HAL
open science

Synthèse et caractérisation de précurseurs de cuivre, or et iridium et études des dépots de films métalliques correspondants par CVD pour des applications en microelectronique

Phong Tran Dinh

To cite this version:

Phong Tran Dinh. Synthèse et caractérisation de précurseurs de cuivre, or et iridium et études des dépots de films métalliques correspondants par CVD pour des applications en microelectronique. Chimie. Université Paris Sud - Paris XI, 2007. Français. NNT : . tel-00281390

HAL Id: tel-00281390

https://theses.hal.science/tel-00281390v1

Submitted on 22 May 2008

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.

N° d'ordre : 8919

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE PARIS SUD 11

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE (ED470)

PAR

TRAN DINH PHONG

Pour obtenir :

Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCE DE L'UNIVERSITE PARIS SUD 11

Spécialité : Chimie Inorganique

Sujet de la thèse :

Synthèse et caractérisation de précurseurs de cuivre, or, et iridium et études des dépôts de films métalliques correspondants par CVD pour des applications en microélectronique

Soutenue le 19 Décembre 2007 devant le jury composé de :

Catherine Deville Cavellin, Professeur, Université Paris XII, Val de Marne	*Rapporteur*
Constantin Vahlas, Directeur de Recherche**,** CIRIMAT, Toulouse	*Rapporteur*
Michel Andrieux, M.C., Université de Paris Sud 11, Orsay	*Président*
Herve Guillon, Président du Kemstream, Montpellier	*Examinateur*
Pascal Doppelt, Directeur de Recherche, ICMPE, Vitry sur Seine	*Directeur de thèse*

Pour ma grande famille :

Mes très chers grand-parents,

Mes très chers parents,

Ma femme,

Ma sœur et Mon frère

Remerciements

Ce travail, financié par Centre National de Recherche Scientifique (CNRS), a été réalisé à l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris Est, UMR 7182, à Vitry sur Seine.

Je remercie profondément Monsieur Pascal Doppelt, mon très cher directeur de thèse, de m'avoir accueilli au sein de son équipe et de m'avoir encadré pendant ces trois années de thèse. Je lui suis particulièrement reconnaissant pour sa bonne humeur, sa gentillesse, sa grande disponibilité et d'avoir la patience sans limite de corriger cette thèse.

Je remercie les rapporteurs : Mme Catherine Deville Cavellin (Faculté des Sciences et Technologies, Université de Paris XII, Val de Marne) et M. Constantin Vahlas (CIRIMAT, ENSIACET, Toulouse) pour la rigueur et la disponibilité avec lesquelles ils ont jugé ce travail. Leurs discussions me permettent d'améliorer ce manuscrit.

Je remercie M. Michel Andrieux (LEMHE, Université de Paris Sud 11, Orsay) et M. Hevre Guillon (Kemstream, Montpellier) d'avoir accepté de juger ce travail et de participer au jury de cette thèse.

Je tiens un grand merci à mes chers coéquipiers M. Arnaud Mantoux, M. Cyril Thurier et Mlle Farah Karmous qui m'ont aidé gratuiment durant mes séjours au laboratoire. Leurs collaborations, leurs dicussions très intéressantes font une partie importante pour l'avancement de ce travail.

Je remercie également tous mes collègues à l'ICMPE qui m'ont aidé à mener à bien ce travail : Mme Marie-Geneviève Barthés, M. Gérard Lorang et M. Michael Herinx pour l'analyse XPS ; Mme Audrey Valette pour l'observation au MEB ; Mme Sandrine Tusseau-Nenez pour l'analyse DRX ; Mme Catherine Droniou pour la recherche bibliographique ; Mme Marie-Héléne Limage pour la caractérisation FT-IR,…

Merci de tous mes coéquipiers de l'équipe de foot de l'ICMPE : Yvant, Leon, Aimeric, Hung,…Nous avons fait une très bonne équipe même s'elle ne gagne pas beaucoup.

Je réserve mes derniers remerciements pour ma famille : Grand-parents, Maman, Papa, ma sœur, mon frère, et toute ma belle-famille. Je tiens un très grand merci à ma femme, Mai. Son amour est la clef de toutes mes réussites.

SOMMAIRE

Introduction générale……1

Chapitre 1 : Les techniques de dépôt de films minces : principes et pratiques…...4

1.1 Introduction…….5

1.2 Les différences techniques de dépôt de films minces utilisés en microélectronique….5

1.2.1 Le dépôt physique en phase vapeur……...……5

1.2.1.1 L'évaporation….…….5

1.2.1.2 La pulvérisation……...6

1.2.1.3 Conformité du revêtement……..7

1.2.2 Dépôt chimique en phase vapeur...……7

1.2.2.1 Généralités……..7

1.2.2.2 Le dépôt CVD assisté par un rayonnement laser.……...8

1.2.2.3 Dépôt chimique en phase vapeur assisté par un faisceau électronique…….10

1.2.2.4 Dépôt chimique par couche atomique (ALD)……...12

1.3 Mécanisme du dépôt CVD…….....13

1.3.1 Mécanisme type d'un procédé de dépôt CVD..……...13

1.3.2 La diffusion de précurseur à la surface du substrat……..16

1.3.3 La cinétique de la réaction de décomposition du précurseur sur la surface…….....17

1.3.4 La nucléation et la croissance de films déposés……...18

1.3.5 Les étapes limitantes du procédé de dépôt CVD.……19

1.3.5.1 Cas où l'étape limitante est l'introduction de précurseur..……...19

1.3.5.2 Cas où l'étape limitante est la diffusion ou la réaction du précurseur sur la surface……...20

1.3.6 Influence de la température de dépôt sur la vitesse de dépôt……...21

1.4 Le choix de précurseurs pour le dépôt CVD……..24

1.5 Les équipements utilisés……...27

1.5.1 Les réacteurs de dépôt CVD……27

1.5.1.1 Evaporation et introduction de précurseur……....29

1.5.1.2 La chambre de dépôt…….32

1.5.2 Les barrières de diffusion…….33

1.5.2.1 Généralités……33

1.5.2.2 Les substrats utilisés…….....35

1.5.3 Analyses ……..…35

Chapitre 2 : Synthèse, caractérisation et évaluation des précurseurs de cuivre (I) non fluorés pour le dépôt CVD de cuivre……..40

2.1 Introduction……...41

2.2 Le dépôt CVD de cuivre à partir de précurseurs de cuivre (I) non fluorés……42

2.2.1 Les précurseurs à base de β-dicétonate……42

2.2.2 Les précurseurs β-cétoniminate et β-diiminate……....44

2.2.3 Les autres précurseurs……..45

2.3 Synthèse et caractérisation des nouveaux précurseurs (β-dicétonate)$Cu^{(I)}$(L)……...48

2.3.1 Liste des précurseurs synthétisés…….49

2.3.2 Synthèse des précurseurs…….49

2.3.3 Caractérisation…….51

2.3.3.1 Présentation……...51

2.3.3.2 Spectre RMN et FT-IR des nouveaux complexes synthétisés……..53

2.3.3.3 Point de fusion……..55

2.3.3.4 Études de la stabilité ……56

2.3.3.5 Analyse thermo-gravimétrique (ATG) des précurseurs……57

2.4 Dépôt CVD de cuivre à partir de (5-méthyle-2,4-hexanedionate)Cu(BTMSA)……..59

2.4.1 Le réacteur et le procédé expérimental de dépôt CVD……60

2.4.2 Effet de la température d'évaporation……..61

2.4.3 Influence de la température de dépôt……...62

2.4.3.1 La cinétique de la réaction de dépôt……..63

2.4.2.2 Caractérisation des films de cuivre déposés……. ……..65

2.5 Dépôt CVD de cuivre à partir d'une solution de (3,5-heptandioate) Cu(BTMSA)…72

2.5.1 Les conditions du dépôt CVD ….……73

2.5.2 Cinétique de la réaction de décomposition……..74

2.5.3 Caractérisation de films déposés……..75

2.6 Conclusion……..78

Chapitre 3 : Le dépôt CVD d'or à partir de trifluorophosphine or (I) chlorure..82

3.1 Introduction……...83

3.2 Rappel bibliographique de dépôt CVD d'or……...84

3.2.1 Précurseurs d'Au (I)……84

3.2.2 Précurseurs d'Au (III)……..85

3.2.3 Description du mécanisme de décomposition des précurseurs d'or (I)……...88

3.3 $AuCl(PF_3)$- un précurseur inorganique volatil d'or (I)……89

3.3.1 Introduction……..89

3.3.2 Utilisation d'$AuCl(PF_3)$ pour le dépôt d'or..……91

3.3.3 Synthèse et caractérisation d'$AuCl(PF_3)$……..92

3.4 Dépôt CVD à partir d'AuCl(PF_3) pur……94

3.4.1 Dépôt d'or……94

3.4.2 Analyse des films déposés……...95

3.5 Dépôt CVD à partir d'une solution d'AuCl(PF_3)…..……98

3.5.1 Les conditions expérimentales du dépôt CVD…….99

3.5.1.1 Préparation de la solution du précurseur……...99

3.5.1.2 L'optimisation des conditions de dépôt……99

3.5.1.3 Procédé de dépôt…….100

3.5.2 La cinétique du dépôt…… 100

3.5.2.1 La vitesse de dépôt……..……100

3.5.2.2 Caractérisation des sous-produits de réaction…….103

3.5.2.3 Discussion sur la réaction de décomposition……..…103

3.5.3 Caractérisation de films d'or obtenus par dépôt CVD……...105

3.5.3.1 La morphologie de films déposés……...105

3.5.3.2 La composition chimique de films déposés……107

3.5.3.3 La texture des films déposés……...109

3.5.3.4 La résistivité électrique……...110

3.6 Conclusions……..……112

Chapitre 4 : Dépôt CVD d'iridium à partir de [IrCl(PF_3)$_2$]$_2$……115

4.1 Introduction ……116

4.2 Les précurseurs utilisés pour le dépôt CVD d'iridium …..……117

4.2.1 $Ir^{(III)}$halogénure……...117

4.2.2 $Ir^{(III)}$(β-dicétonate)$_3$.....117

4.2.3 $Ir^{(III)}(\eta^3\text{-}C_3H_5)_3$.....118

4.2.4 (RCp)$Ir^{(I)}$(L)……..……119

4.2.5 (β-dicétonate)$Ir^{(I)}$(COD).....120

4.2.6 (β-cétoiminate)$Ir^{(I)}L_n$, (iminoalkoxide)$Ir^{(I)}L_n$ and (aminoalkoxide)$Ir^{(I)}L_n$.....121

4.2.7 Les précurseurs dinucléaires.....122

4.3 $[IrCl(PF_3)_2]_2$- un précurseur minéral volatil d'iridium (I)……..123

4.3.1 Introduction……123

4.3.2 Synthèse de $[IrCl(PF_3)_2]_2$ ……..124

4.4 Dépôt CVD d'iridium à partir de $[IrCl(PF_3)_2]_2$……126

4.4.1 Dépôt sous N_2……126

4.4.1.1 Le processus du dépôt……126

4.4.1.2 Influence de la température de dépôt sur la vitesse de dépôt……..128

4.4.1.3 Caractérisation des films déposés……...129

4.4.2 Dépôt sous H_2……135

4.4.3 Dépôt sous O_2……136

4.4.3.1 Influence de la température du substrat sur la vitesse de dépôt……..136

4.4.3.2 Caractérisation des films……139

4.4.3.3 Influence de la pression partielle d'oxygène……...144

4.4.4 Proposition de mécanisme pour la décomposition du précurseur……..147

4.5 Conclusions……..……150

Conclusion et perspectives ……..……153

Annexe 1 : Abréviations ……..157

Annexe 2 : Synthèses des β-dicétones et des précurseurs non fluoré de cuivre (I)…….158

Annexe 3 : Techniques de caractérisations……167

INTRODUCTION GENERALE

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), contrairement aux techniques de dépôt physiques actuellement utilisées, présente l'avantage de ne pas être directionnel et permet donc d'obtenir de films uniformes en épaisseur (conformes) sur des substrats de formes complexes. Il sera donc la technique de dépôt compétitive pour la métallisation pour la prochaine génération d'interconnexions (largeur des tranchées inférieure à 32 nm) pour laquelle la PVD connaît des limites.

Pour réaliser la métallisation par CVD, l'un des problèmes principaux à résoudre est de trouver des précurseurs adaptés.

Le cuivre est utilisé pour remplacer l'aluminium comme conducteur dans les interconnexions électriques en microélectronique du fait de sa plus faible résistivité électrique (1.67 μΩcm contre 2.66 μΩcm pour Al) et sa meilleure résistance à l'électromigration. Pour déposer le cuivre par CVD, il existe, dans la littérature, plusieurs précurseurs qui ont été testés avec plus ou moins de succès. Parmi les précurseurs mentionnés, les précurseurs de cuivre (I) de la famille (perfluorés-β-dicétonate)$Cu^{(I)}L$ (L = alcène, alcyne, phosphine,…) sont des précurseurs les plus performants. Toutefois, les films de cuivre obtenus à partir des précurseurs fluorés sont souvent contaminés par une faible quantité de fluor, en particulier sur l'interface entre le film déposé et la barrière de diffusion. Cette contamination a pour conséquence une adhésion insuffisante du film de cuivre sur la couche barrière ainsi qu'une rupture dans la conductivité électrique entre le transistor de base et le film de cuivre qui augmente globalement la résistivité du contact. Récemment, l'homme du métier s'est intéressé à la synthèse et l'utilisation de nouveaux précurseurs de cuivre non fluorés afin de contourner le problème de la pollution en fluor des films déposés.

En ce qui concerne la métallisation en microélectronique, l'or est aussi utilisé, sa résistivité électrique (2.35 μΩcm) est faible. Seul les résistivités de l'argent (1.59 μΩcm) et le cuivre (1.67 μΩcm) sont plus faibles. De plus, il présente une bonne résistance à l'électromigration et une excellente résistance à la corrosion chimique. Il est donc un métal d'interconnexion intéressant pour les circuits intégrés.

Actuellement, nombreux produits organométalliques d'or ont été synthétisés et testés comme précurseur pour déposer de films minces d'or par CVD. Toutefois, les films sont souvent pollués par du carbone et de l'oxygène du fait de la forte affinité de l'or pour ces atomes. La présence d'impuretés, bien entendu, diminue la qualité des films déposés.

Du fait de sa bonne conductivité électrique (5.3 μΩcm), de la conductivité de son oxyde IrO_2 (30-100 μΩcm), ainsi que son excellente résistance à la diffusion d'oxygène, l'iridium est signalé comme l'un matériau d'électrode prometteur pour la fabrication de « *Dynamic Random Access Memory* » (DRAMs) et de « *Ferroelectric Random Access Memory* » (FeRAMs) de haute densité.

Plusieurs précurseurs d'iridium (inorganiques ou organométalliques) ont été utilisés pour le dépôt CVD d'iridium. Les précurseurs inorganiques mentionnés, les halogénures d'iridium (III), décomposent donnant de films métalliques à partir d'une température de dépôt très élevée (~800-1000°C). Pour la plupart des précurseurs organométalliques, l'utilisation d'un co-réactif tel que H_2 ou O_2 est indispensable pour obtenir de dépôts à basses températures. De plus, comme pour le cas du dépôt CVD d'or, les films d'iridium déposés à partir de précurseurs organométalliques sont souvent contaminés par du carbone et d'oxygène, ce qui est indésirable pour les applications en microélectronique.

Il est proposé dans cette thèse de synthétiser de nouveaux précurseurs de cuivre non fluorés, de précurseurs inorganiques d'or, iridium contenant le ligand PF_3 : $AuCl(PF_3)$ et $IrCl(PF_3)_2]_2$, et les utiliser pour déposer de films minces des métaux correspondants par CVD.

Une présentation de l'état de l'art de techniques de dépôt (PVD et CVD), des principes d'un procédé de dépôt CVD thermique, qui est la technique de dépôt utilisée dans cette thèse, sera proposée dans le chapitre 1.

Le chapitre 2 sera dédié à la synthèse, la caractérisation et l'évaluation de nouveaux précurseurs de cuivre (I) non fluorés pour le dépôt CVD de films minces de cuivre. La nature de la β-dicétonate et celle de la base de Lewis seront changées pour obtenir des précurseurs de la famille (β-dicétonate)$Cu^{(I)}L$ présentant une volatilité et stabilité suffisantes pour être utilisés pour le CVD du cuivre. Les complexes seront caractérisés et les meilleurs d'entre eux seront testés comme précurseur pour le dépôt CVD de cuivre.

L'évaluation d'$AuCl(PF_3)$ comme précurseur pour le dépôt CVD des films d'or sera présentée dans le chapitre 3. La cinétique de la réaction de décomposition du précurseur ainsi que la qualité des films d'or obtenus en fonction de la nature de gaz vecteurs (H_2, N_2), de température de dépôt, …seront étudiés.

Dans le chapitre 4, une étude de dépôt de films métalliques d'iridium à partir de $[IrCl(PF_3)_2]_2$ sera donnée pour la première fois. Ce précurseur inorganique volatil peu stable sera généré « *in-situ* » dans le réacteur de dépôt CVD à partir de $IrCl(PF_3)_4$, produit plus stable et manipulable. L'influence de la température de dépôt, de gaz vecteurs (N_2, H_2 ou O_2) sur la réaction de dépôt ainsi que sur les caractéristiques de films déposés seront examinées.

Chapitre 1

Les techniques de dépôt de films minces : principes et pratiques

1.1 Introduction

Dans ce premier temps, nous allons parcourir les principes de méthodes de dépôt qui ont été utilisés pour déposer des films de cuivre, d'or et d'iridium. Les mécanismes du procédé de dépôt CVD thermique, qui est la technique de dépôt utilisée dans ce travail de thèse, seront décrits. Notre intérêt sera particulièrement porté sur les paramètres qui influencent la réaction de décomposition du précurseur ainsi que sur les propriétés des films déposés. Pour finir, nous présenterons les équipements que nous avons utilisés pour ce travail.

1.2 Les différentes techniques de dépôt de films minces utilisés en microélectronique

1.2.1 Le dépôt physique en phase vapeur

Le dépôt physique en phase vapeur (PVD pour « *Physical Vapor Deposition* ») a longtemps été la technique standard de métallisation des circuits intégrés pour réaliser de lignes en aluminium ou des films de titane ou de nitrure de titane. Les techniques de base du PVD utilisées dans la microélectronique sont essentiellement l'évaporation et la pulvérisation.

1.2.1.1 L'évaporation

L'évaporation consiste à porter le métal à sa température de fusion sous pression réduite. Les atomes s'évaporent avec la même vitesse dans toutes les directions autour de la source et une partie se dépose sur le substrat.

L'évaporation a été utilisée pour les premières générations de composants électroniques et a été, par la suite, remplacée par la pulvérisation, méthode de dépôt plus performante.

1.2.1.2 La pulvérisation

Le procédé basique de la pulvérisation emploie un plasma d'argon qui peut être facilement généré dans un champ électrique appliqué entre deux électrodes à basse pression (figure 1.1). Le champ électrique accélère les électrons qui entrent en collision avec des atomes d'argon provoquant leur ionisation. Les ions positifs Ar^+ générés sont alors accélérés vers la cible (cathode), entrant en collision avec les atomes de la cible et les éjectent vers le substrat par transfert de moment cinétique. Le métal de la cathode est donc la source du dépôt.

Afin d'éviter la contamination (oxygène, eau,…), la pression de la chambre doit être inférieure à 10^{-6} Torr avant le dépôt. La chambre est ensuite remplie d'argon de grande pureté ou d'un autre gaz rare, la pression est maintenue à environ 1-10 mTorr.

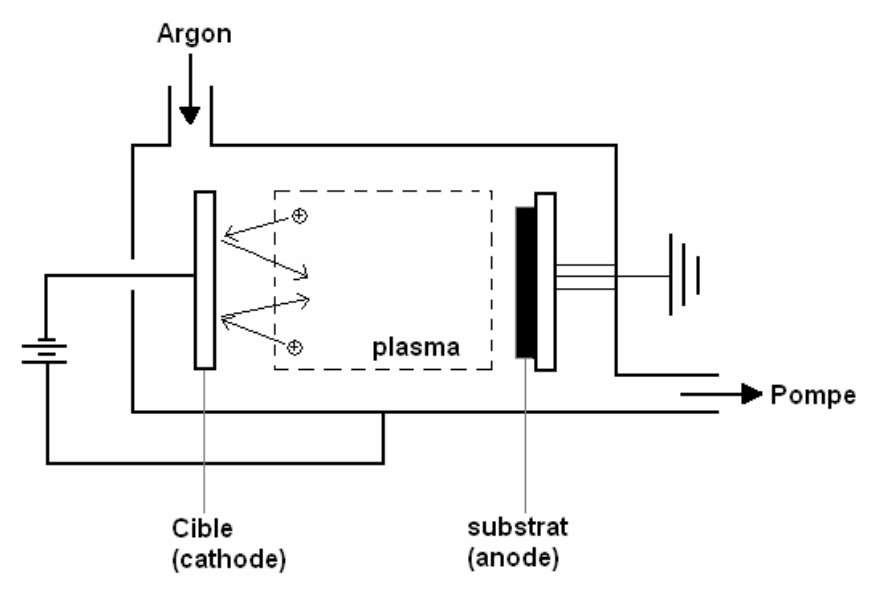


Figure 1.1 : Le montage utilisé pour le dépôt de film mince par pulvérisation

Dans le cas du dépôt de nitrure de titane (TiN_x) ou de tantale (TaN_x), l'azote ou un gaz contenant de l'azote (tel l'ammoniac) est introduit dans la chambre de pulvérisation en plus de l'argon. Le plasma fournit alors assez d'énergie pour générer de l'azote atomique chimiquement réactif, qui pourra réagir avec Ti ou Ta émis par la cathode pour former TiN_x

ou TaN_x. La stoechiométrie du film peut être bien contrôlée par la concentration en N dans la chambre de réaction.

