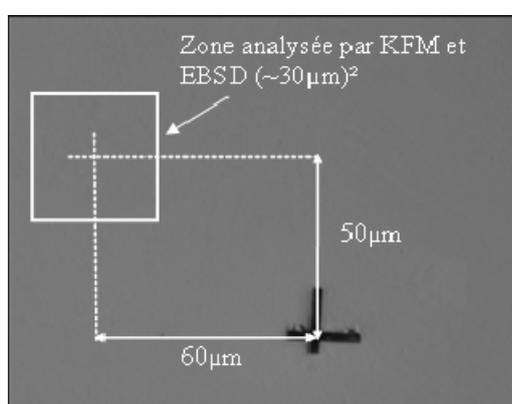


Figure IV.19. Photographie de la marque réalisée à l'aide d'un FIB sur la surface du film de cuivre.

2.2. Cas d'un film de cuivre polycristallin

La Figure IV.20 représente (a) la topographie et (b) la variation du travail de sortie mesurées à l'aide du KFM en mode « lift » (analyse indépendante de la topographie) sur une région identique de cuivre ($30 \times 30 \mu\text{m}^2$). Les excursions topographiques et électriques valent respectivement 17 nm et 45 mV. On observe tout d'abord sur l'image topographique le caractère polycristallin du film de cuivre grâce aux joints de grains révélés par l'étape de CMP. Cette propriété structurale peut aussi être observée avec un plus grand contraste sur la cartographie de travail de sortie où chaque grain de cuivre apparaît très distinctement. Trois types de grains peuvent alors être définis en fonction de leur potentiel de surface :

- des grains de travail de sortie haut (couleur claire) ;
- des grains de travail de sortie moyen (couleur marron) ;
- des grains de travail de sortie faible (couleur sombre).

Chapitre IV: Corrélation entre le travail de sortie d'une couche métallique et ses propriétés cristallographiques

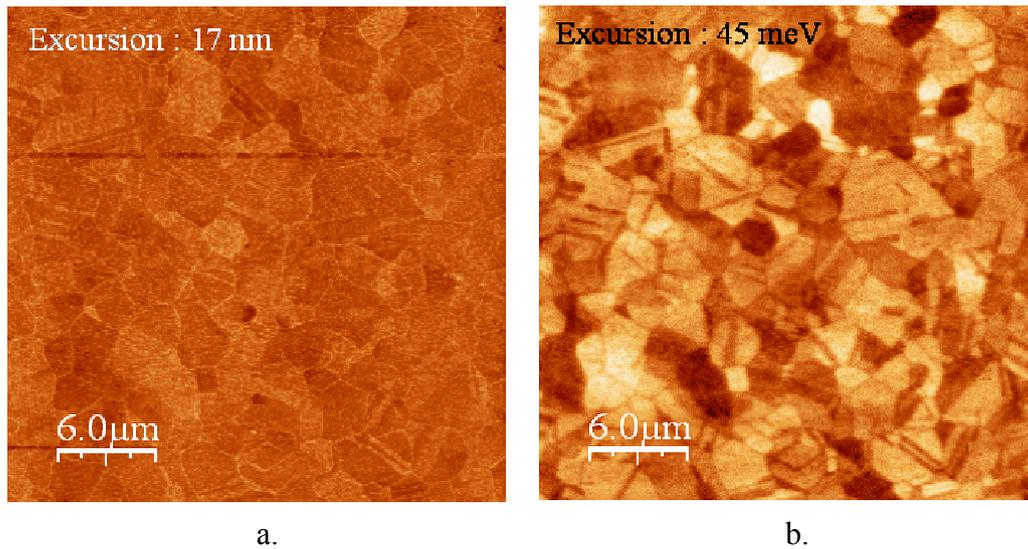


Figure IV.20. (a) Topographie et (b) et potentiel de surface d'un film de cuivre polycristallin mesurés à l'aide du KFM ($30 \times 30 \mu\text{m}^2$).

Cette variation de travail de sortie au sein du film de cuivre ne peut être due à un artéfact lié à la topographie de la couche car l'analyse KFM a été effectuée en mode « lift » sur un substrat poli.

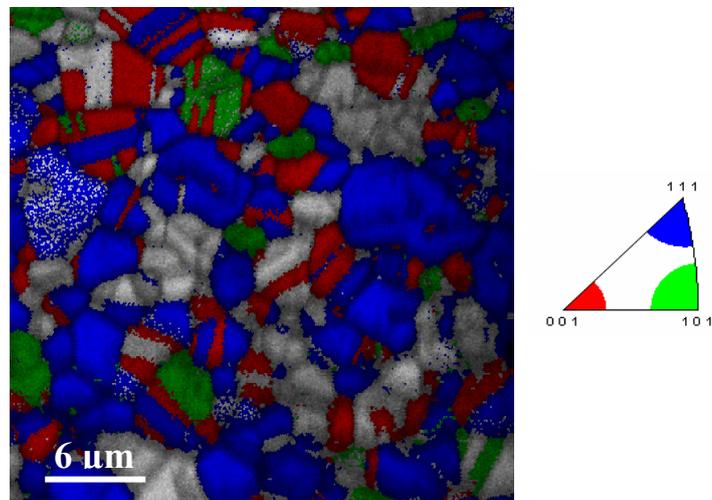


Figure IV.21. Cartographie EBSD de grains de cuivre orientés selon les axes cristallographiques $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$. Les différentes directions cristallines sont colorées selon le triangle unitaire de la projection stéréographique représenté sur la droite ($30 \times 30 \mu\text{m}^2$).

Les propriétés cristallographiques de ces grains ont ensuite été déterminées à l'aide d'une analyse EBSD. Le résultat de cette analyse est présenté sur la Figure IV.21. On rappelle que l'analyse a été réalisée avec un angle critique de $\pm 7.5^\circ$

Chapitre IV: Corrélation entre le travail de sortie d'une couche métallique et ses propriétés cristallographiques

(cf. chap. II, §2.3.2.). Ainsi, seuls les grains orientés selon les axes principaux $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ sont présentés. Les grains d'indices de Miller $\langle hkl \rangle$ plus élevés (par exemple $\langle 312 \rangle$ ou $\langle 511 \rangle$) n'ont pas été pris en compte dans cette analyse. Ils apparaissent par conséquent en gris sur la Figure IV.21.

L'analyse EBSD indique que les grains orientés selon la direction $\langle 111 \rangle$ sont majoritaires et couvrent 51 % la surface analysée ($30 \times 30 \mu\text{m}^2$). Les grains $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ occupent quant à eux respectivement 14 et 7 %. Enfin, les grains d'indice de Miller plus élevés représentent 28 % de la surface.

Deux agrandissements réalisés sur la même zone des cartographies de travail de sortie (Figure IV.20.b) et d'orientation cristalline (Figure IV.21) sont présentés sur la Figure IV.22. On remarque alors sur ces agrandissements qu'à chaque orientation cristalline correspond un travail de sortie spécifique. En effet, des travaux de sortie haut, moyen et faible, notés H, M et F sur la Figure IV.22.a, ont été mesurés respectivement sur des grains indexés $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$.

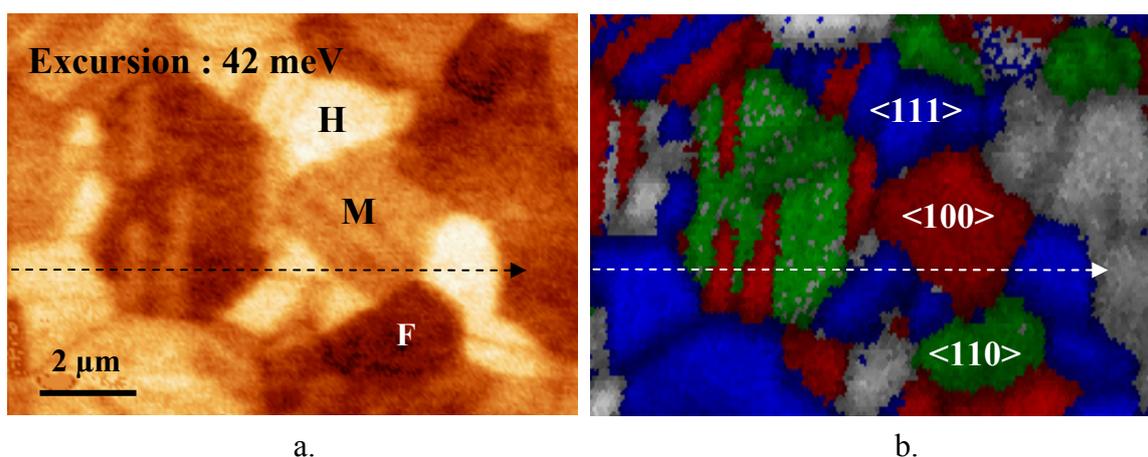


Figure IV.22. (a) Cartographies de travail de sortie et (b) d'orientation cristalline mesurées respectivement par KFM et EBSD sur la même zone d'une couche de cuivre.

Pour des matériaux de structure cristalline cubique à faces centrées (cfc) tels que l'aluminium, le cuivre ou l'argent, le calcul de la densité atomique surfacique montre que le plan le plus dense est le (111), suivie de (100) et enfin (110) (cf. chap.I, § 2.3.2.). Ainsi, nos résultats sont en accord avec les mesures de travail de sortie effectuées sur des monocristaux de cuivre [Gartland1972], d'aluminium [Eastment1973] et d'argent [Chelvayohan1982] ainsi qu'avec la théorie générale des métaux [Smoluchowski1941] : plus la face cristalline d'un grain est dense, plus son travail de sortie est élevé.

Chapitre IV: Corrélation entre le travail de sortie d'une couche métallique et ses propriétés cristallographiques

Cette relation est confirmée par le profil de travail de sortie tracé sur la Figure IV.23. Ce dernier a été mesuré le long de la ligne pointillée de la Figure IV.22.a et séquencé en fonction des informations fournies par l'analyse EBSD (Figure IV.22.b). Il est important de noter que les variations de potentiel ne sont pas corrélées à la topographie de la surface du cuivre (cf. Figure IV.23). Pour des raisons de clarté, seule la variation relative du travail de sortie est indiquée (valeur minimale 4,86 eV). Les travaux de sortie mesurés sur des grains orientés selon les directions $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ valent respectivement 4.90, 4.88 et 4.86 eV.

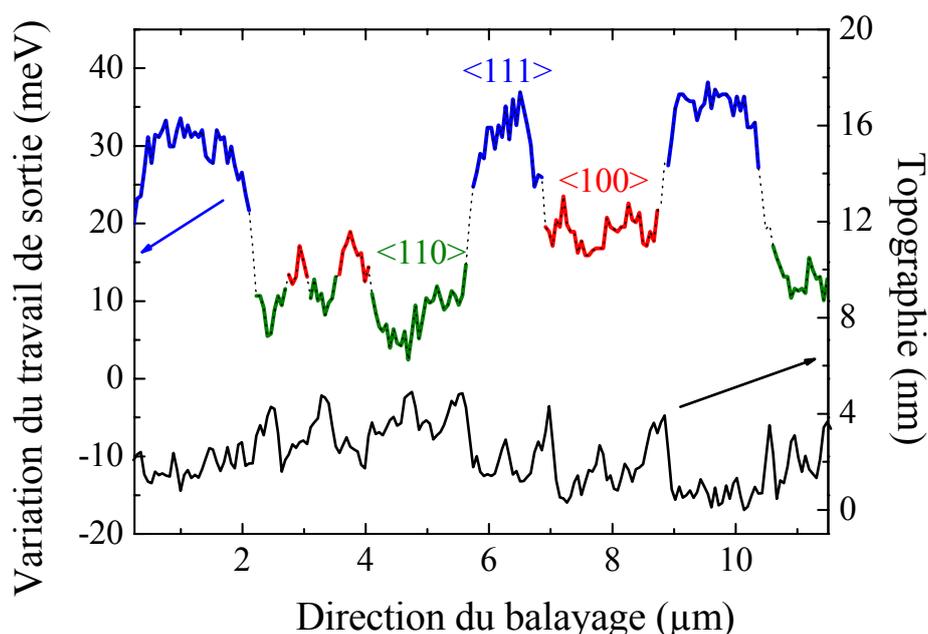


Figure IV.23. Profils topographique et électrique mesurés sur la couche de cuivre le long de la ligne pointillée tracée de la Figure IV.22.a. Le profil électrique est séquencé en fonction des informations fournies par l'analyse EBSD de la Figure IV.22.b.

Il est cependant important de noter que nos valeurs diffèrent de celles mesurées par Gartland *et al.* sous ultra vide par photoémission ($q\phi_{\langle 111 \rangle} = 4.94$ eV, $q\phi_{\langle 100 \rangle} = 4.59$ eV et $q\phi_{\langle 110 \rangle} = 4.48$ eV) [Gartland1972]. De plus, le contraste électrique est plus faible dans le cas de nos mesures. Il est peu probable que cet écart soit dû à une oxydation de la surface de l'échantillon. En effet, Przychowski *et al.* ont montré par photoémission (PEEM) que l'adsorption d'atomes d'oxygène par une surface polycristalline de cuivre conduit à un décalage de quantité égale des travaux de sortie des grains $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ comme cela est indiqué sur la Figure IV.24 [Przychowski2004]. Dans notre cas, l'écart de potentiel mesuré entre les grains indexés $\langle 111 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ (45 mV) est dix fois plus faible que celui rapporté par Gartland *et al.* (460 mV).

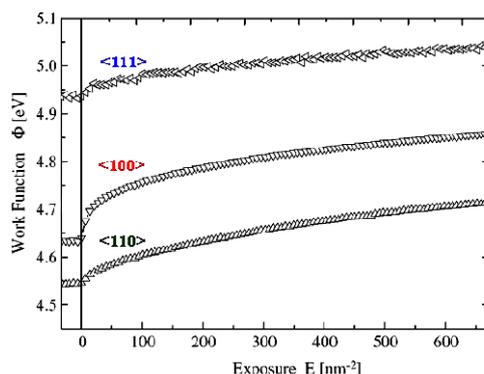


Figure IV.24. Evolution du travail de sortie de grain de cuivre orienté selon les directions $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ en fonction de la densité atomique d'oxygène adsorbé [Przychowski2004]. Les écarts relatifs des travaux de sortie restent constants.

De même, nous ne pensons pas que ce faible contraste électrique observé sur notre échantillon de cuivre soit dû à la présence de résidus chimiques après l'étape de polissage mécano-chimique. La qualité de surface étant un point clé en microélectronique, l'efficacité des procédés de nettoyage utilisés en production après ce type d'étape est régulièrement contrôlée. Il semblerait en réalité que l'environnement d'analyse soit responsable de cette diminution de contraste électrique. Dans le cas d'une mesure KFM sous ultra vide, Sadewasser *et al.* ont pu mesurer un écart de travail de sortie supérieure à 200 meV entre deux grains de CuCaSe_2 indexés selon des axes cristallographiques différents ($\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$) [Sadewasser2002]. Notons que l'orientation des grains est définie dans cette étude par rapport aux angles qu'ils forment sur le profil topographique (cf. Figure IV.25).

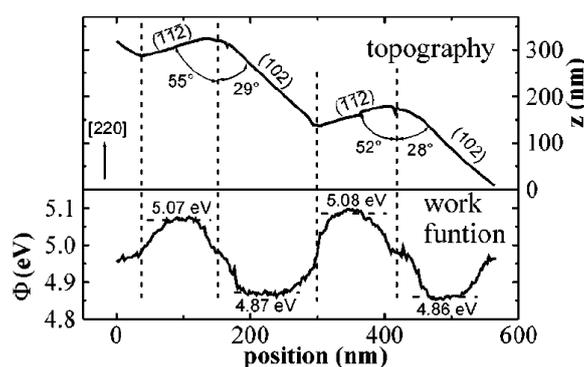


Figure IV.25. Profils topographique (haut) et électrique (bas) mesurés sur un film de CuCaSe_2 . L'orientation cristalline des grains est définie par rapport à leurs angles relatifs [Sadewasser2002].

Ainsi, une mesure sous vide couplée à un nettoyage adapté à chaque type d'échantillon permettrait de mesurer avec précision les variations de potentiel de

surface. Une sensibilité électrique encore plus élevée peut être même atteinte grâce à l'analyse KFM en mode gradient [Girard2006].

Néanmoins, la variation relative de travail de sortie que nous avons mesurée sur une couche de cuivre entre les directions cristallines $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ suit l'ordre attendu ($\phi_{\langle 111 \rangle} > \phi_{\langle 100 \rangle} > \phi_{\langle 110 \rangle}$). Ceci permet donc de définir ces trois orientations cristallines directement à partir des cartographies de travail de sortie obtenues à l'aide du KFM.

2.3. Cas d'un film d'aluminium polycristallin

Une analyse similaire à celle effectuée pour le cuivre a été réalisée sur un film polycristallin d'aluminium poli. La Figure IV.26 représente (a) la topographie et (b) la variation du travail de sortie mesurées à l'aide du KFM en mode « lift » sur une surface de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. On peut remarquer tout d'abord que la surface de la couche d'aluminium comporte des rayures et des piqûres (cf. Figure IV.26.a). Celles-ci proviennent de l'étape de polissage mécano-chimique non conventionnelle pour ce matériau. Leur profondeur atteint environ 10 nm. On remarque aussi que les joints de grains de l'aluminium ne sont pas apparents après l'étape de polissage.

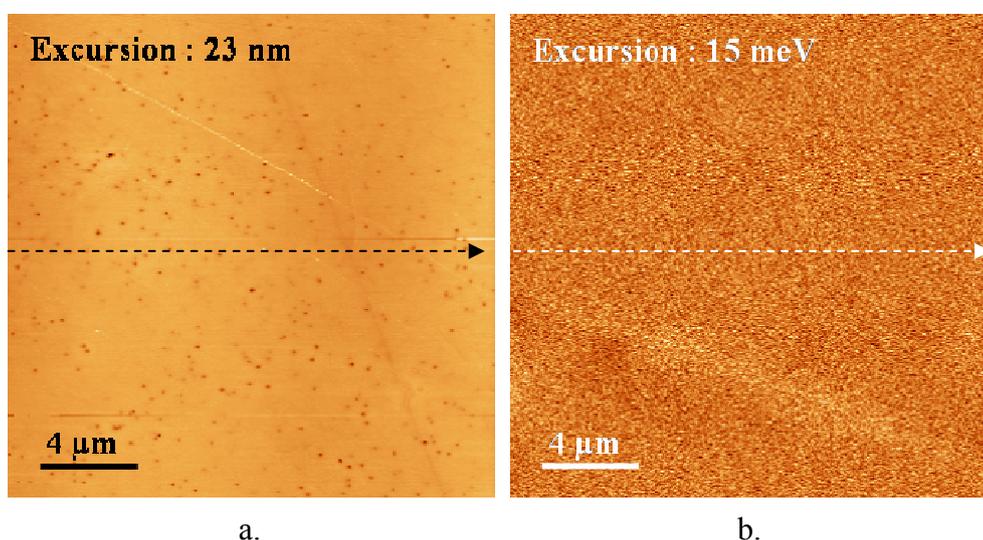


Figure IV.26. (a) Topographie et (b) potentiel de surface d'un film d'aluminium polycristallin mesurés à l'aide du KFM ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$).

La cartographie de travail de sortie obtenue sur l'aluminium ne présente quant à elle pas de détails caractéristiques comme cela était le cas pour l'échantillon de

Chapitre IV: Corrélation entre le travail de sortie d'une couche métallique et ses propriétés cristallographiques

cuivre. Le travail de sortie minimum mesuré ici vaut 4.32 eV et l'excursion, non corrélée à la topographie (cf. Figure IV.27), ne dépasse pas 15 meV.

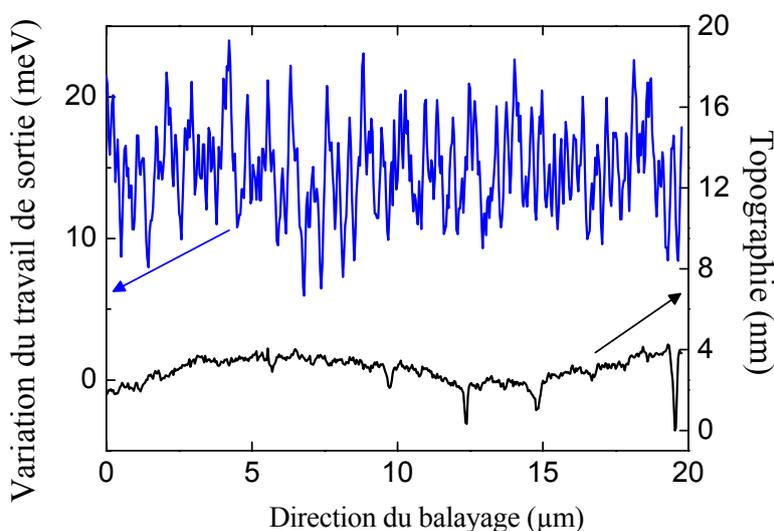


Figure IV.27. Profils topographique et électrique extraits le long des lignes pointillées des cartographies de la Figure IV.26.

Si l'on se réfère maintenant aux résultats obtenus sur l'échantillon de cuivre, et notamment à la correspondance entre l'orientation cristalline d'un grain et son travail de sortie, on peut alors supposer que tous les grains d'aluminium ont la même direction cristallographique puisque aucun détail particulier n'apparaît sur la cartographie de travail de sortie (cf. Figure IV.26.b).

Pour vérifier cette hypothèse, une analyse EBSD a été réalisée sur l'échantillon d'aluminium (cf. Figure IV.28). On observe alors que tous les grains d'aluminium sont orientés selon la même direction $\langle 111 \rangle$.

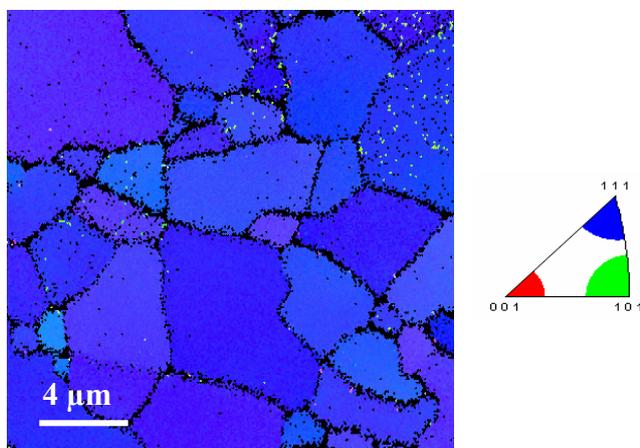


Figure IV.28. Cartographie cristallographique de grains d'aluminium obtenue par EBSD ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$).

2.4. Conclusion sur l'analyse KFM de matériaux polycristallins

Les mesures KFM ont permis tout d'abord de définir les travaux de sortie moyens de films de cuivre et d'aluminium, respectivement égaux à 4,88 et 4,32 eV, en accord avec d'autres mesures rapportées dans la littérature sur ces matériaux [Przychowski2004] [Matsukawa2005].

La correspondance entre le travail de sortie d'un grain et son orientation cristalline a aussi été établie à l'échelle sub-micrométrique en comparant les cartographies KFM et EBSD réalisées sur la même région d'un échantillon de cuivre. On observe alors que le travail de sortie est d'autant plus élevé que le plan cristallin du grain est dense. Ce résultat est en accord avec la théorie générale des métaux [Smoluchowski1941]. Ainsi, le KFM est sensible, en plus du potentiel de surface, à la texture cristallographique d'un film conducteur.

3. Impact de l'orientation cristallographique du TiN sur son travail de sortie

Le travail de sortie a été défini dans le chapitre I comme la somme du potentiel chimique moyen $\bar{\mu}$ et du potentiel de surface $\Delta V_{\text{dipôles}}$ induit par des dipôles présents à la surface d'un matériau (cf. chap. I, § 2.3.2.). Ainsi, toute modification de l'un ou l'autre de ces paramètres doit impliquer une variation du travail de sortie. Nous proposons dans cette partie de caractériser l'impact des propriétés cristallographiques de couches de TiN sur le potentiel de surface $\Delta V_{\text{dipôles}}$.

3.1. Description des échantillons

Les mesures KFM présentées dans ce paragraphe ont été réalisées sur des films de TiN déposés par PVD sur trois types de substrats :

- un film amorphe d'oxyde de silicium ;
- des couches polycristallines d'aluminium et de cuivre identiques à celles caractérisées dans le paragraphe précédent ;
- une plaque de silicium monocristallin orienté $\langle 100 \rangle$.

Chapitre IV: Corrélation entre le travail de sortie d'une couche métallique et ses propriétés cristallographiques

Une première série de dépôts PVD de 30 nm d'épaisseur a été réalisée sur l'ensemble des substrats précédemment cités avec le procédé standard « *STMicronelectronics* » utilisé dans l'intégration des électrodes de la capacité MIM $5 \text{ fF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$.

D'autres échantillons de TiN PVD déposés sur SiO_2 ont été fournis par *The Ångström Laboratory* (équipe du Dr. Westlinder). Cette collaboration a pour objectif de comparer les travaux de sortie extraits des caractéristiques C-V de capacités MOS TiN/ SiO_2 /Si [Westlinder2004] avec ceux mesurés par KFM sur les mêmes empilements. Les films de TiN (20 nm) ont été élaborés avec le procédé « *Ångström Lab.* » dans les mêmes conditions pour les deux séries d'échantillons (capacités MOS et dépôts pleine plaque pour l'analyse KFM). Hormis les étapes de photolithographie et de gravure des capacités MOS, les deux séries d'échantillons ont subi les mêmes traitements thermiques, à savoir un recuit RTP (*Rapid Thermal Processing*) à 900°C sous N_2 pendant 10 secondes suivi d'un recuit FGA à 400°C sous N_2/H_2 pendant 30 minutes. De plus, le laboratoire nous a fourni un échantillon constitué d'une couche de TiN de 20 nm d'épaisseur déposée sur aluminium. Pour ce spécimen, aucun recuit n'a été effectué.

Tableau IV.1. Description des échantillons de TiN PVD.

TiN PVD			Substrat			Méthode	
Procédé	Ep. (nm)	Post trait.	Matériau	Type	Ep. (nm)	KFM	C-V
<i>STMicronelectronics</i>	30	-	Al	PVD	580	✓	
<i>STMicronelectronics</i>	30	-	Si	Plaque	Massif	✓	
<i>STMicronelectronics</i>	30	-	Cu	ECD	700	✓	
<i>STMicronelectronics</i>	30	FGA	SiO_2	Thermique	100	✓	
<i>STMicronelectronics</i>	30	FGA	SiO_2	Thermique	Biseau		✓
<i>Ångström Lab.</i>	20	-	Al	PVD	100	✓	
<i>Ångström Lab.</i>	20	RTP + FGA	SiO_2	Thermique	100	✓	
<i>Ångström Lab.</i>	20	RTP + FGA	SiO_2	Thermique	Biseau		✓

3.2. Résultats expérimentaux

Les travaux de sortie des échantillons mesurés par KFM et extraits des caractéristiques C-V de capacités MOS sont indiqués sur la Figure IV.29. Une très bonne uniformité de dépôt a été constatée pour tous les échantillons de TiN lors de l'analyse KFM car aucune variation significative de travail de sortie n'a été observée au sein de chaque film.

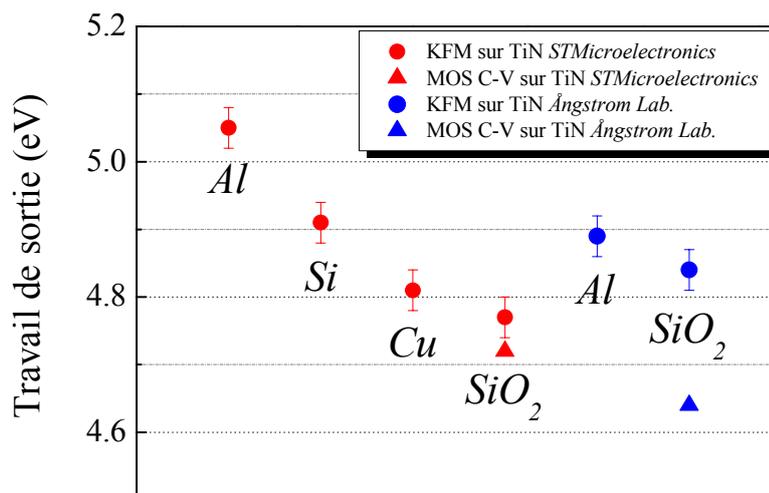


Figure IV.29. Travaux de sortie mesurés sur des films de TiN PVD déposés sur différents substrats avec les procédés *STMMicroelectronics* (rouge) et *Ångstrom Lab.* (bleu). Le matériau utilisé comme substrat est indiqué en italique sous chaque point expérimental.

3.2.1. Cas du TiN déposé avec le procédé « *STMMicroelectronics* »

Dans le cas de films déposés avec le procédé *STMMicroelectronics* (points rouges sur la Figure IV.29) on remarque que les travaux de sortie mesurés sur les films de TiN de 30 nm d'épaisseur varient très nettement en fonction du substrat utilisé. En effet, les travaux de sortie mesurés valent respectivement 5.05, 4.91, 4.81 et 4.77 eV dans le cas de substrats de Al, Si, Cu et SiO₂, soit une variation de 250 meV pour un TiN PVD de composition chimique identique.

Pour comprendre l'origine de cet écart, des analyses de diffraction des rayons X (XRD) ont été réalisées sur les empilements TiN/Al (5.05 eV) et TiN/SiO₂ (4.77 eV) dont les travaux de sortie mesurés par KFM sont les plus éloignés (écart de 250 meV). Les diagrammes XRD présentés sur la Figure IV.30 indiquent clairement que le film de TiN PVD déposé sur aluminium possède une forte texture si on se réfère à l'intensité des pics (111) et (222). Ces deux orientations ont aussi été observées par Scardi *et al.* sur un film de TiN PVD (1µm) déposé sur un alliage métallique de Ni-Cr [Scardi2000]. Ainsi, du fait de son environnement électronique de surface [Rogers2002], un substrat métallique semble conduire généralement à un film de TiN PVD dont les grains sont orientés selon les directions [111] et [222].

Dans le cas d'un substrat de SiO₂, on remarque que le film de TiN PVD est très peu cristallisé. En effet, seul un pic (200) de faible intensité apparaît sur le diagramme de diffraction. Ainsi, le film de TiN PVD déposé sur SiO₂ dans nos conditions expérimentales (procédé *STMMicroelectronics*, T<400°C) est amorphe.

Tableau IV.2. Travaux de sortie de films de TiN PVD (30 nm) déposés avec le procédé *STMicronelectronics* sur Al, Si, Cu et SiO₂.

Matériau	Substrat	ϕ (eV)
TiN PVD 30 nm	Al	5.05
TiN PVD 30 nm	Si	4.91
TiN PVD 30 nm	Cu	4.81
TiN PVD 30 nm	SiO ₂	4.77

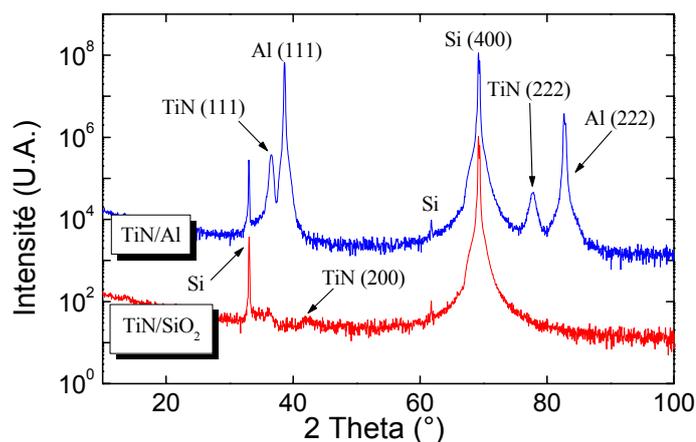


Figure IV.30. Diagrammes de diffraction des rayons X (raie K_α du cuivre) obtenus sur les empilements TiN/Al (en bleu) et TiN/SiO₂ (en rouge).

Ainsi, le travail de sortie du TiN PVD est plus élevé quand il est déposé sur une couche polycristalline d'aluminium que sur SiO₂ car les mécanismes de croissance, liés à la nature du substrat (environnement électronique), conduisent à un film plus texturé. Ce résultat est en accord avec nos observations sur le film polycristallin de cuivre ainsi qu'avec la théorie générale des métaux [Smoluchowski1941] : plus la face cristalline d'un grain est dense, plus son travail de sortie est élevé.

3.2.2. Cas du TiN déposé avec le procédé « *Ångstrom Lab.* »

Les mesures KFM réalisées sur les films de TiN PVD élaborés avec le procédé *Ångstrom Lab.* sont répertoriées dans le Tableau IV.3. L'analyse KFM indique tout d'abord que le travail de sortie du TiN PVD déposé sur aluminium est égal à 4.89 eV. Cette valeur est 160 meV plus faible que celle mesurée dans le cas d'un film de TiN PVD déposé sur le même substrat avec le procédé *STMicronelectronics* (5.05 eV). Cette différence s'explique principalement par le fait que le flux d'azote utilisé pour la nitruration de la cible de titane dans le procédé *Ångstrom Lab.* est quatre fois plus faible que dans le procédé *STMicronelectronics*. Ceci conduit donc à un matériau moins riche en azote dont le travail de sortie est plus faible [Westlinder2004]. L'impact de la composition chimique du TiN sur ses propriétés électriques sera présenté plus en détail dans le chapitre suivant.

Chapitre IV: Corrélation entre le travail de sortie d'une couche métallique et ses propriétés cristallographiques

Dans le cas d'un film de TiN PVD déposé sur SiO₂ (dépôt PVD, FGA puis RTP à 900°C), le travail de sortie mesuré par KFM est égal à 4.84 eV. Cette valeur est relativement proche de celle obtenue pour le même film de TiN déposé sur aluminium (4.89 eV). De plus, on constate un écart de 200 meV entre la mesure KFM et l'extraction du travail de sortie de la caractéristique C-V (4.64 eV).

Tableau IV.3. Travaux de sortie de films de TiN déposés avec le procédé *Ångstrom Lab.* sur Al et SiO₂.

TiN PVD (20 nm)		Substrat	qΦ (eV)	
Procédé	Post traitement		KFM	C-V
<i>Ångstrom Lab.</i>	-	Al	4.89	
<i>Ångstrom Lab.</i>	FGA + RTP	SiO ₂	4.84	
<i>Ångstrom Lab.</i>	FGA + RTP	SiO ₂		4.64

Les résultats obtenus sur le TiN élaboré avec le procédé *Ångstrom Lab.* divergent donc a priori de ceux obtenus pour un film déposé avec le procédé *STMicronics*. En effet, une variation du travail de sortie du TiN de 250 meV avait été mesurée dans le cas de substrats de Al et SiO₂ et un faible écart (<50 meV) avait été obtenu entre les deux techniques de mesure (cf. 1.5.2).

Pour comprendre l'origine de ces deux divergences, nous nous sommes reportés à des mesures XRD publiées par l'*Ångstrom Laboratory* sur des films de TiN PVD déposé sur SiO₂ avec différents flux d'azote (cf. Figure IV.31) [Westlinder2004]. Le diagramme correspondant aux films de TiN que nous avons analysés est référencé $\Gamma_{N_2} = 17$ sccm sur la figure (débit d'azote de 17 cm³.min⁻¹ pendant le dépôt PVD).

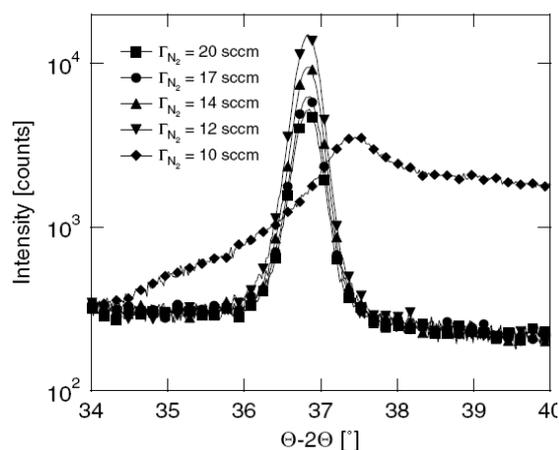


Figure IV.31. Diagrammes de diffraction des rayons X (raie K_α du cuivre) obtenus sur des films de TiN de compositions chimiques différentes déposés sur SiO₂ [Westlinder2004].

Chapitre IV: Corrélation entre le travail de sortie d'une couche métallique et ses propriétés cristallographiques

On observe alors que, contrairement au TiN déposé sur SiO₂ avec le procédé de *STMicronelectronics* (cf. Figure IV.30), le TiN obtenu par l'*Ångstrom Laboratory* après recuit RTP à 900°C est constitué de grains orientés selon la direction [111]. Cette structure cristallographique est semblable à celle que nous avons mesurée sur le film de TiN déposé sur aluminium avec le procédé de *STMicronelectronics*.

Ainsi, il est fort probable que le recuit RTP à 900°C induise une germination de cristaux dans un film de TiN initialement amorphe quand il est déposé sur SiO₂. Les échantillons de TiN/SiO₂ et TiN/Al fournis par l'*Ångstrom Laboratory* que nous avons caractérisés avec le KFM auraient alors une texture semblable avec des grains orientés selon la direction [111]. Cette hypothèse semble être confirmée par les mesures KFM effectuées sur les empilements TiN/Al et TiN/SiO₂ puisque les travaux de sortie mesurés (respectivement 4.84 et 4.89 eV) sont très proches.

Enfin, l'écart constaté de 200 meV entre la mesure KFM et l'extraction du travail de sortie de la caractéristique C-V pour l'empilement TiN/SiO₂ est dû principalement au recuit RTP à 900°C. En effet, des mesures de courant de fuite en mode tunnel réalisées par l'*Ångstrom Laboratory* indiquent un net abaissement de la hauteur de barrière formée entre le TiN et le SiO₂ après recuit RTP [Sjöblom2006]. Une exodiffusion d'azote permettrait par exemple d'expliquer la diminution du travail de sortie effectif de l'électrode au niveau de l'interface TiN/SiO₂ de la capacité MOS.

3.3. Discussion et conclusion

Les résultats présentés dans ce paragraphe indiquent tout d'abord que le travail de sortie du TiN PVD déposé à des températures inférieures à 400°C (procédé de *STMicronelectronics*) varie nettement en fonction du substrat. Ces observations ont été attribuées à la texture du TiN qui diffère en fonction du mode de croissance associé à chaque type de substrat.

Dans le cas d'un empilement TiN/SiO₂ recuit à 900°C (procédé de l'*Ångstrom Laboratory*), on constate que le travail de sortie est proche de celui mesuré sur l'empilement TiN/Al non recuit. Ceci semble alors indiquer que les textures sont semblables dans la mesure où la composition chimique des films de TiN est identique. Des analyses de diffraction X montrent en effet que le film de TiN déposé sur SiO₂ est constitué de grains orientés [111] après avoir subi un recuit RTP à 900°C, une texture semblable à celle d'un TiN PVD déposé sur aluminium sans recuit.

Pour des films métalliques déposés à faible température (cas du procédé de *STM*icroelectronics), la comparaison des travaux de sortie mesurés par KFM avec ceux extraits des caractéristiques C-V de capacités MOS indiquent un faible écart de 50 meV entre les deux techniques. Pour des budgets thermiques plus élevés (cas du procédé *Ångstrom Lab.*), on observe alors un décalage de 200 meV imputé à des réactions chimiques qui modifient la hauteur de barrière.

4. Conclusion du chapitre

Une première série de mesures KFM a permis de déterminer le travail de sortie de différents matériaux tel que l'or (5.37 eV), le cuivre (4.88 eV), l'aluminium (4.27 eV), le TiN (4.77 eV) et le Ni₂Si (4.79 eV), en bon accord avec les valeurs rapportées dans la littérature. Cependant, pour pouvoir valider notre technique de mesure, il est nécessaire de comparer les travaux de sortie mesurés par KFM avec ceux obtenus par d'autres méthodes sur le même matériau. La technique que nous avons alors choisie est la détermination du travail de sortie à partir de caractéristiques C-V de capacités MOS. Cette méthode est en effet la plus appropriée dans notre étude car elle caractérise le matériau dans son environnement d'utilisation final. Le travail de sortie d'un film de TiN PVD déterminé par cette technique ($q\phi_{TiN,C-V\ MOS} = 4.72$ eV) est alors très proche de celui mesuré par KFM sur un film déposé avec le même procédé sur SiO₂ ($q\phi_{TiN,KFM} = 4.77$ eV). Cette étude valide la fiabilité de la technique KFM.

Des films de cuivre et d'aluminium polycristallins élaborés avec les procédés utilisés pour l'intégration des lignes d'interconnexion ont ensuite été caractérisés. Des analyses KFM et EBSD réalisées sur la même région d'un échantillon de cuivre ont permis d'établir à l'échelle submicronique la correspondance entre le travail de sortie et l'orientation cristalline d'un matériau. On observe alors en accord avec la théorie que le travail de sortie est d'autant plus élevé que le plan cristallin du grain est dense (plan (111) pour un matériau cfc). Ainsi, le KFM permet d'obtenir, en plus du travail de sortie, des informations sur les propriétés cristallographiques d'un film.

Cette propriété a été ensuite exploitée afin de mettre en évidence l'impact de l'orientation cristallographique d'un film de TiN PVD sur son travail de sortie. Un écart de 250 meV a alors été mesuré entre deux films de TiN PVD déposés avec le même procédé sur deux substrats différents (SiO₂ ou Al). Des analyses de diffraction des rayons X ont montré que la cristallinité de ce matériau varie fortement en fonction

Chapitre IV: Corrélation entre le travail de sortie d'une couche métallique et ses propriétés cristallographiques

du substrat pour des températures d'élaboration inférieures à 400°C. Cet écart de 250 meV est réduit à moins de 50 meV lorsque le dépôt est suivi d'un recuit RTP à 900°C. Des analyses montrent alors le TiN PVD déposé sur SiO₂ est constitué de grains orientés [111] lorsqu'il est soumis à ce recuit, une texture semblable à celle d'un TiN PVD déposé sur aluminium sans recuit.

Dans le cas des capacités MIM, il est souhaitable que les travaux de sortie des électrodes soient les plus élevés possible afin de limiter les courants de fuite. Cependant, les électrodes de la capacité MIM 5 fF.μm⁻² sont déposées sur des substrats de natures différentes, l'aluminium pour l'électrode inférieure et le Ta₂O₅ pour l'électrode supérieure. Ceci conduit alors à une structure asymétrique constituée d'électrodes de cristallinités différentes. Le travail de sortie de l'électrode supérieure pourrait être éventuellement augmenté par un recuit RTP (900°C) mais la température maximale admise dans la technologie MIM rend impossible ce type de traitement.

Cependant, comme nous le savons, il aussi est possible d'ajuster le travail de sortie d'une électrode en modifiant le potentiel chimique du matériau qui la constitue. C'est ce que nous nous efforcerons de montrer dans le chapitre suivant.

Chapitre IV: Corrélation entre le travail de sortie d'une couche métallique et ses propriétés cristallographiques

Chapitre V

Rôle de la composition chimique de l'interface métal/isolant sur les performances électriques de la capacité MIM

1. Impact de la composition chimique du TiN sur son travail de sortie.....	151
1.1. Description des échantillons	151
1.2. Texture cristallographique des films de TiN MOCVD et PEALD	152
1.3. Composition chimique des films de TiN MOCVD et PEALD.....	153
1.4. Mesure KFM du travail de sortie de films de TiN élaborés par MOCVD et PEALD	154
1.5. Détermination des travaux de sortie des films MOCVD à partir de caractéristiques I-V..	156
1.6. Conclusion	158
2. Construction du diagramme de bande d'une capacité par analyses XPS et UPS.....	159
2.1. Définition de l'ancrage du niveau de Fermi	159
2.2. Construction du diagramme de bande du système TiN/Ta ₂ O ₅ /Si.....	164
2.3. Discussion et conclusion.....	175
3. Conclusion du chapitre.....	176

Chapitre V : Rôle de la composition chimique de l'interface métal/isolant sur les performances électriques de la capacité MIM

Chapitre V : Rôle de la composition chimique de l'interface métal/isolant sur les performances électriques de la capacité MIM

Nous allons traiter dans ce chapitre de l'impact de la composition chimique des électrodes métalliques et du diélectrique sur la hauteur de barrière formée à l'interface métal/isolant.

La première partie de ce chapitre sera consacrée aux électrodes en TiN élaborées par procédé chimique (MOCVD et PEALD). Nous comparerons dans cette étude les valeurs de travaux de sortie mesurées sur ces couches par KFM avec leurs compositions chimiques caractérisées par profilométrie XPS. Nous discuterons ensuite de l'effet des concentrations relatives de carbone et d'azote sur le travail de sortie du TiN. Nous tâcherons enfin de confirmer nos résultats expérimentaux à partir des courants de fuite mesurés dans une capacité MIM TiN/Al₂O₃/TiN.

Dans une seconde partie, nous traiterons de l'effet de la concentration d'oxygène dans le Ta₂O₅ sur la hauteur de barrière formée à l'interface TiN/Ta₂O₅. Pour ce faire, des mesures de spectroscopie de photoélectrons X et UV seront réalisées sur des structures MIS constituées d'électrodes en TiN et de couches de Ta₂O₅ ayant subi ou non un traitement plasma oxydant N₂O. Cette méthode permet alors de construire le diagramme de bande complet des empilements TiN/Ta₂O₅/Si et TiN/Ta₂O₅-N₂O/Si. Nous verrons alors qu'un phénomène bien connu dans l'application MOS affecte particulièrement la hauteur de barrière formée à l'interface TiN/Ta₂O₅.

Chapitre V : Rôle de la composition chimique de l'interface métal/isolant sur les performances électriques de la capacité MIM

1. Impact de la composition chimique du TiN sur son travail de sortie

Les expériences présentées dans le chapitre précédent ont montré que le travail de sortie d'un film de TiN de composition chimique donnée pouvait varier notablement lorsque la texture était modifiée.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'impact du potentiel chimique sur le travail de sortie. Pour ce faire, des mesures KFM ont été effectuées sur des films de TiN élaborés à l'aide de différents procédés de dépôt chimique (MOCVD et PEALD). Afin de caractériser uniquement l'impact du potentiel chimique, il est essentiel que le potentiel de surface $\Delta V_{\text{dipôles}}$, lié aux propriétés cristallographiques des films, soit identique pour tous les films. Cette condition est satisfaite lorsque les films de TiN sont déposés sur un substrat de SiO₂.

1.1. Description des échantillons

Les mesures KFM présentées dans ce paragraphe ont été réalisées sur des films de TiN de 20 nm d'épaisseur déposés par méthode MOCVD et PEALD sur SiO₂ à des températures inférieures à 400°C. Pour chaque méthode de dépôt, deux procédés ont été utilisés pour élaborer les films de TiN :

- **TiN élaboré par la méthode MOCVD :**
 - procédé « *MOCVD* » : le film est élaboré à partir du précurseur organométallique TDMAT (*Tetrakis-(dimethylamido)titanium* : TiN₄C₈H₂₄). Le TiN déposé selon cette méthode est connu pour être déficient en azote et contient beaucoup de carbone [Melnik2003]. Nous y reviendrons plus en détail dans le paragraphe suivant,
 - procédé « *MOCVD-N₂/H₂* » : dans ce cas, le dépôt MOCVD est entrecoupé par un traitement plasma N₂/H₂ tous les 5 nm. Cette technique permet d'augmenter la concentration d'azote et élimine une partie du carbone présent dans la couche. Une analyse quantitative sera présentée par la suite.

- **TiN élaboré par la méthode PEALD :**
 - procédé «*PEALD-TDMAT*»: le dépôt PEALD est réalisé avec le même précurseur que celui utilisé dans les procédés *MOCVD* et *MOCVD-N₂/H₂* (*TDMAT*, TiN₄C₈H₂₄),
 - procédé «*PEALD-TiCl*»: le précurseur utilisé ici est le TiCl (*Titanium tetrachloride* : TiCl₄). Comparé au *TDMAT*, ce précurseur possède une structure chimique plus simple et ne contient ni carbone ni hydrogène.

L'ensemble des échantillons caractérisés dans cette étude est présenté dans le Tableau V.1.

Tableau V.1. Description des échantillons de TiN MOCVD et PEALD déposés sur SiO₂.

TiN		Substrat	KFM
Procédé	Epaisseur (nm)		
<i>MOCVD</i>	20	SiO ₂	✓
<i>MOCVD-N₂/H₂</i>	20	SiO ₂	✓
<i>PEALD-TDMAT</i>	20	SiO ₂	✓
<i>PEALD-TiCl</i>	20	SiO ₂	✓

1.2. Texture cristallographique des films de TiN MOCVD et PEALD

La Figure V.1 présente les diagrammes de diffraction X obtenus sur des films de TiN déposés sur SiO₂ avec les procédés *MOCVD*, *MOCVD-N₂/H₂*, *PEALD-TDMAT* et *PEALD-TiCl*. De plus, nous avons tracé sur cette figure les diagrammes obtenus sur les films de TiN PVD (30 nm) déposés sur SiO₂ et sur aluminium (cf. chap. IV, Figure IV.30). Comme nous l'avons observé dans le cas du TiN PVD, les films déposés sur SiO₂ avec les procédés *MOCVD*, *MOCVD-N₂/H₂*, *PEALD-TDMAT* et *PEALD-TiCl* ne possèdent pas de texture marquée et sont constitués de grains orientés aléatoirement. En effet, comparées aux pics (111) et (222) observés sur l'échantillon TiN/Al, les intensités des pics (111) et (200) obtenus sur tous les empilements TiN/SiO₂ sont très faibles.

Ainsi, quel que soit le procédé de dépôt employé (PVD, MOCVD ou PEALD), un film de TiN déposé sur SiO₂ à une température inférieure à 400°C est amorphe.

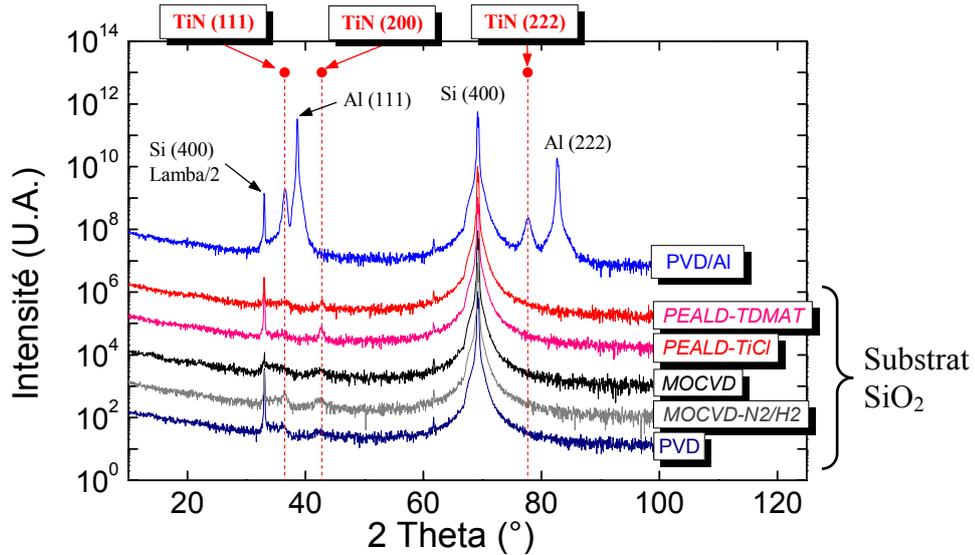


Figure V.1. Diagrammes de diffraction X (rais K_{α} du cuivre) obtenus pour les échantillons de TiN de 20 nm d'épaisseur déposés sur SiO_2 avec les procédés *MOCVD*, *MOCVD-N₂/H₂*, *PEALD-TDMAT* et *PEALD-TiCl*. Afin de faciliter la comparaison, les courbes obtenues sur des couches de TiN PVD (30 nm) déposés sur SiO_2 et sur Al sont représentées.

1.3. Composition chimique des films de TiN MOCVD et PEALD

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 V.2.

Dans le cas d'un dépôt *MOCVD* (cf. Figure V.2.a), le film de TiN est sous-stœchiométrique en azote ($[N] \approx 30\%$) et contient environ 23 % de carbone. Cet élément provient principalement d'une décomposition incomplète du précurseur utilisé dans ce procédé (TDMAT : $\text{TiN}_4\text{C}_8\text{H}_{24}$). Par contre, lorsque le film est élaboré avec le procédé *MOCVD-N₂/H₂*, la concentration d'azote augmente nettement ($[N] \approx 40\%$) alors que simultanément celle de carbone chute ($[C] \approx 5\%$) (cf. Figure V.2.b). Cette transformation est liée à une réaction chimique entre les molécules H_2 et les espèces carbonées créant des radicaux R- CH_4 volatiles d'une part et à une incorporation d'azote (issu du N_2) dans le film de TiN d'autre part [Melnik2003]. Le film de TiN déposé avec le procédé *MOCVD-N₂/H₂* est alors quasi-stœchiométrique.

Le film de TiN *PEALD-TDMAT* contient quant à lui environ 12 % de carbone (cf. Figure V.2.c). Comme dans le cas d'une couche de TiN *MOCVD*, cet élément provient d'une décomposition incomplète du précurseur. Dans le cas du procédé *PEALD-TiCl*, le film de TiN est exempt de carbone et contient moins de 2 % de chlore (cf. Figure V.2.d).