1.2.1.3 Conformité du revêtement

Les atomes pulvérisés ou évaporés se lient fortement avec la surface qu'ils rencontrent. Dans le cas de substrats structurés, les atomes s'accumulent facilement à l'entrée des trous et peuvent empêcher le flux incident de peupler le fond des trous. Si le PVD est réalisé dans un trou de facteur de forme (profondeur/largeur) élevé ou dans un trou très étroit, il peut conduire à la fermeture du trou avant qu'il ne soit complètement rempli (figure 1.2).

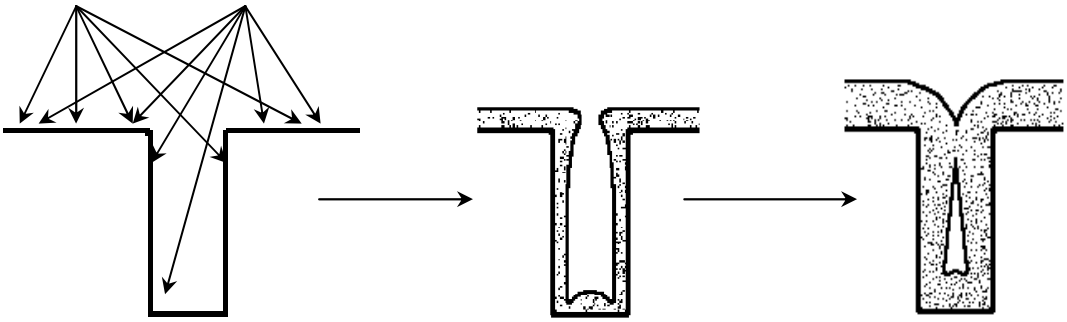


Figure 1.2 : Représentation schématique du remplissage non- conforme dans un motif

1.2.2 Dépôt chimique en phase vapeur

1.2.2.1 Généralités

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour « *Chemical Vapor Deposition* ») est un procédé où une ou plusieurs molécules volatiles inorganiques ou organométalliques, qu'on appellera 'précurseur', sont transportées en phase vapeur jusqu'à la surface d'un substrat où ils se décomposent pour donner un film solide non-volatil et des sous-produits volatils.

Un gaz inerte, comme l'azote, l'argon ou l'hélium, est souvent utilisé pour améliorer le transport du précurseur dans la chambre de dépôt. Cependant, d'autres gaz vecteur mais

réactifs tels que l'hydrogène, l'oxygène sont aussi utilisés et ils participent à la réaction de décomposition (réduction pour H_2, oxydation pour O_2) du précurseur.

Au contraire du dépôt PVD, le dépôt CVD est une technique non directionnelle. Les molécules du précurseur étant faiblement liées sur la surface du substrat au moment du contact, elles peuvent soit se réfléchir, soit diffuser sur la surface avant de réagir. En conséquence, par CVD, les dépôts de revêtement bien conforme peuvent être obtenus, même dans des trous à facteur de forme élevé (figure 1.3).

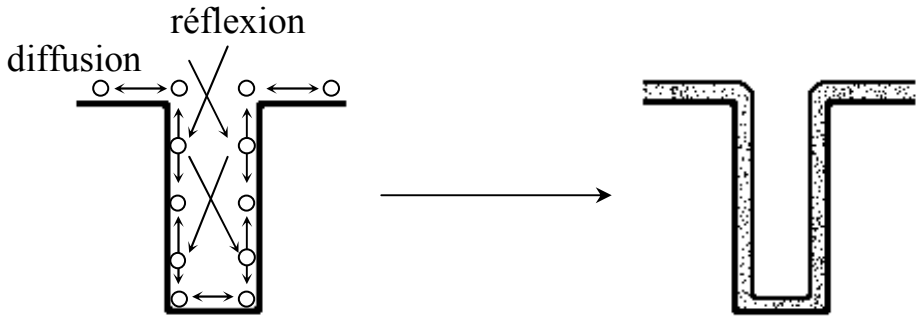


Figure 1.3 : Représentation schématique d'un revêtement conforme dans un motif obtenu par CVD

Pour le dépôt CVD thermique, la température relativement élevée (~une à plusieurs centaines °C) du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour amorcer les réactions chimiques. Diverses techniques peuvent être appliquées pour améliorer la réaction de décomposition du précurseur et réduire la température du substrat.

1.2.2.2 Dépôt CVD assisté par un rayonnement laser

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par un rayonnement laser (LCVD pour « *Laser-assisted CVD* ») est une technique puissante pour obtenir des dépôts sélectifs. Le processus de LCVD est fondé sur l'interaction des rayons laser avec le substrat et avec des

molécules du précurseur, adsorbés sur la surface du substrat. En fonction de la nature de l'interaction entre le faisceau laser et les molécules du précurseur, les processus de dépôt LCVD sont partagés en deux types : la pyrolyse et la photolyse.

Dans la pyrolyse, le rôle du faisceau laser est de chauffer le substrat et de fournir l'énergie thermique pour la pyrolyse du précurseur en métal. Dans ce cas, une source de laser à toute longueur d'onde absorbée par le substrat et le film déposé pourrait être utilisée. La température locale sur la surface du substrat dépend fortement de la puissance du laser et de la taille de son faisceau optique.

Dans le cas de la photolyse, le laser est utilisé pour exciter un électron spécifique dans la molécule du précurseur. La longueur d'onde du laser utilisé doit coïncider avec celle adsorbée par la molécule du précurseur. En général, cette technique permet d'obtenir de dépôt à basses températures. Toutefois, les dépôts obtenus dans certains cas sont fortement contaminés par des impuretés en provenance de la décomposition des ligands organiques du précurseur.

$Cu(hfac)_2$ a été utilisé comme précurseur pour le dépôt de cuivre par pyrolyse LCVD [1,2] ainsi que par photolyse LCVD [3-5]. La vitesse de dépôt, la topologie et la morphologie des dépôts de cuivre obtenus dépendent fortement de la puissance du laser, le temps d'irradiation ainsi que la vitesse d'écriture du faisceau laser [4,6,7].

Le dépôt CVD assisté par un faisceau laser a été extensivement développé pour le dépôt d'or [8-12]. Les précurseurs utilisés ont été $Me_2Au^{(III)}$(β-dicétonate) ou $RAu^{(III)}PR'_3$ (voir chapitre 3). Les dépôts obtenus sont très purs et conducteurs électriques. La technique est utilisée pour réparer des défauts « ouverts » rencontrés durant la fabrication de microcomposants électroniques (figure 1.4).

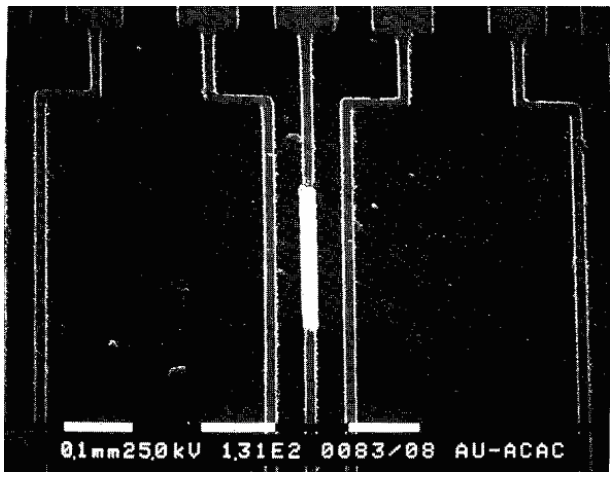


Figure 1.4 : La réparation d'un défaut ouvert sur un module de multi-puce (couche diélectrique en polyimide) par le dépôt d'or, déposé par LCVD (le circuit fait 15 μm de largeur) [11]

1.2.2.3 Dépôt chimique en phase vapeur assisté par un faisceau électronique

Le dépôt CVD assisté par un faisceau électronique (qui est appelé EBID pour '*Electron Beam Induced Deposition'*) est une technique de dépôt sélectif très intéressante pour élaborer des dépôts nanostructurés à trois dimensions (3D). Le schéma d'un procédé type de dépôt EBID est montré figure 1.5. Les vapeurs du précurseur sont conduites vers la surface du substrat. Dans la zone du substrat où le faisceau électronique est focalisé, la réaction de décomposition du précurseur produit le dépôt et des sous-produits de réaction. Les sous-produits formés sont ensuite évacués en dehors de la chambre de dépôt par pompage.

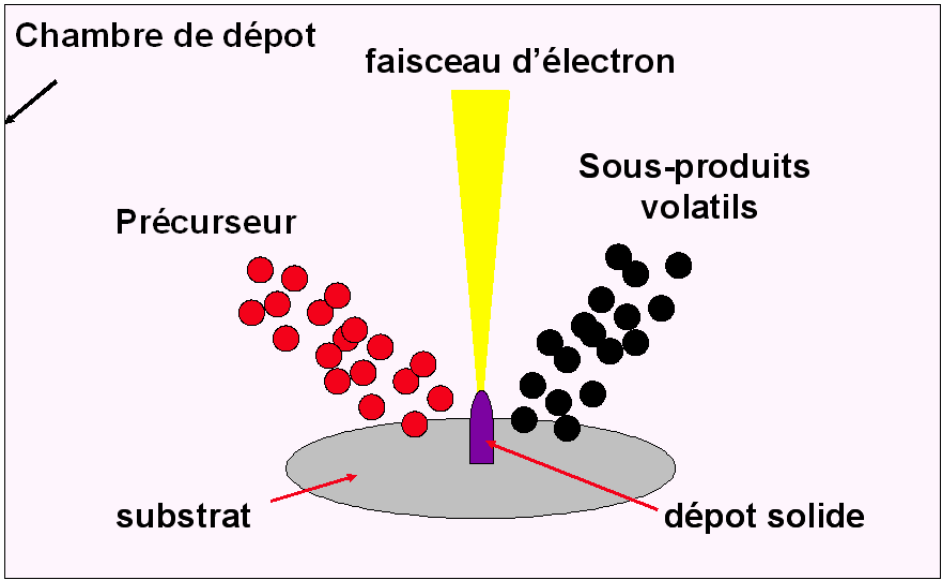


Figure 1.5 : Le schéma du procédé de dépôt EBID

Cette technique de dépôt a été utilisée pour déposer des nanotubes de carbone [13,14], des dépôts deux- ou trois-dimensions structurés de rhodium [15,16], de tungstène [17], d'or [18,19]…

La topologie et la morphologie de dépôts obtenus dépendent fortement de la pression partielle du précurseur et des conditions opératoires du faisceau électronique (puissance, vitesse d'écriture…).

Toutefois, la faible pureté des dépôts obtenus est signalée comme le point faible considérable de cette technique. Le faisceau électronique, d'énergie élevée, peut couper les liaisons chimiques de ligands organiques, par conséquent, les dépôts élaborés à partir de précurseurs organométalliques sont souvent contaminés par une concentration très importante d'impuretés (exemple : C et O). Trouver des précurseurs inorganiques adaptés, qui permettent d'éviter la contamination, est donc un challenge pour des chimistes innovants.

1.2.2.4 Le dépôt chimique par couche atomique (ALD)

La figure 1.6 montre la séquence des étapes d'un cycle d'un dépôt chimique par couche atomique (ALD pour « *Atomic Layer Deposition* »). Dans la première étape, les vapeurs de précurseur sont introduites dans la chambre de dépôt. Elles réagissent avec la surface du substrat formant une monocouche du précurseur. Les molécules non-absorbées du précurseur sont ensuite purgées en dehors de la chambre de dépôt par le vide et/ou un gaz vecteur. Dans la troisième étape, un co-réactif (H_2O, O_2, …) est introduit dans la chambre de dépôt. La réaction de décomposition se produit donnant une monocouche et des sous-produits. Pour finir le cycle, dans la dernière étape, les sous-produits sont évacués en dehors de la chambre de dépôt. Cette série est répétée plusieurs fois pour former un film.

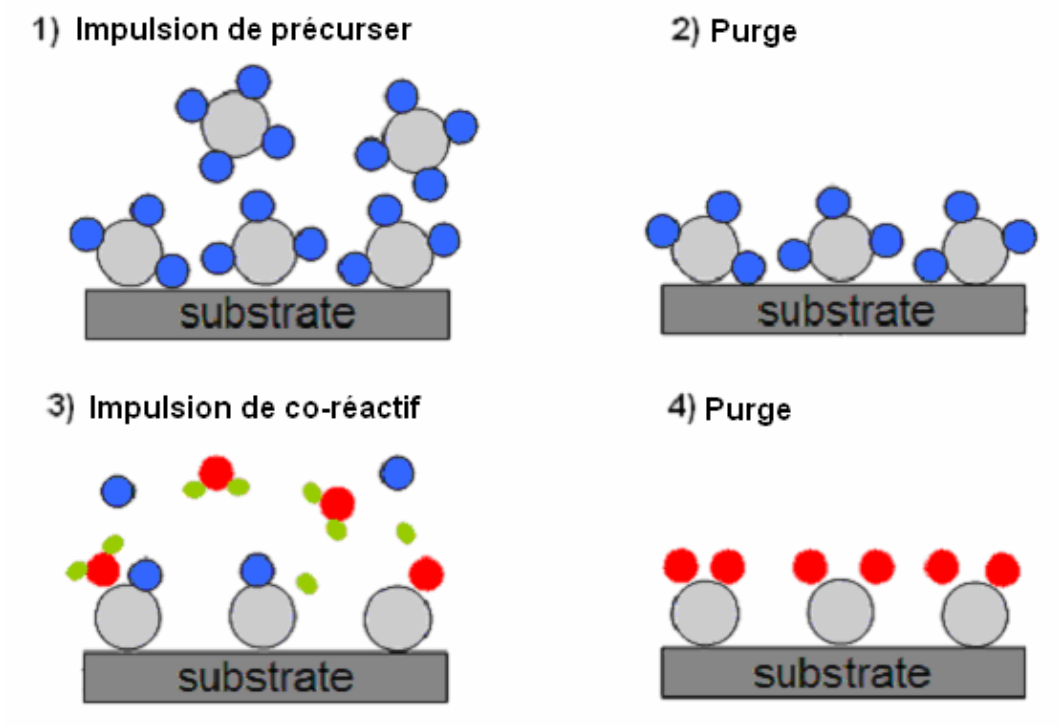


Figure 1.6 : Séquences des étapes d'un cycle ALD

Cette technique de dépôt permet d'obtenir des dépôts de quelques nanomètres d'épaisseur, ultra conformes dans les trous très profonds, et uniformes sur une grande surface.

Pour des futures générations d'interconnexion (largeur des tranchées inférieure à 32 nm), des films minces d'épaisseur inférieure à 10 nm et conformes dans des trous ultral profonds (la facteur de forme peut aller jusqu'à ~60 :1) seront nécessaires. L'ALD semble être la technique de métallisation particulièrement adaptée.

La technique de dépôt ALD a été récemment utilisée pour déposer des couches de barrière de diffusion d'épaisseur inférieure à 10 nm comme TiN, WNC [20], TaN [21]. Les études sur le dépôt de films d'iridium par ALD (en utilisant $Ir(acac)_3$ comme précurseur et O_2 comme oxydant co-réactif) ont été rapportées [22-24]. CuCl [25,26], $Cu(tmhepd)_2$ [27], (β-dicétoiminate)$Cu^{(I)}L_n$ [28,29], et (β-diiminate)$Cu^{(I)}L$ [20-31] ont été utilisés comme précurseur pour déposer des films de cuivre par ALD. Les co-réactifs utilisés sont H_2, le silane ou le diéthylsilane.

1.3 Mécanisme du dépôt CVD

1.3.1 Mécanisme type d'un procédé de dépôt CVD [33,34]

Le dépôt d'un film par CVD est un procédé hors équilibre. Il est constitué d'une série de phénomènes physico-chimiques : diffusion de précurseur de la phase gazeuse à la surface du substrat, chemisorption du précurseur à la surface du substrat, réactions du précurseur à la surface du substrat ou en phase gazeuse, désorption des sous-produits, …

Les séquences des principales étapes d'un procédé CVD sont données figure 1.7 et peuvent être résumées comme suit :

(1)- Introduction de précurseur en phase vapeur à proximité du substrat par convection forcée.

(2)- Diffusion du précurseur vers la surface du substrat à travers la couche limite de diffusion du fait de l'existence d'un gradient de concentration entre la phase gazeuse et la surface du substrat.

(3)- Adsorption du précurseur sur la surface du substrat par chimisorption ou physisorption.

(4)- Réaction chimique hétérogène du précurseur sur la surface

(5)- Diffusion des atomes métalliques déposés (dans le cas d'un dépôt métallique) sur la surface du substrat jusqu'à des sites préférentiels pour former des nucléi et entraîner la croissance du film

(6)- Désorption des sous-produits de la réaction de dépôt depuis la surface

(7)- Diffusion des sous-produits à travers la couche limite vers la phase gazeuse

(8)- Transports des sous-produits en dehors de la chambre de dépôt par convection forcée ou pompage.

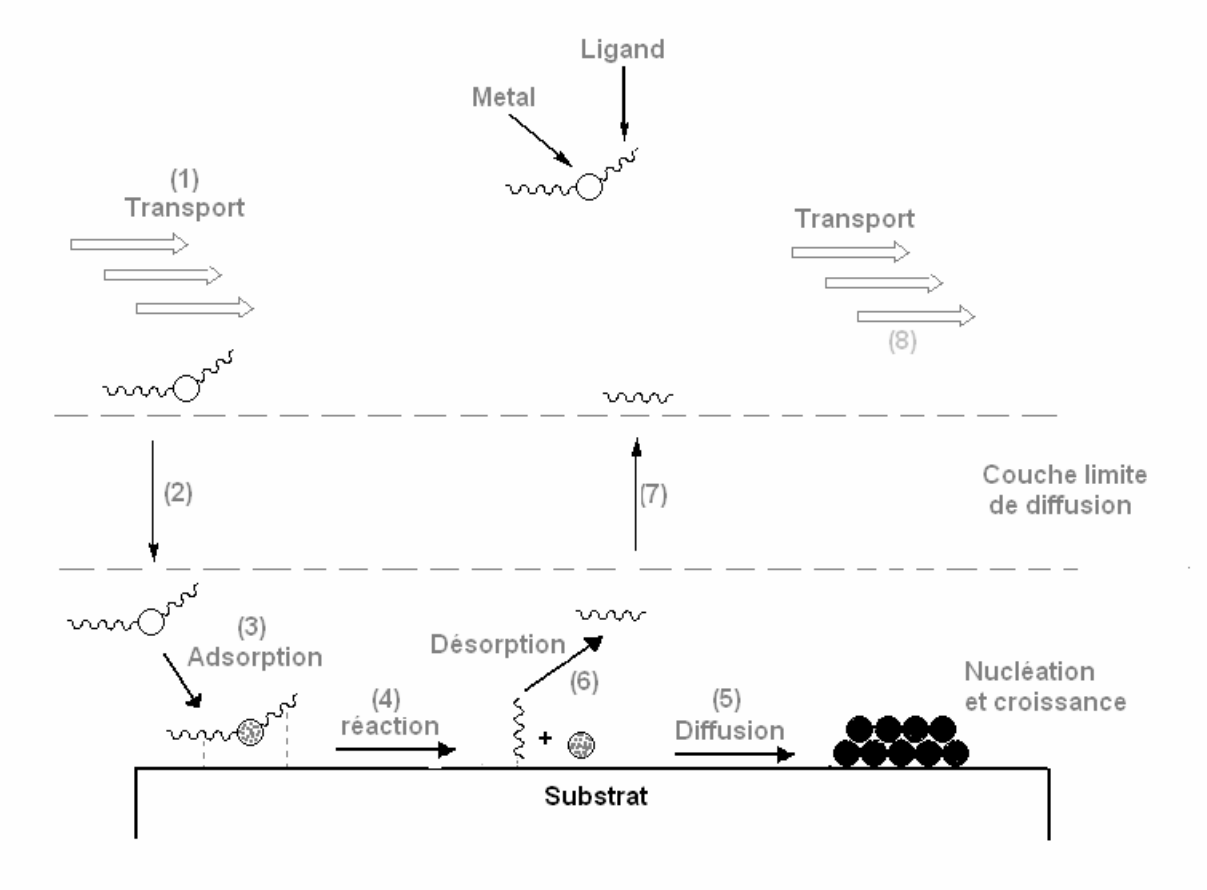


Figure 1.7 : Schéma des principales étapes du procédé CVD

Parfois, le précurseur se décompose en phase gazeuse ou sur les parois du réacteur de dépôt avant son arrivée à la surface du substrat. Cette décomposition du précurseur est favorisée lors de dépôts réalisés dans un réacteur à parois chaudes, à des températures de dépôt élevées et/ou en présence de gaz co-réactifs tels que H_2, O_2, … Pour obtenir une bonne qualité de films déposés ainsi qu'un rendement du processus de dépôt élevé, ce type de décomposition est indésirable car elle provoque la formation de particules solides en phase gazeuse qui donne un film ayant une densité de pores élevée et une mauvaise adhésion. De plus, la réaction en phase homogène diminue la concentration du précurseur en phase vapeur, ce qui fait baisser la vitesse de dépôt.