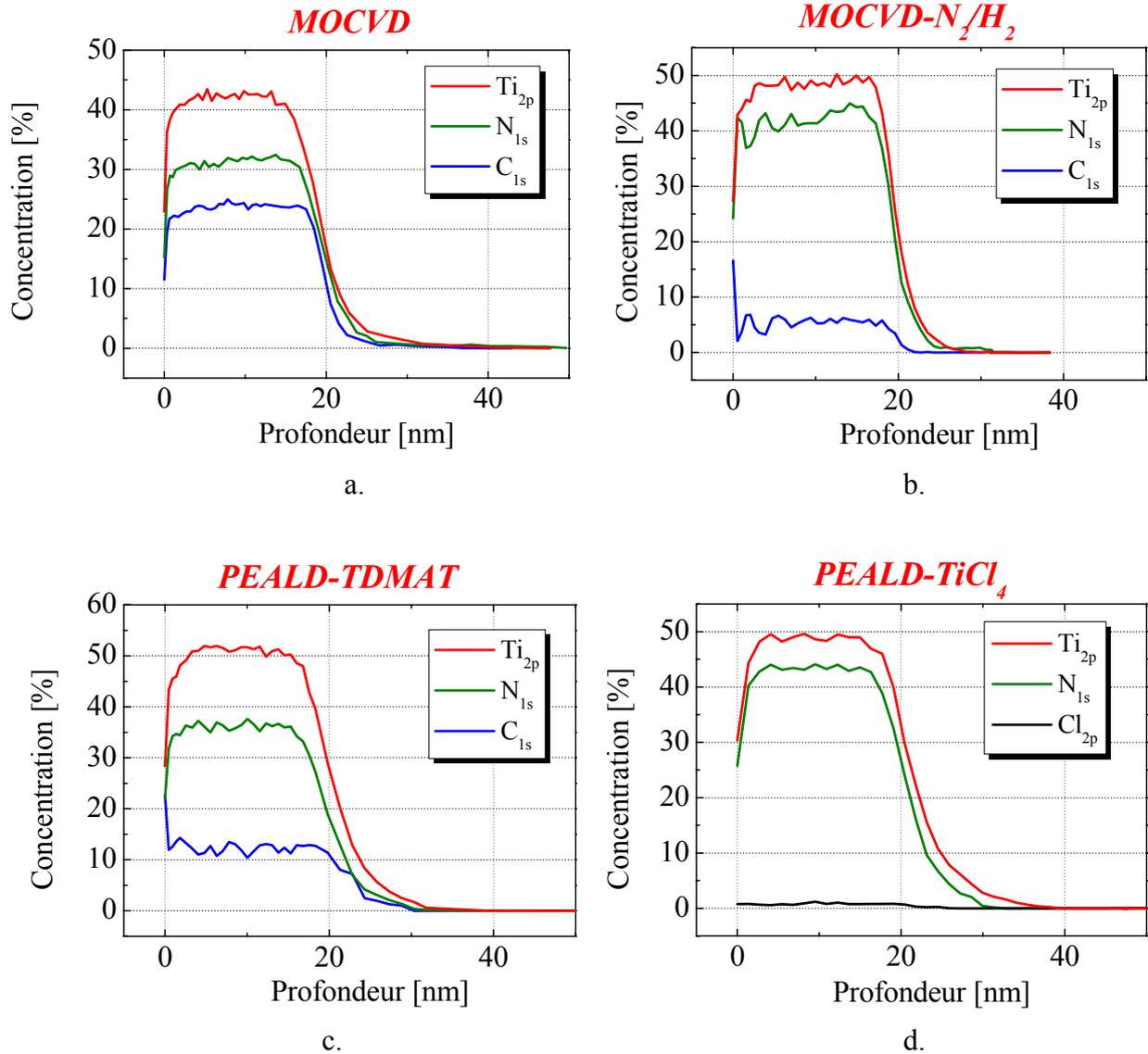


Figure V.2. Profils XPS de concentration chimique du titane, de l'azote et du carbone mesurés sur des couches de TiN élaborées avec les procédés (a) *MOCVD*, (b) *MOCVD-N₂/H₂*, (c) *PEALD-TDMAT* et (d) *PEALD-TiCl*.

1.4. Mesure KFM du travail de sortie de films de TiN élaborés par MOCVD et PEALD

Les travaux de sortie mesurés par KFM sur les films de TiN déposés sur SiO₂ à l'aide des procédés *MOCVD*, *MOCVD-N₂/H₂*, *PEALD-TDMAT* et *PEALD-TiCl* sont répertoriés dans le Tableau V.2. Une très bonne uniformité de dépôt a été constatée pour tous les échantillons de TiN car aucune variation significative de travail de sortie n'a été observée au sein de chaque film.

Chapitre V : Rôle de la composition chimique de l'interface métal/isolant sur les performances électriques de la capacité MIM

Tableau V.2. Travaux de sortie mesurés par KFM sur les films de TiN déposés sur SiO₂ à l'aide des procédés MOCVD, MOCVD-N₂/H₂, PEALD-TDMAT et PEALD-TiCl.

Procédé	Matériau	Ep. (nm)	qΦ (eV)
MOCVD	TiC _x N _y	20	5.00
MOCVD-N ₂ /H ₂	TiN	20	5.27
PEALD-TDMAT	TiC _x N _y	20	4.97
PEALD-TiCl	TiN	20	5.15

Notons tout d'abord que le travail de sortie d'un film de TiN déposé sur SiO₂ avec les procédés PEALD-TiCl est égal à 5.15 eV. Cette valeur est proche de celle extraite de caractéristiques C-V de capacités MOS par Lujan *et al.* pour un film de TiN déposé par ALD sur SiO₂ (5.3 eV) avec le même précurseur [Lujan2002]. La température maximale d'élaboration de 420°C des capacités MOS caractérisées dans l'expérience de Lujan *et al.* permet en effet de comparer les deux analyses.

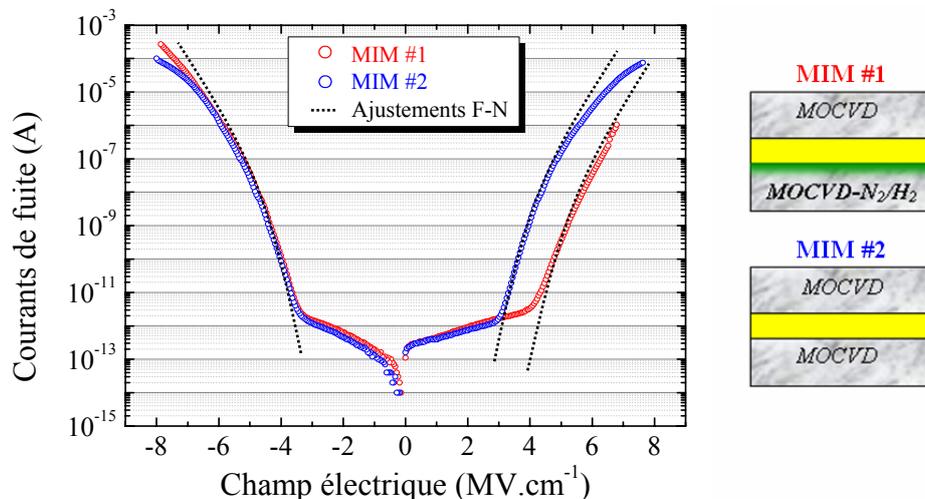
On constate aussi que le travail de sortie du TiN PEALD-TiCl est 180 meV plus élevé que celui du TiN PEALD-TDMAT. Dans la mesure où les deux films possèdent une microstructure similaire (cf. Figure V.1), cet écart peut être attribué à des potentiels chimiques différents. Les analyses XPS montrent en effet que le TiN PEALD-TiCl contient plus d'azote que le TiN PEALD-TDMAT (cf. Figure V.2.c et Figure V.2.d). L'azote étant plus électronégatif que le carbone ($q\chi_N = 3.08\text{ eV}$ et $q\chi_C = 2.67\text{ eV}$), le travail de sortie du TiN PEALD-TiCl est donc plus élevé que celui du TiN PEALD-TDMAT ($\phi_M = -\bar{\mu} + \Delta V_{\text{dipôles}}$ avec $\bar{\mu} = -\chi$). Cette observation est en accord avec d'autres travaux publiés dans la littérature sur l'effet de la composition chimique d'un matériau sur son travail de sortie [Mulliken1934] [Michaelson1978] [Westlinder2004].

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-N₂/H₂ (5.27 eV). Comme dans le cas des films élaborés avec la méthode PEALD, les films de TiN déposés sur SiO₂ avec les deux procédés MOCVD ont une microstructure similaire (cf. Figure V.1). Les profils XPS indiquent quant à eux que le TiN MOCVD-N₂/H₂ contient plus d'azote et moins de carbone que le TiN MOCVD (cf. Figure V.2.a et Figure V.2.b). De ce fait, le travail de sortie du TiN MOCVD-N₂/H₂ est plus élevé que celui du TiN MOCVD.

Cependant, il est important de noter que les valeurs mesurées avec le KFM sur ces films MOCVD sont relativement élevées par rapport à celles couramment rapportées dans la littérature. Le TiN CVD est en effet considéré comme un matériau « *mid-gap* » dont le travail de sortie est proche de 4.6 eV. Des analyses XPS de surface réalisées sur ces échantillons indiquent que la concentration d'oxygène ($\approx 30\%$) est semblable à celle mesurée sur un dépôt de TiN PVD. Or dans le cas de l'échantillon TiN-PVD/SiO₂, le travail de sortie évalué par KFM (4.77 eV, cf. chap. IV, § 3.2.1.) est proche de la valeur attendue. Ainsi, il ne semble pas que les valeurs élevées mesurées par KFM sur les deux films de TiN MOCVD soient liées à la présence d'une couche d'oxyde à la surface des échantillons. Les travaux de sortie de ces films doivent donc être mesurés par une autre méthode pour confirmer ou non les valeurs obtenues par KFM.

1.5. Détermination des travaux de sortie des films élaborés par MOCVD à partir de caractéristiques I-V

Deux séries de capacités MIM planaires ont été fabriquées en utilisant des films de TiN MOCVD ou MOCVD-N₂/H₂ comme électrode inférieure. Les électrodes supérieures sont quant à elles constituées de films de TiN MOCVD. Le diélectrique choisi pour cette expérience est un film de 20 nm d'Al₂O₃ (ALD) dont les mécanismes de transport sont bien connus. Ainsi, il est possible de déterminer la hauteur de barrière formée par le TiN avec l'Al₂O₃. Les caractéristiques I-V mesurées sur ces dispositifs sont présentées sur la Figure V.3 (travaux de thèse d'Aurélié Bajolet [Bajolet2006]).



Chapitre V : Rôle de la composition chimique de l'interface métal/isolant sur les performances électriques de la capacité MIM

Pour des champs électriques élevés, le mécanisme responsable de la conduction dans l' Al_2O_3 a été identifié comme étant de type Fowler-Nordheim. Le mécanisme est défini par la relation :

$$J_{FN} = \frac{q^2}{8\pi h \Phi_0} \cdot E^2 \cdot \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2m_{ox}^*}q}{3h} \cdot \frac{\Phi_0^{3/2}}{E}\right) \quad [\text{V.1}]$$

avec les notations conformes à celles données dans le chapitre I.

Pour l'ensemble des ajustements des caractéristiques I-V, la masse effective m_{ox}^* de l'électron dans l'alumine a été pris égal à $0.42m_0$, conformément aux travaux de Kerber *et al.* sur ce matériau [Kerber2003]. Les hauteurs de barrière Φ_0 ont ensuite été ajustées jusqu'à obtenir une bonne correspondance entre les caractéristiques I-V et les courbes théoriques. Les hauteurs de barrière obtenues sont répertoriées dans le Tableau V.3.

Tableau V.3. Hauteurs de barrière déterminées à partir d'ajustements de type Fowler-Nordheim de caractéristiques I-V de capacités MIM TiN/ Al_2O_3 /TiN.

Interface	MIM #1		MIM #2	
	Inférieure (V>0): <i>MOCVD-N₂/H₂</i> / Al_2O_3	Supérieure (V<0): <i>MOCVD</i> / Al_2O_3	Inférieure (V>0): <i>MOCVD</i> / Al_2O_3	Supérieure (V<0): <i>MOCVD</i> / Al_2O_3
$q\Phi_0$ (eV)	2.30	2.05	2.00	2.05

Dans le cas d'interfaces formées par le TiN *MOCVD* avec l' Al_2O_3 , la hauteur de barrière est environ égale à 2 eV. Le fait que cette valeur soit constante pour les deux interfaces de la capacité MIM #2 indique que leurs propriétés chimiques sont similaires. Si on compare maintenant les hauteurs de barrière formées aux interfaces Al_2O_3 /TiN *MOCVD* et Al_2O_3 /TiN *MOCVD-N₂/H₂*, on constate un écart de +300 meV. Le diélectrique étant de même nature dans les deux cas, on peut alors considérer que l'écart entre les travaux de sortie des deux films *MOCVD* vaut lui aussi +300 meV, une valeur proche de celle constatée par KFM (+270 meV). Ainsi, comme les interfaces formées par le TiN sont différentes pour les deux méthodes de mesure (N_2 pour le KFM et Al_2O_3 pour la mesure I-V), on peut alors supposer que les écarts de travaux de sortie caractérisés sont bien liés aux propriétés volumiques du TiN. Ceci permet de dire dès lors que l'écart mesuré par KFM de 270 meV est attribué aux potentiel chimique respectif des films de TiN *MOCVD* et *MOCVD-N₂/H₂*.

Cependant, si on calcule le travail de sortie du TiN MOCVD- N_2/H_2 à partir de la valeur de Φ_0 (avec $q\chi_{Al_2O_3} = 1.27$ eV), on obtient alors $q\phi_{TiN} = 3.57$ eV. Cette valeur est très éloignée de celle mesurée par KFM (5.27 eV) et de celles couramment rapportées dans la littérature (≈ 4.6 eV). Ce décalage avec la valeur attendue a déjà été observé dans les capacités MIS lorsqu'un diélectrique de moyenne ou de forte permittivité est en contact avec un métal [Hobbs2004-1] [Yeo2002]. Ce phénomène, nommé ancrage du niveau de Fermi, est induit par des états de surface localisés dans la bande interdite du diélectrique qui se chargent. Il se crée alors des dipôles qui tendent à décaler les niveaux du vide. Ainsi, le niveau de Fermi du métal est décalé par rapport à sa position théorique. On parle alors de travail de sortie *effectif*. Dans notre cas, il semblerait que le phénomène d'ancrage du niveau de Fermi soit lié à la présence de lacunes d'oxygène dans le film d' Al_2O_3 [Bajolet2006].

1.6. Conclusion

Nous avons caractérisé dans cette partie l'impact de la composition chimique du TiN sur son travail de sortie. Afin de réaliser cette étude, des couches de TiN ont été déposées sur des substrats de SiO_2 à l'aide de deux méthodes de dépôt (MOCVD ou PELAD) utilisant différents types de précurseurs (TDMAT ou TiCl). Ces procédés d'élaboration ont permis alors d'obtenir quatre films de TiN de microstructure similaire, faiblement cristallisés et possédant des concentrations d'azote et de carbone différentes.

Les mesures KFM réalisées sur les films élaborés avec les quatre procédés indiquent que le travail de sortie du TiN est d'autant plus haut que la concentration d'azote dans la couche est élevée. Ce résultat, en accord avec d'autres travaux publiés sur le sujet [Westlinder2004], est lié au fait que l'électronégativité χ de l'azote est plus élevée que celle du carbone ($\phi_M = -\bar{\mu} + \Delta V_{dipôles}$ avec $\bar{\mu} = -\chi$). Cependant, alors que les valeurs mesurées pour les films de TiN PEALD (4.97 eV et 5.15 eV) sont proches de celles rapportées dans la littérature, celles obtenus pour le TiN MOCVD (5.00 et 5.27 eV) sont relativement élevées pour ce matériau « *mid-gap* ». Des mesures électriques ont alors été effectuées sur des capacités MIM TiN/ Al_2O_3 /TiN comportant ces deux films comme électrodes. La différence des hauteurs de barrière obtenues pour les deux types d'interfaces (+300 meV) confirme alors que l'écart mesuré par KFM (+270 meV) peut être attribué aux propriétés chimiques de chaque film.

Néanmoins le travail de sortie du TiN MOCVD- N_2/H_2 déterminé à partir de la hauteur de barrière ($q\phi_{TiN} = 3.57$ eV) est loin de celui mesuré par KFM ($q\phi_{TiN} = 5.27$ eV) ou même de la valeur généralement admise pour un matériau *mid-*

gap ($q\phi_{TiN} \approx 4.6\text{eV}$). Dans les cas des mesures KFM, ces valeurs élevées peuvent être dues soit à une mauvaise préparation des échantillons (étuvage trop court) soit à une surestimation du travail de sortie de la pointe lors de l'étalonnage. Celles obtenues à partir des caractéristiques I-V des capacités MIM mettent quant à elles en évidence le phénomène d'ancrage du niveau de Fermi où la hauteur de barrière à l'interface métal/diélectrique est fixée par les états de surface présents dans la bande interdite de diélectriques de moyenne ou de forte permittivité [Hobbs2004-1] [Yeo2002].

Dans le cas du Ta_2O_5 , le phénomène d'ancrage du niveau de Fermi ne peut être quantifié à partir des caractéristiques I-V dans la mesure où les mécanismes de conduction dans ce matériau n'ont à ce jour pas encore été clairement définis. Nous proposons néanmoins de déterminer la hauteur de barrière et de quantifier l'ancrage du niveau de Fermi à l'interface TiN/Ta_2O_5 à l'aide de mesures spectroscopiques de photoélectrons X et UV.

2. Construction du diagramme de bande de la structure $TiN/Ta_2O_5/Si$ à l'aide d'analyses XPS et UPS

2.1. Définition de l'ancrage du niveau de Fermi

2.1.1. Modèles du contact métal/diélectrique

Nous avons vu lors de la présentation de la technique KFM que la mise en contact électrique de deux métaux conduit à un transfert d'électrons jusqu'à l'alignement des niveaux de Fermi. Dans le cas d'un contact métal/diélectrique, le modèle de Schottky stipule qu'aucune charge électrique ne traverse l'interface [Schottky1940] (cf. Figure V.4.b). La hauteur de barrière $\Phi_{0,EAM}$ est alors définie selon le modèle de l'affinité électronique « EAM » (*Electronic Affinity Model*) par la relation :

$$q\Phi_{0,EAM} = q\phi_M - q\chi \quad [V.2]$$

où ϕ_M et χ définissent respectivement le potentiel de sortie du métal et l'affinité électronique du diélectrique.

Cependant, de nombreuses observations expérimentales viennent contredire le modèle EAM. Par exemple, Yeo *et al.* ont montré à l'aide de mesures C-V réalisées sur des capacités MIS que la hauteur de barrière formée par le ZrO_2 avec le magnésium ($q\Phi_{0,exp} = 1.65$ eV) est 500 meV plus élevée que celle prédite par le modèle EAM [Yeo2002-2]. L'expérience a été rééditée par les mêmes auteurs avec d'autres métaux en conservant le ZrO_2 comme oxyde de grille (cf. Figure V.5). Les résultats mettent alors en évidence un décalage entre $\Phi_{0,EAM}$ et $\Phi_{0,exp}$ pour toutes les capacités MIS confirmant que le modèle EAM n'est pas valable pour ce diélectrique.

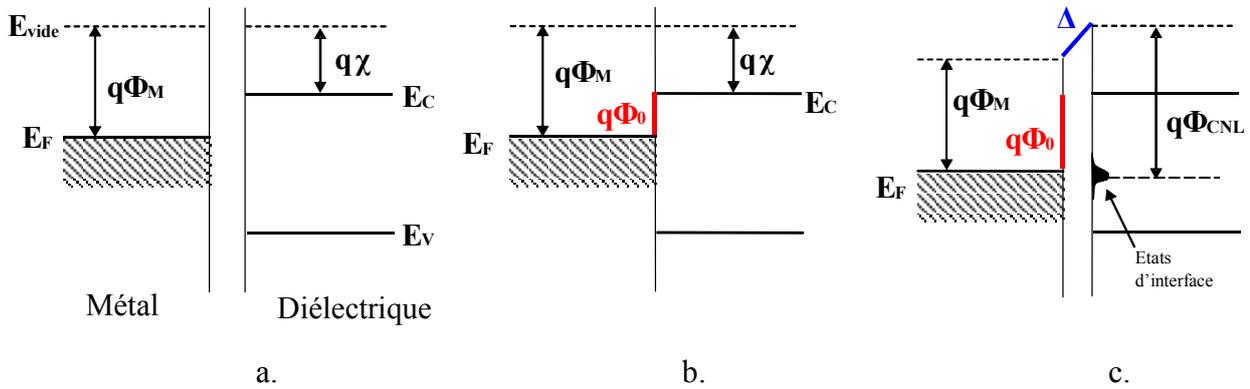


Figure V.4. Schéma de bande d'une interface métal/diélectrique (a) avant contact, (b) après contact selon le modèle EAM ou (c) selon le modèle des dipôles d'interface (cas de la limite de Bardeen, $S=0$).

Cette déviation avec le modèle EAM fut expliquée en premier par Bardeen qui introduisit le principe d'états de surface [Bardeen1947]. Le modèle de Bardeen suggère qu'une forte densité d'états de surface (de l'ordre de 1 par atome) localisée dans la bande interdite du diélectrique peut accrocher le niveau de Fermi du métal. La position du niveau de Fermi du métal s'en trouve alors modifiée par rapport au cas décrit par le modèle EAM (cf. Figure V.4.c). On dit alors que le niveau de Fermi du métal est ancré (en anglais *Fermi Level Pinning*, FLP) par les états de surface du diélectrique. L'écart avec le modèle EAM se quantifie alors par le décalage des niveaux du vide induit par la présence de dipôles à l'interface (noté Δ sur la Figure V.4.c). Suivant l'hypothèse adoptée dans l'étude de la formation des dipôles à l'interface métal/diélectrique, les états d'interfaces responsables de l'ancrage du niveau de Fermi peuvent provenir :

- des états de surface [Tersoff1984] (*VIGS : Virtual Induced Gap States*) ;
- d'une modification des liaisons chimiques à l'interface [Koyanagi1993] (*DIGS : Disorder Induced Gap States*) ;

Chapitre V : Rôle de la composition chimique de l'interface métal/isolant sur les performances électriques de la capacité MIM

- de la présence de lacunes [Spicer1979] (*UDF : Unified Defect Model*) ;
- de l'évanescence des fonctions d'ondes électroniques du métal dans la bande interdite de l'isolant [Louie1976] (*MIGS : Metal-Induced Gap States*).

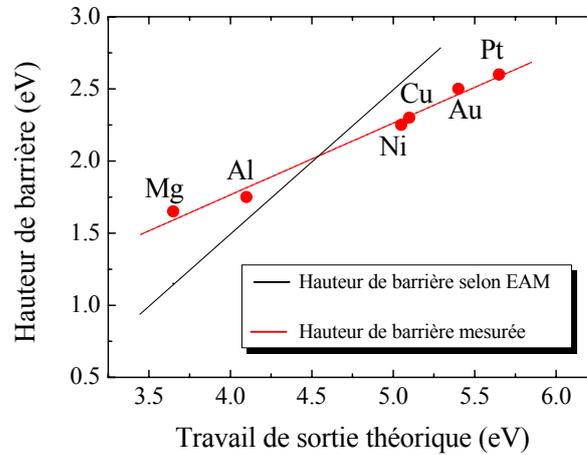


Figure V.5. Hauteur de barrière formée par le ZrO_2 avec plusieurs métaux en fonction du travail de sortie théorique de ces métaux [Yeo2002-2].

Tous ces modèles ont cependant en commun de considérer la surface du diélectrique comme un quasi-métal [Hobbs2004-1]. Les états sont alors répartis dans le volume du diélectrique de manière continue sur une distance δ pouvant varier de 5 à 20 Å en fonction du matériau [Tung2001]. La position énergétique de ces états d'interface est quant à elle définie par le niveau de neutralité de charges E_{CNL} (en anglais *Charge Neutrality Level*). Ce niveau correspond à l'état énergétique occupé le plus haut dans la bande interdite du diélectrique [Tersoff1984]. L'ancrage du niveau de Fermi traduit alors l'alignement du niveau de Fermi E_{FM} du métal avec le niveau de neutralité de charges E_{CNL} du diélectrique (Figure V.4.c).

En tenant compte du phénomène d'ancrage du niveau de Fermi à l'interface métal/diélectrique, la hauteur de barrière $\Phi_{0,FLP}$ est alors définie par :

$$q\Phi_{0,FLP} = S(q\phi_M - q\phi_{CNL}) + (q\phi_{CNL} - q\chi) \quad [V.3]$$

- avec $q\phi_M$ le travail de sortie du métal ;
 $q\phi_{CNL}$ l'énergie des états d'interface par rapport au niveau du vide ;
 χ l'affinité électronique du diélectrique ;
 S le facteur d'ancrage de Schottky.

Le paramètre d'ancrage S définit alors le degré d'alignement du niveau de Fermi du métal avec le niveau de neutralité de charges du diélectrique :

- $S=1$ correspond à la limite de Schottky sans transfert de charges (théorie EAM) ;
- $S=0$ traduit la limite de Bardeen où au contraire l'alignement du niveau de Fermi du métal avec le niveau de neutralité de charges du diélectrique est parfait [Bardeen1947].

Le paramètre S est défini expérimentalement par la pente de la caractéristique $\Phi_{0,exp} = f(\phi_{M,vide})$ (cf. Figure V.5). On montre que le paramètre d'ancrage S du diélectrique est donné par [Monch1986] :

$$S = \frac{1}{1 + 0.1(\varepsilon_{\infty} - 1)^2} \quad [V.4]$$

où ε_{∞} définit à la permittivité du diélectrique liée à la polarisation électronique.

2.1.2. Notion de travail de sortie effectif

Dans le cas d'un ancrage du niveau de Fermi, on nomme « travail de sortie effectif » (noté $\phi_{M,eff}$) le travail qui permettrait d'obtenir la même hauteur de barrière en l'absence d'ancrage (cf. Figure V.6). Il correspond donc à un travail de sortie « équivalent » dans le modèle EAM.

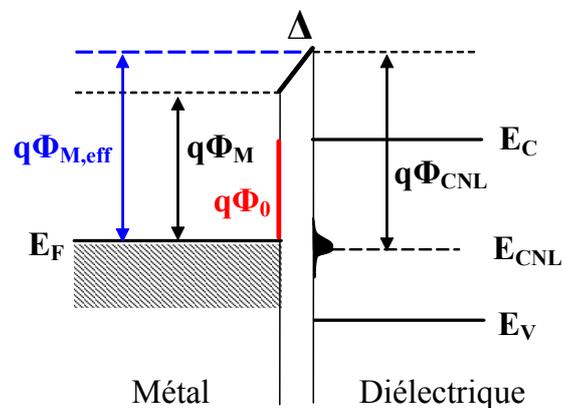


Figure V.6. Schéma représentant la notion de travail de sortie effectif (cas de la limite de Bardeen, $S=0$).

Chapitre V : Rôle de la composition chimique de l'interface métal/isolant sur les performances électriques de la capacité MIM

En remplaçant ϕ_M par $\phi_{M,eff}$ dans l'équation [V.2] et en égalisant les expressions [V.2] et [V.3], on obtient alors :

$$q\phi_{M,eff} = q\phi_{CNL} + S(q\phi_M - q\phi_{CNL}). \quad [V.5]$$

L'écart observé entre ϕ_M et $\phi_{M,eff}$ pour différents métaux déposés sur SiO₂ et HfO₂ est présenté sur la Figure V.7 [Yeo2002-2]. Dans cette expérience, les travaux de sortie effectifs ont été déduits des hauteurs de barrière extraites des caractéristiques C-V de capacités MIS. La Figure V.7.a indique que l'écart entre ϕ_M et $\phi_{M,eff}$ est très faible lorsque les métaux sont déposés sur SiO₂. Le paramètre d'ancrage S , défini par la pente de la courbe $\Phi_{0,exp} = f(\phi_{M,vide})$, est ici proche de 1 (0.95).