1.3.2 La diffusion de précurseur à la surface du substrat

Afin d'atteindre la surface du substrat, le précurseur doit traverser la couche limite de diffusion qui sépare la phase gazeuse de la surface. La diffusion a pour origine le gradient de concentration entre la phase gazeuse et la surface du substrat où le précurseur est consommé.

Théoriquement, pour décrire le phénomène de diffusion d'un gaz, on peut utiliser la première loi de *Fick*.

$$F = D_g \frac{\Delta C}{\Delta x} \qquad (\textbf{\textit{équation 1.1}})$$

Où F est le flux de diffusion (molécules/cm^2.seconde); ΔC est la différence de concentration entre les deux endroits (molécules/cm^3) et Δx est la distance sur laquelle les molécules diffusent (cm); D_g est le coefficient de diffusion du gaz dans la phase gazeuse (cm^2/seconde) qui dépend de la température par l'équation suivante :

$$D_g = D_0 . \exp(-E_d/RT) \qquad (\textbf{\textit{équation 1.2}})$$

Ici, E_d est l'énergie d'activation apparence de diffusion des molécules gazeuses. D_0 est la constante de diffusion, indépendante de la température mais proportionnelle à l'inverse de la pression totale.

Appliquons la loi de Fick pour la diffusion du précurseur à travers la couche limite, le flux du précurseur de la phase gazeuse à la surface du substrat, $F_{g\rightarrow s}$, est donné par :

$$F_{g\rightarrow s} = D_g \frac{C_g - C_s}{\delta} \qquad (\textbf{\textit{équation 1.3}})$$

C_g et C_s sont respectivement la concentration du précurseur dans la phase gazeuse et sur la surface du substrat ; δ est l'épaisseur de la couche limite de diffusion.

1.3.3 La cinétique de la réaction de décomposition du précurseur sur la surface

Généralement, on peut décrire la réaction de décomposition du précurseur sur la surface comme suivante :

$$[P].S \rightarrow [M].S + [G].S$$

où P, M représentent le précurseur et le métal déposé, alors G représente les sous-produits volatils. S indique que ces espèces s'adsorbent sur la surface du substrat.

La vitesse de la réaction, $V_{réact}$, est donnée par :

$V_{réact.} = k.[C_s]^{\alpha}$ (***équation 1.4***)

Ici, α est l'ordre de la réaction. *k*, coefficient de vitesse de la réaction, est donné par la loi d'Arrhenius :

$k = A.\ exp(-E_a/RT)$ (***équation 1.5***)

T, la température de dépôt (en Kelvin)

E_a, l'énergie d'activation de la réaction ($KJ.mol^{-1}$)

R, la constante du gaz parfait ($8.314\ J.mol^{-1}.K^{-1}$)

A, un facteur pré-expoentiel, indépendant de la température

En régime permanent, le flux du précurseur diffusé depuis la phase gazeuse sur la surface est égale à la vitesse de la consommation du précurseur dans la réaction de décomposition, $F_{g\rightarrow s} = V_{réact.}$, et donc :

$$C_s = \frac{C_g}{1 + k\dfrac{\delta}{D_g}} \qquad (\textbf{\textit{équation 1.6}})$$

(***Remarque*** : pour simplifier, la réaction de décomposition du précurseur est considérée comme une réaction d'ordre **1**)

La vitesse de la réaction en surface (cm/sec) peut donc être exprimée par :

$$V_{réact.} = kV_m \frac{C_g}{1 + k\frac{\delta}{D_g}} \qquad \textbf{(\textit{équation 1.7})}$$

V_m : volume atomique du métal déposé (cm^3).

1.3.4 La nucléation et la croissance de films déposés

Le mode de nucléation/croissance d'un film déposé dépend fortement de l'interaction entre le substrat et les ad-atomes formés par la réaction de dépôt [34,35].

Dans le cas d'une faible affinité entre les ad-atomes et le substrat, une croissance par îlots tridimensionnels est observée : la croissance *Volmer-Weber* (VW) (Figure 1.8a). La nucléation/croissance des métaux sur un substrat diélectrique suit généralement ce mode de croissance.

Dans le cas contraire, on a une croissance prioritaire sur la totalité de la surface du substrat exposée aux actifs conduisant idéalement à la formation d'une monocouche : la croissance *Frank-Van der Merwe* (FVM) (Figure 1.8c). La croissance couche-par-couche est souvent observée en cas d'homoepitaxie, par exemple, Si sur Si. Toutefois, la présence d'impuretés sur la surface du substrat, notamment du carbone, peut empêcher la croissance du film selon le modèle couche-par-couche.

La croissance *Stranski-Krastanov* (SK) est un cas intermédiaire entre les croissances VW et FVM (Figure 1.8.b). Dans ce cas, après la formation d'une monocouche ou quelques couches atomiques, la croissance du matériau sur lui-même n'est plus favorable thermo-dynamiquement et il y a alors croissance du film par îlots tridimensionnels. Cette transition entre les croissances bi- et tridimensionnelle n'est pas bien comprise pour l'instant.

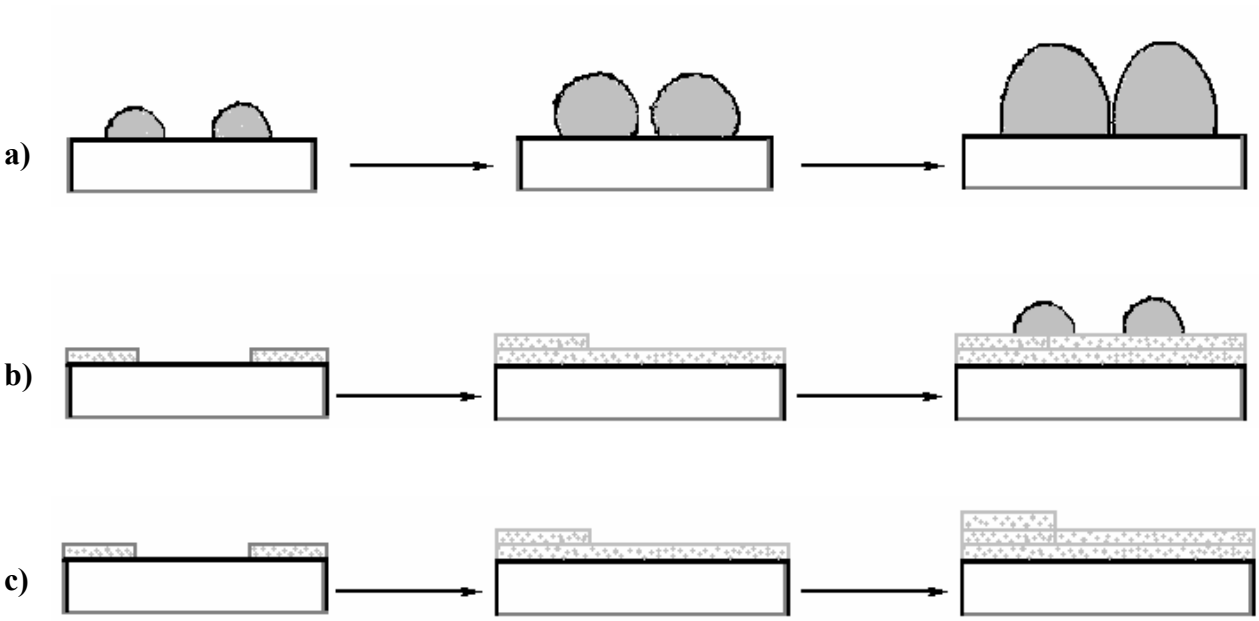


Figure 1.8 : Modèles de la nucléation/croissance de films : a) modèle 3D type *Volmer-Weber* ; b) modèle de *Stranski-Krastanov ;* et c) modèle de *Frank-Van der Merwe*

Dans le cadre de cette étude, nous verrons que la croissance des films de cuivre, d'or et d'iridium sur SiO_2/Si ou PVD Ta/TaN/SiO_2/Si, les substrats que nous utilisons, est principalement de type Volmer-Weber.

1.3.5 Les étapes limitantes du procédé de dépôt CVD

1.3.5.1 Cas où l'étape limitante est l'introduction de précurseur

A certaines températures de dépôt, la vitesse de la décomposition du précurseur et celle de sa diffusion de phase gazeuse à la surface du substrat sont beaucoup plus rapides que la vitesse de son introduction dans la chambre de dépôt qui est alors l'étape limitante.

Ce cas est couramment observé quand le précurseur utilisé est peu volatil et quand le dépôt est effectué dans un réacteur à parois chaudes, à basse pression totale et à température de dépôt élevée.

Pour un réacteur et des conditions de dépôt données, si le rapport entre la vitesse de consommation du précurseur dans la réaction de décomposition et celle de son d'introduction est **~1**, on peut conclure que la vitesse de dépôt est limitée par l'introduction du précurseur dans la chambre de dépôt. Dans ce cas, la vitesse de dépôt ($cm.s^{-1}$) est donnée par l'équation suivante :

$$V_{dépôt} = F\frac{M_m}{A\rho} \qquad (\textbf{\textit{équation 1.8}})$$

F : vitesse d'introduction du précurseur ($mole.s^{-1}$)

M_m : Masse atomique du métal déposé ($g.mole^{-1}$)

A : Aire totale où le dépôt se produit (cm^2)

ρ : Densité du métal déposé ($g.cm^{-3}$)

C'est le cas pour le dépôt d'or à partir de $Me_2Au(hfac)$ [36] ou $RAuPMe_3$ [37], ou le dépôt de cuivre à partir des (hfac)CuL [38-40].

1.3.5.2 Cas où l'étape limitante est la diffusion ou la réaction du précurseur sur la surface

Si la vitesse de dépôt n'est pas limitée par la vitesse d'introduction du précurseur, elle pourra être limitée par la vitesse de diffusion du précurseur ou par la vitesse de la réaction de décomposition du précurseur en surface.

Dans ce premier cas, la diffusion du précurseur est beaucoup plus rapide que sa réaction en surface, $k << D_g/\delta$ (D_g grande ou δ petite), la vitesse de dépôt est déterminée par la réaction de décomposition du précurseur. La vitesse de dépôt, donnée par l'équation 1.7, peut être re-exprimée comme la suit :

$$V_{dépôt} = V_{réact.} = k.V_m.C_g \qquad (\textbf{\textit{équation 1.9}})$$

Dans le deuxième cas, la réaction de dépôt du précurseur est relativement plus rapide que sa diffusion à la surface, le transport du précurseur à la surface ne fournit pas suffisamment de matière pour sa réaction de décomposition ($k >> D_g/\delta$). Une molécule du précurseur réagit dès qu'elle est adsorbée, donc : $C_s << C_g$. La vitesse de dépôt est alors limitée par la vitesse de diffusion, qui est exprimée par l'équation 1.3. Elle peut être décrite comme ci-après :

$$V_{dépôt} = C_g.D_g\frac{V_m}{\delta} \qquad (\textbf{\textit{équation 1.10}})$$

Ce cas été observée pour le dépôt d'or [36,41,42] et de cuivre [43].

La nature du précurseur utilisé influe sur la vitesse de dépôt par son coefficient de vitesse de réaction en surface, k, et sa concentration en phase gazeuse, C_g. Les conditions opératoires du dépôt (température de dépôt, pression totale, nature et débit de gaz vecteur, géométrie du réacteur), quant à eux, influencent la vitesse du dépôt par les paramètres C_g, D_g et δ.

1.3.6 Influence de la température de dépôt sur la vitesse de dépôt

La figure 1.9 donne la vitesse de dépôt en fonction de l'inverse de la température du substrat [44]. On peut distinguer trois régimes de dépôt différents : le régime cinétique de la réaction de décomposition du précurseur sur la surface (I), le régime de transfert de masse (II) et le régime où la réaction hétérogène du précurseur dans la phase gazeuse est observée (III).

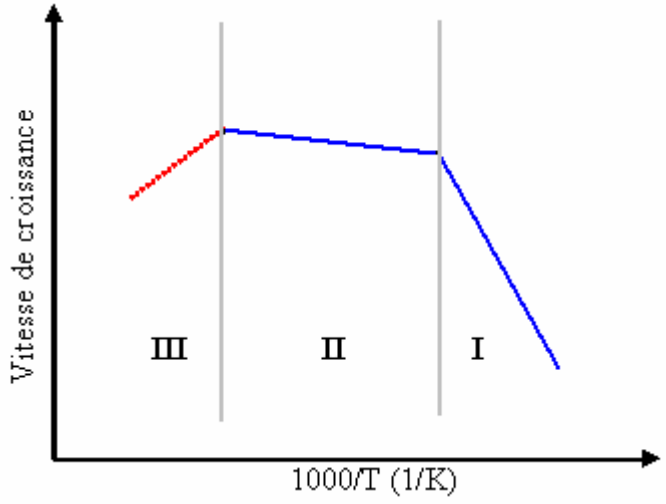


Figure 1.9 : L'évolution thermique de la vitesse de dépôt en fonction de l'inverse de la température du substrat

❖ ***Régime cinétique (zone I)***

A basses températures, la vitesse de dépôt est déterminée par la vitesse de la réaction de décomposition du précurseur sur la surface du substrat ; elle augmente avec l'augmentation de la température de dépôt. Dans ce régime, la décomposition suit une loi d'Arrhenius dont on peut extraire l'énergie d'activation de la réaction de dépôt (équations 1.4 et 1.5).

Dans ce régime de dépôt, les molécules du précurseur peuvent diffuser sur toute la surface structurée, par conséquent, les films déposés sont très conformes. Toutefois, la vitesse de la réaction de dépôt est très sensible à la température du substrat, il faut donc minimiser les variations de température en tout points du support pour obtenir un film homogène en épaisseur.

❖ ***Régime de transfert de masse (la diffusion ou l'introduction du précurseur) (zone II)***

Dans ce régime, la vitesse de dépôt est limitée, soit par la diffusion, soit par l'approvisionnement en précurseur. Du fait que la température de dépôt a une faible influence

sur la diffusion (équation 1.2), la vitesse de dépôt est donc quasi indépendante de la température de dépôt.

Un problème se pose, lors d'un dépôt sur un substrat structuré, contenant des trous profonds, la vitesse de dépôt n'est pas identique en tout point du substrat. Elle sera plus faible au fond des trous du fait qu'il y a moins de précurseur arrivant à cet endroit par rapport à la surface. Cela conduit à une faible conformité et à un remplissage imparfait dans des trous profonds comme ce qui est trouvé pour les dépôts obtenus par PVD.

- ***Régime de réaction en phase homogène (zone III)***

A des températures de dépôt plus élevées, la réaction de décomposition en phase homogène du précurseur peut se produire du fait que la température élevée du substrat provoque l'échauffement par radiation de la phase gazeuse. Le film déposé est alors de très mauvaise qualité aussi bien en terme de morphologie que de pureté. De plus, la vitesse de dépôt obtenue dans ce régime est faible. Ce régime est donc à éviter.

Conclusion :

Dans le cadre de l'application visée qui est le dépôt conforme dans des trous de grand facteur de forme, il est nécessaire de se placer dans le régime cinétique. Il permet de s'affranchir des fluctuations de concentrations à la surface du substrat et dans les trous.

1.4 Le choix de précurseurs pour le dépôt CVD [45]

Après avoir décrit le mécanisme du procédé de dépôt CVD et les paramètres qui l'influencent, nous allons nous intéresser aux caractéristiques nécessaires pour disposer d'un précurseur « idéal » pour le dépôt CVD.

❖ La volatilité

Comme il a été décrit précédemment, la vitesse de dépôt dépend fortement de la concentration du précurseur en phase vapeur, donc de la pression de vapeur saturant du précurseur. Afin d'obtenir une vitesse de dépôt « raisonnable », le précurseur doit être « volatil » à température inférieure à 100°C.

Du fait de leur masse moléculaire élevée, les composés renfermant un métal sont liquides ou solides à température ambiante et donc sont souvent peu ou pas volatils, à l'exception de quelques composés fluorés comme WF_6 ou IrF_6. L'un des buts principaux de l'homme du métier est de synthétiser des composés suffisamment volatils pour être utilisés comme précurseurs dans un dépôt CVD. En général, la volatilité d'un précurseur dépend fortement des interactions intermoléculaires entre molécules. Plus les interactions sont faibles, plus le précurseur est volatil.

Afin d'éviter des interactions intermoléculaires, les groupements encombrements tels que le *tert*-butyl ($-C(CH_3)_3$) sont souvent introduits dans la molécule du précurseur.

En particulier, la volatilité d'un précurseur augmente fortement lorsqu'un groupement alkyle fluoré tel que $-CF_3$ est introduit dans sa molécule. La liaison C-F est extrêmement polarisée, le groupement $–CF_3$ joue comme un ballon riche en densité électronique qui diminue l'interaction intermoléculaire entre les molécules du précurseur. De plus, la charge positive résultante est repartie sur toute la molécule. En conséquence, la densité de charge

positive dans la molécule est beaucoup plus faible que la densité de charge négative sur les groupements $–CF_3$. La polarité de la molécule est donc faible, ce qui résulte en des faibles interactions dipolaires dans la phase condensée.

D'autre part, pour que le précurseur présente une bonne volatilité, les liaisons hydrogène intermoléculaires doivent être strictement évitées. Les complexes ioniques, les composés de masse moléculaire élevée sont également des précurseurs peu adaptés pour le dépôt CVD car la forte interaction intermoléculaire diminue leur volatilité.

Toutefois, avec l'utilisation d'un système d'injection liquide direct (injection pulsée) à la place de simple bulleur, la volatilité de précurseurs devient moins critique. Le système d'injection pulsée permet de fournir des débits de précurseurs très supérieurs à ceux obtenus avec un bulleur.

- **La réactivité**

La surface du substrat est souvent chauffée à plusieurs centaines °C, le précurseur utilisé doit donc être « réactif » à ces températures pour se décomposer sur la surface donnant le dépôt désiré. Toutefois, le précurseur doit être suffisamment stable pour que sa décomposition soit évitée en phase gazeuse avant son arrivée sur la surface du substrat.

De plus, les sous-produits de la réaction doivent être volatils et thermiquement stables pour éviter toute trace de contaminants (C, O, F…) qui diminuent la qualité et les propriétés du film déposé. En particulier, les impuretés présentes à l'interface du film déposé et de la barrière de diffusion diminuent son adhésion.

- **La stabilité**

Le précurseur doit être stable à température ambiante, idéalement pendant plusieurs mois.

Avec un bulleur simple, le débit d'un précurseur liquide ou solide introduit dans la chambre de dépôt est fonction de sa pression de vapeur saturante qui peut être augmentée par élévation de sa température. Le précurseur donc doit être stable thermiquement à sa température d'évaporation pour éviter une décomposition trop tôt dans le bulleur ou dans les lignes où il est transporté.

Dans le cas d'un système d'injection liquide direct, la stabilité d'un précurseur solide est particulièrement importante. Il faut qu'il soit stable dans le solvant choisi (c'est en général un composé organique stable thermiquement tel que benzène, toluène, THF…) durant au moins la durée d'injection.

Idéalement, un bon précurseur devrait être stable indéfiniment jusqu'à ~100°C et par contre se décomposer rapidement à partir de ~150-200°C.

❖ Synthèse en grande quantité & pureté

Pour une production industrielle, la synthèse du précurseur doit comporter peu d'étapes et être disponible en grande quantité.

Pour répondre aux exigences de la microélectronique, le précurseur doit être extrêmement pur (pureté de qualité « électronique »).