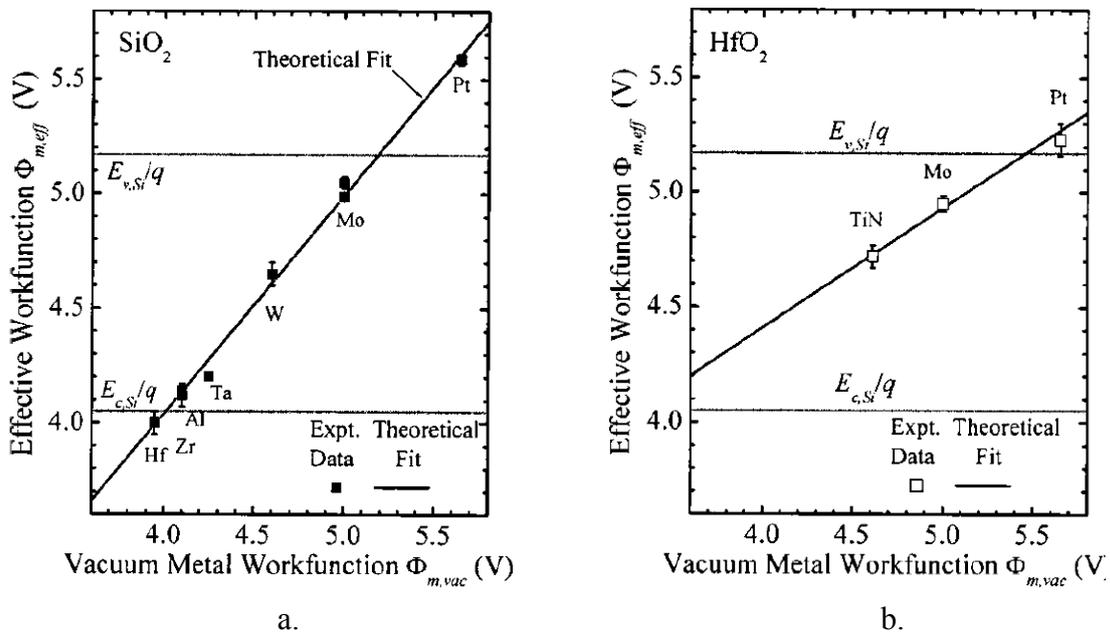


Figure V.7. Travaux de sortie effectifs de différents métaux déposés sur (a) SiO₂ et (b) HfO₂ en fonction de leurs travaux de sortie théoriques [Yeo2002-2].

Par contre, lorsque les films métalliques sont déposés sur HfO₂, on constate un net écart entre ϕ_M et $\phi_{M,eff}$ (cf. Figure V.7.b). Dans le cas du TiN par exemple, on note une augmentation de $\phi_{M,eff}$ par rapport à ϕ_M de 150 mV environ. Le paramètre d'ancrage S du HfO₂ est alors égal à 0.52.

Les paramètres d'ancrage S de différents diélectriques calculés à partir de la relation [V.4] [Robertson2000] ou mesurés expérimentalement [Yeo2002-2] sont

Chapitre V : Rôle de la composition chimique de l'interface métal/isolant sur les performances électriques de la capacité MIM

répertoriés dans le Tableau V.4. Comparé aux autres diélectriques, on constate que le Ta₂O₅ induit un ancrage du niveau de Fermi relativement important ($S=0.4$).

Tableau V.4. Comparaison des paramètres d'ancrage S théoriques de différents diélectriques [Robertson2000] avec ceux extraits expérimentalement [Yeo2002-2].

Diélectrique	E_g (eV)	$q\chi$ (eV)	ϵ_∞	$E_{CNL}-E_V$ (eV)	S (calculé) [Robertson2000]	S (expérimental) [Yeo2002-2]
SiO ₂	9	0.8	2.25	4.5	0.86	0.95
Si ₃ N ₄	5.3	2.1	3.8	2.6	0.51	0.59
Ta₂O₅	4.4	3.2	4.84	3.3	0.4	-
HfO ₂	6	2.5	4	3.7	0.53	0.52
Al ₂ O ₃	8.8	1	3.4	5.5	0.63	0.69
ZrO ₂	5.8	2.5	4.8	3.6	0.41	0.52

2.2. Construction du diagramme de bande du système TiN/Ta₂O₅/Si

L'utilisation de la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et UV (UPS) dans la caractérisation des propriétés électroniques des hétérostructures est une méthode bien connue et publiée dans la littérature depuis près de 30 ans [Waldrop1979]. Les gammes d'énergies des ondes électromagnétiques utilisées dans ces deux techniques ($h\nu_{XPS} = 1253.6 \text{ eV}$ et $h\nu_{UPS} = 21.2 \text{ eV}$) permettent d'obtenir des informations précises sur la position du niveau de cœur ainsi que sur la position de la bande de valence des matériaux. Dans cette étude, nous proposons de construire le diagramme de bande complet de la capacité MIS TiN/Ta₂O₅/Si par spectroscopie de photoélectrons. Toutes les analyses XPS et UPS présentées dans ce paragraphe ont été réalisées par l'équipe du Pr. R. Nemanich du département de physique de *North Carolina State University (NCSU)*.

2.2.1. Description des échantillons

La construction d'un diagramme de bande d'une capacité MIS impose de réaliser les analyses XPS et UPS à différentes étapes de l'élaboration du composant. Deux types d'échantillons ont donc été fournis au laboratoire de *NCSU* :

Chapitre V : Rôle de la composition chimique de l'interface métal/isolant sur les performances électriques de la capacité MIM

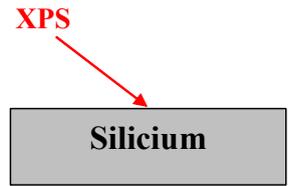
- *substrats de silicium vierge* (type-p, $q\Psi_B = E_F - E_V = -0.3\text{ eV}$) : ces échantillons vont permettre de définir les caractéristiques intrinsèques du silicium avant le dépôt du diélectrique (mesure UPS) ;
- *couches de Ta₂O₅ de 3 nm d'épaisseur déposés par PEALD sur Si* : ces échantillons sont utilisés pour caractériser les propriétés électroniques du diélectrique (mesure UPS). Leur faible épaisseur permet aussi d'observer l'évolution de la courbure de bande dans le silicium après dépôt du Ta₂O₅ (mesure du déplacement du pic Si_{2p} par XPS). Une fine couche de SiO₂ formée à l'interface Si/Ta₂O₅ doit alors être prise en compte lors de l'analyse. Deux couches de Ta₂O₅ de 3 nm d'épaisseur élaborées par PEALD ont été caractérisées :
 - une couche de Ta₂O₅ sans post-traitement. Dans la suite de ce paragraphe, cet échantillon sera nommé « Ta₂O₅/Si »,
 - une couche de Ta₂O₅ ayant subi après dépôt un traitement plasma N₂O. Le temps de traitement a alors été adapté afin de limiter la croissance de la couche de SiO₂ à l'interface. Dans la suite de ce paragraphe, cet échantillon sera nommé « Ta₂O₅-N₂O/Si ».

Une fois les mesures spectroscopiques réalisées sur le Ta₂O₅, un film métallique de TiN est déposé *in situ*. Cette opération est réalisée directement après les mesures XPS et UPS sans que l'échantillon ne soit retiré de l'instrument de mesure. Cette technique permet de garantir un bon état de surface de la couche de Ta₂O₅ et rend possible la comparaison des spectres obtenus avant et après dépôt du TiN. Afin de pouvoir effectuer une mesure XPS au niveau de l'interface TiN/Ta₂O₅, une couche mince de TiN de 2 nm est nécessaire. Cette couche est élaborée en deux temps. Tout d'abord, une couche de 2 nm de titane est déposée sur le Ta₂O₅ par RPCVD (*Reduced Pressure Chemical Vapor Deposition*). Ensuite, la couche de titane est nitrurée à l'aide d'un plasma d'azote (10⁻⁴ torr, 300 W, température ambiante).

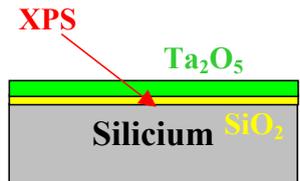
2.2.2. Méthode expérimentale

Avant d'effectuer les mesures XPS et UPS, tous les échantillons ont été préalablement nettoyés dans un bain à ultrasons de méthanol pendant 5 minutes puis rincés 10 secondes à l'eau désionisée. Les propriétés électroniques des couches et des interfaces des capacités MIS sont ensuite caractérisées en cinq étapes que nous allons détailler :

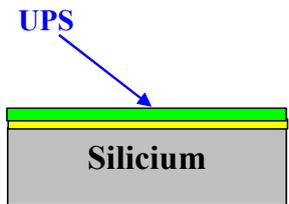
1) une mesure XPS est tout d'abord réalisée sur le substrat de silicium (cf. Figure V.8.a). On obtient alors la position énergétique du niveau Si_{2p} (99.1 eV) définissant la position du niveau de Fermi avant dépôt du Ta_2O_5 ;



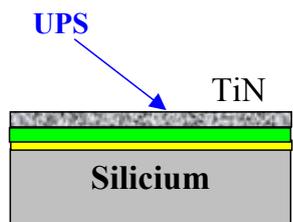
2) une nouvelle mesure XPS est effectuée sur l'échantillon Ta_2O_5/Si . L'épaisseur de Ta_2O_5 est suffisante pour obtenir une surface complètement recouverte et pour permettre de mesurer la position du niveau Si_{2p} (cf. Figure V.8.b). Cette quantité est ensuite comparée à la position du pic mesurée sur le substrat de Si vierge (99.1 eV). La différence des deux positions indique alors l'effet du Ta_2O_5 sur la courbure de bande dans le silicium. La mesure XPS donne aussi accès à la position du niveau Ta_{4f} avant dépôt de la couche de TiN (cf. Figure V.8.d) ;



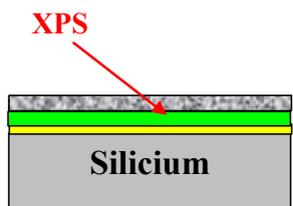
3) une mesure UPS est ensuite réalisée sur l'échantillon Ta_2O_5/Si (cf. Figure V.8.c). La largeur du spectre w permet de définir l'affinité électronique du Ta_2O_5 ($q\chi = h\nu - w - E_g$). Les énergies de début et de fin d'ionisation donnent quant à elles respectivement les positions du maximum de la bande de valence du Ta_2O_5 E_{V,Ta_2O_5} et du niveau du vide E_{vide} par rapport au niveau de Fermi E_F de référence commun à tous les échantillons (échantillons et spectromètre connectés électriquement) ;



4) la couche de TiN de 2 nm d'épaisseur est ensuite déposée *in situ* sur le Ta_2O_5 . Une mesure UPS permet de mesurer le travail de sortie de la couche métallique à l'aide de la relation $q\phi_M = h\nu - w$ (cf. Figure V.8.e) ;



5) enfin, une dernière analyse XPS est effectuée sur l'empilement TiN/ Ta_2O_5 afin de caractériser les propriétés de l'interface supérieure de la capacité MIS (cf. Figure V.8.d). Le décalage du pic Ta_{4f} renseigne alors sur la présence éventuelle d'un champ électrique dans le film de Ta_2O_5 .



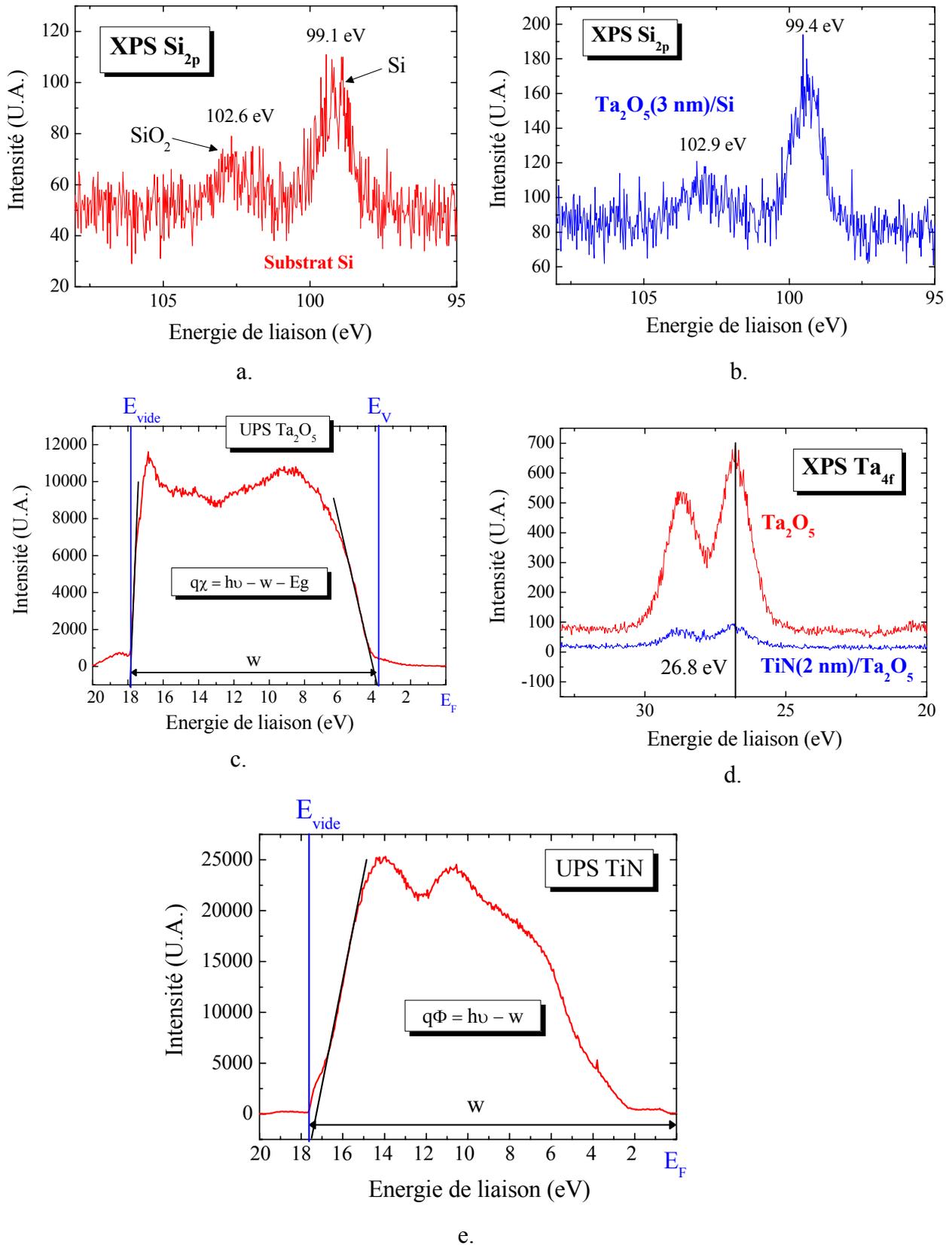


Figure V.8 Spectres XPS et UPS obtenus sur (a) un substrat de Si ainsi que sur les empilements (b,c,d) Ta₂O₅/Si et (d,e) TiN/Ta₂O₅/Si.

2.2.3. Résultats expérimentaux

Les positions des niveaux énergétiques obtenues à l'aide des mesures XPS et UPS pour les systèmes TiN/Ta₂O₅/Si et TiN/Ta₂O₅-N₂O/Si sont répertoriées dans le Tableau V.5. Les diagrammes de bande des deux structures sont quant à eux présentés sur la Figure V.9. La notation $\Delta_{dipôles}$ désigne le décalage des niveaux du vide à chaque interface induit par les états de surface des différentes couches. On choisit comme convention de noter $\Delta > 0$ un décalage vers le haut et $\Delta < 0$ un décalage vers le bas. Notons que pour des raisons de clarté, les couches dipolaires ne sont pas représentées sur les diagrammes de bande ce qui conduit à une discontinuité apparente des niveaux du vide. Enfin, pour simplifier la construction du diagramme de bande, nous supposons que le niveau de neutralité de charges E_{CNL} du Ta₂O₅ est aligné avec le niveau de Fermi E_F de référence. Cette approximation peut être justifiée par le fait que le Ta₂O₅ induit un ancrage du niveau de Fermi important ($S = 0.4$).

Les positions énergétiques ont été déduites des propriétés suivantes :

- silicium : $E_g = 1.1$ eV, $q\chi = 4.1$ eV, $q\Psi_B = 0.25$ eV ;
- SiO₂ : $E_g = 9$ eV, $q\chi = 0.8$ eV;
- Ta₂O₅ : $E_g = 4.6$ eV (mesuré par ellipsométrie sur nos échantillons).

Afin de faciliter la compréhension des résultats présentés dans ce paragraphe, nous allons détailler pas à pas la construction des diagrammes de bande en partant du substrat de silicium pour remonter vers l'électrode métallique en TiN. Tout le raisonnement est basé sur les résultats présentés dans le Tableau V.5 ainsi que sur la Figure V.9. Nous discuterons tout d'abord des caractéristiques électroniques du silicium, du Ta₂O₅ et du TiN. La présence des dipôles aux interfaces sera discutée dans un second temps.

1) Position du niveau de Fermi et courbure de bande dans le silicium

Le niveau de Fermi dans le silicium est positionné en fonction de la mesure XPS du niveau de cœur Si_{2p}. Dans le cas d'une surface de silicium vierge, l'analyse XPS indique que le niveau Si_{2p} est localisé 99.1eV en dessous du niveau de Fermi (cf. Figure V.10, courbe rouge). Cette valeur correspond donc au cas de référence sans courbure de bande. Après dépôt de la couche de Ta₂O₅ de 3 nm, l'analyse XPS met en évidence un décalage du niveau Si_{2p} de +0.3 eV vers les hautes énergies (cf. Figure V.10, courbe bleue). Le niveau de Fermi monte alors de 0.3 eV par rapport au cas de référence sans Ta₂O₅ ce qui signifie qu'une courbure de bande apparaît dans le silicium (cf. Figure V.9.a).

Chapitre V : Rôle de la composition chimique de l'interface métal/isolant sur les performances électriques de la capacité MIM

Tableau V.5. Positions des niveaux énergétiques des systèmes TiN/Ta₂O₅/Si et TiN/Ta₂O₅-N₂O/Si mesurées par XPS et UPS.

Paramètres		Energie (eV)	
		TiN/Ta ₂ O ₅ /Si	TiN/Ta ₂ O ₅ -N ₂ O/Si
Silicium	E_F / Si_{2p}	99.4	99.1
	Courbure de bande	0.3	0
Si/SiO ₂	$\Delta_{\text{dipôles}}$	0.2	0.2
SiO ₂ /Ta ₂ O ₅	$\Delta_{\text{dipôles}}$	-1.5	-1.4
Ta ₂ O ₅	$E_{CNL} - E_{V, Ta_2O_5}$	4.2	3.9
	$q\chi$	2.9	3
Ta₂O₅/TiN	$\Delta_{\text{dipôles}}$	0.8	0.4
TiN	$q\Phi_{TiN}$	4.1	4.1
Φ_0	$\Delta E_C(\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiN})$	0.4	0.7

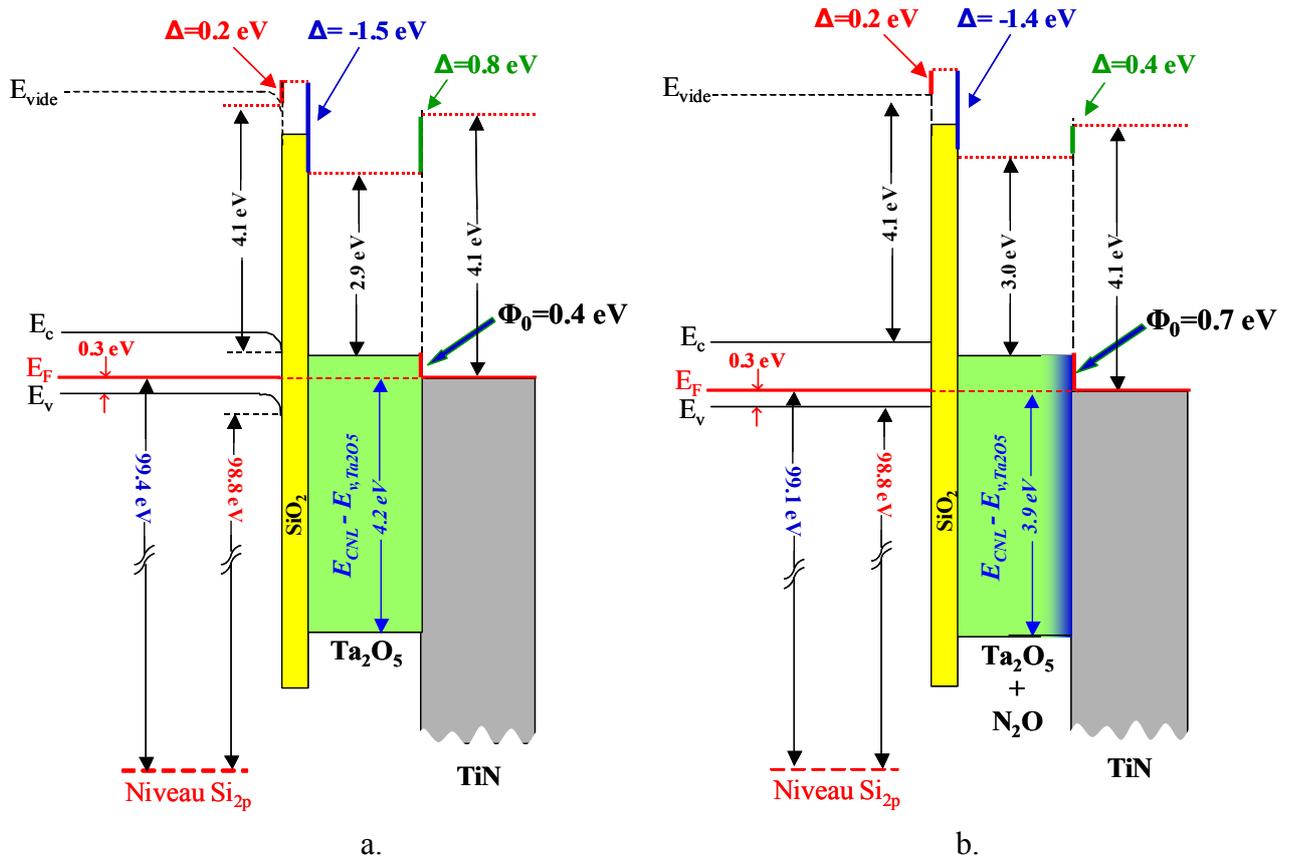


Figure V.9. Diagramme de bande des systèmes (a) TiN/Ta₂O₅/Si et (b) TiN/Ta₂O₅-N₂O/Si obtenus à l'aide de mesures XPS et UPS. Δ représente le décalage des niveaux du vide à chaque interface. On choisit comme convention de noter $\Delta > 0$ un décalage vers le haut et $\Delta < 0$ un décalage vers le bas.

Ce déplacement du niveau de Fermi peut être attribué à la présence de lacunes d'oxygène (chargées positivement) au niveau de l'interface $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$. Ceci conduit alors à une accumulation d'électrons dans le silicium à l'interface Si/SiO_2 afin de satisfaire la neutralité de charges d'espace.

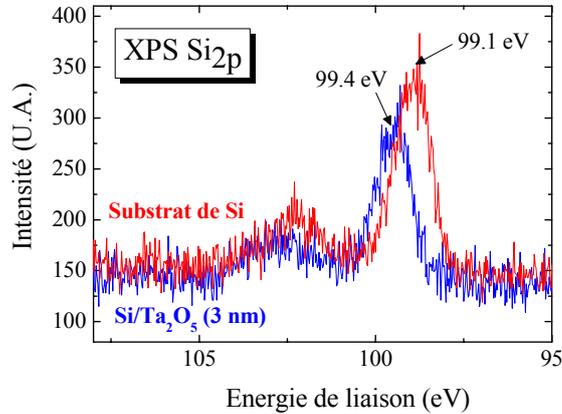


Figure V.10. Spectres XPS mesurés sur un substrat de silicium avant (courbe rouge) et après dépôt (courbe bleue) d'une couche de Ta_2O_5 de 3 nm.

Dans le cas d'une couche de Ta_2O_5 traitée avec un plasma N_2O , les analyses XPS indiquent que le niveau Si_{2p} est localisé 99.1 eV sous le niveau de Fermi, une position énergétique similaire à celle mesurée sur le substrat de silicium vierge. Par conséquent, aucune courbure de bande n'apparaît dans le silicium (cf. Figure V.9.b). Cet état de bande plate après traitement oxydant a été observé par XPS dans de nombreuses études et rapporté dans la littérature dans le cas des interfaces GaN/SiO_2 [Cook2003], Si/TiO_2 [Rothschild2003] et Si/SrTiO_3 [Amy2004]. Dans notre étude, l'état de bande plate après le traitement plasma N_2O semble être lié au fait que les lacunes initialement présentes dans le Ta_2O_5 à l'interface $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ sont en partie comblées.

2) Affinité électronique et niveau de neutralité de charges du Ta_2O_5

Les analyses UPS effectuées sur les deux couches de Ta_2O_5 montrent que l'affinité électronique χ n'est pas affectée par le traitement N_2O ($\chi = h\nu - w - E_g$, cf. Figure V.11). L'écart observé de 0.1 eV est en effet dans la limite de résolution de l'analyse. Les valeurs de $q\chi$ mesurées (≈ 3 eV) sont en bon accord avec celles publiées par Robertson sur le Ta_2O_5 (3.2 eV) [Robertson2000] (Tableau V.4).

La position du niveau de neutralité de charge dans le Ta_2O_5 est quant à elle affectée par le traitement plasma N_2O . En effet, la quantité $E_{CNL} - E_{v,\text{Ta}_2\text{O}_5}$ passe de

4.2 à 3.9 eV après traitement. Cette observation expérimentale semble ainsi confirmer que le plasma N₂O comble des lacunes d'oxygène initialement génératrices de défauts à la surface du Ta₂O₅ et responsables de l'ancrage du niveau de Fermi à l'interface métal/isolant. La surface du diélectrique traitée par un plasma N₂O tend alors vers un comportement de type intrinsèque. Notons enfin que les niveaux de neutralité de charges mesurés sur les couches de Ta₂O₅ sont plus élevés que celui rapporté par Robertson ($E_{CNL} - E_{V,Ta_2O_5} = 3.3 \text{ eV}$) [Robertson2000]. Cet écart peut être attribué aux méthodes de dépôt qui diffèrent pour ces deux études.

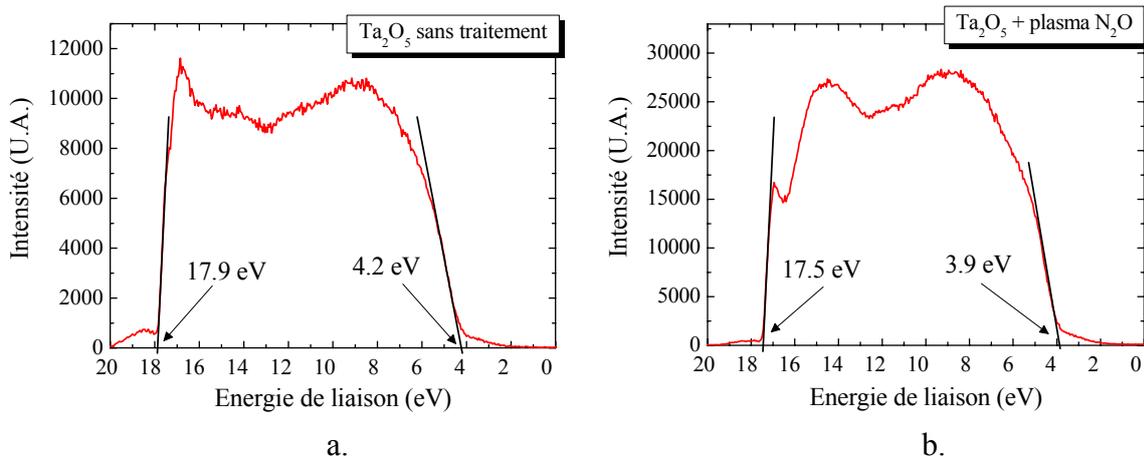


Figure V.11. Spectres UPS mesurés sur une couche de Ta₂O₅ (3 nm) (a) sans et (b) avec N₂O.

3) Travail de sortie du TiN

Les mesures UPS indiquent que les travaux de sortie des films de TiN déposés *in situ* sur les couches de Ta₂O₅ et Ta₂O₅-N₂O sont tous deux égaux à 4.1 eV ($\phi_M = h\nu - w$, cf. Figure V.12). Cette valeur est inférieure à celles communément admises pour ce matériau ($\approx 4.6 \text{ eV}$). Cet écart vient probablement de la méthode de dépôt utilisée dans notre étude (dépôt de Ti à température ambiante puis nitruration) qui conduit à un TiN_x sous stoechiométrique en azote. Le travail de sortie mesuré dans notre étude est en effet proche de celui rapporté par Westlinder *et al.* dans le cas d'un dépôt de TiN PVD réalisé avec un faible flux d'azote (4.15 eV) [Westlinder2004].

On peut aussi envisager que l'épaisseur de TiN (2 nm) soit trop faible pour mesurer le travail de sortie intrinsèque de ce matériau par UPS. Cependant, Cao *et al.* ainsi que Prietsch *et al.* ont montré que le travail de sortie intrinsèque d'un métal pouvait être obtenu par UPS sur des films d'une épaisseur de l'ordre de 2 monocouches (cas du Cs déposé sur GaAs) [Cao1989] [Prietsch1989]. Cette condition est satisfaite dans notre expérience puisque 2 nm de TiN_x correspondent environ à 5 monocouches.

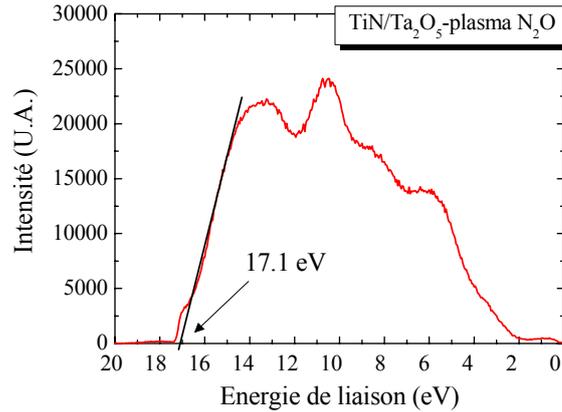


Figure V.12. Spectre UPS mesuré sur une couche de TiN de 2 nm déposée sur un film de Ta₂O₅ avec traitement plasma N₂O.

4) Dipôles à l'interface Si/SiO₂

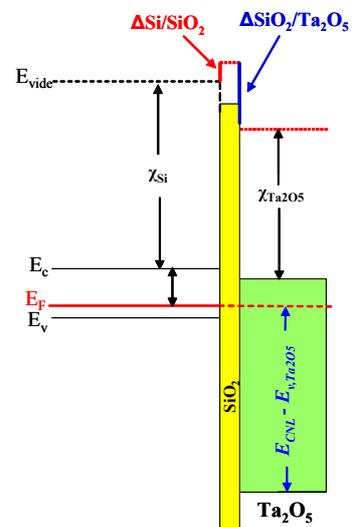
L'écart de niveaux du vide de +0.2 eV localisé à l'interface Si/SiO₂ a été caractérisé lors d'une précédente analyse par le laboratoire de NCSU sur l'empilement Si/SiO₂/HfO₂ [Nemanich2005]. D'autres mesures UPS publiées dans la littérature font état de valeurs similaires. Cook *et al.* ont mesuré selon la même technique un écart de +0.5eV pour cette même interface [Cook2003]. Des mesures complémentaires réalisées par les mêmes auteurs sur les interfaces SiC/SiO₂ ($\Delta_{\text{dipôles}}=+1.1$ eV) et GaN/SiO₂ ($\Delta_{\text{dipôles}}=+1.6$ eV) ont permis alors de mettre en évidence que ces dipôles sont liés aux propriétés de surface du semiconducteur. Dans le cas de l'interface Si/SiO₂, il semblerait que les liaisons Si-O empêchent la surface du silicium de se reconstruire. Selon Cook *et al.*, ce phénomène suffit à lui seul à créer des dipôles à l'interface Si/SiO₂ [Cook2003].

5) Dipôles à l'interface SiO₂/Ta₂O₅

L'écart entre les niveaux du vide à l'interface SiO₂/Ta₂O₅ est calculé en fonction :

- de la position du niveau de Fermi dans le silicium ;
- des dipôles créés à l'interface Si/SiO₂ ;
- de l'affinité électronique du Ta₂O₅ ;
- du niveau de neutralité de charges du Ta₂O₅.

De manière formelle, ceci se définit par la relation :



Chapitre V : Rôle de la composition chimique de l'interface métal/isolant sur les performances électriques de la capacité MIM

$$\Delta_{SiO_2/Ta_2O_5} = \left\{ (E_{vide} - E_F) + q\Delta_{Si/SiO_2} \right\} - \left\{ (q\chi_{Ta_2O_5} + E_g - (E_{CNL} - E_{V,Ta_2O_5})) \right\}. \quad [V. 6]$$

Les dipôles présents à l'interface Si/SiO₂ étant liés aux propriétés du semiconducteur [Cook2003], la quantité Δ_{Si/SiO_2} est constante dans les deux cas de figure. De plus, les analyses UPS indiquent que le traitement plasma N₂O a peu d'effet sur l'affinité électronique du Ta₂O₅ (écart de 0.1 eV proche de l'incertitude de mesure). Ainsi, l'écart des niveaux du vide à l'interface SiO₂/Ta₂O₅ dépend principalement des positions du niveau de Fermi dans le silicium et du niveau de neutralité de charges ($E_{CNL} - E_{V,Ta_2O_5}$). Dans notre expérience, les dipôles présents aux interfaces SiO₂/Ta₂O₅ et SiO₂/Ta₂O₅-N₂O induisent un écart de niveaux du vide de -1.5 et -1.4 eV respectivement. Une analyse similaire réalisée par Nemanich *et al.* sur les structures Si/SiO₂/HfO₂ et Si/SiO₂/ZrO₂ ont mis en évidence des écarts de niveaux du vide aux interfaces SiO₂/HfO₂ et SiO₂/ZrO₂ similaires aux nôtres, respectivement -1.43 et -1.5 eV [Nemanich2005].

Il est cependant délicat d'associer la présence de ces dipôles directement à l'alignement des niveaux de neutralité de charges du Ta₂O₅ et du SiO₂ dans la mesure où aucune expérience n'a pu à notre connaissance caractériser ce paramètre pour le SiO₂. Selon Cook *et al.*, cette difficulté est liée au fait que le paramètre d'ancrage S du SiO₂ est trop élevé pour accéder à cette propriété [Cook2003].

6) Dipôles à l'interface Ta₂O₅/TiN

Dans le cas d'une interface métal/diélectrique de forte permittivité, l'ancrage du niveau de Fermi du métal est mis en évidence dans de nombreux travaux [Robertson2000] [Yeo2002-2]. L'écart avec le modèle EAM se quantifie alors par le décalage des niveaux du vide induit par la présence de dipôles à l'interface. Dans notre étude, le décalage $\Delta_{Ta_2O_5/TiN}$ des niveaux du vide à l'interface Ta₂O₅/TiN est donné par (cf. Figure V.9) :

$$\Delta_{Ta_2O_5/TiN} = \left\{ q\chi + E_g - (E_{CNL} - E_{V,Ta_2O_5}) \right\} - q\phi_M. \quad [V.7]$$

Les analyses UPS indiquent alors que le décalage des niveaux du vide aux interfaces Ta₂O₅/TiN et Ta₂O₅-N₂O/TiN est égale à 0.8 et 0.4 eV respectivement, soit une diminution de 0.4 eV après traitement N₂O. Cet écart traduit alors directement l'effet du plasma N₂O sur l'ancrage du niveau de Fermi qui dépend de la concentration de lacunes d'oxygène (défauts) à la surface de la couche de Ta₂O₅.

7) Barrière de potentiel à l'interface Ta_2O_5/TiN

La hauteur de barrière formée à l'interface TiN/Ta_2O_5 est le paramètre clef de cette étude. C'est elle qui va en partie contrôler l'injection des porteurs dans le diélectrique. Dans notre représentation, la hauteur de barrière est donnée par (cf. Figure V.9) :

$$q\Phi_{0,FLP} = E_g - (E_{CNL} - E_{v,Ta_2O_5}). \quad [V.8]$$

On constate alors que la hauteur de barrière est augmentée de 300 meV après le traitement plasma N_2O . Comme nous l'avons vu précédemment, ceci est lié à la diminution du nombre de lacunes dans le film de Ta_2O_5 . Avant traitement plasma, les lacunes créent un nombre important de défauts de surface qui ancrent le niveau de Fermi de l'électrode. Après plasma N_2O , leur nombre est fortement réduit : on obtient alors un film de Ta_2O_5 dont la surface tend vers un comportement de type intrinsèque. Toutefois, un certain nombre de lacunes subsiste après traitement plasma si l'on se réfère au dipôle de 0.4 eV mesuré après plasma N_2O au niveau de l'interface $Ta_2O_5-N_2O/TiN$. D'un point de vue électrique, cette augmentation de hauteur de barrière après traitement N_2O doit se traduire par une réduction des courants de fuite dans la capacité MIM. Ceci est confirmé par les caractéristiques I-V présentées sur la Figure V.13.

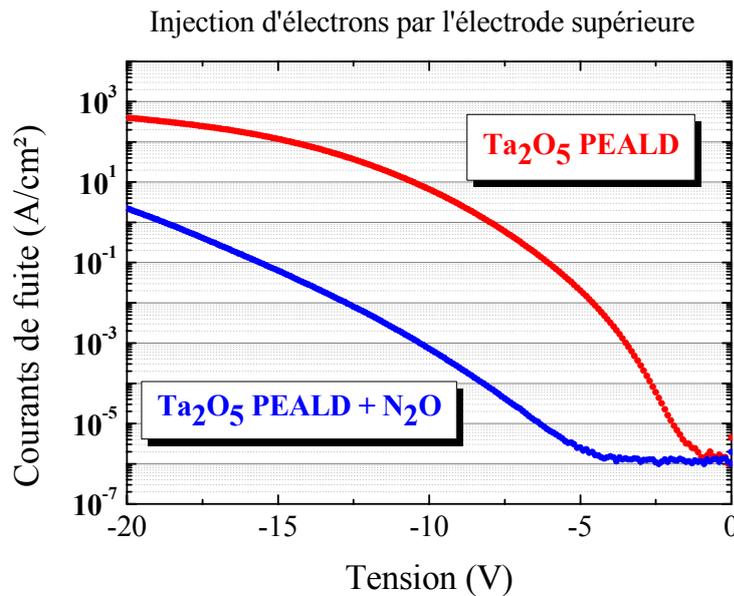


Figure V.13. Densité de courant dans des capacités MIM $TiN/Ta_2O_5/TiN$ et $TiN/Ta_2O_5-N_2O/TiN$ en polarisation négative (Ta_2O_5 de 45 nm d'épaisseur déposé par PEALD).

Sur ce graphique sont représentés les courants de fuite mesurés en polarisation négative (injection des électrons par l'interface supérieure) dans deux capacités MIM TiN/Ta₂O₅/TiN et TiN/Ta₂O₅-N₂O/TiN dont le diélectrique de 45 nm d'épaisseur a été déposé par procédé PEALD. On constate alors que les niveaux de fuite sont diminués d'environ 4 décades lorsque le Ta₂O₅ PEALD a subi un traitement plasma N₂O.

Afin d'associer cette réduction de fuite directement à l'augmentation de hauteur de barrière, il serait nécessaire de modéliser les courants de fuite présentés sur la Figure V.13 afin d'extraire les hauteurs de barrière aux deux types d'interface. Ceci n'est actuellement pas réalisable dans la mesure où les mécanismes de transport dans le Ta₂O₅ n'ont à ce jour pas encore été clairement identifiés.

2.3. Discussion et conclusion

Les diagrammes de bandes des capacités MIS TiN/Ta₂O₅/Si et TiN/Ta₂O₅-N₂O/Si ont été construits à l'aide de mesures spectroscopiques de photoélectrons X et UV. Ces techniques permettent de caractériser directement l'influence des dipôles présents aux différentes interfaces. Comparé au modèle EAM, un diagramme de bande construit à partir de données expérimentales mesurées par XPS et UPS donne les positions réelles des niveaux énergétiques d'une structure MIS avec une incertitude de 0.1 eV (précision de mesure).

Dans le cadre de notre étude, nous voulions comprendre l'impact du traitement plasma N₂O sur les propriétés électriques de la capacité MIM. Des analyses préliminaires avaient indiqué que ce traitement diminue de manière significative la densité de lacunes dans un film de Ta₂O₅ déposé par MOCVD [Deloffre2005]. Un effet bénéfique sur les courants de fuite de la capacité MIM 5 fF.μm⁻² avait alors été observé. Les analyses XPS et UPS que nous avons réalisées sur le Ta₂O₅ déposé par PEALD confirment l'effet bénéfique du plasma N₂O et indiquent que ce traitement permet d'augmenter la hauteur de barrière d'environ 300 meV. Cet accroissement semble être lié à la diminution du nombre de lacunes d'oxygène qui créent initialement des défauts à la surface du Ta₂O₅ et qui ancrent le niveau de Fermi de l'électrode.

Les niveaux de neutralité de charges que nous avons mesurés pour le Ta₂O₅ se situent entre 0.4 et 0.7 eV en dessous de la bande de conduction du Ta₂O₅. Ces valeurs sont relativement proches de celles publiées par Houssa *et al.* sur le même matériau. Les auteurs rapportent en effet qu'un niveau piège localisé 0.8 eV en dessous de la bande de conduction est responsable des courants de fuite dans le Ta₂O₅ [Houssa2000]. D'autres techniques de mesure devront être cependant employées pour confirmer nos résultats expérimentaux.

3. Conclusion du chapitre

Ce chapitre était consacré à l'impact de la composition chimique de l'interface métal/isolant sur les propriétés électriques de la capacité MIM.

Nous avons vu que les concentrations relatives de carbone et d'azote présents dans un film de TiN ont un effet important sur le travail de sortie de l'électrode. Les mesures KFM réalisées sur quatre films élaborés par MOCVD (avec ou sans traitement plasma N_2/H_2) ou par PEALD (avec le TDMAT ou le TiCl comme précurseur) indiquent que le travail de sortie du TiN est d'autant plus haut que la concentration d'azote dans la couche est élevée. L'azote étant plus électronégatif que le carbone, le travail de sortie s'en trouve alors augmenté. Cependant, nous avons noté que les valeurs mesurées par KFM sur les deux films de TiN MOCVD (5.00 et 5.27 eV) sont nettement plus élevées que celles couramment rapportées dans la littérature (≈ 4.6 eV). Pour comprendre cette divergence, des mesures I-V ont été réalisées sur des capacités MIM comportant ces deux matériaux comme électrodes. L'écart de 270 meV mesuré par KFM entre les deux types de TiN MOCVD est alors confirmé par les ajustements de type Fowler-Nordheim réalisés sur les caractéristiques I-V (+300 meV). Cependant, les travaux de sortie des films de TiN MOCVD déduits des hauteurs de barrière sont de 1 à 1.5 eV plus bas que ceux attendus. Cette diminution a été attribuée au phénomène d'ancrage du niveau de Fermi. Dans le cas de l' Al_2O_3 , il semblerait que les lacunes d'oxygène soient responsables de ce phénomène [Bajolet2006].

L'observation de l'ancrage du niveau de Fermi à l'interface TiN/ Al_2O_3 est possible car les mécanismes de transport sont bien connus dans l'alumine. Comme nous l'avons vu auparavant, cette méthode n'est pas applicable pour l'interface TiN/ Ta_2O_5 . Nous avons alors proposé de mesurer la hauteur de barrière formée à l'interface TiN/ Ta_2O_5 par spectroscopie de photoélectrons X et UV. Cette méthode permet de mettre en évidence la présence de dipôles aux différentes interfaces d'une capacité MIS ou MIM. L'intérêt de cette technique réside dans le fait qu'elle permet de caractériser l'impact de la présence de dipôles sur l'ensemble d'une structure MIM ou MIS. Nous avons alors pu comprendre grâce à ces mesures l'effet bénéfique du traitement plasma N_2O sur les courants de fuite dans la capacité MIM $5 \text{ fF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$. Nous avons en effet observé que la diminution du nombre de lacunes (défauts responsables de l'ancrage du niveau de Fermi) a pour conséquence d'abaisser le niveau de neutralité de charge dans le Ta_2O_5 (rapprochement vers la bande de valence). Ceci conduit dans notre cas à une augmentation de la hauteur de barrière de 300meV.

Conclusion générale

Notre travail portait sur une étude détaillée de l'empilement TiN/Ta₂O₅/TiN utilisé dans l'élaboration des capacités MIM 5 fF.μm⁻². Notre étude s'est principalement focalisée sur l'impact de l'interface électrode/diélectrique sur les performances des capacités MIM et des transistors MOS.

Les capacités MIM sont utilisées dans de nombreuses applications tel que les mémoires, les convertisseurs analogique/numériques, le filtrage RF ou le découplage électrostatique. Afin de répondre au cahier des charges fixé par les concepteurs de circuit, le Ta₂O₅ a été choisi en remplacement du Si₃N₄. Une bonne linéarité en tension et une permittivité diélectrique élevée en font un excellent matériau pour cette application. Dans le cas de l'électrode, le choix s'est fait parmi plusieurs métaux largement utilisés en production microélectronique et facilement intégrables. Après étude, c'est le TiN qui a été choisi pour sa bonne stabilité thermodynamique.

Au début de cette étude, les méthodes d'élaboration et de post-traitement du Ta₂O₅ avaient déjà été optimisées. Par contre, peu d'études approfondies avaient été réalisées sur les électrodes et leur impact sur les interfaces. Ce constat se retrouve aussi dans les articles publiés dans la littérature où peu d'études sont consacrées aux électrodes dans l'application MIM. Nous nous sommes donc focalisés sur ce dernier point et avons choisi d'étudier les propriétés morphologiques, électriques et chimiques de l'interface métal/isolant.

Nous avons caractérisé dans un premier temps l'effet de la topographie des interfaces de la capacité MIM sur les courants de fuite. Nous avons 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 nanométriques générant une augmentation importante du champ électrique au niveau de l'interface inférieure.

Des mesures électriques ont ensuite été réalisées sur des capacités MIM constituées d'électrodes inférieures de différentes épaisseurs. Nous avons alors 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 permis de confirmer notre hypothèse sur l'effet paratonnerre généré par les grains de TiN. A la vue de ces résultats, nous préconisons d'utiliser des couches fines de TiN d'environ 10 nm d'épaisseur.

Nous avons ensuite cherché à comprendre comment la cristallinité d'une couche métallique peut affecter son travail de sortie. Ce paramètre a un impact direct sur les performances électriques de la capacité MIM, notamment les courants de fuites. Cette étude a nécessité l'utilisation d'une technique de mesure de potentiel de

surface. Notre choix s'est porté sur le microscope à force atomique en mode Kelvin qui permet de mesurer des variations de potentiel de quelques mV avec une résolution spatiale de 50 nm environ. Notre étude a mis en évidence deux points très importants. Dans le cas du TiN PVD, nous avons vu que le travail de sortie est homogène au sein de la couche mais que la valeur dépend du substrat sur lequel le film est déposé. Dans le cas de couches polycristallines, nous avons observé que le travail de sortie dépendait de l'orientation cristallographique des grains. Ainsi, une électrode en cuivre est à proscrire. Cette étude a aussi permis de montrer que le KFM peut être utilisé pour caractériser les propriétés cristallographiques de couches minces métalliques. Nos conditions expérimentales ont permis d'indexer uniquement les directions principales $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$. Nous estimons qu'une analyse KFM sous vide associée à la méthode de mesure en mode gradient permettrait de définir toutes les directions cristallographiques d'une couche polycristalline.

Dans l'étude consacrée à l'impact de la composition chimique du TiN sur son travail de sortie, nous avons constaté que les concentrations relatives de carbone et d'azote liées aux procédés de dépôt pouvaient avoir un impact important sur le travail de sortie. Nous avons en effet montré à l'aide de mesures KFM qu'une augmentation de la concentration d'azote dans le TiN a pour effet d'accroître son travail de sortie. Ces résultats sont en accord avec les propriétés chimiques respectives du carbone et de l'azote. Néanmoins, une fois le TiN intégré dans une capacité MIM, son travail de sortie extrait des caractéristiques électriques diffère de celui mesuré par KFM. Ainsi, toute réaction chimique au niveau de l'interface métal/isolant (lié à un recuit RTP ou au phénomène d'ancrage du niveau de Fermi) conduit fatalement à un écart entre le travail de sortie *effectif* et celui déterminé par KFM à la surface du matériau. Ces réactions constituent alors la limite majeure de la technique KFM telle que nous l'avons employée. Certaines études montrent cependant qu'il est possible de mesurer le travail de sortie directement au niveau de l'interface métal/isolant avec la méthode KFM après avoir clivé l'empilement (mesure sur la tranche) ou après qu'un polissage en biais ait été effectué (biseau de la surface de l'électrode jusqu'à l'oxyde de grille). Ces techniques nécessitent alors une grande qualité de surface tant en terme de rugosité (après clivage) que de propreté de surface (après polissage).

Nous nous sommes ensuite intéressés aux propriétés chimiques de l'interface métal/isolant et plus particulièrement à l'impact du traitement plasma N_2O sur la hauteur de barrière formée à l'interface TiN/ Ta_2O_5 . Cette analyse a nécessité l'emploi de techniques de spectroscopie de photoélectrons X et UV. Les analyses réalisées sur différents échantillons ont permis de construire le diagramme de bande complet de la structure MIS TiN/ Ta_2O_5 /Si. Nous avons montré que les techniques XPS et UPS

permettent de mettre en évidence la présence de dipôles aux différentes interfaces de la capacité. On constate alors les nombreuses déviations par rapports au modèle de Schottky (modèle EAM). Dans l'étude qui nous concerne, on constate que la hauteur de barrière formée à l'interface TiN/Ta₂O₅ est 800 meV plus basse que celle prédite par le modèle EAM. Cet écart important est lié à la présence d'états de surface dans la bande interdite du Ta₂O₅ qui ancrent le niveau de Fermi du métal. Lorsqu'un post-traitement N₂O est réalisé, cet écart est réduit de 400 meV. L'augmentation de la hauteur de barrière de 300 meV après traitement N₂O conduit alors à une réduction des courants de fuite de près de quatre décades.

Les différentes études que nous avons menées durant cette thèse ont nécessité l'utilisation de techniques de caractérisations émergentes. Elles ont permis de comprendre les mécanismes fondamentaux qui gouvernent les propriétés des diélectriques et des métaux et d'améliorer les performances d'un dispositif qui aujourd'hui a déjà été vendu à des millions d'unités. Les résultats de ces travaux sont aujourd'hui pris en compte pour le développement de la nouvelle capacité MIM 3D qui devra assurer une densité de capacité d'au moins 10 fF.μm⁻².

Références bibliographiques

- [Alers1998-1] G. B. Alers, D. J. Werder, Y. Chabal, H. C. Lu, E. P. Gusev, E. Garfunkel, T. Gustafsson, and R. S. Urdahl, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1517 (1998).
- [Alers1998-2] G. B. Alers, R. M. Fleming, and A. Pinczuk, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1308 (1998).
- [Allen1986] R. E. Allen, O. F. Sankey, and J. D. Dow, *Surf. Sci.* **168**, 376 (1986).
- [Amy2004] F. Amy, S. Wan, A. Kahn, F. J. Walker, and R. A. McKee, *J. Appl. Phys.* **96**, 1635 (2004).
- [Ando82] T. Ando, A.B. Fowler, and F. Stern, *Reviews of Modern Physics* **54**, 437 (1982).
- [Aoyama1996] T. Aoyama, S. Sadai, Y. Okayama, M. Fujisaki, K. Imai, and T. Arikaido, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 977 (1996).
- [Bajolet2006] A. Bajolet, Thèse INPG, “Intégration de capacités MIM tridimensionnelles de 35nF/mm² et au-delà dans des technologies CMOS et BiCMOS” (2006).
- [Bardeen1947] J. Bardeen, *Phys. Rev.* **71**, 717 (1947).
- [Binning1986] G. Binning, C. F. Quate, and Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).
- [Cao1989] Renyu Cao, K. Miyano, T. Kendelewicz, I. Lindau, and W. E. Spicer, *Phys. Rev. B* **39**, 12655 (1989).
- [Carim1985] A. H. Carim and A. Bhattacharyya, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 872 (1985).
- [Chan1976] N. H. Chan and D. M. Smyth, *J. Electrochem. Soc.* **123**, 1584 (1976).
- [Chang1999] J. P. Chang, R. L. Opila, G. B. Alers, and M. L. Steigerwald, *Solid State Technol.*, 43 (Feb. 1999).
- [Chauveau2005] H. Chauveau, rapport de stage INPG effectué au CEA/DRT/LETI/DPTS/SCPIO/LMD, “Caractérisation 2D du Travail de Sortie de Grilles Métalliques et de Lignes d’Interconnexions par du Kelvin Force Microscopy” (2005).
- [Chelvayohan1982] M. Chelvayohan and C. H. B. Mee, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15**, 2305 (1982).
- [Cheng2004] Y. Cheng, “An Overview of CMOS Technology for RF IC Applications”, *The 4th WIMNACT*, Singapore (2004).
- [Chiu1997] F. C. Chui, J. J. Wand, J. Y. Lee, and S. C. Wu, *J. Appl. Phys.* **81**, 6911 (1997).