❖ Prix et protection de l'environnement

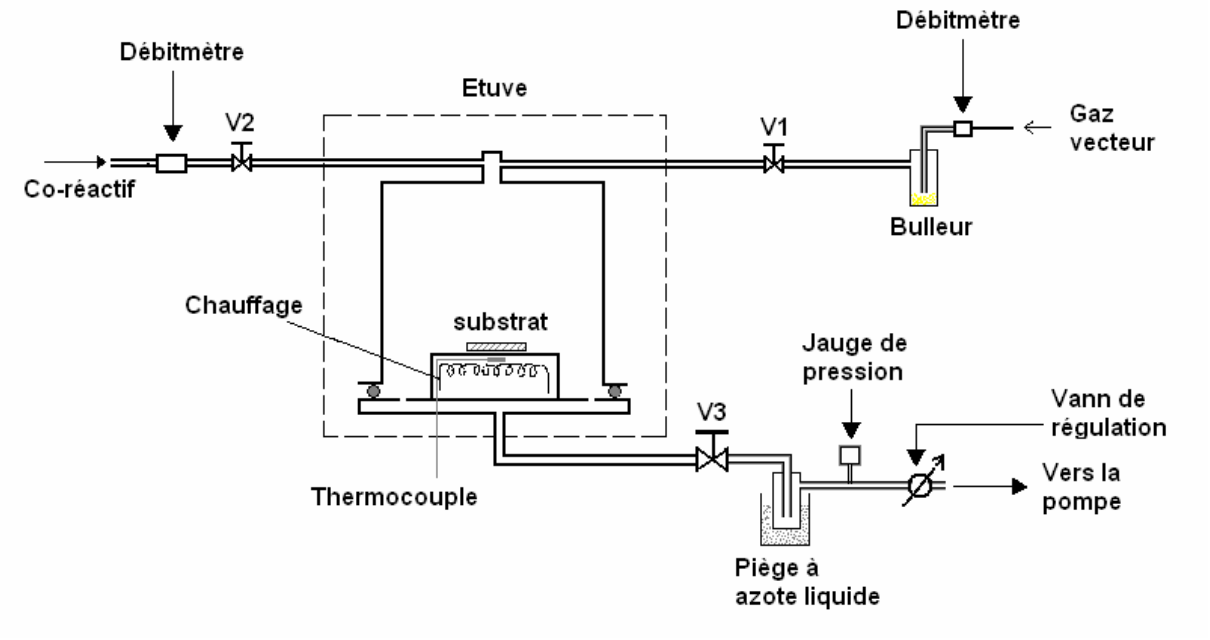
Du fait de l'existence de nombreuses techniques de métallisation, pour que le dépôt CVD soit compétitif, le précurseur utilisé doit être le moins cher possible. De plus, pour des raisons de protection de l'environnement, idéalement, il doit être peu toxique et recyclable.

1.5 Les équipements utilisés

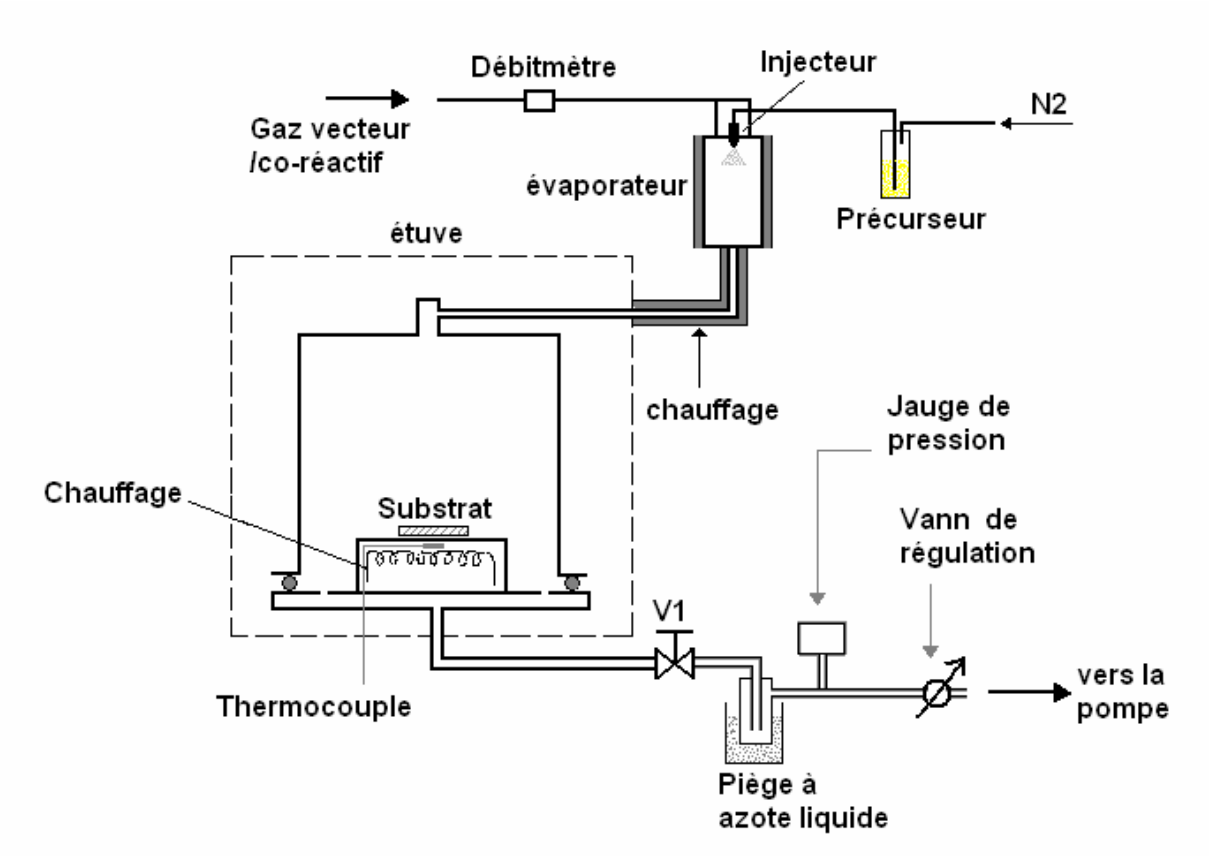
Le but de cette partie est de présenter les équipements que nous avons utilisés dans ce travail.

1.5.1 Les réacteurs de dépôt CVD

Dans cette étude, nous avons utilisé deux types de réacteur de dépôt CVD : un réacteur équipé avec un bulleur simple (on l'appellera **CVD1**) et un autre équipé d'un système d'injection liquide direct (**CVD2**). Les schémas de ces réacteurs sont donnés figures 1.10a et 1.10b.



(a)



(b)

Figure 1.10 : Montages CVD : (a) réacteur équipé d'un bulleur et (b) réacteur équipé du système d'injection JEPELEC INJECT

Chaque réacteur est constitué de trois zones. Le bulleur (dans le réacteur **CVD1**) ou l'injecteur + l'évaporateur (dans le **CVD2**) forme la première zone : la zone d'évaporation du précurseur. La seconde zone est la chambre de dépôt. Les sous-produits de la réaction chimique du précurseur et les gaz sont évacués dans une troisième zone par pompage. Les caractéristiques détaillées de ces zones sont données dans les paragraphes suivants.

1.5.1.1 Evaporation et introduction des précurseurs

❖ **Bulleur simple**

Le bulleur est historiquement le premier système utilisé pour l'évaporation et l'introduction de précurseur dans la chambre de dépôt CVD. Cette technique est utile pour des précurseurs liquides et peu adapté pour les solides. Afin de faciliter l'évaporation de précurseur, un flux de gaz, appelé « gaz vecteur », est passé dans le précurseur (figure 1.11). Le mélange gaz vecteur/vapeurs du précurseur sous forme gazeuse est alors poussé dans la chambre de dépôt. Le débit du précurseur, F_p, est donné, en assimilant le gaz vecteur à un gaz parfait, par l'équation 1.11 [46].

$$F_p = \frac{F_{gv}P_v}{P_{gv}} = \frac{F_{gv}P_v}{P_{bulleur} - P_v} \qquad (\textit{équation 1.11})$$

P_v : pression de vapeur saturante

$P_{bulleur}$: pression dans le bulleur (généralement égale à la pression de la chambre de dépôt)

P_{gv} : pression du gaz vecteur

F_{gv} : débit du gaz vecteur

La pression de vapeur saturante d'un produit P_v dépend de la température (T, en Kelvin) selon l'équation de Clausius-Clapeyron :

$$\ln P_v = A - B/T \qquad (\textit{équation 1.12})$$

A, B : constants dépendant de la nature du produit.

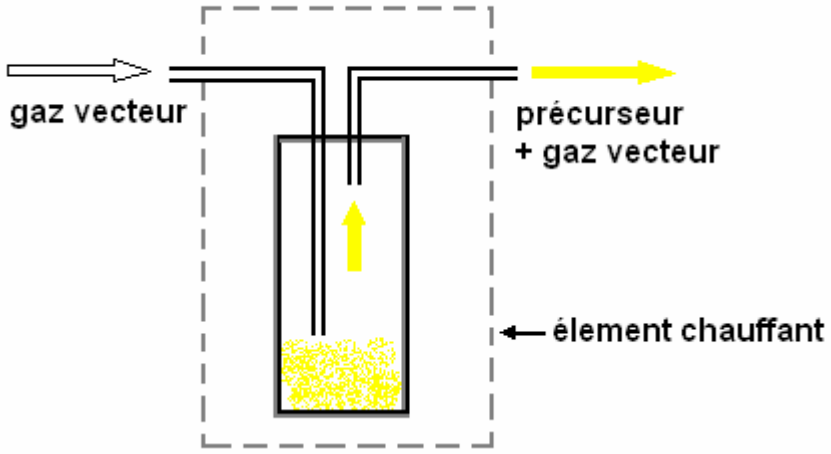


Figure 1.11 : Schéma d'un bulleur tel qu'il est utilisé dans cette étude

Le débit maximum d'un précurseur à faible pression de vapeur saturante est limité à quelques dixièmes de centimètre cube par minute (sccm). Il est possible de chauffer le bulleur pendant le dépôt pour augmenter la pression de vapeur saturante du précurseur. Toutefois, le chauffage a lieu pendant toute la durée du dépôt, la stabilité thermique du précurseur est donc une propriété critique dans le cas d'utilisation d'un bulleur.

❖ **<u>Système d'injection direct</u>**

Le système d'injection commercial que nous avons utilisé, dont le nom est JIPELEC INJECT, est vendu par la société JIPELEC. C'est un système qui a été conçu d'après une découverte brevetée par le CNRS-INPG. Ce système comprend trois parties principales : le réservoir, l'injecteur et, l'évaporateur (figure 1.12).

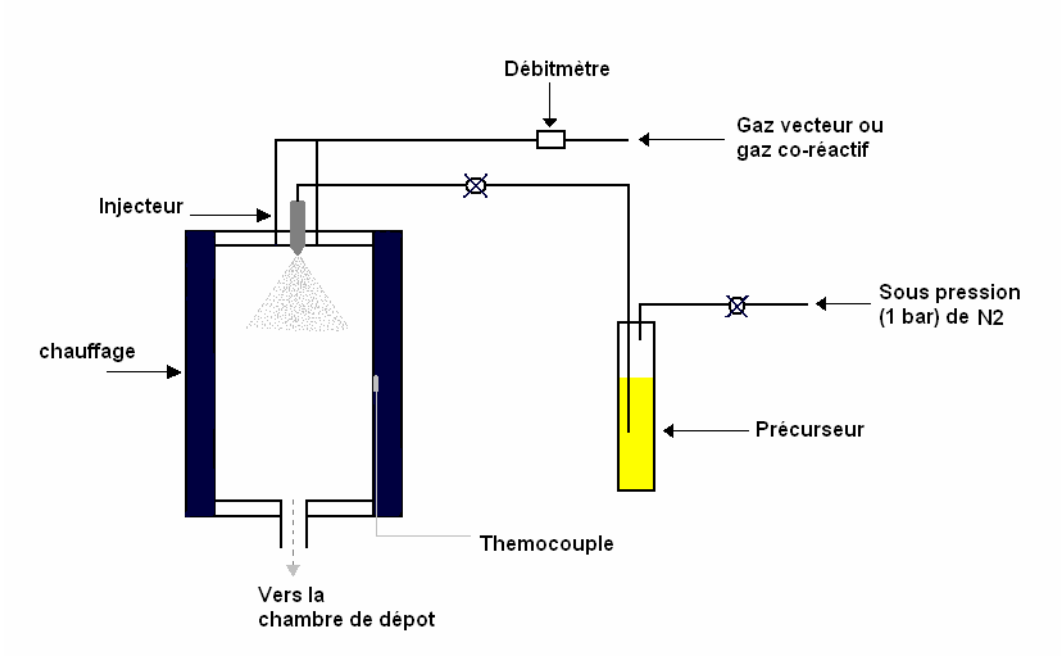


Figure 1.12 : Système d'injection JIPELEC INJECT pour vaporiser le liquide pur ou la solution de précurseur

L'injecteur est un injecteur de voiture modifié (injecteur Bosch), initialement utilisé pour injecter de l'essence dans les carburateurs avec une très bonne reproductibilité (±2%). Le débit d'injection est contrôlé par une micro électro-vanne qui est commandée par un ordinateur.

Le précurseur, sous forme liquide ou dans une solution, est introduit dans un réservoir pressurisé sous 0.5-1.0 bar d'azote. La sortie de l'injecteur est un trou de taille micrométrique. Dès que la microvanne s'ouvre, le précurseur liquide, sous pression, est propulsé sous forme de fines gouttelettes à l'intérieur de l'évaporateur chaud, puis passe rapidement en phase vapeur au contact du gaz vecteur préalablement chauffé. Les vapeurs sont ensuite introduites dans la chambre de dépôt.

Un thermocouple est installé sur les parois extérieures de l'évaporateur pour mesurer la température d'évaporation.

La technique d'injection liquide directe apporte plusieurs avantages par rapport à la technique de sublimation :

- La vapeur de précurseur est générée par évaporation «*flash*» des gouttelettes injectées. Cette évaporation flash permet d'éviter la dégradation du précurseur.

- Il est possible d'utiliser un mélange de précurseurs pour le dépôt de films contenant plusieurs éléments comme un alliage ou un oxyde complexe [47]. Dans ce cas, la température d'évaporation est choisie en fonction du précurseur qui se volatilise à la température la plus élevée.

- Le débit de précurseur injecté peut être contrôlé précisément en fonction du temps de l'ouverture de la microvanne et de la fréquence d'injection. En pratique, le volume de chaque injection peut varier de 2 à 50 µL selon le temps d'ouverture de la microvanne (de 0.5 à 12.0 ms), la pression dans le réservoir et la viscosité du liquide. La fréquence d'injection et comprise entre 0.1 et 50 Hz, le débit de précurseur est au minimum 0.7 mL et au maximum 5 litres par heure.

- En utilisant plusieurs injecteurs, il est possible de déposer des hétérostructures (multicouches) ou de faire des dépôts contenant plusieurs métaux quand les précurseurs ne peuvent pas être mélangés.

1.5.1.2 La chambre de dépôt

La chambre de dépôt est constituée, ici, d'une cloche de 18 cm de diamètre intérieur et de 22 cm de hauteur entièrement en verre afin de pouvoir y observer tout le processus du dépôt. Cette cloche recouvre un suscepteur qui est une plaque chauffante en acier inoxydable de 13 cm de diamètre et de 6.5 cm d'hauteur, qui est chauffée par une résistance électrique. Un thermocouple est placé entre la résistance et le plateau du substrat pour mesurer la température du plateau et assurer son contrôle.

La chambre de dépôt est placée dans une étuve et, qui pour certaines manipulations, chauffe les parois de la chambre afin d'éviter la recondensation des vapeurs de précurseur introduites (à une température égale à celle de l'évaporation).

Etant donné la géométrie du réacteur, le flux gazeux n'est pas tout à fait homogène sur la surface de la plaque. Cela peut conduire des vitesses de dépôt variables suivant la position du substrat (carré de 1x1 cm^2) sur la plaque chauffante. Nous avons donc toujours placé les substrats au même endroit sur la plaque afin d'avoir des résultats les plus reproductibles possibles.

Une pompe mécanique à palette assure l'évacuation des gaz depuis le réacteur. Afin d'éviter d'endommager la pompe par des produits secondaires volatils et peut-être corrosifs, ces produits sont piégés dans un piège installé avant la pompe et refroidi par de l'azote liquide.

La pression dans le réacteur est mesurée par une jauge de pression, *Baratron*, qui est placée entre le piège et la chambre de dépôt. Il y a aussi une vanne de régulation entre la pompe et le piège pour assurer une pression totale dans le réacteur pendant toute la durée de dépôt (figure 1.10).

1.5.2 Les barrières de diffusion

1.5.2.1 Généralités

Il a été montré, dans la littérature, que le cuivre peut diffuser facilement dans Si et SiO_2 formant des siliciures ou oxyde de cuivre à partir d'une température aussi basse que ~ 200°C [48-52]. L'utilisation d'une couche barrière de diffusion entre Cu et SiO_2/Si est donc indispensable. M. A. Nicolet [53] a rapporté certaines caractéristiques indispensables pour les barrières de diffusion :

- Avoir une bonne résistance à la diffusion de cuivre
- Avoir une bonne adhésion sur SiO_2/Si et le cuivre déposé doit présenter une bonne adhésion sur elle
- Etre facilement gravé à sec
- Ne pas réagir avec le cuivre déposé

Certains matériaux ont été proposés comme barrières de diffusion, dont les métaux : Ta [54-56], Ti [57], W [58], … ; les nitrures tels que TiN [57], TaN [59], W_xN_y [60] … Parmi les matériaux barrières, les composés à base de tantale tels que Ta, TaN ou Ta/TaN sont intéressants du fait de leur très bonnes propriétés de barrière et leur stabilité. Par exemple, une barrière de Ta ou de TaN, de 25 nm d'épaisseur, est stable pendant 1800 s à 500°C [61]. Les couches amorphes de TaN_x présentent de meilleure propriété que Ta pur pour la diffusion de cuivre [62-64]. Par contre, le film de cuivre déposé sur Ta présente une meilleure résistance à l'électromigation que celle du film obtenu sur TaN dans des conditions de dépôt identiques [65]. De plus, la résistivité électrique de TaN est plus élevée que celle de Ta ce qui entraîne une résistance plus élevée du contact Cu-TaN.

Actuellement, la double couche Ta/TaN est la barrière de diffusion la plus souvent utilisée. Cette double couche présente une meilleure propriété de barrière de diffusion que celle de Ta ou de TaN simple couche [66,67]. Une double couche Ta(20 nm)/TaN(10 nm) présente une excellent résistance à la diffusion de cuivre; ainsi après chauffage à 950°C, aucune formation de Cu_3Si a été observée [68]. De plus, cette double couche présente à la fois la bonne adhésion sur SiO_2 et le cuivre déposé y est adhérent [69].

La double couche Ta/TaN est souvent préparée par la méthode mise au point par S. M. Rossnagel [70]. La couche TaN, en dessous, est préalablement déposée sur la couche diélectrique SiO_2 par PVD. Ensuite, la surface est décomposée en Ta par un faisceau ionique.

La couche TaN joue donc le rôle de la couche adhérente, de barrière de diffusion et de « substrat » pour déposer Ta en phase-α. De plus, les films de cuivre qui sont déposés sur la couche de tantale présente une forte texture (111) qui est l'orientation cristallographique du cuivre la plus favorable à la résistance à l'électromigration [71].

1.5.2.2 Les substrats utilisés

Dans ce travail, nous avons utilisés deux types de substrat : SiO_2 thermique (~100 nm)/Si (100) et PVD Ta (15 nm)/TaN (20 nm)/SiO_2/Si.

- Ce substrat (1x1 cm^2) est trempé dans une solution oxydante de 0.5 M $Na_2S_2O_8$ dans l'acide sulfurique concentré pendant 10-15 min. Ensuite, il est nettoyé abondement par l'eau distillée puis par l'eau déionisée. Enfin, il est séché par des vapeurs d'isopropanol.

Pour le cas du Ta/TaN/SiO_2/Si, à température ambiante, à l'air, Ta en surface est oxydé rapidement formant une couche amorphe très fine d'oxyde de tantale TaO_x [72]. Ce substrat est nettoyé par un flux d'azote pendant 10 min. avant l'utilisation.

1.5.3 Analyses

La structure chimique des précurseurs synthétisés est caractérisée par différentes méthodes spectroscopiques (RMN, IRTF) et par analyse élémentaire. La caractérisation RMN (^1H, ^{13}C, ^{19}F et ^{31}P) est effectuée par le spectromètre Bruker Avance-400 MHz. La caractérisation IRTF est réalisée à température ambiante par le spectromètre IRTF Perkin-Elmer 1720 : 4000 à 400 cm^{-1}.

La propriété thermique des précurseurs est caractérisée par l'analyse thermo-gravimétrique (ATG) utilisant l'analyseur SETARAM (Setsys Evolution).

La morphologie des films déposés a été observée par MEB (Microscope Electronique à Balayage, MEB-LEO 1530 équipé d'un canon à effet de champ type GEMINI). Les épaisseurs des films sont mesurées à partir de leur observation transversale au MEB. La vitesse de dépôt est déduite de l'épaisseur du film déposé connaissant le temps de dépôt.

La structure crystalline des films obtenus a été caractérisées par la diffraction des rayons-X (DRX) (Goniomètre Philips PW 1080, graphite courbe).

La spectroscopie photoélectron des rayons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) a été utilisée pour analyser la composition chimique des films déposés. Les analyses sont effectuées dans le spectromètre ESCA LAB 220i-XL, V.G.

Les résistivités électriques des films ont été mesurées avec un appareil 4 pointes. Leur adhésion sur la surface du substrat a été caractérisée par la méthode empirique du test d'arrachement, également appelé « scotch test » ou « adhesion tape test ».

Des caractéristiques plus détaillées de ces appareils d'analyse et les conditions d'utilisation sont données dans l'**annexe 3**.

Bibliographie

[1] F. A. Houle, C. R. Jones, T. H. Baum, C. Pico, C. A. Kovac, *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 204 (1985)

[2] C. R. Moylan, T. H. Baum, C. R. Jones, *Appl. Phys. A*, **40**, 1(1986)

[3] C. R. Jones, F. A. Houle, C. A. Kovac, T. H. Baum, *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 97 (1985)

[4] F. A. Houle, T. H. Baum, C. R. Moylan, in *Laser Chemical Processing for Microelectronics*, K.G. Ibbs and R. M. Osgood (eds.), Cambridge University, Cambridge, 25, 1989

[5] E. E. Marinero, C. R. Jones, *J. Chem. Phys.*, **82**, 1608 (1985)

[6] F. A. Houle, C. R. Jones, T. H. Baum, C. Pico, C. A. Kovac, *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 204 (1985)

[7] B. Markwalder, M. Widmer, D. Braichotte, H. van de Bergh, *J. Appl. Phys.*, **65**(6), 2470 (1989)

[8] H. Uchida, N. Saitou, M. Satou, M. Tebakari, K.Ogi, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **334**, 293 (1994), Materials Research Society

[9] J. L. Davidson, P. John, D. K. Milne, P. G. Roberts, M. G. Jabber, J. I. B. Wilson, *Adv. Mater. Opt. Electron.*, **2**, 3 (1993)

[10] T. H. Baum, Proc. Symp. *Laser Processes Microelectron. Appl. 1987*, *Proceedings Electrochemical Society*, **88-10**, 156 (1988)

[11] T. H. Baum, P. B. Comita, T. T. Kodas, *SPIE Symp. On Laser in Microelec. Manufac.*, **1598**, 122 (1991)

[12] T. H. Baum, P. B. Comita, *Thin Solid Films*, **218**, 80 (1992)

[13] L. Dong, F. Arai, T. Fukuda, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1919 (2002)

[14] K. Ueda, M. Yosimura, *Thin Solid Films*, **464-465**, 331(2004)

[15] F. Cicoira, K. Leifer, P. Hofmann, I. Utke, B. Dwir, D. Laub, P. A. Buffat, E. Kapon, P. Doppelt, *J. Crystal Growth*, **265**, 619 (2004)

[16] P. Hoffmann, I. Utke, F. Cicoira, B. Dwir, K. Leifer, E. Kapon, P. Doppelt, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **624**, 171 (2000)

[17] S. Matsui, T. Ichashi, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 842 (1988)

[18] C. Schoessler, J. Urban, H. W. P. Koops, *J. Vac. Sci. Tecnol B*, **15**, 1535 (1997)

[19] A. Folch, J. Tejada, C. H. Pters, M. S. Wrington, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 2080 (1995)

[20] S. Smith, W. M. Li, K. E. Elers, K. Pfeifer, *Microelectron. Eng.*, **64**, 247 (2002)

[21] H. Kim, *Surf. Coat. Technol.,* **200**, 3104 (2006)

[22] T. Aaltonen, M. Ritala, V. Sammelselg, M. Leskela, *J. Electrochem. Soc.*, **151** (8), G489 (2004)

[23] E. Farm, M. Kemell, M. Ritala, M. Leskela, *Chem. Vap. Deposition*, **12**, 415 (2006)

[24] R. J. Silvennoinen, O. J. T. Jylha, M. Lindlad, J. P. Sainio, R. L. Puurunen, A. O. I. Krause, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 4103 (2007)

[25] T. Torndahl, J. Lu, M. Ottosson, J. O. Carlsson, *J. Crystal Growth*, **276**, 102 (2005)

[26] T. Torndahl, M. Ottosson, J. O. Carlsson, *Thin Solid Films*, **458**, 129 (2004)

[27] A. U. Mane, S. A. Shivashankar, *J. Crystal Growth*, **275**, 1253 (2005)

[28] J. A. T. Norman, *US Patent* 7034169 B1, 2006

[29] J. S. Thompson, A. Z. Bradly, K.H. Park, *US Patent* 0099343 A1, 2006

[30] A. Z. Bradly, J. S. Thompson, K. H. Park, *WO Patent* 015225A1, 2006

[31] A. Z. Bradly, J. S. Thompson, *US Patent* 0227007 A1, 2005

[32] A. Z. Bradly, J. S. Thompson, *US Patent* 0247905 A1, 2004

[33] T. T. Kodas, M. Hampden-Smith, "*The Chemistry of Metal CVD*", VCH, Weinheim, 1994, p. 30-31

[34] M. L. Hitchman, K. F. Jensen, "*Chemical vapor deposition: Principles and Application"*, Acadamic Press, London, 1993, p. 31-32

[35] M. Ohring, "*Material Science of Thin Films*", Second Edition, Academic Press, 1991

[36] T. T. Kodas, T. H. Baum, P. B. Comita, *J. Appl. Phys*., **62**, 281 (1987)

[37] P. F. Seidler, S. P. Kowalczyk, M. M. Banaszak Holl, J. J. Yurkas, M. H. Norcott, F. R. McFeely, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*., **282**, 359 (1993)

[38] A. Jain, K. M. Chi, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, M. F. Paffett, J. D. Farr., *Chem. Mater*., **3**, 995 (1991)

[39] A. Jain, K. M. Chi, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, M. F. Paffett, J. D. Farr., *J. Mater. Res*., **7**, 261 (1992)

[40] A. Jain, K. M. Chi, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, M. F. Paffett, J. D. Farr., *J. Electrochem. Soc.,* **140**, 1434 (1993)

[41] T. T. Kodas, T. H. Baum, P. B. Comita, *J. Crystal Growth*, **87**, 378 (1988)

[42] T. Ward, T. T. Kodas, R. L. Jackson*, J. Appl. Phys*., **69**, 1000 (1991)

[43] D. H. Kim, R. H. Wentorf, W. N. Gill, *in Adv. Metallization and Processing for Semiconductor Devices and Circuits-II*, A. Katz, S. Murarka, Y. I. Nissim, J. M. E. Harper (Eds.), MRS, Pittsburgh, PA, 1992, pp. 107

[44] G. B. Stringfellow, "*Organometallic Vapor-Phase Epitaxy*", Academic Press, New York, 1989, p. 398

[45] P. Doppelt, *Coord. Chem. Rev.*, **178-180**, 1785 (1998)

[46] S. S. Yoon, J. S. Min, J. S. Chun, *J. Mat. Sci.,* **30**, 2029 (1995)

[47] K. M. Byun, W. J. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys*., **43**(5A), 2655 (2004)

[48] C. A. Chang, *J. Appl. Phys*., **67**, 566 (1990)

[49] A. Cros, M. O. Aboelfotoh, K. N. Tu, *J. Appl. Phys*., **67**, 3328 (1990)

[50] J. D. Mcbrayer, R. M. Swanson, T. W. Sigmon, *J. Electrochem. Soc*., **133**, 1242 (1986)

[51] S. H. Corn, J. L. Falconer, A. W. Czanderna, *J. Vac. Sci. Technol., A*, *Vac. Surf. Films***, 6**, 1012 (1998)

[52] Q. Hong, C. M. Comrie, S. W. Russell, J. W. Mayer, *J. Appl. Phys*., **70**, 3665 (1992)

[53] M. A. Nicolet, *Thin Solid Films*, **52**, 415 (1978)

[54] M. T. Wang, Y. C. Lin, M. C. Chen, *J. Electrochem. Soc*., **145**, 2538 (1998)

[55] S. M. Rossnagel, *J. Vac. Sci. Tech*., **B 20**, 2328 (2002)

[56] S. M. Rossnagel, H. Kim, *J. Vac. Sci. Tech*., **B21**, 2550 (2003)

[57] J. O. Olowolafe, C. J. Mogab, R. B. Gregory, M. Kottke, *J. Appl. Phys*., **72**, 4009 (1992)

[58] O. Adciello, S. Chevacaroenkul, M. S. Ameen, J. Duarte, *J. Vac. Sci. Technol., A, Vac. Surf. Films*, **9**, 625 (1991)

[59] D. H. Zhang, S. W. Loh, C. Y. Li, R. Liu, A. T. S. Wee, L. Zhang, Y. K. Lee, P. D. Foo, J. Xie, *Surf. Rev. Lett*., **8**(5), 533 (2001)

[60] F. C. T. So, E. Kolawa, H. P. Kattelus, H. A. Zhao, M. A. Nicolet, C. D. Lien, *J. Vac. Sci. Tech*., A**4**(6), 3078 (1986)

[61] S. W. Loh, D. H. Zhang, C. Y. Li, R. Liu, A. T. S. Wee, *Thin Solid Films*, **462-463**, 240 (2004)

[62] Y. L. Chin, B. S. Chiou, W. F. Wu, *Jpn. J. Appl. Phys*., **41**, 3057 (2002)

[63] C. C. Chang, J. S. Chen, W. S. Hsu, *J. Electrochem. Soc*., **151**(11), 746 (2004)

[64] A. A. Istratov, E. R. Weber, *J. Electrochem. Soc*., **149**(1), G21 (2002)

[65] Z. W. Yang, D. H. Zhang, C. Y. Li, C. M. Tan, K. Prasad, *Thin Solid Films*, **462-463**, 288 (2004)

[66] C. Y. Li, D. H. Zhang, J. J. Wu, D. X. Qi, Y. Qian, W. H. Li, P. D. Foo, *Int. J. Mod. Phys*., **B 16** (1 and 2), 189 (2002)

[67] C. Y. Li, L. He, J. J. We, Y. Qian, L. T. Koh, B. Yu, P. D. Foo, J. Xie, D. H. Zhang, *Surf. Rev. Lett*., **8**(5), 459 (2001)

[68] Q. Xie, X. P. Qu, J. J. Tan, Y. L. Jiang, M. Zhou, T. Chen, G. P. Ru, *Appl. Surf. Sci*., **253**, 1666 (2006)

[69] M. Traving, I. Zienert, E. Zschech, G. Schindler, W. Steinhogl, M. Engelhardt, *Appl. Surf. Sci*., **252**, 11(2005)

[70] S. M. Rossnagel, *J. Vac. Sci. Tech*., **B 20**, 2328 (2002)

[71] C. Ryu, A. L. S. Loke, T. Nogami, S. S. Wong, *Proceedings of IEEE International Reliability Physics Symposium* 1997, p. 201 (1997)

[72] K. M. Yin, L. Chang, F. R. Chen, J. J. Kai, C. C. Chang, G. Chuang, P. Ding, B. Chin, H. Zhang, F. Chen, *Thin Solid Films*, **388**, 27 (2001)

Chapitre 2

Synthèse, caractérisation et évaluation des précurseurs de cuivre (I) non fluorés pour le dépôt CVD de cuivre

2.1 Introduction

Il a été montré, dans la littérature, que les précurseurs les plus prometteurs pour le dépôt CVD de cuivre sont des complexes de coordination de cuivre à l'état oxydé (+1) stabilisés par un ligand dans lesquels le cuivre est coordonné à une β-dicétonate, répondant à la formule générale (β-dicétonate)$Cu^{(I)}L$ (L= base de Lewis telle qu'alcène, alcyne, phosphine…). Ces précurseurs se décomposent donnant des films de cuivre métallique à basses températures suite à la réaction de dismutation qui n'a pas besoin, en principe, de gaz co-réactifs. La préférence est généralement donnée à des complexes d'anions β-dicétonates porteurs d'atomes de fluor, en particulier en raison de leur volatilité, qui permet d'effectuer le dépôt métallique à des températures plus basses que lorsque l'anion n'est pas une molécule fluorée, et également en raison de la plus grande stabilité de ces complexes. Actuellement, le Cupraselect® [(hfac)Cu(VTMS)] et le Gigacopper® [(hfac)Cu(MHY)] sont les deux précurseurs les plus utilisés du fait de leurs bonnes propriétés physiques : ils sont liquides à température ambiante et suffisamment volatils. Toutefois, les films déposés sont très légèrement contaminés par du fluor du fait de la décomposition thermique du ligand fluoré [1], simultanément au dépôt de cuivre. Cette impureté en fluor diffuse et se trouve concentré à l'interface entre le cuivre et la barrière de diffusion. La contamination du fluor, même faible, donne une rupture dans la conductivité électrique entre le transistor de base et le film de cuivre qui augmente la résistance du contact et entraîne une adhésion insuffisante du film de cuivre sur la barrière de diffusion [2].

L'utilisation de précurseurs de cuivre non fluorés est donc une réponse à ce problème. Le but du travail qui est présenté dans ce chapitre est de trouver de nouveaux précurseurs non fluorés plus performants pour le dépôt CVD de cuivre que ceux déjà existants. En préalable, nous allons faire un rappel bibliographie sur le dépôt CVD de cuivre à partir des précurseurs de cuivre (I) non fluorés mentionnés dans la littérature. Ensuite, nous allons présenter la

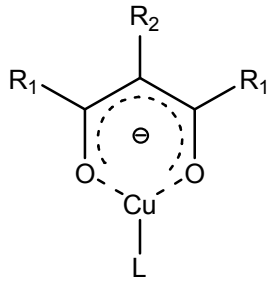
synthèse et la caractérisation de nos nouveaux précurseurs qui appartiennent à la famille (β-dicétonate)$Cu^{(I)}L$ où L est le BTMSA (Bis(triméthylsilyl)acetylène) ou TMSP (1-triméthylsilyl propylène). Enfin, nous allons donner une étude plus poussée de (5-méthyle-2,4-hexanedionate)Cu(BTMSA) et (3,5-heptanedionate)Cu(BTMSA), les deux nouveaux précurseurs les plus intéressants parmi les précurseurs synthétisés.

2.2 Le dépôt CVD de cuivre à partir de précurseurs de cuivre (I) non fluorés

Les travaux antérieurs ont montré que les précurseurs de cuivre (I) sont plus intéressants que les précurseurs de cuivre (II) pour le dépôt CVD de cuivre. La décomposition des précurseurs de cuivre (I), formant des films du cuivre métallique, a souvent lieu à des températures plus basses que celle des précurseurs de cuivre (II).

2.2.1 Les précurseurs à base de β-dicétonate

❖ **<u>(β-dicétonate α-substituée)$Cu^{(I)}L$</u>**



R_1 = Me, Et ; R_2 = NO_2, OMe

L = BTMSA ou COD

Dans le travail antérieur de l'équipe [3], une famille des précurseurs (β-dicétonate) $Cu^{(I)}L$, L = BTMSA ou COD (COD = 1,5-cyclooctandiène), a été synthétisée à partir de β-dicétones hétérogène substituées par des groupements de nitro (-NO_2) ou d'alkoxide (-OR). Les produits obtenus sont solides et stables à l'air ; leur point de fusion évoluant entre 90 et

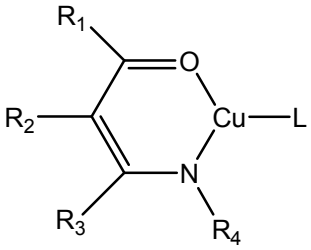
145°C en fonction de la nature de β-dicétone ainsi que celle de la base de Lewis L. Les résultats prometteurs du dépôt CVD de cuivre à partir d'une solution de (4-nitro-3,5-heptanedionate)Cu(BTMSA) dans un solvant inerte tel que le cyclohexane ou le tétrahydrofurane (THF) montrent que les complexes de cette famille peuvent être des précurseurs non fluorés intéressants. Toutefois, du fait de la faible volatilité relative des précurseurs, les vitesses de dépôt obtenues sont faibles (de 1 à 5 $nm.min^{-1}$).

- **(β-dicétonate)$Cu^{(I)}$ L_n (L= BTMSA, PMe_3 ou $P(OMe)_3$; n = 1, 2, 3)**

(acac)Cu(BTMSA) (acac = acétyle acétonate) et (tmhepd)Cu(BTMSA) (tmhepd = 2,2,6,6-tetraméthyle-3,5-heptanedionate) ont été synthétisés par H. Lang *et al.* [4] par réaction de métathèse entre $[CuBr(BTMSA)]_2$ et le sel Na(β-dicétonate) correspondant. Parmi les deux complexes, (acac)Cu(BTMSA) a été testé comme précurseur pour déposer des films minces de cuivre par CVD. Les résultats rapportés ont montré que ce produit est un précurseur prometteur, il décompose donnant des films métalliques purs sur TiN/SiO_2 à 150°C [4]. Toutefois, ce précurseur a une faible volatilité qui limite la vitesse de dépôt des films déposés.

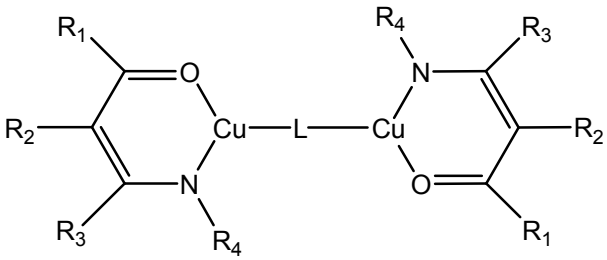
N. Roth et ses collègues [5] ont rapporté récemment la synthèse et l'évaluation de $(acac)Cu(P(OMe)_3)_2$ et $(acac)Cu(PMe_3)_3$ en tant que précurseurs pour le dépôt CVD de cuivre. Ces précurseurs, sous forme d'huile visqueuse, sont stables à l'air à température ambiante. A partir des précurseurs, les films purs du cuivre métallique (caractérisés par EDX) ont été obtenus sur $TiN/SiO_2/Si$ à 250°C. Cependant, ces films ne sont pas suffisamment continus, même à des épaisseurs élevées (> 1.5 μm), et contiennent des grains, de grande taille de 600 à 1500 nm.

2.2.2 Les précurseurs β-cétoniminate et β-diiminate



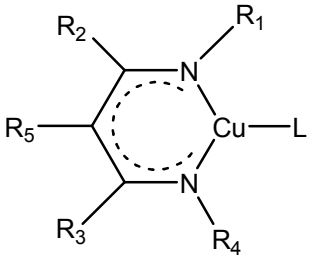
R_1-R_4 = H, alkyle, alkylesilane, -NO_2

L = CO, RCN, R_3SiCN, alcènce, alcyne [6,7]



R_1-R_4 = H, alkyle, alkylesilane, -NO_2

L = CO, RCN, R_3SiCN, alcyne [7]



R_1-R_5= H, alkyle, phenyle

L = alcènce, alcyne, RCN, Phosphine,

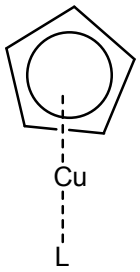
composés hétérocyclique aromatiques [8-10]

Les groupements fonctionnels carbonyles de ligands β-dicétonates peuvent être remplacés par des groupements isoélectroniques iminos (=NR) pour donner des composés β-cétoniminate ou β-diiminate. Ces précurseurs sont stables à l'air et thermiquement stables sous forme pure ou bien en solution dans un solvant supercritique tel que *sc* CO_2 [6]. Ils sont solides ou sous forme d'huile visqueuse en fonction de la nature des β-cétoniminates ou β-diiminates utilisées.

Les précurseurs ont été signalés comme des précurseurs très performants pour déposer de films minces du cuivre métallique par l'ALD. En utilisant les réducteurs tels que le diéthylsilane ou le silane, ces précurseurs sont réduits donnant des films purs à partir de 50°C.

2.2.3 Les autres précurseurs

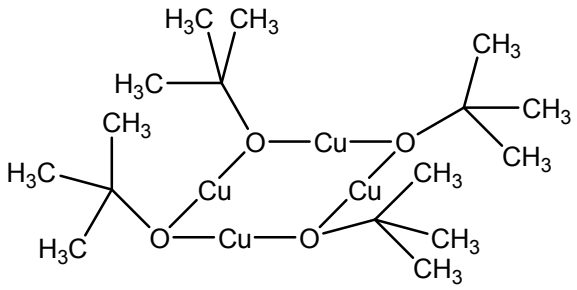
❖ **<u>(η^5-cyclopentadiényle)$Cu^{(I)}$L</u>**



L = PR_3 [11-13] ou RCN [14]

Les complexes (η^5-C_5H_5)$Cu^{(I)}$L sont plus stables thermiquement que les alkyle $Cu^{(I)}$L où L = phosphine ou nitrile [15]. De plus, le ligand cyclopentadiényle s'occupe trois positions de coordination de l'ion Cu^{+1} central, la tendance à l'oligomération des complexes est réduite [16]. Les complexes sont donc trouvés sous forme monomérique [13]. Ils présentent des volatilités suffisantes et donnent des vitesses de dépôt très élevées (15-220 nm.min^{-1} lorsque L = PMe_3, PEt_3 ou PBu_3). Toutefois, les films de cuivre déposés sont contaminés par des importantes concentrations du carbone (7-16 at. %), probablement du fait de la décomposition thermique du ligand (η^5-C_5H_5) [13].