- [Choi2005] K. Choi, P. Lysaght, H. Alshareef, C. Huffman, H. -C. Wen, R. Harris, H. Luan, P. -Y. Hung, S. Sparks, M. Cruz, K. Matthews, P. Majhi, and B. H. Lee, *Thin Solid Films* **486**, 141 (2005).
- [Cook2003] T. E. Cook, Jr., C. C. Fulton, W. J. Mecouch, K. M. Tracy, R. F. Davis, E. H. Hurt, G. Lucovsky, and R. J. Nemanich, *J. Appl. Phys.* **93**, 3995 (2003).
- [Deloffre2005] E. Deloffre, Thèse INPG, “Fabrication et Caractérisation Physico-chimique et Electrique d’Empilements TiN/Ta₂O₅/TiN - Application aux Capacités MIM pour les Circuits Intégrés Analogiques et Radiofréquence” (2005).
- [Dietzel2005] D. Dietzel, S. Marsaudon, J. P. Aime, C. V. Nguyen, and G. Couturier, *Phys. Rev. B* **72**, 035445 (2005).
- [Ding2004] S.-J. Ding, H. Hu, C. Zhu, S. J. Kim, X. Yu, M.-F. Li, and B. J. Cho, *IEEE Trans. Electron Devices* **51**, 886 (2004).
- [Eastment1973] R. M. Eastment and C. H. B. Mee, *J. Phys. F: Metal Phys.* **3**, 1738 (1973).
- [Ezhilvalavan1998] S. Ezhilvalavan and T.-Y. Tseng, *J. Appl. Phys.* **83**, 4797 (1998).
- [Falster1989] R. Falster, *J. Appl. Phys.* **66**, 3355 (1989).
- [Falvo1999] M. R. Falvo, R. M. Taylor, A. Helser, V. Chi, F. P. Brooks Jr, S. Washburn, and R. Superfine, *Nature* **397**, 236 (1999).
- [Fesquet2005] Laurent Fesquet, Stéphane Monfray, and Jean-Pierre Carrère, “Les Technologies CMOS au Service des Designers”, cours de l’école doctorale EEATS (2005).
- [Fleming2000] R. M. Fleming, a) 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, and A. M. Sergent, *J. Appl. Phys.* **88**, 850 (2000).
- [Frenkel1938] J. Frenkel, *Phys. Rev.* **54**, 657 (1938).
- [Garron1966] R. Garron and C. R. Hebd, *Seances Acad. Sci.* **258**, 1458 (1964).
- [Gartland1972] P.O Gartland, S. Berge, and B.J. Slagsvold, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 738 (1972).
- [Gay1977] J. G. Gay, J. R. Smith, and F. J. Arlinghaus, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 561 (1977).
- [Girard2006] P. Girard and A.N. Titkov, in *Applied Scanning Probe Methodes II, Scanning Probe Microscopy Techniques*, 283 , B. Bhushan and H. Fuchs ed. (Springer-Verlag) (2006).

- [Gros-Jean2002] M. Gros-Jean, S. Cremer, C. Besset, and O. Salicio, *as discussed at the 11th Workshop on Dielectrics in Microelectronics* (2002).
- [Hahn1983] O. P. Hahn and M. Henzler, *J. Appl. Phys.* **54**, 6492 (1983).
- [Hobbs2004-1] C. C. Hobbs, L.R.C. Fonseca, A. Knizhnik, V. Dhandapani, S. B. Samavedam, W. J. Taylor, J. M. Grant, L. G. Dip, D .H. Triyoso, R. I. Hegde, D. C. Gilmer, R. Garcia, D. Roan, M/ L. Lovejoy, R. S. Rai, E. A. Hebert, H.-H. Tseng, S. G. H. Anderson, B. E. White, and P. J. Tobin, *IEEE Trans. Electron Devices* **51**, 971 (2004).
- [Hobbs2004-2] C. C. Hobbs, L.R.C. Fonseca, A. Knizhnik, V. Dhandapani, S. B. Samavedam, W. J. Taylor, J. M. Grant, L. G. Dip, D .H. Triyoso, R. I. Hegde, D. C. Gilmer, R. Garcia, D. Roan, M/ L. Lovejoy, R. S. Rai, E. A. Hebert, H.-H. Tseng, S. G. H. Anderson, B. E. White and P. J. Tobin, *IEEE Trans. Electron Devices* **51**, 978 (2004).
- [Hohenberg1964] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [Houssa2000] M. Houssa, M. Tuominen, V. Afanas'ev, A. Stesmans, S. Haukka, and M. M. Heyns, *J. Appl. Phys.* **87**, 8615 (2000)
- [Iida1990] T. Iida, M. Nakahara, S. Gotoh, and H. Akiba, *IEEE Custom Integration Circuits Conf.*, 18.5.1 (1990).
- [Ino1994] M. Ino, M. Inoue, and N. Yoshimaru, *IEEE Trans. Electron Devices* **41**, 703 (1994).
- [IRTS2006] International Technology Roadmap for Semiconductors (2005) <http://www.itrs.net/Common/2005ITRS/Home2005.htm>.
- [Jacobs1999] H. O. Jacobs, thèse ETH Zürich, "Methods to measure and Modify Electrical Properties on a Nanometer Scale and their Applications in Science and Technology" (1999).
- [Jeong2004] Y. K. Jeong, S. J. Won, D. J. Kwon, M. W. Song, W. H. Kim, O. H. Park, J. H. Jeong, H. S. Oh, H. K. Kang, and K. P. Suh, *Symp. VLSI Tech. Dig.*, 222 (2004).
- [Kahng1960] D. Kahng and M. M. Atalla, *IRE Solid-State Device Res. Conf.*, Pittsburgh, Pa. (1960).
- [Kajita2006] S. Kajita, T. Nakayama, and J. Yamauchi, *Journal of Physics: Conference Series* **29**, 120 (2006).
- [Kamiyama1993] H. Kamiyama, H. Suzuki, H. Watanabe, A. Sakai, M. Oshiba, T. Tatsumi, T. Tanigawa, N. Kasai, and A. Ishiatni, *IEDM Tech. Digest*, 93 (1993).

- [Kelvin1898] L. Kelvin, in “Contact Electricity of Metals”, *Philosophical Magazine* **46**, 82 (1898).
- [Kerber2003] A. Kerber, E. Cartier, R. Graeve, P. J. Roussel, L. Pantisano, T. Kauerauf, G. Groeseneken, H. E. Maes, and U. Schwalke, *IEEE Trans. Electron Devices* **50**, 1261 (2003).
- [Kim1999] Y. S. Kim, Y. H. Lee, K. M. Lim, and M. Y. Sung, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2800 (1999).
- [Kim2001] M. Kim, G. Duscher, N. D. Browning, K. Sohlberg, S. T. Pantelides, and S. J. Pennycook, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4056 (2001).
- [Kim2003] S. J. Kim, B. J. Cho, M. F. Li, X. Yu, C. Zhu, A. Chin, and D.-L. Kwong, *IEEE Electron Device Lett.* **24**, 387 (2003).
- [Kittel1998] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 7ème édition, Ed. Dunod, Paris (1998).
- [Kobayashi1990] K. Kobayashi, H. Miyatake, J. Mituhashi, M. Hirayama and H. Abe, *Symp. VLSI Technology*, 119 (1990)
- [Koga1994] J. Koga, S. I. Takagi, and A. Toriumi, *IEEE IEDM conf.*, 475 (1994).
- [Koyanagi1993] K. Koyanagi, S. Kasai, H. Hasegawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 502, (1993).
- [Lang1970] N. D. Lang and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1**, 4555 (1970).
- [Lau1998] W. Lau, M. Perera, P. Babu, A. Ow, T. Han, N. Snadler, C. Tung T. Sheng and P. Chu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 435 (1998).
- [Lee1997] H. Lee, R. Sinclair, M. Lee, and H-D. Lee, *J. Appl. Phys.* **83**, 139 (1997).
- [Lee2006] M. Lee, W. Lee, and F. B. Prinz, *Nanotechnology* **17**, 3728 (2006).
- [Leskelä1990] M. Leskelä and Niinistö, in *Atomic Layer Epitaxy*, eds. T. Suntola and M. Simpson (Blackie, Glasgow) (1990).
- [Li2004] W. Li and D. Y. Li, *Surf. Rev. Lett.* **11**, 173, (2004).
- [Li2005] W. Li and D. Y. Li, *J. Chem. Phys.* **122**, 064708 (2005).
- [Liou1984] F. Liou and S. Chen, *IEEE Trans. Electron Devices* **31**, 1736 (1984).
- [Lopes1992] M. C. V. Lopes and C. M. Hasenack, *J. Electrochem. Soc.* **139**, 2909 (1992).
- [Lopes1996] M. C. V. Lopes, S. G. dos Santos, and C. M. Hasenack, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 1021 (1996).
- [Louie1976] S. G. Louie and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **13**, 2461 (1976).

- [Lujan2002] G. S. Lujan, T. Schram, L. Pantisano, J. C. Hooker, S. Kubicek, E. Rohr, J. Schuhmacher, and K. De Meyer, *Proceeding of the 32nd ESSDERC*, 583 (2002).
- [Lüth1997] H. Lüth, in *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*, Springer, 499 (1997).
- [Manceau2006] J. P. Manceau, S. Bruyere, S. Jeannot, A. Sylvestre, and P. Gonon, *Proceeding of the IRW* (2006).
- [Martin1987] Y. Martin, C. C. Williams, and H. K. Wickramasinghe, *J. Appl. Phys.* **61**, 4723 (1987).
- [Matsushashi1994] H. Matsushashi and S. Nishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 1293 (1994).
- [Matsukawa2005] T. Matsukawa, C. Yasumuro, H. Yamauchi, M. Masahara, E. Suzuki, and S. Kanemaru, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 094104 (2005).
- [McClelland1987] G. M. McClelland, R. Erlandson, and S. Chiang, in *Review of Process in Quantitative Nondestructive Evaluation*, D. O. Thompson and D. E. Chimenti (Plenum, New York) 6B, 307 (1987).
- [McPherson2003] J. McPherson, J.Y. Kim, A. Shanware, and H. Mogul, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2121 (2003).
- [Melnik2003] V. Melnick, D. Wolanski, E. Bugiel, A. Goryachko, S. Chernjavski, and D. Krüger, *Mat. Sc. and Eng.* **B102**, 358 (2003).
- [Meyer2005] R. Meyer, R. Liedtke, and R. Waserk, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 112904 (2005).
- [Michaelson1978] H. B. Michaelson, *J. Res. Develop.* **22**, No. 1, 72 (1978).
- [Miyairi1998] Keiichi Miyairi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 4900 (1998).
- [Monch1986] W. Monch, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1260 (1986).
- [Moore65] G. E. Moore, *Electronics* **38** (8), 114 (1965).
- [Moriyama2002] M. Moriyama, T. Kawazoe, M. Tanaka, and M. Murakami, *Thin Solid Films* **416**, 136 (2002).
- [Movchan1969] B. A. Movchan and S. V. Demchishin, *Fiz. Met. Metalloved* **28**, 653 (1969).
- [Mulliken1934] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **2**, 782 (1934).
- [Nemanich2005] R. J. Nemanich, C. C. Fulton, J. Choung, and G. Lucovsky, "Electronic Properties of High-k Gate Interfaces", as discussed at the 36th IEEE SISC, Arlington, VA, USA (2005).
- [Nonnenmacher1991] M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle, and H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2921 (1991).

- [Palermo2006] V. Palermo, M. Palma, and P. Samorì, *Adv. Mater.* **18**, 145 (2006).
- [Piner1999] R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong, and C. A. Mirkin, *Science* **283**, 661 (1999).
- [Pinzelli2006] L. Pinzelli, M. Gros-Jean, Y. Bréchet, M. Volpi, A. Bojolet and J. –C. Giraudin, *Proc. of WODIM conf. 2006*, to be published (2006).
- [Poole1916] H. H. Poole, *Phil. Mag.* **32**, 112 (1916).
- [Pourtois2005] G. Pourtois, A. Lauwers, J. Kittl, L. Pantisano, B. Sorée, S. De Gendt, W. Magnus, M. Heyns, and K. Maex, *Microelectron. Eng.* **80**, 272 (2005).
- [Prietsch1989] M. Prietsch, M. Domke, C. Laubschat, T. Mandel, C. Xue, and G. Kaindl, *Z. Phys. B* **74**, 21 (1989).
- [Przychowski2004] M. D. v. Przychowski, G. K. L. Marx, G. H. Fecher, and G. Schönhense, *Surf. Sci.* **549**, 37 (2004).
- [Rachedine03] M. Rachedine, D. Kaczman, A. Das, M. Shah, J. Mondal, and C. Shurboff, *Proc. of the IEEE Radio Frequency Integrated Circuits Symposium*, p. 77 (2003).
- [Robertson2000] J. Robertson, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 1785 (2000).
- [Rogers2002] B. R. Rogers, *Thin Solid Films* **408**, 87 (2002).
- [Rosenwaks2004] Y. Rosenwaks, Th. Glatzel, S. Sadewasser, and R. Shikler, *Phys. Rev. B* **70**, 085320 (2004).
- [Rothschild2003] A. Rothschild, A. Lavakov, Y. Shapira, N. Ashkenasy, and Y. Komem, *Surface Science* **532**, 456 (2003).
- [Sadewasser2002] S. Sadewasser, Th. Glatzel, M. Rusu, A. Jäger-Waldau, and M. Ch. Lux-Steiner, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2979 (2002).
- [Saraf2005] S. Saraf and Y. Rosenwaks, *Surface Science Letters* **574**, L35 (2005).
- [Scardi2000] P. Scardi, M. Leoni, and Y. H. Dong, *International Centre for Diffraction Data, Advanced in X-Ray Analysis* **42**, 492 (2000).
- [Schmutz1998] P. Schmutz and G. S. Frankel, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 2285 (1998).
- [Schottky1940] W. Schottky, *Phys. Z.* **41**, 570 (1940).
- [Shinriki1991] H. Shinriki and M. Nakata, *IEEE Trans. Electron Devices* **38**, 455 (1991).

- [Sjöblom2006] G. Sjöblom, N. Gaillard, D. MAriolle, F. Bertin, A. Bsiesy, M. Gros-Jean, and J. Olsson, “Comparison between physical and electrical work function extraction methods: Kelvin force microscopy vs. capacitance and current measurements”, to be published.
- [Smoluchowski1941] R. Smoluchowski, *Phys. Rev.* **60**, 661 (1941).
- [Spicer1979] W. E. Spicer, I. Lindau, P. Skeath, and C. Y. Su, *J. Vac. Sci. Technol.* **16**, 1422 (1979).
- [Stromme1999] M. Stromme Mattson, G. A. Niklasson, K. Forsgren, and A. Harsta, *J. Appl. Phys.* **85**, 2185 (1999).
- [Sugimura2002] H. Sugimura, Y. Ishida, K. Hayashi, O. Takai, and N. Nakagiri, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1459 (2002).
- [Takagi94] S. Takagi, A. Toriumi, M. Iwase, and H. Tango, *IEEE Trans. Electron Devices* **41**, 2357 (1994).
- [Taur1998] Y. Taur, C. H. Wann, and D. J. Frank, *IEDM Tech. Digest*, 789 (1998).
- [Tersoff1984] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **30**, 4874 (1984).
- [Thornton1977] J. A. Thornton, *Annual Rev. of Mater. Sci.* **7**, 239 (1977).
- [Tu2003] Y. L. Tu, H. L. Lin, L. L. Chao, D. Wu, C. S. Tsai, C. Wang, C. F. Huang, C. H. Lin, and J. Sun, *Symp. VLSI Tech. Dig.* , 79 (2003).
- [Tung2001] R. T. Tung, *Mat. Sc. and Eng.* **35**, 1-138 (2001).
- [Vatel1995] O. Vatel and M. Tanimoto, *J. Appl. Phys.* **77**, 2358 (1995).
- [Wakabayashi2001] H. Wakabayashi, Y. Saito, K. Takeuchi, T. Mogami, and T. Kunio, *IEEE Trans. Electron Devices* **48**, 2363 (2001).
- [Waldrop1979] J. R. Waldrop and R.W. Grant, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1686 (1979).
- [Walter1967] L. C. Walter and R. E. Grace, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 239 (1967).
- [Wasser1990] R. Waser, T. Baiatu, and K. H. Hardtl, *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 1654 (1990).
- [Westlinder2004] J. Westlinder, G. Sjöblom and J. Olsson, *Microelectron. Eng.* **75**, 389 (2004).
- [Wilk1999] G. D. Wilk and R.M. Wallace, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2854 (1999).
- [Wilk2001] G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony, *J. Appl. Phys.* **89**, 5243 (2001).
- [Wilson1966] R. G. Wilson, *J. Appl. Phys.* **37**, 3170 (1966).

- [Yeo2002-1] Y. C. Yeo, P. Ranade, T. J. King, and C. Hu, *IEEE Electron Device Lett.* **23**, 342 (2002).
- [Yeo2002-2] Y. C. Yeo, T. J. King, and C. Hu, *J. Appl. Phys.* **92**, 7266 (2002).
- [Yu2005] H. Y. Yu, J. A. Kittl, and A. Lauwers, *IEDM Technical Digest*, 653 (2005).
- [Zafar1998] S. Zafar, RE Jones, B. Jiang, B. White, P. Chu, D. Taylor, and S. Gillespie, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 175 (1998).
- [Zaima1990] S. Zaima, T. Furuta, Y. Yasuda and M. Iida, *J. electrochem. Soc.* **137**, 1297 (1990).
- [Zisman1932] W. A. Zisman, *Rev. Sci. Instrum.* **3**, 367 (1932).

Publications de l'auteur

Articles publiés dans des revues

Method to Assess the Grain Crystallographic Orientation with a Sub-Micronics Spatial Resolution using Kelvin Probe Force Microscope

N. Gaillard, D. Mariolle, F. Bertin, M. Gros-Jean, and A. Bsiesy.
Applied Physics Letters **89**(15), 154101 (2006).

In Situ Electric Field Simulations in Metal/Insulator/Metal Capacitors

N. Gaillard, L. Pinzelli, M. Gros-Jean and A. Bsiesy.
Applied Physics Letters **89**(13), 133506 (2006).

Characterization of Electrical and Crystallographic Properties of Metal Layers at Deca-Nanometer Scale using Kelvin Probe Force Microscope

N. Gaillard, D. Mariolle, F. Bertin, M. Gros-Jean, M. Proust, A. Bsiesy, A. Bajolet, S. Chhun, and M. Djebbouri.
Microelectronic Engineering **83** (11-12), 2169 (2006).

STMicronics choisit la modélisation multiphysique

M. Le Toullec and N. Gaillard.
Industrie et Technologie **882**, 88 (octobre 2006).

Présentations orales en conférence

[MRS Spring Meeting 2006 \(symposium E12-4\), San Francisco, USA, Apr. 17-21 2006.](#)

Characterization of Metal Layers at Deca-Nanometer Scale using Kelvin Probe Force Microscope: A Step Forward to the Comprehension of Processes Impact on Device Characteristics

N. Gaillard, D. Mariolle, F. Bertin, M. Gros-Jean, and A. Bsiesy.

[36th IEEE Semicond. Interface Specialists Conf. \(SISC\), Washington, USA, Dec 1-3 2005.](#)

Substrate Crystallographic Effect on TiN Work Function

N. Gaillard, D. Mariolle, F. Bertin, M. Gros-Jean, and A. Bsiesy.

[Materials for Advanced Metallization \(MAM\) conference, Grenoble, France, Mar. 6-8 2006.](#)

Characterization of Electrical and Crystallographic Properties of Metal Layers at Deca-Nanometer Scale using Kelvin Probe Force Microscope

N. Gaillard, D. Mariolle, F. Bertin, M. Gros-Jean, A. Bsiesy, A. Bajolet, and S. Chhun.

[COMSOL© Users Conference, Paris, Nov. 15th 2005.](#)

In Situ Electric Field Simulation in Metal/Insulator/Metal (MIM) Capacitors Performed with Interfaces Profiles Numerically Extracted from TEM Micrographs

N. Gaillard, L. Pinzelli, M. Gros-Jean, and A. Bsiesy.

In situ electric field simulation in metal/insulator/metal capacitors

Nicolas Gaillard,^{a)} Luc Pinzelli, and Mickael Gros-Jean
STMicroelectronics, 850 rue Jean Monnet, BP 16, 38926 Crolles Cedex, France

Ahmad Bsiesy
*Université Joseph Fourier, BP 53, 38041 Grenoble Cedex, France and Spintec Laboratory
(CEA and CNRS URA2512), 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France*

(Received 10 April 2006; accepted 17 August 2006; published online 26 September 2006)

The authors report in this letter the effect of interface topography on metal/insulator/metal (MIM) capacitor electrical properties. This analysis was carried out by numerical simulations of the electric field established in a MIM structure with a 45 nm thick Ta₂O₅ film. The metal/insulator interface profiles have been extracted from transmission electron microscopy micrographs of a fully integrated device. This *in situ* approach allows direct comparison between electrical properties and numerical simulations performed on the same device. Results show that the bottom electrode's surface roughness induces a large electric field increase at the interface which could explain MIM capacitor's asymmetrical electrical behavior. © 2006 American Institute of Physics.

[DOI: 10.1063/1.2357891]

In recent years, a large variety of high dielectric constant (high-*k*) materials has been studied in order to find an alternative to SiO₂ that can improve the electrical properties of capacitor-based devices. For instance, the reduction of gate leakage current in sub-0.1- μm complementary metal-oxide semiconductor technology as well as metal/insulator/metal (MIM) capacitor integration density increase can be obtained using high-*k* dielectrics. However, those characteristics do not depend only on the insulator bulk properties (dielectric constant or band gap energy) but also on chemical reactions^{1,2} occurring at metal/insulator interface which are known to affect capacitor electrical properties such as leakage current.³ Besides chemical issues, the topography of metal/insulator interface can have a strong effect on capacitor electrical characteristics due to an aperture effect, which leads to a local increase of the electric field. This has been evidenced by Lopes *et al.*, who performed electrostatic simulations on metal/insulator/semiconductor (Al/SiO₂/Si) capacitors.⁴ In their study, the authors used atomic force microscopy (AFM) to profile the silicon substrate surface and assumed a flat SiO₂/Al interface. They reported an electric field increase of about 90% at the SiO₂/Si interface. This field increase was attributed to the aperture effect rather than to the interelectrode distance reduction, which would lead to a field increase of only 12%. Consequently, we can expect a local onset of the leakage current caused by conduction mechanisms that can be dependent on the electric field strength. This has been reported by Kim *et al.*, who compared leakage current in MIM capacitors with various top interface roughnesses.⁵ To do so, Ta₂O₅ layers with different thicknesses were deposited, leading to a rms roughness range from 1.1 to 10 nm. As a result, the authors observed a 2 MV cm⁻¹ decrease in the transition electric field from electrode-limited (Schottky emission) to bulk-limited (Poole-Frenkel) current as the insulator surface roughness increases. Electric field simulations were also presented in this letter with various drawn triangle shaped metal/insulator inter-

faces. Results clearly indicated a correlation between protrusion shape and electric field strength increase.

In the present study, electrostatic simulations were carried out from representative metal/insulator interface profiles numerically extracted from transmission electron microscopy (TEM) micrographs of fully integrated 5 fF μm^{-2} MIM capacitors. These devices, integrated between two metal interconnect levels, were fabricated using sputtered TiN (~ 30 nm) for top and bottom electrodes and a 45 nm thick Ta₂O₅ dielectric layer deposited by metal organic chemical vapor deposition.⁶ It is important to note that the bottom TiN thin film is deposited on a polycrystalline aluminum layer (bottom interconnect line). Therefore, each underlying layer brings its own contribution to the final stack roughness which can vary during process integration. Consequently, TEM micrographs were preferred to AFM ones in extracting interface profiles because they image the interfaces after a full integration process. This *in situ* approach enables direct comparison between electrical properties and electrostatic simulations on the same device. In reality, profiles were extracted from TEM micrographs of MIM capacitors next to the ones electrically tested to avoid any misinterpretation due to electrical breakdown that might occur during testing. Indeed, a smaller than 0.1 decade leakage current characteristic shift between two adjacent capacitors allows affirming that constitutive layers are identical from the process point of view. Finally, since our aim is to investigate the aperture effect at metal/insulator interface, the selected TEM micrographs concern portions of MIM capacitors located on relatively flat areas of Al grains. The additional possible effect of Al boundaries on the electric field strength will be discussed later.

Interface profiles were extracted from TEM micrographs using a numerical routine developed for this experiment. It is based on a manual fine tuning of the TEM image by modifying matrix comparative filter parameters applied to the image. This operation makes the picture more uniform by rejecting aberration points [Fig. 1(a)]. When uniformity is correct, the profile is extracted using an average comparator and retraced on the original TEM micrograph. During this

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed; electronic mail: nicolas.gaillard@st.com

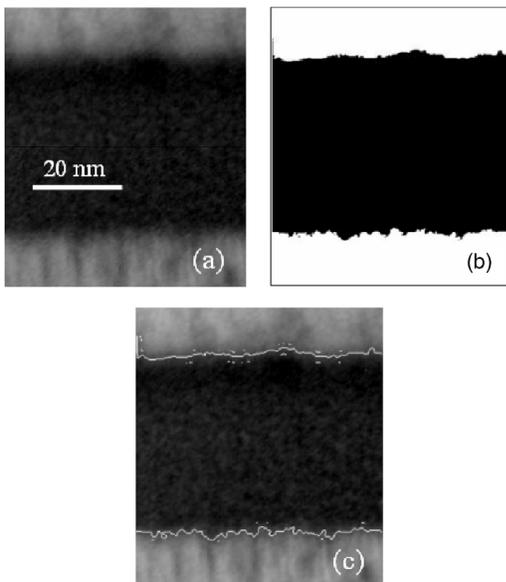


FIG. 1. (a) TEM micrograph, (b) digital treatment, and (c) interface profile superimposition on original TEM picture.

step, each pixel's grey-scale value is compared to a threshold (adjusted by user) and is replaced by a black or white point depending on the result of the comparison [Fig. 1(b)]. Each time a parameter is modified, the extracted profile is immediately retraced on the original TEM picture. This overlay of the interface profiles allows finding easily the best set and avoids, as much as possible, misinterpretations [Fig. 1(c)]. The image is then merged and exported in a readable format to a finite element software where electric field is calculated by solving Poisson's equation.

The electric field map calculated using bottom and top profiles extracted from a TEM micrograph of MIM capacitor is presented in Fig. 2. In this simulation, pure metal electrodes ($\sigma = \infty$) and a Ta₂O₅-like dielectric ($\epsilon_r = 25$) were used. A bias of +5 V was applied at the top electrode and the bottom one was connected to the ground.

As observed by Lopes *et al.*⁴ and Kim *et al.*,⁵ interface topography induces a strong electric field increase located at the apex of protrusions. A field cross section along the red line in Fig. 2 is plotted in Fig. 3. We can observe that the electric field decreases rapidly in the insulator bulk and can be considered constant about 50 Å far from both metal/insulator interfaces. The field reaches 2.21 and 1.41 MV cm⁻¹, respectively, at the bottom and top interfaces

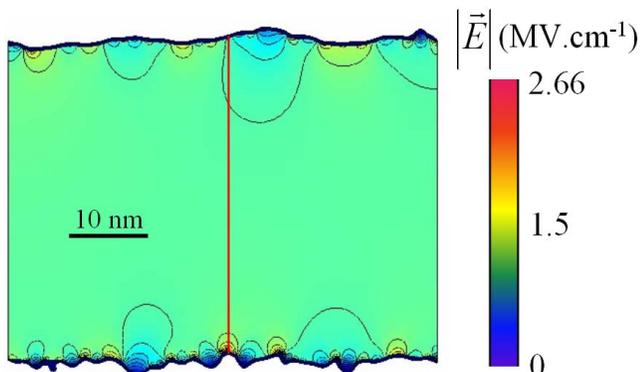


FIG. 2. (Color online) *In situ* electric field distribution in the 45 nm thick Ta₂O₅ layer of a 5 fF μm⁻² MIM capacitor.