❖ **<u>[Cu(O-^{t}Bu)$_4$]</u>** <u>(cuivre (I)-tert-butoxide tetramer)</u>



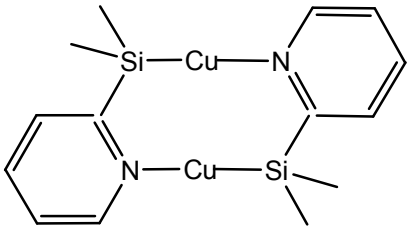
Ce complexe a été non seulement l'un des premiers précurseurs de cuivre (I) non fluoré rapporté dans la littérature mais aussi un des premiers complexes de cuivre qui a été évalué pour le dépôt CVD de films minces de cuivre [17]. Il est pourtant loin d'être le

précurseur « *idéal* », il est solide à température ambiante et très sensible à l'air. De plus, sa volatilité est faible car il est sous forme tétramérique. Pour finir, la température de dépôt est très élevée, de ~400°C. Les films déposés sont contaminés par ~5 at. % d'oxygène.

- **<u>(RO)Cu$^{(I)}$L</u>**

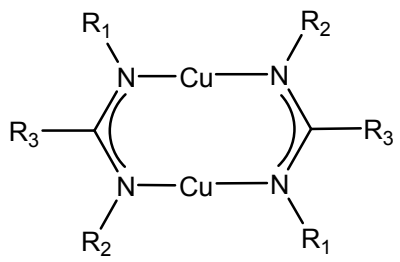
L'environnement de l'alcoolate de cuivre (I) peut être complété par un ligand donneur électroniquement neutre (*e.g.* carbonyle CO ou phosphine PR_3) qui réduit la tendance à l'oligomérisation [18]. Dans le cas de (*t*-BuO)Cu(PPh_3), on obtient un dimère à l'état solide. En utilisant ce complexe comme précurseur pour le dépôt CVD de cuivre, une vitesse de dépôt de 10 nm.min^{-1} est obtenue mais les films déposés contiennent ~10 at. % d'impuretés de C, O et P.

- **[Cu(alkylepiridine)]$_2$** [19]



Ce complexe dimérique de cuivre (I) a été considéré comme un précurseur prometteur. Il est solide à température ambiante (point de fusion = 164-166°C) et très stable thermiquement. En utilisant H_2 comme gaz co-réactif, les films purs du cuivre métallique ont été déposés sur Pd/Si(100) à partir d'une température de dépôt de ~200°C. Toutefois, la faible volatilité du précurseur limite son utilisation.

❖ **[Cu(amidinate)]$_2$**

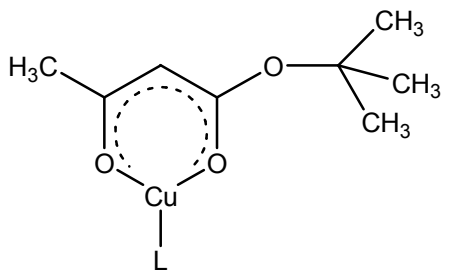


R_1=R_2= ^{i}Pr, R_3 = Me [20]

R_3= Me ; R_1, R_2 = *n*-Pr, ^{i}Pr, *n*-Bu, ^{i}Bu, *sec*-Bu, *t*-Bu [21]

Ces précurseurs sont dimériques qu'ils soient solides, dissous dans une solution ou en phase gazeuse. Ils sont stables et présentent des volatilités suffisantes (~0.05 Torr à 70°C), et sont très actives pour être considéré comme des précurseurs prometteurs pour le dépôt de cuivre par l'ALD. A partir de ces précurseurs, avec H_2 comme gaz co-réactif, les films minces purs de cuivre ont été obtenus.

❖ **(t-butyl-3-oxobutanoate)Cu$^{(I)}$L** [22]



L = VTMS, BTMSA, 1,5-COD, 1,5-DMCOD, TMSP, P(OMe)$_3$, 2-butyne

Les précurseurs (btac)Cu$^{(I)}$L (btac = *tert*-butyl-4-oxobutanoate) sont stables ; ils peuvent être conservés à l'air sans aucune dégradation. Parmi les précurseurs de la famille, (btac)CuP(OMe)$_3$ est le plus intéressant pour le dépôt CVD de cuivre du fait de sa bonne volatilité (~0.1 Torr à 33°C) et de sa bonne stabilité. De plus, il est liquide à température ambiante ce qui facilite son transport dans la chambre de dépôt ; soit avec un bulleur simple, soit avec un système d'injection liquide direct. A partir du précurseur, les films conformes,

purs de cuivre métallique ont été obtenus sur TiN à partir de ~120°C, avec une vitesse de dépôt maximale de 40 $nm.min^{-1}$.

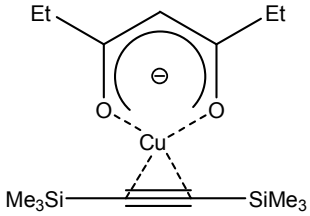
2.3 Synthèse et caractérisation des nouveaux précurseurs (β-dicétonate)$Cu^{(I)}$(L)

Comme il a été décrit précédemment, (acac)Cu(BTMSA) et (tmhepd)Cu(BTMSA) ont été synthétisés et considérés comme des précurseurs potentiels pour déposer des films minces de cuivre par CVD [4]. Toutefois, ces complexes existent à l'état solide à température ambiante avec des faibles tensions de vapeur, ils donnent donc de faibles vitesses de dépôt pour les films déposés.

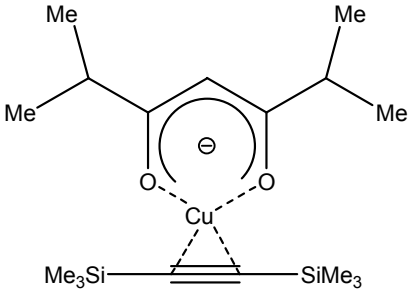
Il a été montré, dans la littérature, qu'une modification de la nature de la base de Lewis ou du ligand β-dicétonate dans un complexe (β-dicétonate)$Cu^{(I)}$L peut directement influencer l'état physique du complexe (solide ou liquide à température ambiante), sa tension de vapeur, ainsi que sa stabilité [23]. L'objet de notre travail est donc de « piloter » sur la nature du ligand β-dicétonate ou de la base de Lewis de façon à améliorer les propriétés physiques et chimiques des précurseurs afin de trouver des précurseurs non fluorés « idéaux » ainsi que de meilleures conditions de leur utilisation.

2.3.1 Liste des précurseurs synthétisés

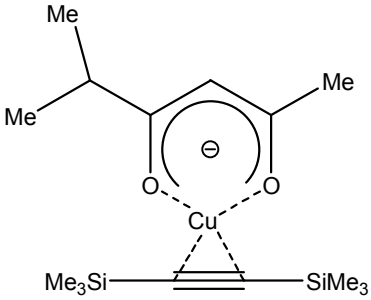
Les nouveaux précurseurs de cuivre (I) non fluorés synthétisés sont listés ci-dessous.



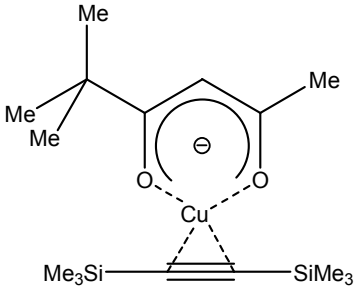
(hepd)Cu(BTMSA)



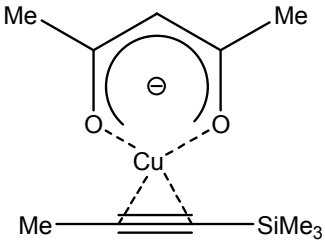
(dmhepd)Cu(BTMSA)



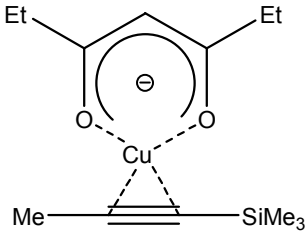
(mhexd)Cu(BTMSA)



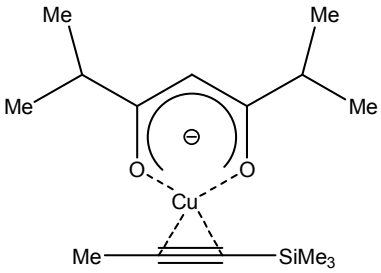
(dmhexd)Cu(BTMSA)



(acac)Cu(TMSP)



(hepd)Cu(TMSP)



(dmhepd)Cu(TMSP)

Figure 2.1 : Structures chimiques des nouveaux complexes que nous avons synthétisés et caractérisés

2.3.2 Synthèse des précurseurs

Nous avons synthétisé les précurseurs de façon classique [24,25] par la réaction acide-base entre Cu_2O et la β-dicétone en présence d'une base de Lewis L, comme indiqué ci-dessous :

$$Cu_2O + 2L + 2\ (\beta\text{-dicétone}) \rightarrow 2\ (\beta\text{-dicétonate})Cu^{(I)}L + H_2O \qquad (\textit{équation 2.1})$$

La réaction a été réalisée avec le pentane comme solvant, à température ambiante, sous l'argon.

Le procédé utilisé pour la synthèse de (5-méthyle-2,4-hexanedionate)Cu(BTMSA), (mhexd)Cu(BTMSA), est donné en détail ci-dessous :

Dans un schlenk 100 mL, 1.5 g de Cu_2O (10 mmol) et 2 g de BTMSA (12 mmol) sont agités dans 10-15 mL de pentane, sous argon. On ajoute ensuite goutte à goutte 1.3 g de 5-méthyle-2,4-hexanedione (Hmhexd) (10 mmol) au mélange réactionnel à l'aide d'une seringue. Le milieu réactionnel est agité pendant 30 min. à température ambiante, toujours sous gaz inerte. La suspension est filtrée pour éliminer Cu_2O en excès. Le filtrat, une solution de couleur vert pâle, est purifié sous argon sur une colonne d'alumine avec du pentane comme éluant. La solution de (mhexd)Cu(BTMSA) dans le pentane est recueillie dans un schlenk placé sous flux d'argon. Finalement, on évapore le pentane sous vide et on récupère le complexe liquide jaune (point de fusion = 13-15°C). Le rendement de la synthèse du produit est de 69.5%.

Ce complexe est sensible à l'air. Il est conservé par précaution au congélateur (-25°C) sous vide ou sous atmosphère inerte.

Les autres complexes ont été synthétisés par le procédé identique à celui-ci. Ils sont des solides incolores ou des liquides jaunes. Les rendements obtenus varient de 55 à 75% en fonction du produit synthétisé. Les produits solides obtenus sont purifiés par sublimation à 30-70°C sous 5.10^{-2} mbar (voir l'annexe 2).

2.3.3 Caractérisation

2.3.3.1 Présentation

❖ **<u>Les liaisons dans les complexes métal-alcyne</u>**

Il existe deux formes limites pour les liaisons alcyne-métal : la liaison σ et la liaison π (Modèle *Dewar-Chatt-Duncanson*) (voir figure 2.2) [26].

σ-donation des orbitales pleines pπ liantes de l'alcyne vers les orbitales vacantes d(x^2-y^2) du métal

Liaison en retour π (rétrodonation) des orbitales pleines d_{xy} du métal vers les orbitales vacantes π* anti-liantes de l'alcyne

Figure 2.2 : Représentation schématique du mode de liaison métal-alcyne

La liaison σ est mise en jeu entre les électrons des orbitales pleines pπ liantes de l'alcyne et les orbitales moléculaires vacantes d(x^2-y^2) du métal. C'est cette liaison qui est comptabilisée formellement dans les caractéristiques des complexes.

La liaison en retour π (la rétrodonation) est de direction opposée à la liaison σ ; elle est formée par le recouvrement des électrons des orbitales pleines d_{xy} du métal vers les orbitales vacantes anti-liantes π^* de l'alcyne. Cette liaison latérale compense partiellement la liaison σ et permet au métal de transition de se décharger de son excès de densité électronique.

Le changement de la distribution électronique sur les orbitales moléculaires diminue l'ordre de la liaison multiple du ligand coordonné. En effet, la longueur de la triple liaison

C≡C dans le ligand coordonné y est supérieure à celle du ligand libre. La fréquence de vibration de valence de la triple liaison dans l'alcyne coordonné est abaissée en FT-IR.

❖ **Caractérisation des complexes**

Avec une configuration électronique d^{10}, l'ion Cu^{+} est une espèce diamagnétique. Les complexes de cuivre (I) sont très solubles dans les solvants pas ou peu polaires (le pentane, le chloroforme,…). Quand ces complexes sont assez stables, on peut les caractériser par les méthodes spectroscopies, RMN et FT-IR.

En spectroscopie infrarouge (FT-IR), la triple liaison C≡C présente des bandes de vibration entre 2300 et 1800 cm^{-1} où il y a peu d'interférence avec d'autres vibrations. Elles peuvent être donc identifiées facilement. Comme expliqué ci-dessus, l'ordre de la triple liaison est diminué lorsqu'elle est coordonnée à l'ion cuivre (I), sa fréquence de vibration est décalée vers des valeurs d'énergie inférieure. Grâce au changement de la fréquence de vibration de la triple liaison, on peut étudier indirectement la nature de la liaison entre le ligand d'alcyne et l'ion central [27,28].

Jusqu'à présent, les plus grands changements de fréquence $\Delta\nu_{C\equiv C}$ (égale ou supérieur à 400 cm^{-1}) ont été obtenus sur les complexes dans lesquels existe une forte rétrodonnation [29,30]. Pour les complexes mononucléaire (hfac)CuL où L est un alcyne, des faibles abaissement de la fréquence de vibration (environ de 200 cm^{-1}) ont été observés [31]. Toutefois, la valeur de ce changement est de ~400 cm^{-1} dans le cas d'un complexe dinucléaire, tel que $((hfac)Cu)_2(BTMSA)$.

En général, le spectre ^{13}C RMN est plus exploitable pour évaluer la nature de la liaison alcyne-métal dans ce type de composés organométalliques. La contribution paramagnétique locale (σ_p) est la contribution la plus importante pour la variation du déplacement chimique,

$\Delta\delta$, dans le spectre du ^{13}C [32]. La σ_p pour les C de la liaison multiple, elle-même, est influencée par l'ordre de cette liaison [33].

La nature de la liaison coordonnée entre un alcyne et l'ion cuivre (I) dépend de la nature de l'alcyne utilisée et aussi celle du ligand ancillaire. Dans la famille (hfac)Cu(L), un écart de déplacement chimique $\Delta\delta_{C\equiv C}$ en ^{13}C RMN de +4 à +12 ppm a été observé lorsque L est un alcyne « *désactivé* » par des groupements chimiques attracteurs. Les attracteurs tels que $-CH=CH_2$ ou OMe abaissent l'énergie de l'orbitale π^* de la liaison C≡C. Par conséquent, la rétrodonation de l'orbitale pleine d_{xy} du Cu^+ vers cette orbitale vacante anti-liante augmente, ce qui résulte la diminution de l'ordre de la triple liaison. L'écart est beaucoup moins évident pour le cas de (hfac)Cu(BTMSA) ($\Delta\delta_{C\equiv C}$ = -0.5 ppm), probablement du fait de la faible rétrodonation [31]. Du point de vu du ligand ancillaire, plus ce ligand est basique, plus la densité électronique sur l'ion Cu^+ est importante, et donc plus la liaison en retour π sera forte [34]. Par conséquent, l'écart de déplacement chimique $\Delta\delta_{C\equiv C}$ devient plus important. Un écart de l'ordre de +11.8 ppm a été trouvé pour le cas de (N,N'-diisobutyl-2,4-pentanediketiminate)Cu(BTMSA) du fait de la forte basicité de la β-diketiminate comparé au β-dicétonate [35].

2.3.3.2 Spectre RMN et FT-IR des nouveaux complexes synthétisés

La caractérisation ^{13}C RMN montre que les déplacements chimiques δ_C de carbones de la triple liaison des complexes synthétisés sont faiblement déblindés; entre 0 et +0.3 ppm pour les complexes stabilisés par BTMSA et, entre +4.2 et +5.5 pour les complexes stabilisés par TMSP (tableau III.1).

Les fréquences de la vibration $\nu_{C\equiv C}$ pour les complexes stabilisés par BTMSA sont comprises entre 1920 et 1927 cm^{-1}, avec des écarts par rapport à la fréquence du ligand libre

de 180-187 cm^{-1} (tableau III.1). Le décalage des fréquences devrait être un peu plus important pour les complexes (β-dicétonate)$Cu^{(I)}$(TMSP). La triple liaison C≡C dans ces complexes présente des bandes de vibration entre 1961 et 1980 cm^{-1}, $\Delta\nu_{C\equiv C}$ est alors de l'ordre de 206-224 cm^{-1}. Ceci montre que la rétrodonation de l'orbitale pleine $3d_{xy}$ de l'ion Cu^{+} vers l'orbitale π* vacante de la triple liaison C≡C dans TMSP est plus importante que celle vers l'orbitale π* vacante de la C≡C dans BTMSA. Du fait que la triple liaison dans BTMSA est beaucoup enrichie par les deux groupements triméthylsilyl (-$SiMe_3$), suite à leur effet inductif donneur (+I), ce ligand est plus fort σ-donneur que TMSP. Par contre, les deux groupements –$SiMe_3$ augmentent l'énergie de l'orbitale π* de la liaison C≡C, par conséquent, la rétrodonation vers cette orbitale est diminuée.

Tableau III.1 : Déplacements chimiques du ^{13}C RMN et fréquences de vibration de liaison C≡C de l'alcyne libre et de l'alcyne lié au $Cu^{(I)}$(β-dicétonate)

Compounds	$\delta_{C\equiv CCu}^{(I)}$ (ppm)	Δδ(C) (ppm)	$\nu_{C\equiv CCu}^{(I)}$ (cm^{-1})	Δν (cm^{-1})
BTMSA	113.7		**2107***	
(acac)Cu(BTMSA)	114.0	+0.3	1927	-180
(hepd)Cu(BTMSA)	113.6	-0.1	1923	-184
(dmhepd)Cu(BTMSA)	113.7	0.0	1925	-182
(tmhepd)Cu(BTMSA)	113.7	0.0	1920	-187
(mhexd)Cu(BTMSA)	113.8	+0.1	1926	-181
(dmhexd)Cu(BTMSA)	113.8	+0.1	1924	-183
TMSP	83.7/102.9		**2186**	
(acac)Cu(TMSP)	85.0/107.8	+1.3/+4.9	1980	-206
(hepd)Cu(TMSP)	85.6/108.4	+1.9/+5.5	1961	-224
(dmhepd)Cu(TMSP)	84.9/107.1	+1.2/+4.2	1978	-208

(: La fréquence de $\nu_{C\equiv C}$ obtenu en spectre Raman, écrit dans littérature [31])*

Le faible décalage du déplacement chimique des carbones, et le faible changement de la fréquence de vibration de la triple liaison indiquent que la liaison entre l'ion Cu^{+} central et

le ligand alcyne (BTMSA ou TMSP) est faible. Cette observation est bien en accord avec des travaux antérieurs sur les complexes (hfac)Cu(alcyne) [31,36].

2.3.3.3 Point de fusion

En modifiant la nature de la base de Lewis ou celle de la β-dicétonate liées à l'ion Cu^+ central, on peut changer certaines propriétés physiques du complexe. Globalement, le point de fusion des complexes (β-dicétonate)Cu(BTMSA) augmente avec l'augmentation de la masse moléculaire (Tableau III.2). À titre d'illustration, (acac)Cu(BTMSA) fond à une température de 64-65°C alors que (dmhepd)Cu(BTMSA) et (tmhepd)Cu(BTMSA) ne fondent qu'à 80-82°C et 144-145°C, respectivement. En revanche, un abaissement de point de fusion est observé lorsque la symétrie de ces complexes est réduite par l'utilisation d'une β-dicétone de départ non symétrique. Théoriquement, lorsque la symétrie moléculaire d'un complexe est réduite, sa structure cristalline est déstabilisée et, par conséquent, son point de fusion est abaissé [37]. En effet, le point de fusion de (mhexd)Cu(BTMSA) est de 13-15°C inférieur à celui de (hepd)Cu(BTMSA) (40-42°C).

Tableau III.2 : Comparaison des points de fusion de différents précurseurs

Précurseurs	Point de fusion (°C)
(acac)Cu(BTMSA)	64-65
(hepd)Cu(BTMSA)	40-42
(dmhepd)Cu(BTMSA)	80-82
(tmhepd)Cu(BTMSA)	144-145
(mhexd)Cu(BTMSA)	13-15
(dmhexd)Cu(BTMSA)	8-10
(acac)Cu(TMSP)	78-80(*)
(hepd)Cu(TMSP)	70-72(*)

(Remarque : (*) : *Décompose au point de fusion*)

Toutefois, une telle diminution de point de fusion en fonction de la symétrie moléculaire n'est plus observée lorsque la β-dicétonate est symétrique et BTMSA est remplacée par TMSP, une base de Lewis moins symétrique. Avec TMSP, la symétrie du complexe est réduite mais sa polarité est augmentée entraînant la plus forte interaction intermoléculaire. En conséquence, le point de fusion d'un complexe (β-dicétonate)Cu(TMSP) est supérieur à celui d'un composé correspondant contenant BTMSA.