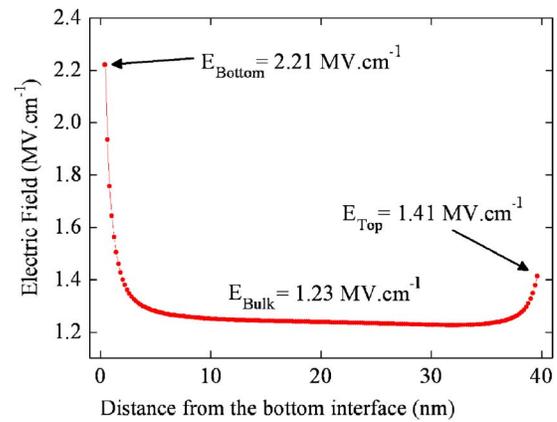


FIG. 3. (Color online) Electric field cross section along the red line in Fig. 2.

and is equal to 1.23 MV cm⁻¹ in the insulator bulk. The local electric field increase at interfaces is attributed to the aperture effect, whereas the one established in the dielectric bulk can be defined in first approximation by the ratio between the applied voltage (5 V) and the electrode spacing (here 40 nm). However, it is important to note that the integral of the electric field between both electrodes is constant and equal to the applied voltage. As a consequence, the field established in the dielectric bulk depends also on the field at both interfaces.

The electric field difference between interfaces can be explained by the fact that roughness at the bottom interface is higher than at the top. In fact, we can expect that the initial bottom interface roughness fixed by the TiN grains is gradually reduced during amorphous Ta₂O₅ deposition process, whose final roughness sets the top interface one. This could therefore explain the asymmetric behavior of MIM current-voltage characteristics as shown in Fig. 4 where, for a given applied potential (for instance, 5 V), leakage current intercept is at least one decade higher for positive bias (bottom electrode injection) than for negative bias (top electrode in-

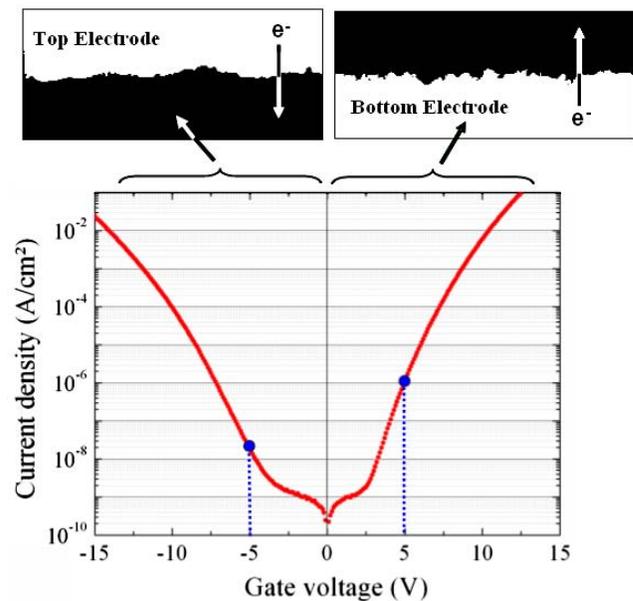


FIG. 4. (Color online) Leakage current characteristic of a 5 fF μm⁻² MIM capacitor and its probable correlation to interface roughness (measured at 25 °C).

TABLE I. Bottom and top interface roughness.

Stack	Roughness (\AA rms)
TiN#1/Al	2.9
TiN#2/Al	6.2
TiN#3/Al	8.3
Ta ₂ O ₅ /TiN#1/Al	5.6
Ta ₂ O ₅ /TiN#2/Al	5.2
Ta ₂ O ₅ /TiN#3/Al	5.9

jection). As a result, according to interface roughness, some conduction mechanisms which depend on electric field strength can be locally activated with different bias thresholds.

To confirm this hypothesis, three different MIM bottom electrode roughnesses were generated during TiN sputtering step on Al while keeping the insulator and the top electrode deposition processes unchanged. Surface roughness measurements using AFM on TiN/Al stacks before and after Ta₂O₅ deposition are reported in Table I. Note that the electrostatic simulation previously presented was performed in the case of a MIM capacitor with the stack labeled TiN#2/Al in Table I as bottom electrode.

First, the origin of electric field dissymmetry shown in Fig. 3, attributed to interface topography difference, is confirmed by AFM measurements since roughness of the TiN#2/Al stack is higher (6.2 \AA rms) than the Ta₂O₅/TiN#2/Al one (5.2 \AA rms). In addition, one can conclude that the 45 nm thick Ta₂O₅ layer roughness is independent of that of the bottom electrode since rms values are nearly constant. These three TiN/Al stacks were then used as bottom electrode of fully integrated MIM capacitors. The leakage current dependence with MIM bottom electrode roughness is reported in Fig. 5. It is clear that bottom electrode injection (+5 V) is strongly increased when bottom electrode roughness grows, as shown by the leakage current increase of more than one decade. On the other hand, top electrode injection (-5 V) remains identical whatever the bottom electrode roughness. This indicates that the topography of a 45 nm thick Ta₂O₅ film, which defines the top interface one, is independent of the bottom electrode roughness. This experiment confirms interface roughness impact on leakage current, in agreement with previously reported simulations⁴ and electrical characterizations.⁵

The present simulations evidence that the metal/insulator interface topography deeply affects the electric field strength. This phenomenon can have a strong effect on device electrical properties as shown by the impact of MIM capacitor bottom electrode roughness on leakage current. However, this geometric effect is probably not the only source of electrical property degradation. In fact, leakage currents mea-

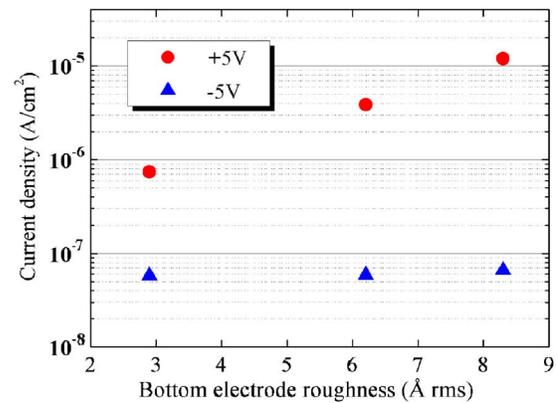


FIG. 5. (Color online) Bottom electrode's roughness dependence on leakage current at +5 and -5 V in an integrated MIM capacitor (measured at 25 °C).

sured for the TiN/Ta₂O₅/TiN#1/Al stack are still higher bias for positive bias than for negative bias, whereas bottom interface roughness is lower (see Table I). This indicates that other metal/insulator interface parameters such as electrical (barrier height) and chemical (process related interfacial layers) properties have to be taken into account. Analyses are currently performed to define the balance between previously mentioned properties and the reported topography impact. In addition, it is important to note that the topography of Al grain boundaries could also have an impact on the electric field strength in MIM capacitors, even if deposition processes of metal and dielectric layers are conformal. This phenomenon is also considered as an aperture effect at a larger scale, which could also generate electric field hotspots. A study of geometrical parameters such as grain boundaries in flat MIM capacitors or corners in trench capacitors is currently in progress and will be reported later.

The authors would like to thank J. M. Dedulle for his encouragement and advices on simulation.

¹J. P. Chang, M. L. Steigerwald, R. M. Fleming, R. L. Opila, and G. B. Alers, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3705 (1999).

²C. C. Hobbs, L. R. C. Fonseca, A. Knizhnik, V. Dhandapani, S. B. Samavedam, W. J. Taylor, J. M. Grant, L. G. Dip, D. H. Triyoso, R. I. Hegde, D. C. Gilmer, R. Garcia, D. Roan, M. L. Lovejoy, R. S. Rai, E. A. Hebert, H.-H. Tseng, S. G. H. Anderson, B. E. White, and P. J. Tobin, *IEEE Trans. Electron Devices* **51**, 971 (2004).

³R. 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, and A. M. Sergent, *J. Appl. Phys.* **88**, 850 (2000).

⁴M. C. V. Lopes, S. G. dos Santos, and C. M. Hasenack, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 1021 (1996).

⁵Y. S. Kim, Y. H. Lee, K. M. Lim, and M. Y. Sung, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2800 (1999).

⁶E. Deloffre, L. Montès, G. Ghibaudo, S. Bruyère, S. Blonkowski, S. Bécu, M. Gros-Jean, and S. Crémer, *Microelectron. Reliab.* **45**, 925 (2005).

Method to assess the grain crystallographic orientation with a submicronic spatial resolution using Kelvin probe force microscope

Nicolas Gaillard^{a)} and Mickael Gros-Jean

STMicroelectronics, 850 rue Jean Monnet, BP 16, 38926 Crolles Cedex, France

Denis Mariolle and François Bertin

CEA-LETI, MINATEC, 17 avenue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France

Ahmad Bsiesy

Université Joseph Fourier, BP 53, 38041 Grenoble Cedex, France

and Spintec Laboratory (CEA and CNRS URA2512), 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France

(Received 11 April 2006; accepted 16 August 2006; published online 10 October 2006)

In thin polycrystalline copper film, a direct correlation between the grain crystallographic orientation and the work function has been evidenced by comparing Kelvin probe force microscope (KFM) mapping and electron backscattered diffraction analysis performed over the same region. As a result, work function mapping provided by KFM technique can be used to assess the crystallographic properties of thin layers with a spatial resolution better than 100 nm. © 2006 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2359297]

Since the invention of the Kelvin probe force microscope (KFM) in 1991, imaging of the contact potential difference (CPD) down to the decananometric size range is possible.¹ This technique, which is a variant of the well known Kelvin probe,² allows the CPD to be measured with a sensitivity less than 10 meV and a spatial resolution of a few tens of nanometers.³ KFM can be operated at normal pressure or in UHV to investigate semiconductors,⁴ organic materials,⁵ as well as metals.⁶ In the latter case, both experimental^{7–9} and theoretical studies¹⁰ show that the CPD of metals can depend on their crystalline orientation. In this letter, we report work function (WF) mappings at decananometer scale of polycrystalline copper films with a grain size smaller than 1 μm . As KFM is sensitive to the surface preparation¹¹ and environmental artifacts when operated in air,¹² we first calibrate the apparatus by measuring the modification of the CPD in relation to moisture content of air. Then, we demonstrate a direct correlation between the grain WF and the crystallographic orientation using a comparison of the potential mapping and the electron back scattered diffraction (EBSD) analysis performed over the same copper area.

The KFM used in this experiment is fixed on a commercial atomic force microscope (AFM) and the WFs were measured using the lift-scan mode technique.¹³ To limit the effect of the surroundings, the KFM has been installed in a glove box in which a dry N_2 flux is constantly blown. This configuration permits a low relative humidity (RH) level of about 2% to be maintained. In fact, the potential measured by Kelvin probe techniques can be separated into two main components:¹¹ the surface potential, defined by the bulk chemical potential and the intrinsic surface properties, and the extrinsic potential, which depends on the composition of the environment. The contribution of the extrinsic potential on the CPD measurement can be easily observed by varying the RH in the glove box. Figure 1 shows successive CPD

scans performed along the same line on a copper layer for different RH values. As a result, an increase in the RH leads to a reduction in the potential contrast. In our experiment, the RH was maintained around 2%, leading to a potential contrast of about 45 meV on copper samples. Surface potential measurements were performed with iridium/platinum coated AFM tips. The WFs of the tips were calibrated with platinum samples previously characterized with a classical Kelvin probe. The WFs of the tips ranged from 5.0 to 5.2 eV. The resonant frequencies of the cantilevers were automatically tuned before each measurement and were in the 70–80 kHz range. It is important to note that a lift-mode scan was chosen for these analyses. This scan mode keeps the tip-to-sample distance constant during the analysis and limits consequently the impact of the topography on the WF measurement. Indeed, we have observed large CPD variations to be correlated with the sample topography using the linear-mode scan, which keeps the tip height constant. To maintain a constant tip-to-sample distance during the CPD analysis, the surface is first scanned in the standard AFM tapping mode. Then, during the CPD measurement, the tip height is set in regard to the preacquired surface topography.

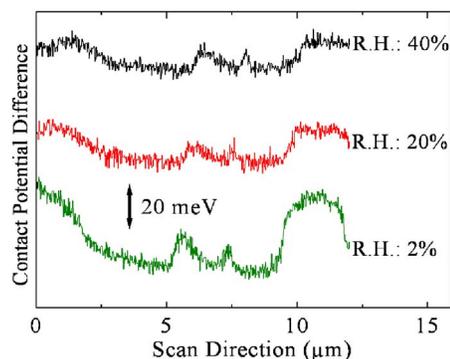


FIG. 1. (Color online) CPD between the KFM tip and a copper layer surface obtained by scanning the same line for different relative humidities (RHs). CPD amplitudes are, respectively, 20, 25, and 45 meV for 40%, 20%, and 2% RHs.

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed; electronic mail: nicolas.gaillard@st.com

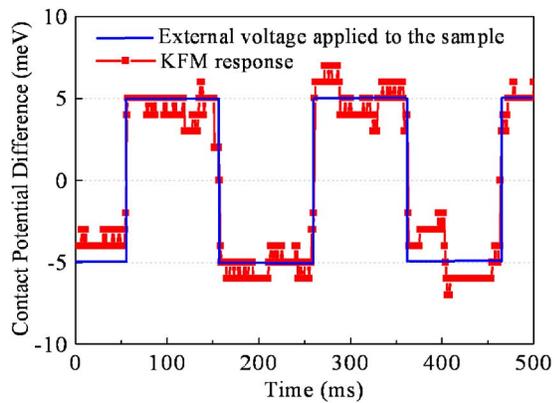


FIG. 2. (Color online) Electrical response of the KFM to a 10 mV peak to peak square-wave external excitation. The electric accuracy is smaller than 5 meV.

In this experiment, the tip-to-sample distance was kept at 50 nm.¹⁴ These settings lead typically to a noise level of the KFM smaller than 5 meV as shown in Fig. 2 with a 10 mV peak to peak square-wave external excitation.

The WF measurements presented in letter paper were conducted on a polycrystalline copper film as processed in the semiconductor industry. The sample was prepared with a standard copper process flow used in integrated circuit interconnects. First, an 8 in. silicon wafer was thermally oxidized and then coated by a chemical vapor deposited 100 Å thick TiN barrier. Then, a copper seed layer was deposited followed by a 1.4 μm thick Cu film grown by electrochemical deposition. After deposition steps, the sample was annealed for 30 min at 400 °C, leading to a polycrystalline structured surface with a mean grain size of about 3 μm. Finally, the copper film thickness was reduced to 0.7 μm by chemical mechanical polishing (CMP) to decrease the surface roughness down to 1 nm rms over a 30 × 30 μm² area.

To allow different surface characterizations to be performed over the same copper area, a mark was engraved with a focused ion beam (FIB) system on the sample surface. All subsequent surface measurements were performed on the same area lying at about 70 μm from this reference mark as shown by Fig. 3. This distance is large enough to consider the probed area as free of FIB-induced damage.

Figure 4 shows (a) the topography and (b) the WF mappings measured with the KFM over the same polished copper area. Topography and WF range measured on this region are 9.6 nm and 42 meV, respectively. The topography mapping shows the polycrystalline character of the copper film after

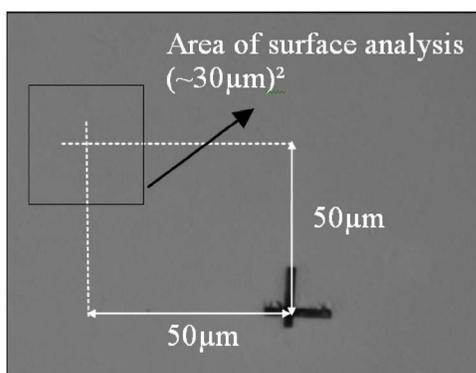


FIG. 3. (Color online) Picture of the probed copper area with regard to the FIB engraved reference mark.

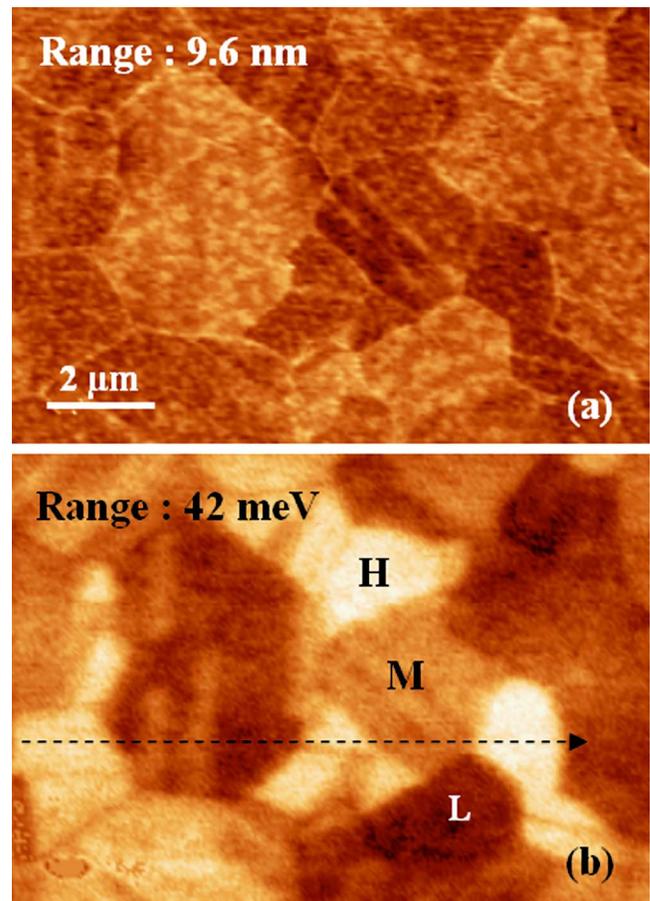


FIG. 4. (Color online) (a) Topography and (b) WF mappings of the same polished copper area (12 × 8 μm²).

the grain boundaries are revealed by the CMP process. The polycrystalline character of the copper film can also be monitored with high contrast using potential mapping (i.e., WF) as shown in Fig. 4(b). In fact, features can be sorted with regard to the WF value into three distinct regions corresponding to high, medium, and low WFs respectively labeled H, M, and L in Fig. 4(b). Those potential variations within the copper layer have to be attributed directly to the grain crystallographic properties and not to the roughness cross-talk on CPD measurement since the sample was polished and analyzed with the topography independent lift-mode scan. To show the link between the grain crystalline orientation and the WF value, an EBSD analysis was performed on the same area previously characterized with the KFM. The brightness of the electron source allows an assignment of the crystallographic orientation of the copper grains with a 50 nm lateral resolution. The critical angle chosen for this analysis was 7.5°. This means that to be indexed along a given crystallographic axis, a grain can have at maximum a disorientation angle of 7.5°. Copper grain indexation obtained by EBSD analysis is presented in Fig. 5. Here, only main crystallographic orientations, i.e., <111>, <100>, and <110>, are presented. The other grains, assigned with higher Miller indices, were not taken into consideration for this experiment to avoid any misinterpretation linked to the overlap of crystallographic directions. They consequently appear as gray areas in Fig. 5. In fact, automatic crystallographic assignment provided by EBSD softwares is defined by the angle between the grain crystallographic axis and the surface normal whereas both the angle and the inter-reticular distance would

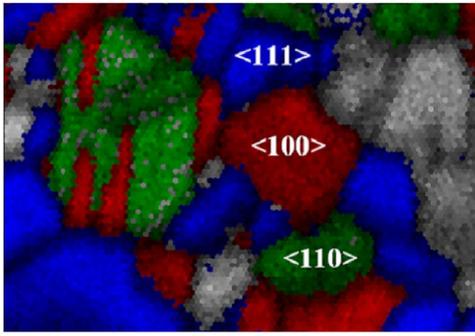


FIG. 5. (Color online) EBSD analysis of the Cu area previously characterized with KFM technique ($12 \times 8 \mu\text{m}^2$).

be necessary to provide a precise indexation. Since the overlap of the crystallographic directions depends on the critical angle, smaller values (2.5° and 5°) were investigated but unfortunately resulting mappings showed multiple intragrain indexations. As a consequence, only main crystallographic orientations (i.e., $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$, and $\langle 110 \rangle$), of which relative angles avoid crystallographic directions overlap for a critical angle of 7.5° , are represented on EBSD mapping.

If one now compares EBSD analysis (Fig. 5) to the WF mapping [Fig. 4(b)], it is obvious that each crystallographic orientation corresponds to a specific surface potential, i.e., high, medium, and low WF values respectively measured on $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$, and $\langle 110 \rangle$ grains. For face-centered-cubic lattice systems such as Al, Ag, and Cu, calculations showed that the densest face is $\langle 111 \rangle$, followed by $\langle 100 \rangle$ and $\langle 110 \rangle$. As a consequence, our experiment is in agreement with experimental analyses on single crystal materials⁷⁻⁹ as well as with general theory on metals:¹⁰ the denser the crystallographic face, the higher the WF. This relationship is confirmed by the potential profile in Fig. 6 obtained along the dashed line on the WF mapping shown in Fig. 4(b) and sequenced with regard to the associated EBSD analysis. For clarity, only relative WF variations are plotted. The origin of the WF axis corresponds here to 4.86 eV.

The WFs measured in this study are equal to 4.86, 4.88, and 4.90 eV, respectively, for the $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$, and $\langle 111 \rangle$ grain orientations. They differ significantly from those (4.48, 4.59, and 4.94 eV) obtained on clean UHV surface using ultraviolet photoemission spectroscopy.⁹ Indeed, it is well known that chemisorbed and physisorbed species can significantly alter the WF value.^{15,16} Nonetheless, the relative potential variation follows the expected ordering for different grain orientations with higher potentials measured for the

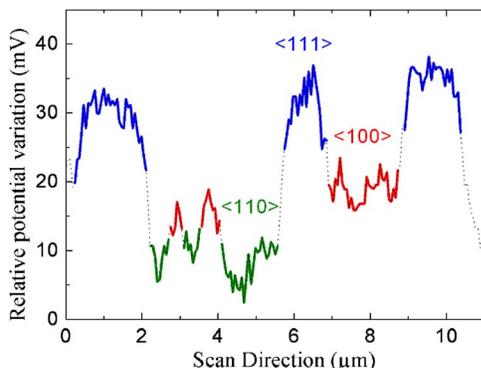


FIG. 6. (Color online) Potential profile along the dashed line on the WF mapping in Fig. 4(b). The origin of the WF axis corresponds to 4.86 eV.

denser atomic areal density and lower potential for the less dense. Using these relative potentials, the crystal orientation can be indexed with confidence.

The assigned WF profile plotted in Fig. 6 shows the WF ranges of $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$, and $\langle 110 \rangle$ grains and demonstrates that it is now possible to perform crystallographic orientation assignment of copper grains directly from WF mapping obtained using KFM. This indicates that KFM can be used to precisely assess the surface crystallography of metal and may become an alternative to EBSD analysis. The main advantage is that KFM measurement is a surface analysis which could show crystallographic heterogeneities at decananometer scale over all layers and thicknesses, whereas the EBSD technique cannot characterize layers thinner than 50 nm. This characteristic of KFM technique could become essential in future microelectronic applications where the control of electrical properties such as the threshold voltage of metal oxide semiconductor field-effect transistors will become increasingly sensitive to local heterogeneities in ultrathin films as dimensions are scaled down.¹⁷ In addition, since the WF of the grain is directly linked to its atomic surface density, we assume that crystallographic assignment obtained by KFM can distinguish orientations which cannot be determined using standard EBSD analysis due to the overlap of crystallographic directions. Such indexation, which requires a high potential contrast, should be obtained using the force gradient method¹⁸ combined with a vacuum or UHV operation.

This work has been carried out in the frame of CEA-LETI/ALLIANCE collaboration, partly funded by the IST NANOCMOS project. The authors wish to thank M. Rivoire and C. Perrot for providing polished copper samples and S. Courtas and M. Grégoire for their help with EBSD analyses.

¹M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle, and H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2921 (1991).

²L. Kelvin, *Philos. Mag.* **46**, 82 (1898).

³G. Leveque, P. Cadet, and R. Arinero, *Phys. Rev. B* **71**, 205419 (2005).

⁴B. J. Rodriguez, W.-C. Yang, R. J. Nemanich, and A. Gruverman, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 112115 (2005).

⁵H. Sugimura, N. Saito, Y. Ishida, I. Ikeda, K. Hayashi, and O. Takai, *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**, 1428 (2004).

⁶B. S. Tanem, G. Svenningsen, and J. Mardalen, *Corros. Sci.* **47**, 1506 (2005).

⁷R. M. Eastment and C. H. B. Mee, *J. Phys. F: Met. Phys.* **3**, 1738 (1973).

⁸M. Chelvayohan and C. H. B. Mee, *J. Phys. C* **15**, 2305 (1982).

⁹P. O. Gartland, S. Berge, and B. J. Slagsvold, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 738 (1972).

¹⁰R. Smoluchowski, *Phys. Rev.* **60**, 661 (1941).

¹¹P. Schmutz and G. S. Frankel, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 2285 (1998).

¹²H. Sugimura, Y. Ishida, K. Hayashi, O. Takai, and N. Nakagiri, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1459 (2002).

¹³H. O. Jacobs, H. F. Knapp, and A. Stemmer, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 1756 (1999).

¹⁴O. Vatel and M. Tanimoto, *J. Appl. Phys.* **77**, 2358 (1995).

¹⁵M. D. v. Przychowski, G. K. L. Marx, G. H. Fecher, and G. Schönense, *Surf. Sci.* **549**, 37 (2004).

¹⁶H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*, 3rd edition (Springer, Berlin, 1997), Chap. 9.3, p. 499.

¹⁷A. Yagishita, T. Saito, K. Nakajima, S. Inumiya, K. Matsuo, T. Shibata, Y. Tsunashima, K. Suguro, and T. Arikado, *IEEE Trans. Electron Devices* **48**, 1604 (2001).

¹⁸P. Girard and A. N. Titkov, *Applied Scanning Probe Methodes II, Scanning Probe Microscopy Techniques*, edited by B. Bhushan and H. Fuchs (Springer, Berlin, 2006), p. 283.

Characterization of electrical and crystallographic properties of metal layers at deca-nanometer scale using Kelvin probe force microscope

N. Gaillard ^{a,b,*}, D. Mariolle ^c, F. Bertin ^c, M. Gros-Jean ^a, M. Proust ^a, A. Bsiesy ^{b,d},
A. Bajolet ^a, S. Chhun ^e, M. Djebbouri ^{d,f}

^a *STMicroelectronics, 850 rue Jean Monnet, BP16, 38926 Crolles, France*

^b *CEA-DRFMC, Spintec Laboratory, 17 rue des martyrs, 38054, Grenoble Cedex 9, France*

^c *CEA-DRT-LETI-CEAIG, 17 rue des martyrs, 38054 Grenoble, Cedex 9, France*

^d *Université Joseph Fourier, Grenoble, France*

^e *Philips Semiconductors Crolles R&D, 860 rue Jean Monnet, 38920 Crolles, France*

^f *Laboratoire de Spectrométrie Physique -CNRS UMR 5588, Grenoble, France*

Available online 17 October 2006

Abstract

As device dimensions are scaled down, the variations of electrical and chemical properties within metal electrodes have a critical impact on MOSFETs and Metal/Insulator/Metal (MIM) capacitors characteristics. In this letter, we report on Work Function (WF) measurements performed at deca-nanometer scale using Kelvin probe Force Microscope (KFM). We first demonstrated the relationship between the WF value and the grain crystallographic orientation by combining KFM and Electron Back Scattered Diffraction (EBSD) performed over the same Cu area. Once this relationship was established, KFM was used to provide, in addition to the WF value, the crystallographic properties of PVD TiN films grown on various substrates. Finally we measured an increase of 0.26 eV of the WF of TiN grown by CVD after N₂/H₂ plasma treatment. In the latter case, the modification of the bulk chemical potential by post-treatment has been proposed.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Kelvin probe force microscope; Work function; Grain crystallographic orientation; EBSD; MOS and MIM capacitors; TiN post-treatments

1. Introduction

Ensuring reliable and controllable electrical properties of semiconductor devices in each new technology node implies the introduction of innovative and complex materials. Numerous metals and stacks are currently investigated to replace the polysilicon electrodes of MOSFETs in order to suppress high resistance and depletion phenomena. To address these issues, advanced research is currently focused on new metal deposition processes [1] such as Atomic Layer Deposition technique as well as metals Work Func-

tion (WF) engineering [2]. Electrode WF is a key parameter since it governs major devices electrical characteristics such as the threshold voltage (V_{th}) of MOSFETs and the leakage currents in Metal/Insulator/Metal (MIM) capacitors. Thus, the understanding of deposition processes impact on metal WF value and variation within these layers becomes an important issue in sub-0.1 μm technologies [3].

Based on charge transfer annulations between a metal coated AFM tip and the sample acting as a capacitor, KFM is a spatially resolved technique well suited to characterize local WF variations on metal layers with a noise level less than 5 meV. This technique, which is a variant of the well known Kelvin Probe [4], can be operated at atmospheric pressure or in UHV to investigate semiconductors [5], organic materials [6], as well as metals [7].

* Corresponding author. Address: STMicroelectronics, 850 rue Jean Monnet, BP16, 38926 Crolles, France. Tel.: +33 4 76 92 63 81.

E-mail address: ngaillard50@yahoo.fr (N. Gaillard).

In this letter, we report Contact Difference Potential (CPD) mappings, i.e. WF mappings, of various metal layers used in Front End (FEOL) and Back End Of the Line (BEOL) applications. As KFM is sensitive to environment artifacts when operated in air [8], we first calibrate the experiment by measuring the modification of the CPD with the air hygrometry. Metal WFs obtained with KFM are compared with standard Kelvin probe as well as flat band voltage (V_{FB}) measurement of MOS capacitors. Then, we demonstrate the KFM accuracy through characterizations of polycrystalline samples such as aluminum and copper BEOL layers. A one to one correspondence between the grain WF and crystallographic orientation is demonstrated thanks to a comparison of the potential mapping obtained with KFM and Electron Back Scattered Diffraction (EBSD) analysis performed over the same Cu area. Finally, WF measurements of TiN layers deposited by PVD and CVD techniques are discussed.

2. Origin of metal work function

The WF, defined as the minimum amount of energy required to extract a particle from the bulk to local vacuum level, is known to be the sum of two components; the bulk chemical potential and the surface dipole potential.

The bulk chemical potential μ is determined by the kinetic and exchange-correlation energies of the electron gas. Using the Mulliken scale, μ is directly defined as the negative of the atom's electronegativity χ [9]. Some papers have reported a linear relationship between the measured WF and χ , i.e. $-\mu$, based on the relationship between the electron transition energies in an atom and in an elemental metal [10]. The linear coefficient was found to vary with the metal electronic structure which could be sorted into four distinct groups: transition, sp, alkaline earths and alkali metals. The chemical potential can be modified by adding electronegative components to a given metal matrix. Westlinger et al. [11] reported a shift (+0.7 eV) of the TiN WF by varying the nitrogen flow during the TiN reactive sputter deposition. The WF modification in ternary materials by substituting carbon to the more electronegative nitrogen element has been also demonstrated with TaC_xN_y material [12]. In this case, an increase of 0.1 eV of MOSFET V_{th} has been observed from TaC to TaN gate electrodes.

At the specimen surface, the effective potential is modified by the presence of dipoles. As a result of the deficiencies of the atomic layers at the metal/vacuum interface, electron wave functions spread out the material and create local dipole moments which tend to reduce the electron density extending into the vacuum. This phenomenon prevents electrons from leaving the metal and consequently increases the WF [13]. Metal WF modulation by dipole density was observed 30 years ago using photoelectrical measurements performed on different faces of single crystal materials [14–16]. Results on Cu, Al and Ag clearly indicated a correlation between WF values and material surface atomic density, i.e. dipoles density, in agreement

with Smulochowski theory which shows that an increase in crystallographic face density implies an increase in the WF [13]. Finally, in microelectronic framework, publications on metal/dielectric interfaces report a metal WF shift from theoretical calculation induced by interface states [17,18]. The breakdown of periodicity at the interface implies metal (Bloch) wave functions tail into the dielectric within the energy range in which the conduction band of the metal overlaps the dielectric forbidden band. The so-called Fermi Level Pinning can “store” charges in the dielectric and gives rise to a dipole layer acting against the Fermi level change.

3. Kelvin probe force microscope

3.1. Principle

The KFM technique permits both the surface topography and WF variations to be plotted with a spatial resolution in the order of 50 nm. The measurement is performed using two passes. During the first pass the line topography is obtained by a standard tapping mode. Then, the tip is raised to a distance of about 50 nm above the specimen and a second scan is performed along the same line. During this second pass the tip motion is excited electrically by applying a time dependent potential $V(t)$ to the tip or to the sample. Thus, the tip/sample capacitor stores an energy equal to $W = CV^2(t)/2$. The tip undergoes an attractive electrostatic force which reads;

$$F = \frac{dW}{dz} = \frac{1}{2} \frac{dC}{dz} (\Delta V)^2. \quad (1.1)$$

If we apply to the tip, or to the sample, a voltage containing a DC $V_{tip/sample}$ and a AC $V_{ac} \sin(\omega t)$ component, the relation (1.1) leads to $F \equiv F_{dc} + F_{\omega} + F_{2\omega}$ with;

$$F_{\omega} = \frac{\partial C}{\partial z} V_{ac} V_{dc}; \quad (V_{dc} = V_{tip/sample} - \Phi_{tip/sample}). \quad (1.2)$$

If the frequency of the AC component of the driving potential is set to the cantilever's resonance frequency ω_{res} , then the component $F(\omega_{res})$ benefits from the mechanical amplification Q factor. As the signal is extracted through a synchronous detection locked at ω_{res} only the amplitude $A(\omega_{res})$ of the motion induced by $F(\omega_{res})$ is detected. As shown by the relation (1.2), the vibration amplitude $A(\omega_{res})$ will cancel when V_{dc} is zeroed. This condition is fulfilled when $V_{tip/sample} = \Phi_{tip/sample}$. So while scanning by automatically adjusting the DC bias voltage to null $A(\omega_{res})$, we obtain a mapping of WF.

3.2. Experimental settings

The KFM used in this experiment is fixed onto a commercial atomic force microscope. To limit the effect of outer perturbations, the KFM has been installed, under a N_2 flux, in a glove box. This configuration allows to maintain a low relative humidity (R.H.) level of about

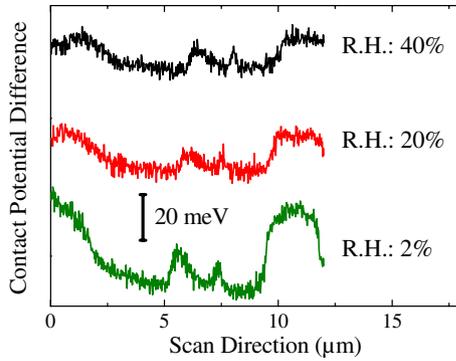


Fig. 1. CPD measured over a Cu layer surface obtained by scanning the same line for different RH values.

2%, which is necessary to maximize the electrical potential contrast. Indeed, the potential measured by Kelvin probe techniques can be separated into two components: the surface potential, which is the purpose of this study, and the extrinsic potential which depends on the environmental conditions [19]. Extrinsic potential contribution on the WF measurement can be easily observed by varying the N_2 flow. For instance, a decrease in the N_2 flow rate results in an increase in the R.H. which leads to a reduction in the potential contrast as shown in Fig. 1. Here, successive WF measurements were performed along the same line on a Cu layer for different R.H. values. In our experiment, the R.H. was maintained at around 2% leading to a potential contrast of about 50 meV on Cu samples.

Surface potential measurements were performed with iridium/platinum coated AFM tips. The WF of the tips were calibrated using platinum samples previously characterized using a classical Kelvin probe. The WF of the tips ranged from 5.0 to 5.2 eV. The resonant frequencies of the cantilevers were tuned automatically before each measurement and were in the 70–80 kHz range. These settings lead typically to a noise level smaller than 5 meV demonstrated in Fig. 2 yielding the electrical response of the KFM to a 5 mV square-wave external voltage applied to the sample.

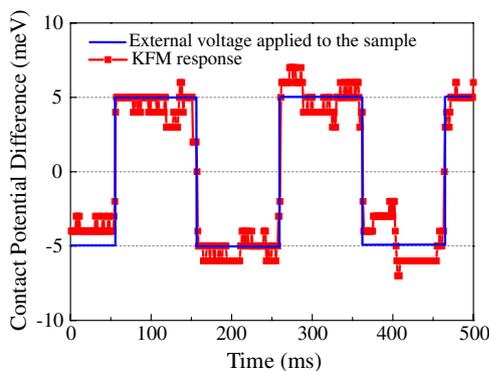


Fig. 2. Electrical response of the KFM to a 5 mV square-wave external bias applied to the sample.

3.3. KFM scan mode impact on WF measurement

The minimum measurable potential in KFM measurements has a finite value. This implies that the ω_{res} component of the force can not be completely removed [20]. As a result, the measured WF depends on the inverse of the $\partial C/\partial z$ term in Eq. (1.2). In fact, there is a tip height threshold where stray capacitances have to be considered. For z values less than the threshold, the capacitance is restricted to the tip apex and is proportional to the inverse of the tip-sample distance. Above this threshold, the sidewall area of the tip has to be taken into account as it increases the capacitance and therefore reduces the KFM lateral resolution. If the tip-sample distance changes during a scan, z oscillates around this threshold. As a result, the change in the capacitance, defined sometimes by the apex and sometimes by the tip sidewall, alters the measurement inducing a strong dependence of the WF on the tip-sample distance variation. From calculations, Vatel et al. have estimated this threshold to be equal to about 100 nm [20], which justifies the 50 nm tip-sample height chosen in our experiment. The impact of tip-sample distance variation on WF measurement can be observed when rough substrates such as Al and Cu polycrystalline layers are characterized while keeping the tip height constant (linear scan mode). In contrast to the lift scan mode where the tip-sample distance is set in regard with the pre-acquired surface topography, the linear scan mode leads inevitably to a tip-sample distance variation due to the sharp topographic features of the grains. Fig. 3 shows WF mappings performed using lift and linear scan modes over the same PVD Al area. The RMS roughness of this layer is equal to 12 nm and the maximum height is 66 nm (Fig. 3a). Lift scan mode analysis (Fig. 3b) shows almost no detectable WF variation whereas Al layer contains grains and boundaries. This experimental observation, with respect to theory, will be discussed in section 4.1. However, it can be shown that the linear scan mode induces WF variations with a potential range of 27 meV (Fig. 3c). Moreover, it is remarkable that Al topography can be deduced from the WF mapping measured using the linear scan mode, especially at boundaries where topographic gradients are significant. As a result, linear scan mode leads inexorably to a WF topographic dependence, strongly convoluted by the inverse of $\partial C/\partial z$ and not representative of local Al electrical characteristics. This phenomenon could explain the roughness impact on Cu and Al WF reported in some recent papers [21,22] where WF mappings were performed using a classical Kelvin probe (100 μ m tip radius) which scan mode corresponds to the topography dependent linear scan. In the present letter, all KFM analyses reported were performed with a topographic independent lift-scan mode.

3.4. Comparison between KFM and other techniques

Since WF values obtained with KFM depend on experimental settings and reference samples (KFM is a relative

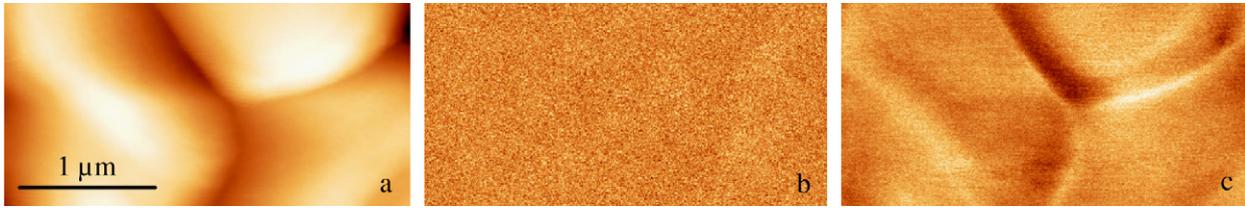


Fig. 3. Topography (a), CPD measured with a lift (b) CPD measured with a linear scan mode (c) of the same area of a sputtered Al layer. Peak to valley values are respectively 66 nm, around 8 meV (noise level) and 27 meV. To allow comparison, potential color scales are identical.

technique) a comparison with other techniques used to measure WF is required. Some samples characterized with KFM were measured with a standard Kelvin probe with gold sample as reference. Both values obtained with each technique were in good concurrence (Fig. 4). In addition, the 4.77 eV WF value measured with KFM on a 30 nm thick PVD TiN layer deposited on SiO₂ substrate was compared to V_{FB} of MOS capacitors with the same PVD TiN material as electrode. To do so, 17, 27, 38 and 49 nm thick thermal oxides were grown on p-type Si wafers ($\Phi_s = 4.98$ eV) followed by a 30 nm thick TiN sputtering using the same procedure. The WF value extracted from the V_{FB} versus oxide thickness characteristic (Fig. 5) was found to be 4.72 eV ($\Phi_m = \Phi_s + \Phi_{ms}$), in very good agreement with the KFM measurement (4.77 eV).

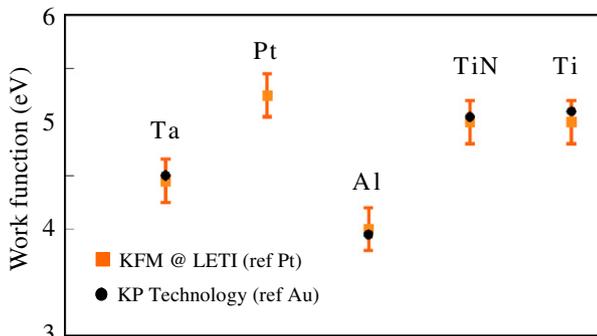


Fig. 4. Comparison of WF values measured with KFM and standard Kelvin probe.

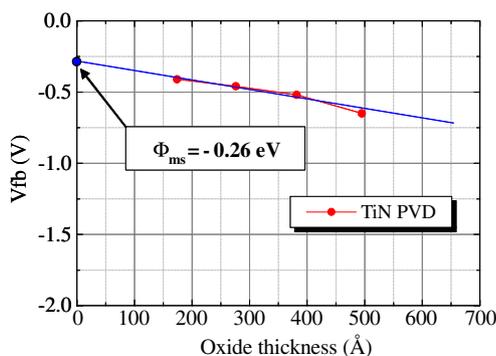


Fig. 5. Flat band voltage vs oxide thickness characteristic obtained from MOS capacitor with PVD TiN as electrode.

4. Experimental results and discussion

4.1. KFM analyses on polycrystalline BEOL materials

To establish the relationship at deca-nanometer scale between grain crystallographic orientation and the WF, 500 nm thick sputtered Al and 700 nm thick polished Electro Chemical Deposited (ECD) Cu layers were used. Deposition temperatures were kept below 400 °C to match with BEOL processes. To allow different surface characterizations to be performed on the same area, reference markers were engraved using a Focused Ion Beam (FIB) on Al and Cu surfaces. All subsequent surface measurements were performed on the same areas laying at about 70 μm from those marks. Fig. 6(a) shows the topography, (b) the WF and (c) the Electron Back Scattered Diffraction (EBSD) mappings performed over the same polished Cu area. Topography and WF maximum amplitudes measured on this region are 9.6 nm and 42 meV respectively. The topography mapping (Fig. 6a) evidences the polycrystallinity of the Cu films thanks to grain boundaries revealed by CMP process. This character of polycrystalline Cu layers can be also monitored with high contrast using KFM as shown in Fig. 6b. Features can be sorted with regard to the WF value into three distinct groups corresponding to high, medium and low WF respectively labeled H, M and L on Fig. 6b. Those potential variations within the Cu layer can be attributed directly to the grain crystallographic properties and not to roughness cross talk on CPD measurements since the sample was analyzed with topography independent (lift) scan mode. To evidence the link between grain crystalline orientation and WF value, an EBSD analysis was performed on the same Cu area previously characterized with the KFM. Comparison between EBSD analysis (Fig. 6c) and WF mapping (Fig. 6b) clearly shows that each crystallographic orientation corresponds to a specific surface potential. More specifically, the high, medium and low WF value are related to the $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ or $\langle 110 \rangle$ grain orientation. For fcc lattice systems such as Al, Ag and Cu, the denser faces are $\langle 111 \rangle$, followed by $\langle 100 \rangle$ and $\langle 110 \rangle$. As a result, our observations are in agreement with both experimental results on single crystal materials [14–16] and theoretical predictions [13] which suggest that an increase in the density of the crystallographic face density leads to an increase in the WF.

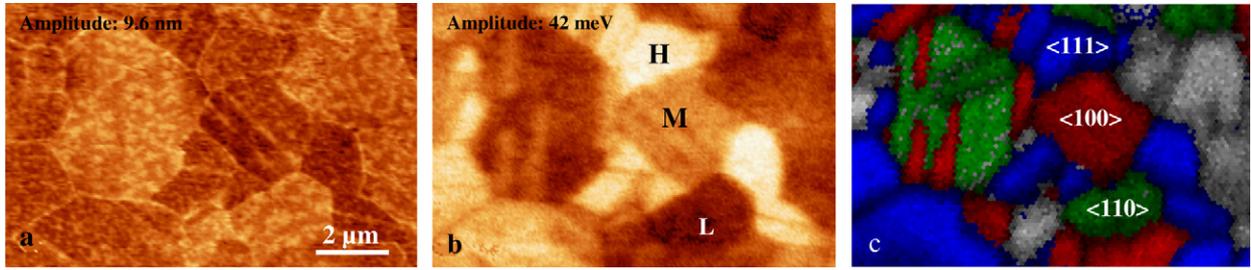


Fig. 6. Topography (a), WF (b) and EBSD (c) mappings of the same polished Cu area ($12 \times 8 \mu\text{m}^2$).

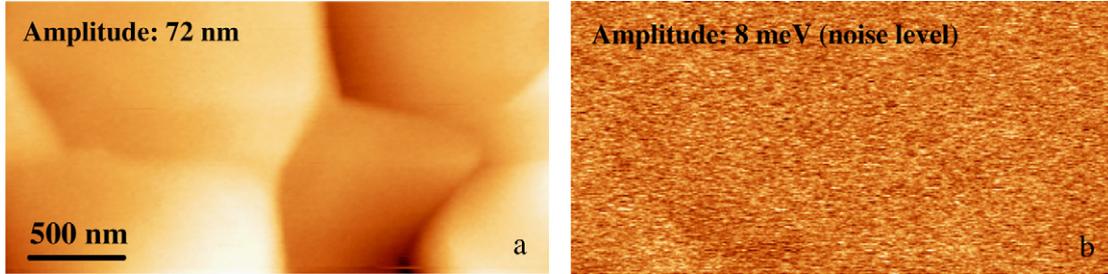


Fig. 7. Topography (a) and WF (b) mappings of the same Al area ($6 \times 3 \mu\text{m}^2$).

The same experiment was conducted on an as-deposited Al layer. Topography and WF maximum amplitudes measured on this region were 72 nm and 8 meV respectively (Fig. 7). Unlike the Cu substrate, WF mappings obtained by KFM showed no potential variation (Fig. 7b) and a constant WF value was measured at around 4.32 eV. This indicates that the Al grains have the same crystallographic orientation. This assumption was confirmed by EBSD analysis performed on the Al substrate (mapping not shown) indicating that all Al grains are oriented along the same $\langle 111 \rangle$ crystallographic axis.

This analysis conducted on both Cu and Al layers demonstrate that KFM is well suited to characterize crystallographic layer properties and may become an alternative to EBSD analyses.

4.2. KFM analyses on PVD TiN

Potential measurements were performed on 30 nm thick sputtered TiN layers deposited on SiO_2 , Cu, Si and Al substrates. The process temperature was kept below 400°C . KFM measurements indicated that no WF variation was present within each sample and that the potential mappings were similar to these one obtained for the Al layer (Fig. 7b). However, we observed a substrate TiN WF dependence shown in Table 1 where an increase of 0.25 eV of the TiN WF is observed from TiN/ SiO_2 to TiN/Al stacks. To understand the origin of this WF variation, X-ray diffraction (XRD) analyses were performed on TiN/Al and TiN/ SiO_2 samples. Results indicated that PVD TiN layer is more textured when grown on Al compare to SiO_2 as shown by the presence of TiN $\langle 111 \rangle$ and TiN $\langle 222 \rangle$ peaks on the XRD diagram (Fig. 8). This indicates

that PVD TiN structure depends on substrate crystallographic properties [23]. As a result, this experiment confirms once again the impact of crystalline structure on WF value through the substrate dependence of TiN growth mechanisms [24].

4.3. KFM analyses on CVD TiN

KFM measurements were carried out on 20 nm thick TiN layers deposited by Chemical Vapor Deposition (CVD) on SiO_2 substrates using $\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ as chemical precursor. Just after the deposition step, some layers were post treated with a N_2/H_2 plasma. As in the case of PVD TiN films, no WF variation was measured within CVD TiN layers. Nonetheless, between as-deposited and post-treated samples, KFM analysis indicated an increase of the WF of 0.26 eV induced by the N_2/H_2 plasma treatment. This variation may be attributed to a chemical potential modification with N_2/H_2 since this plasma treatment is known to reduce carbon concentration and increase nitrogen concentration [25]. Since nitrogen is more electronegative than carbon, the bulk chemical potential of TiN increases and that leads to an increase in the WF as observed in the case of TaC_xN_y [12]. We also quantified the N_2/H_2 plasma effect on CVD TiN WF using Fowler–

Table 1
WF measured on PVD TiN deposited on various substrates

Material	Substrate	$\Phi(\text{eV}) (\pm 5 \text{ meV})$
TiN PVD 300 Å	Al	5.01
TiN PVD 300 Å	Si	4.87
TiN PVD 300 Å	Cu	4.81
TiN PVD 300 Å	SiO_2	4.77

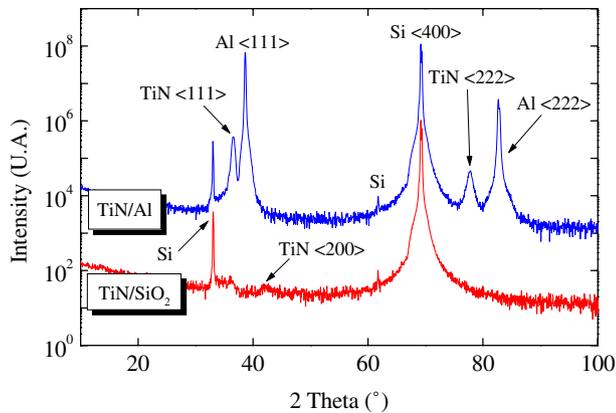


Fig. 8. XRD analyses performed on TiN/Al (blue) and TiN/SiO₂ (red) stacks obtain with Cu K_α.

Nordheim fits of MIM capacitors leakage current characteristics. In this experiment, as-deposited and N₂/H₂ post treated TiN layers, previously characterized using KFM, were used as MIM bottom electrodes [25]. Fits indicated a CVD TiN WF increase of 0.3 eV with N₂/H₂ plasma post treatment in good agreement with KFM measurements (0.26 eV).

5. Conclusion

Work function measurements on metal layers using KFM have been presented. Comparisons with other robust techniques used to characterize the WF have shown that KFM is an adequate tool for such analysis. We measured for instance a WF shift as low as 50 meV between KFM technique and MOS C(V) analysis for PVD TiN layers. As KFM analysis is performed on blanket layers, just after deposition, the time required to measure the WF is considerably reduced when compared to the V_{FB} technique on MOS capacitors which requires preparation steps such as photolithography, etching, IMD deposition and annealing. Since metal WF depends on surface atomic density, WF measurements with KFM can be used to characterize layer crystallographic properties. Thanks to the comparison of WF and EBSD map-

pings performed over the same Cu area, it is now possible to assign grain crystallographic orientation directly from KFM measurement. This indicates that KFM could be used as a precise surface crystallography analysis technique and may become an alternative to EBSD analysis. The main advantage is that KFM measurement is a surface analysis which can show crystallographic heterogeneities at deca-nanometer scale over all layers and thicknesses, whereas EBSD technique cannot characterize layers thinner than 50 nm. Finally, we observed the influence of both the bulk chemical potential and the surface dipoles on the WF by measuring the WF increase with PVD TiN texture and N₂/H₂ plasma treatment on CVD TiN layers.

References

- [1] G.S. Lujan, et al., in: Proceedings of the 32nd ESSDERC 583, 2002.
- [2] H.N. Alshareef et al., Phys. Lett. 87 (2005) 052109.
- [3] A. Yagashita et al., IEEE Trans. Electron Dev. 48 (2001) 1604.
- [4] L. Kelvin, Philos. Mag. 46 (1898).
- [5] Y. Rosenwaks, et al., Direct measurement of semiconductors surface states parameters using Kelvin probe force microscopy, 2003.
- [6] H. Sugimura et al., JVST A 22 (2004) 1428–1432.
- [7] B.S. Tanem et al., Corros. Sci. 47 (2005) 1506.
- [8] H. Sugimura et al., Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 1459–1461.
- [9] R.S. Mulliken, J. Chem. Phys. 2 (1934) 782.
- [10] H.B. Michaelson, J. Res. Develop. 22 (1) (1978).
- [11] J. Westlinder et al., Microelectron. Eng. 75 (2004) 389.
- [12] J.K. Schaeffer, et al., as discussed at the 2005 IEEE SISC, Arlington, VA, USA.
- [13] R. Smoluchowski, Phys. Rev. 60 (1941) 661–674.
- [14] R.M. Eastment et al., J. Phys. F: Metal Phys. (1973) 1738–1745.
- [15] M. Chelvayohan et al., J. Phys. C: Solid State Phys. 15 (1982) 2305.
- [16] P.O. Gartland et al., Phys. Rev. Lett. 28 (1972) 738.
- [17] C. Hobbs et al., IEEE Trans. Electron Dev. 51 (6) (2004) 971.
- [18] C. Ren et al., IEEE Electron Dev. Lett. 25 (3) (2004) 123.
- [19] P. Schmutz et al., J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 7.
- [20] O. Vatel et al., J. Appl. Phys. 77 (1995) 2358.
- [21] W. Li et al., Surf. Rev. Lett. 11 (2004) 173.
- [22] W. Li et al., J. Chem. Phys. 122 (2005) 064708.
- [23] N. Gaillard, et al., as discussed at the 2005 IEEE SISC, Arlington, VA, USA.
- [24] K. Choi et al., Thin Solid Films 486 (2004) 141.
- [25] A. Bajolet, et al., as discussed at the 2006MAM conference, O9.03, Grenoble, France.