2.3.3.4 Études de la stabilité

L'une des propriétés importantes d'un précurseur pour son utilisation pour un dépôt CVD est sa stabilité qui est très délicate à quantifier. Afin d'étudier qualitativement la stabilité des précurseurs synthétisés, nous avons scellé ces produits purs dans les ampoules en verre sous pression réduite d'azote U dans les mêmes conditions. Après quelques heures à température ambiante, en absence de lumière, une décomposition a été observée dans la tube de (acac)Cu(TMSP); la couleur du solide est passée du blanc au vert, finalement au rouge, probablement du fait de la formation du cuivre métallique. La stabilité de complexes contenant la base de Lewis TMSP est améliorée lorsque **dmhepd** (2,6-diméthyle-3,5-heptanedionate) est utilisée à la place d'**acac** comme β-dicétone de départ. En effet, (dmhepd)Cu(TMSP) peut être conservé pendant 48h sans décomposition à température ambiante. Toutefois, ce sont les complexes stabilisés par BTMSA qui sont les plus stables. Par exemple, (mhexd)Cu(BTMSA) et (dmhexd)Cu(BTMSA), liquides à température ambiante, les deux précurseurs les moins stables de cette famille, sont stables pendant une semaine sous conditions de conservation identiques alors que (hepd)Cu(BTMSA) et (acac)Cu(BTMSA), solides à température ambiante, sont un peu plus stables et ne se décomposent pas après environ de dix jours de conservation. Par contre, aucune décomposition n'est observée au bout de quatre semaines de conservation pour le précurseur

(tmhepd)Cu(BTMSA). Donc, à température ambiante, sous une pression réduite de gaz inerte, l'ordre de la stabilité des ces précurseurs suit l'ordre ci-dessous :

(tmhepd)Cu(BTMSA) > (hepd)Cu(BTMSA) ≈ (acac)Cu(BTMSA) > (mhexd)Cu(BTMSA) ≈ (dmhexd)Cu(BTMSA) > (dmhepd)Cu(TMSP) > (acac)Cu(TMSP)

Parmi les liaisons chimiques dans la molécule d'un complexe (β-dicétonate)Cu(alcyne), la liaison coordonnée entre l'ion central Cu^+ et la C≡C est la plus faible. Sa stabilité détermine donc la stabilité du complexe.

Du fait de sa plus forte propriété σ-donneur, le ligand BTMSA coordonne avec le Cu^+ plus fortement que TMSP. Cela s'explique pour la stabilité plus importante des complexes (β-dicétonate)Cu(BTMSA) par rapport aux complexes contenant TMSP.

Nous avons aussi testé la stabilité des précurseurs quand la température est plus élevée. (mhexd)Cu(BTMSA) est stable au moins une heure à 95°C. À cette température, (hepd)Cu(BTMSA) et (tmhepd)Cu(BTMSA) commencent à se décomposer au bout de quatre heures. Ces précurseurs sont plus stables thermiquement que le Cupraselect® [(hfac)Cu(VTMS)] [38] et comparable au Gigacopper® [(hfac)Cu(MHY)] [39].

2.3.3.5 Analyse thermo-gravimétrique (ATG) des précurseurs

Afin d'étudier grossièrement la volatilité et la décomposition des précurseurs synthétisés, nous avons effectué l'analyse thermo-gravimétrique de trois précurseurs : (acac)Cu(BTMSA), (hepd)Cu(BTMSA) et (mhexd)Cu(BTMSA). Les analyses ont été réalisées sur l'appareil SETARAM (Setsys Evolution) sous argon ; la gamme de température d'analyse est de 20°C à 400°C, avec une vitesse d'augmentation température de $10°C.min^{-1}$. Le procédé développé pour ces analyses est donné dans **l'annexe 2.**

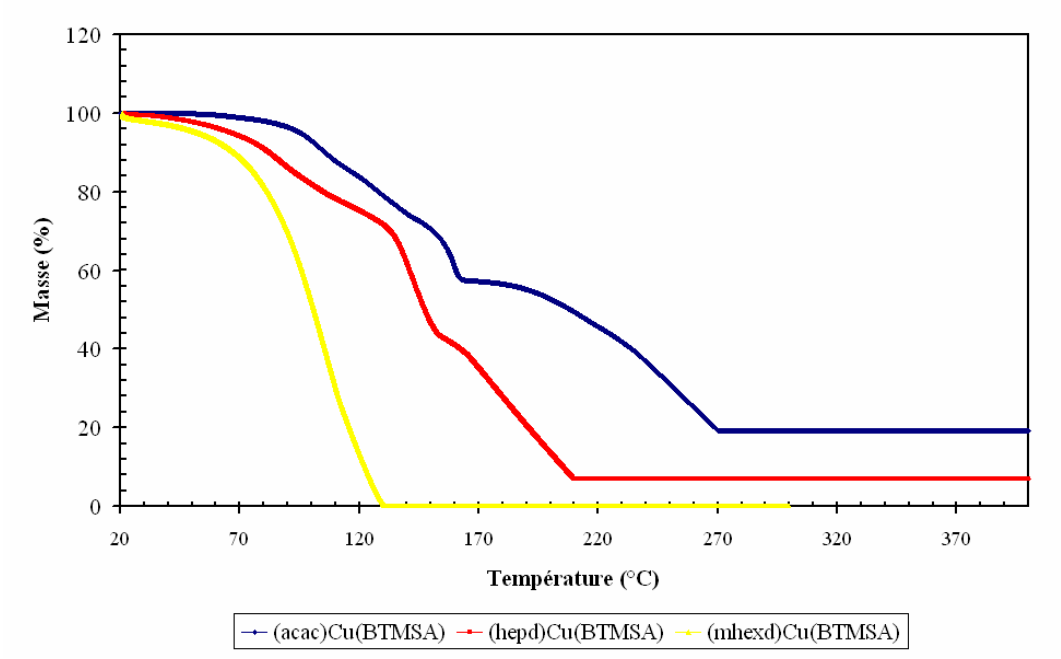


Figure 2.3 : ATG de précurseurs de la famille (β-dicétonate)Cu$^{(I)}$BTMSA

La figure 2.3 montre les courbes ATG, représentant la perte de masse en fonction de la température, pour ces trois précurseurs. Sous le flux d'Ar, (mhexd)Cu(BTMSA) s'est évaporé complètement sans aucune décomposition de 60 à 130°C ; le cuivre métallique n'a pas été observé dans la nacelle de l'analyseur à la fin de l'analyse. Cela montre que ce produit liquide est très volatil. De plus, nous pouvons prévenir que la température de décomposition du précurseur est supérieure à 130°C.

Pour la courbe ATG de (hepd)Cu(BTMSA), nous pouvons constater trois régimes : le premier à basses températures (70-130), le deuxième de 130 à 155°C et, le troisième à des températures plus élevées (155-210°C). L'étude précédente, sur la stabilité des complexes synthétisés, a montré que (hepd)Cu(BTMSA) est un peu plus stable que (mhexd)Cu(BTMSA). Nous préconisons donc que le premier régime, de 70 à 130°C, correspond à l'évaporation partielle de (hepd)Cu(BTMSA). La perte de masse pour ce régime est de ~28%. De plus, nous pouvons constater que la pente de la courbe est ici plus faible que

celle de (mhexd)Cu(BTMSA). Cela implique que le dernier est plus volatil que (hepd)Cu(BTMSA).

Aux températures plus élevées (>130°C) correspond la décomposition du complexe, probablement suite à la dismutation :

$$2\ (hepd)Cu(BTMSA) \rightarrow Cu^{(0)} + Cu^{(II)}(hepd)_2 + 2\ BTMSA \qquad (\textit{équation 2.2})$$

La masse du cuivre métallique calculée théoriquement, en présumant que ~28 % du précurseur est évaporé précédemment, est de ~6.5 %, très proche de celle obtenue expérimentalement, ~7%.

La perte de masse pour (acac)Cu(BTMSA) est mise en évidence à partir de ~100°C. La masse du solide restant à la fin d'analyse est de ~20%, supérieure à la masse du cuivre métallique calculée théoriquement pour la seule réaction de dismutation du précurseur (~10%). La décomposition partielle du produit ou de $Cu(acac)_2$ à partir d'une certaine température sans passer par la réaction de dismutation peut-être à l'origine de cet augmentation de la masse restant.

L'analyse montre également que (acac)Cu(BTMSA) est moins volatil que (hepd)Cu(BTMSA).

2.4 Dépôt CVD de cuivre à partir de (5-méthyle-2,4-hexanedionate)Cu(BTMSA)

Des caractérisations précédentes montrent que (5-méthyle-2,4-hexanedionate) Cu(BTMSA), (mhexd)Cu(BTMSA), est le précurseur le plus intéressant pour le dépôt CVD de cuivre parmi les précurseurs synthétisés. C'est un précurseur liquide, peu visqueux à

température ambiante (son point de fusion est de 13-15°C), volatil et stable thermiquement jusqu'à 130°C.

Dans cette partie d'étude, nous allons l'évaluer comme précurseur pour le dépôt de films du cuivre métallique par CVD. Nous étudierons en premier le procédé de dépôt de cuivre à partir du précurseur en fonction de la température du substrat. Ensuite, nous procèderons à l'analyse de la morphologie, de la composition chimique, de la structure cristalline et nous étudierons les propriétés électriques des films déposés.

2.4.1 Le réacteur et le procédé expérimental du dépôt CVD

Pour réaliser les dépôt CVD de cuivre à partir de (mhexd)Cu(BTMSA), nous utilisons le réacteur **CVD2** (présenté dans le chapitre 1), équipé avec un système d'injection liquide direct. Le substrat utilisé dans ces dépôts est PVD Ta/TaN/SiO_2/Si sur lequel une couche très fine de TaO_x est présentée du fait de l'oxydation inévitable du Ta à l'air.

Dans une expérience type, (mhexd)Cu(BTMSA) est injecté pur dans l'évaporateur à un débit de 0.23 $g.min^{-1}$ (fréquence d'injection de 1.0 Hz, le temps d'ouverture de 0.75 ms). Le réservoir du précurseur et toutes les lignes vers l'injecteur sont conservées à température ambiante. L'évaporateur, lui, est chauffé à 80-160°C par un chauffage résistif, afin d'assurer l'évaporation complète du précurseur injecté. Le transport du précurseur est supporté par un gaz vecteur d'azote de 100 sccm. Les vapeurs du précurseur sont ensuite introduites dans la chambre de dépôt. Les parois de la chambre sont chauffées à la même température que celle des parois de l'évaporateur afin d'éviter toute condensation du précurseur. Les films de cuivre de ~200 nm d'épaisseur sont déposés sur les substrats chauffés à des températures intermédiaires de 170-300°C. Durant le dépôt, la pression totale dans le réacteur est maintenue à 1 Torr.

Après avoir terminé l'injection du précurseur, les supports sont tout de suite refroidis sous l'atmosphère d'azote jusqu'à atteindre la température 50-60°C avant d'être retirés et placés dans les appareils d'analyse.

2.4.2 Effet de la température d'évaporation

Pour évaluer un nouveau précurseur liquide pour le dépôt CVD, en utilisant un système d'injection direct, il faut d'abord établir température d'évaporation idéale qui permet une évaporation complète sans décomposition en phase gazeuse ainsi que sur les parois de l'évaporateur. Pour cela, nous avons effectué une série de dépôts en changeant la température de l'évaporateur. Les conditions opératoires utilisées sont les suivantes :

Température du substrat	225°C
Température de l'évaporateur	80-160°C
Température du précurseur et des lignes	~25°C
Pression totale dans le réacteur	1 Torr
Débit du gaz vecteur (N_2)	100 sccm
Fréquence d'injection	1 Hz
Temps d'ouverture d'injecteur	0.75 ms

La vitesse de dépôt du film augmente avec la température d'évaporation jusqu'à 90-110°C, et après atteinte d'un palier, elle décroît. Le précurseur injecté n'est évaporé totalement dans les conditions de l'expérience, avec un débit de précurseur de 0.23 $g.min^{-1}$, qu'à partir de 90°C. À des températures d'évaporation inférieures à 80°C, nous avons observé des « gouttes » du précurseur se condenser sur les parois de l'évaporateur, en particulier, à proximité de l'injecteur. Lorsque la température de l'évaporation est supérieure à 120°C, le précurseur injecté est totalement évaporé mais sa décomposition sur les parois du réacteur est observée. Par conséquent, la vitesse de dépôt diminue nettement (voir figure 2.4).

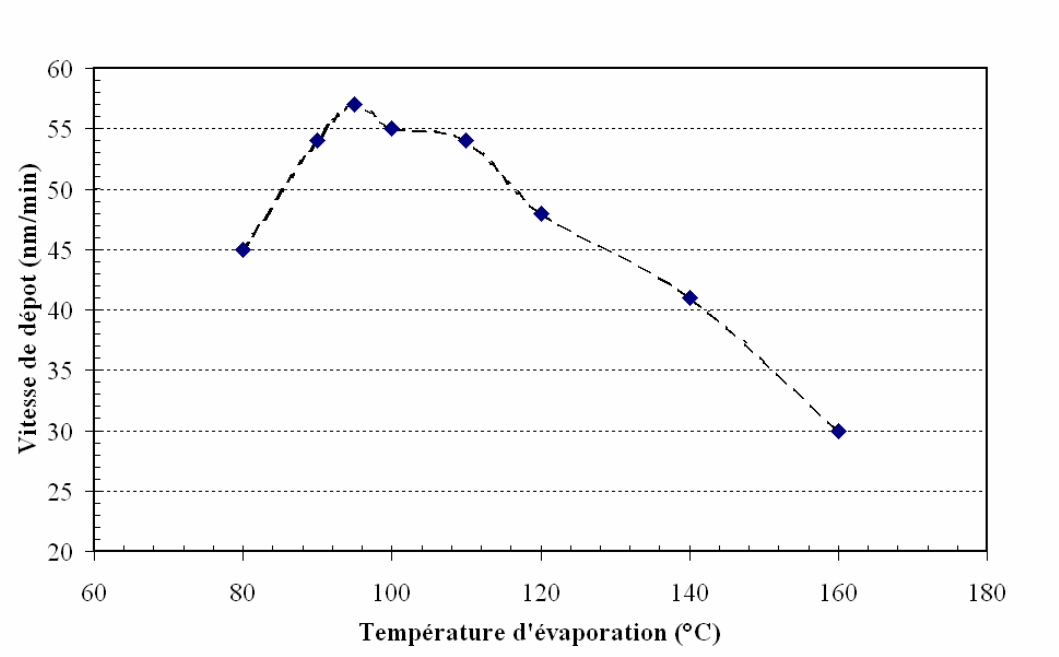


Figure 2.4 : Vitesse de dépôt en fonction de la température d'évaporation (temps d'ouverture de la microvanne lors de chaque injection : 0.75 ms, fréquence d'injection : 1Hz, température du dépôt 225°C)

La température d'évaporation optimale pour ce précurseur aux conditions opératoires est donc située entre 90 et 110°C. En conséquence, dans les dépôts ci-dessous, la température de l'évaporateur a été fixée à 90-95°C.

2.4.3 Influence de la température de dépôt

Afin de comprendre l'influence de la température du substrat sur la vitesse de dépôt, ainsi que sur la qualité du film de cuivre déposé, nous avons réalisé une série de dépôts en changeant la température du substrat. Les conditions opératoires utilisées sont les suivantes.

Température de l'évaporateur	90-95°C
Température du substrat	170-300°C
Débit du gaz vecteur (N_2)	100 sccm
Pression totale	1 Torr
Fréquence d'injection	1 Hz
Temps d'ouverture d'injecteur	0.75 ms

Observation générale :

Les films obtenus sont brillants et présentent l'aspect du cuivre métallique. Ils sont bien adhérents et ne sont pas décollés au test du ruban adhésif. Nous avons voulu identifier les sous-produits de la réaction de décomposition du précurseur, $Cu(mhexd)_2$ et BTMSA, qui sont volatils et thermiquement stables aux températures du substrat, piégés dans le piège froid. BTMSA a été séparé de $Cu(mhexd)_2$ par distillation sous pression réduite et, ensuite, identifié par son spectre de ^1H RMN. $Cu(mhexd)_2$ a été identifié par la β-dicétone correspondante qui est obtenue par protonation dans une solution de H_2SO_4 et identifiée par ^1H RMN.

2.4.3.1 La cinétique de la réaction de dépôt

Comme des autres précurseurs de la famille (β-dicétonate)$Cu^{(I)}$(L), la décomposition de (mhexd)Cu(BTMSA) est donc la réaction de dismutation suivante :

$$2\ (mhexd)Cu^{(I)}(BTMSA) \rightarrow Cu^{(II)}(mhexd)_2 + Cu^{(0)} + 2\ BTMSA \quad (\textit{équation 2.3})$$

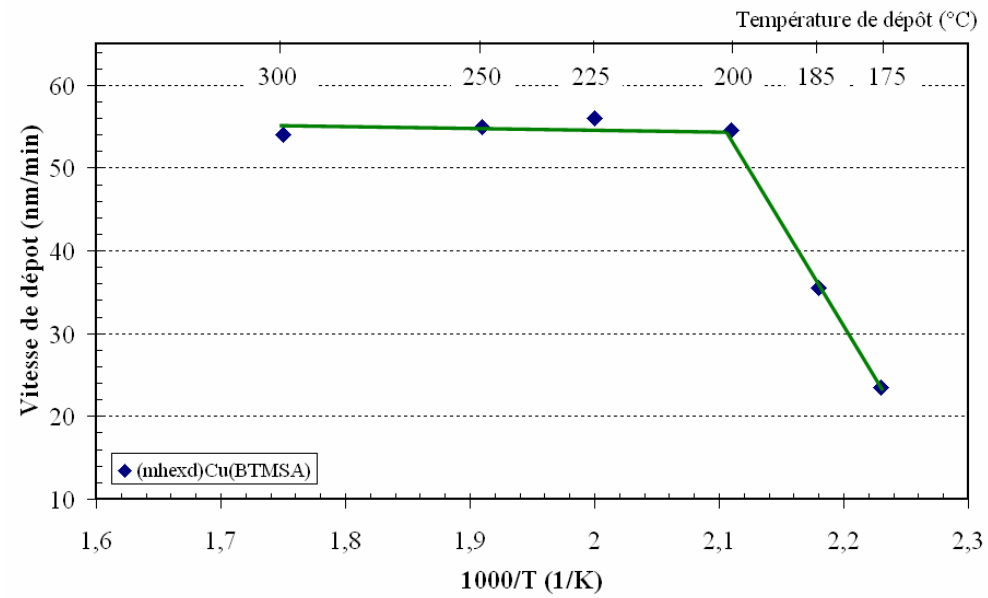


Figure 2.5 : **Vitesse de dépôt en fonction de l'inverse de la température de dépôt pour (mhexd)Cu(BTMSA) (débit du précurseur : 0.23 g.min^{-1})**

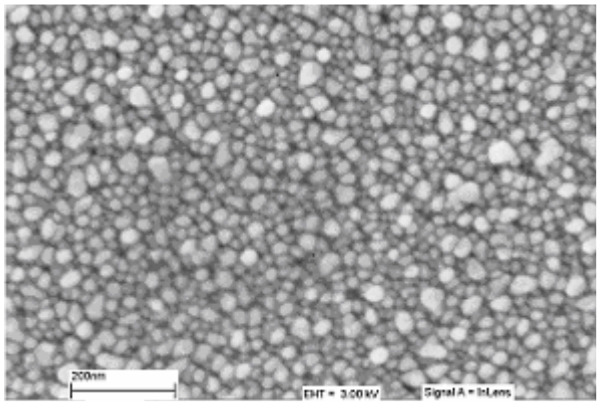
Pour la vitesse de réaction de décomposition de (mhexd)Cu(BTMSA) sur Ta/TaN en fonction de l'inverse de la température de dépôt, deux régimes de dépôt sont observés de façon traditionnelle (*voir chapitre 1*) : le régime cinétique et celui de transfert de masse (figure 2.5). Pour les températures supérieures à 200°C (régime de transfert de masse), la vitesse de dépôt est quasiment indépendante de la température de dépôt. Par contre, pour les températures inférieures à 200°C (régime cinétique) la vitesse de dépôt de films déposés dépend fortement de la température; et augmente avec la température de dépôt. La température de transition entre les deux régimes est de ~200°C. À cette température, une vitesse de dépôt de 55 nm.min^{-1} est obtenue. Dans le régime cinétique, l'énergie d'activation, E_a, de la réaction de décomposition du précurseur est calculée à ~58.5±5 KJ.mol^{-1}. Cette valeur est très proche de celles rapportées pour les précurseurs fluorés : 61.9 KJ.mol^{-1} pour (hfac)Cu(VTMS) et 62.7 KJ.mol^{-1} pour (hfac)Cu(ATMS) (ATMS = Allyle Triméthyle Silane), par exemple [40,41]. Parmi les valeurs de l'énergie d'activation trouvées dans la littérature pour le dépôt CVD de cuivre en utilisant différents précurseurs (β-

dicétonate)$Cu^{(I)}L$, celles de (hfac)Cu(VTMOS) (VTMOS = Vinyle Triméthoxyl Silane) et du Gigacopper® [(hfac)Cu(MHY)] sont les plus faibles, 31 et 30 $KJ.mol^{-1}$, respectivement. La présence de l'atome oxygène supplémentaire (dans le groupement Si-O-C) ou de la double liaison libre ($C=CH_2$ dans la base de Lewis), qui facilitent l'adsorption des molécules de ces précurseurs sur la surface de film de cuivre déposé, est probablement à l'origine de l'abaissement de l'énergie d'activation des deux derniers précurseurs par rapport aux autres précurseurs dans la même famille [39].

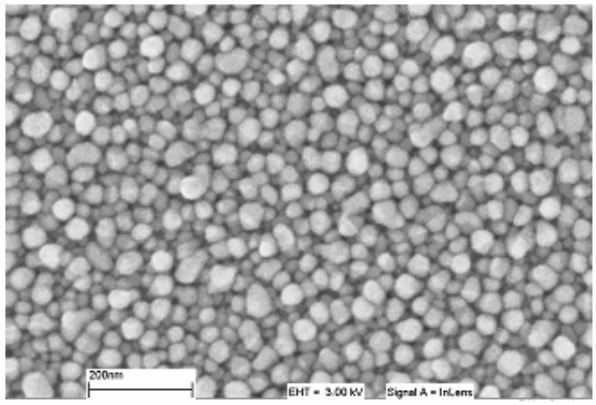
2.4.2.2 Caractérisation des films de cuivre déposés

- ***Morphologie des films*** :

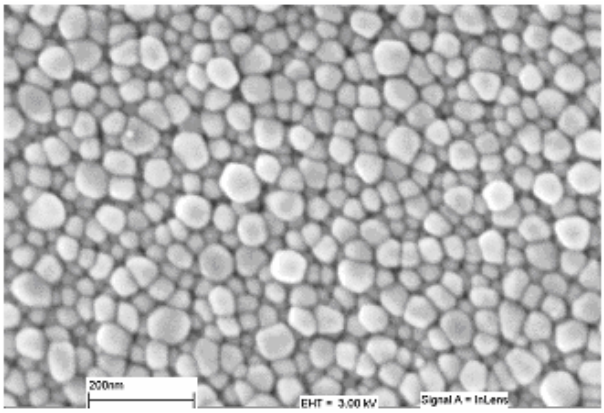
La morphologie des films observée au microscopie électronique à balayage (MEB) en fonction de la température de dépôt est donnée figure 2.6. La connectivité des grains est importante donnant des films denses. Leur morphologie dépend de la température de dépôt. Aux basses températures (< 200°C), les grains des films présentent une taille homogène, au contraire de ceux déposés à des température plus élevées, pour lesquels la distribution de taille est plus étendue. Par exemple, une taille moyenne des grains de 60 nm est mesurée pour le film de cuivre déposé à 200°C. Sur les films déposés aux températures les plus élevées, la taille moyenne des grains est plus grande et des pores de taille importante existent entre les grains.



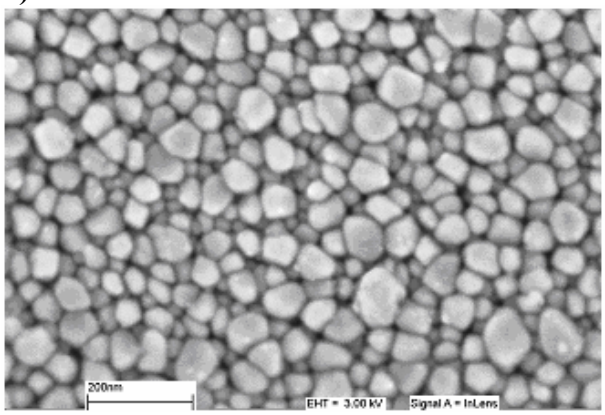
a) 175°C



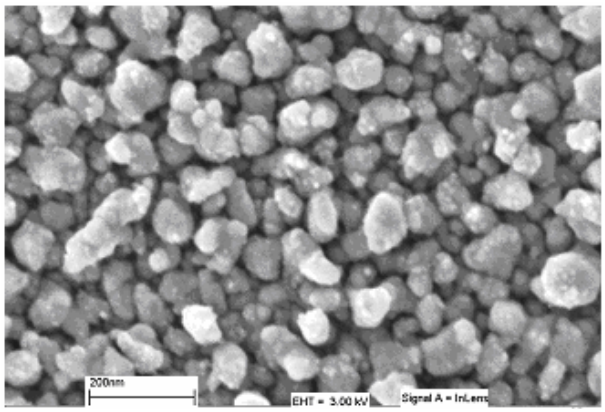
b) 185°C



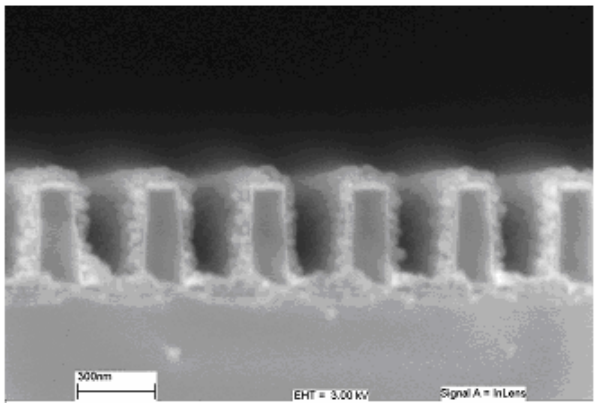
c) 200°C



d) 225°C



e) 300°C



f) 200°C

Figure 2.6 : Observations des surfaces au MEB sur les films déposés à 175-300°C (a-e) et observation transversale d'un film déposé à 200°C sur le substrat structuré (f)

Une photo MEB d'une coupe transversale d'un film de cuivre de ~70 nm d'épaisseur déposé à 200°C sur un substrat structuré est donnée figure 2.6f. Les dimensions des trous font 200 nm de section et 400 nm de profondeur. On observe que la conformité du film déposé est très bonne (~80%) sur ce substrat structuré.

❖ ***Spectres de photoélectron-X***

L'analyse par spectroscopie photoélectron des rayons X (XPS ou ESCA) permet de préciser la nature et la quantité relative des contaminants existant sur la surface du film déposé et à l'intérieur après gravure. Nous avons effectué des analyses sur les films déposés à différentes températures. Les spectres complets et les fenêtres spectrales du Cu $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$, du C (1s) et de l'O (1s), du film déposé à 200°C sont montrés dans les figures 2.7, 2.8 et, 2.9. Les positions des pics C (1s) et O (1s) sont données dans les spectres.

Les spectres obtenus en surface montrent que ces films sont contaminés par de l'oxygène et du carbone (figure 2.7).

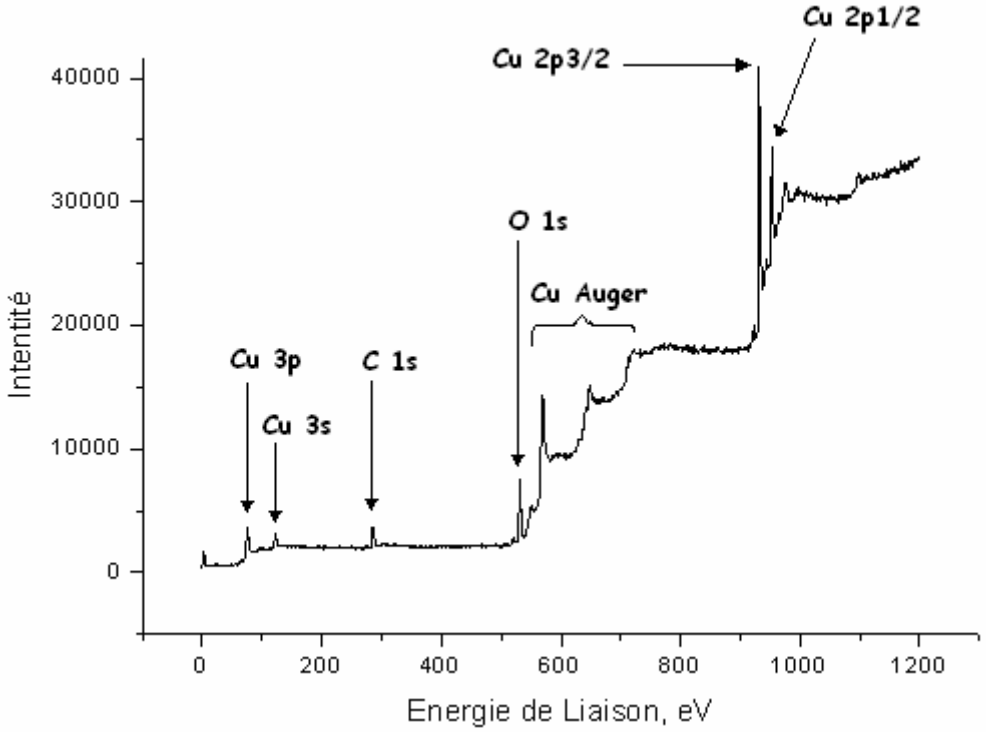


Figure 2.7 : Spectre XPS du film de cuivre déposé par CVD à 200°C sur Ta/TaN à partir de (mhexd)Cu(BTMSA) liquide pur

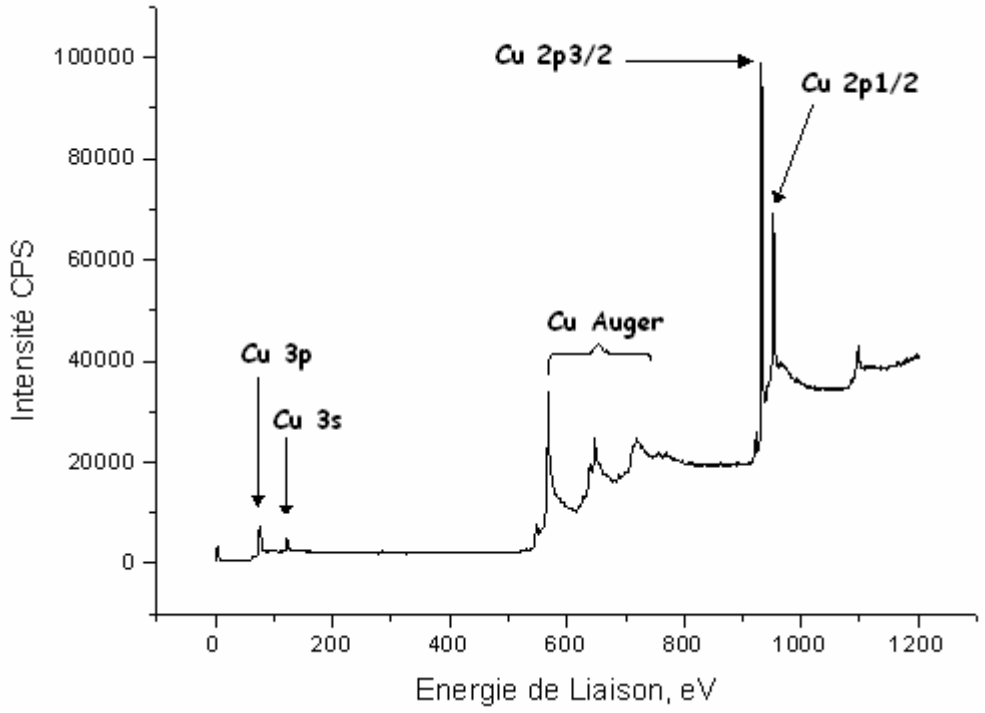
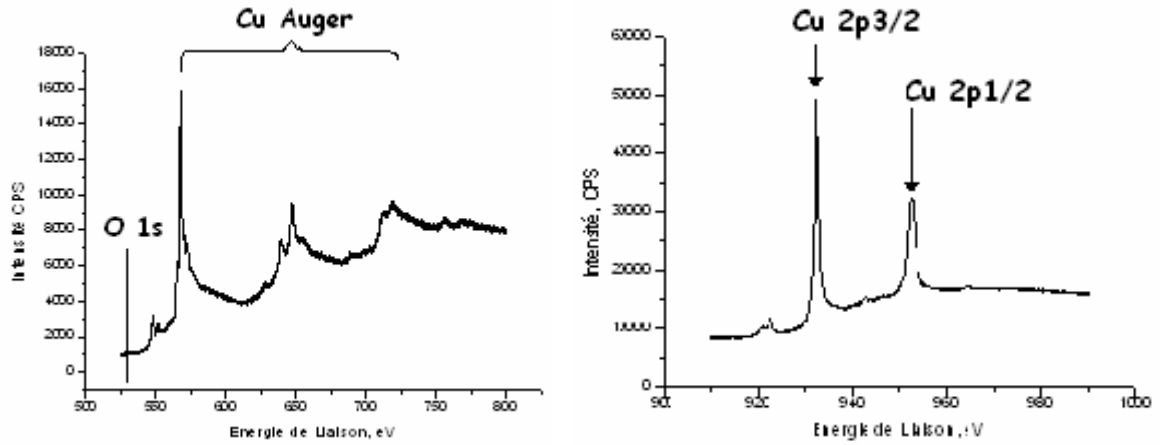


Figure 2.8: Spectre XPS du film de cuivre déposé par CVD à 200°C sur Ta/TaN à partir de (mhexd)Cu(BTMSA) liquide (après 10 min. d'abrasion avec un canon à Ar^+)



(a) **(b)**

Figure 2.9 : Fenêtres spectrales attachés du spectre XPS du film de cuivre (déposé à 200°C) : a) O 1s et b) Cu 2p

Toutefois, un décapage ionique (plasma d'Ar^+, 4 kV, 10 min.) est suffisant pour enlever complètement les impuretés carbonées et oxygénées en surface de ces films. Les films du cuivre métallique résultants sont purs, comme le montre la figure 2.8 pour le film obtenu à

200°C. Ceci indique que les impuretés en surface viennent de l'exposition des films à l'air après le dépôt et avant leur introduction dans l'appareil de XPS.

❖ ***Diffraction des rayons X***

Le cuivre métallique présente une structure cubique à face centrée. Parmi les différentes orientations, (111) est considérée comme l'orientation la plus favorable pour la résistance à l'électromigration [42]. Dans cette partie, nous avons analysé les films de cuivre obtenus par la méthode de diffraction de rayons-X afin de déterminer s'il existe une orientation favorisée pour la croissance de ces films.

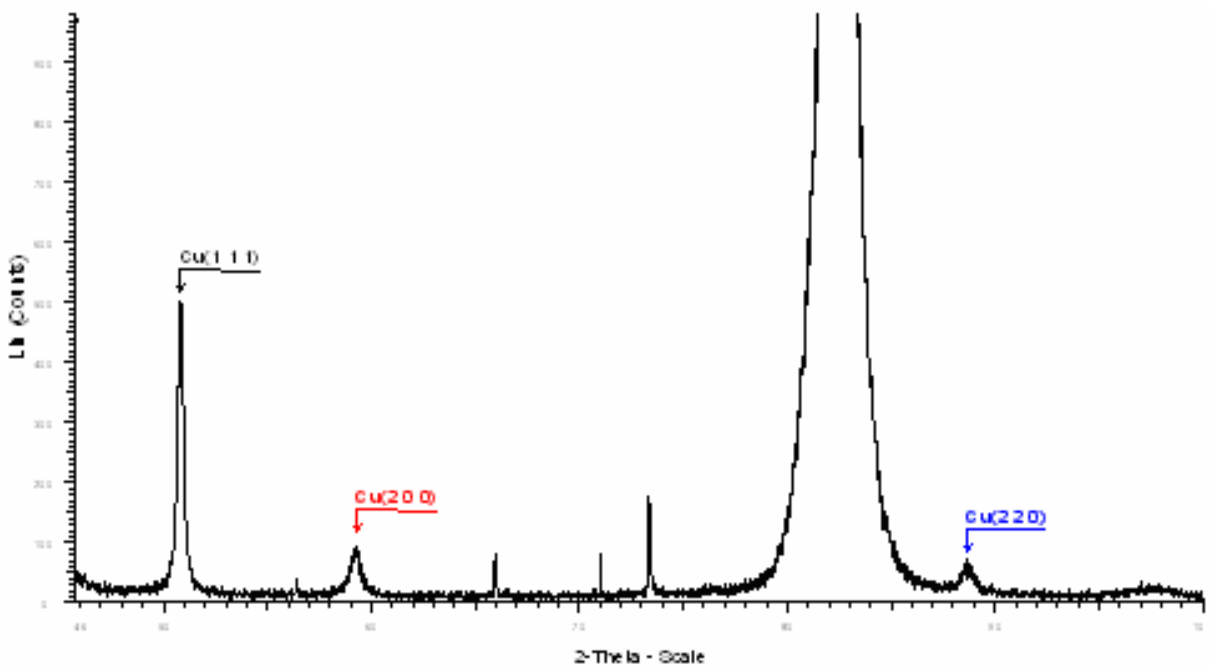


Figure 2.10 : Spectre de diffraction des rayons-X du film de cuivre déposé à 200°C

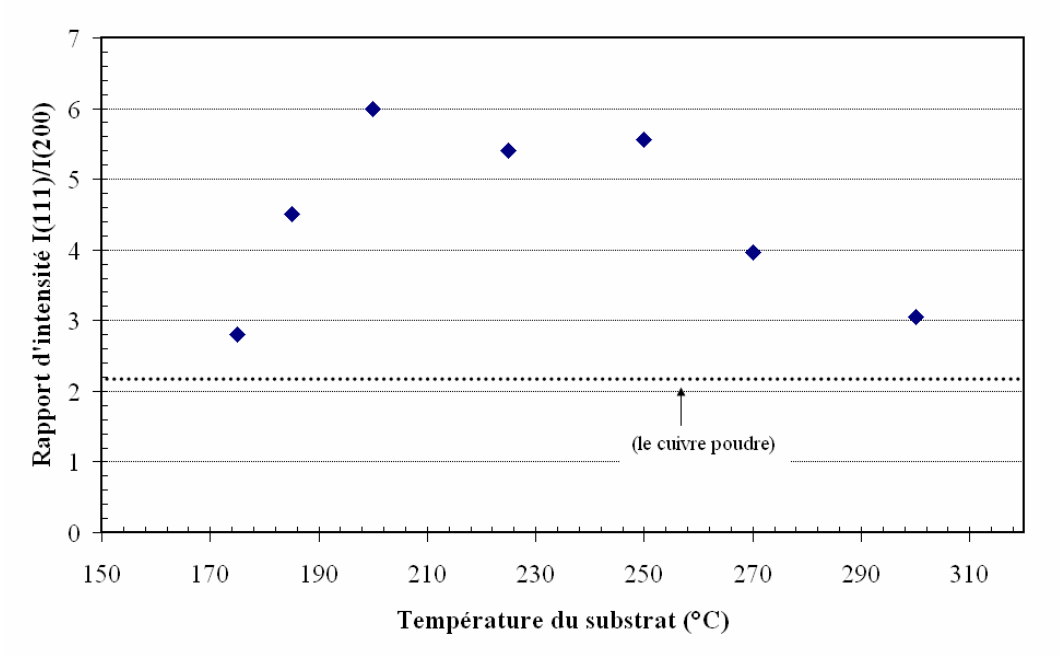


Figure 2.11 : Rapports d'intensité de texture (111) de film sur la texture (200) en fonction de la température du substrat

La figure 2.10 montre le diagramme de diffraction de rayons-X du film déposé à 200°C. Ce diagramme montre que le film est polycristallin avec des orientations (111) (majoritaire), (200) et (220). Le rapport de l'intensité des textures (111) et (200) des films en fonction de la température de dépôt est donné figure 2.11. Sur tous ces films, ce rapport est supérieur à celui obtenu avec le cuivre en poudre non texturé ($I_{(111)}/I_{(200)}$ = 2.17) [43]. De plus, ce rapport augmente avec l'augmentation de la température de dépôt pour atteindre une valeur maximum de 5.5-6.0 sur un plateau allant de 200 à 250°C avant de décroître légèrement pour les températures plus élevées.

Ce résultat est attrayant et fait de (mhexd)Cu(BTMSA) un précurseur plus attractif que Cupraselect® (pour qui un rapport seulement de 2.33 et indépendante de température de dépôt a été mesuré [44]) pour déposer des films métalliques de cuivre bien orientés. Ce résultat doit être cependant confirmé en faisant une étude comparative entre les deux précurseurs.

❖ ***Résistivité électrique des films***

Les mesures de résistivité électrique des films de cuivre déposés (~200 nm d'épaisseur) sans aucun traitement supplémentaire en fonction de la température de dépôt sont données figure 2.12. La valeur obtenue la plus basse est 2.4 μΩcm (1.67 μΩcm pour le cuivre massif) pour le film de bonne connectivité des grains, déposé à 200°C. Les films déposés aux plus basses températures présentent des résistivités relativement faibles, alors que ceux obtenus aux plus hautes températures présentent une résistivité qui croit rapidement avec la température de dépôt (les résistivités sont respectivement de ~4.0 et ~8.5 μΩcm pour les films déposés à 225 et à 300°C).

En général, la résistivité électrique d'un film dépend de sa morphologie d'une part et de sa pureté d'autre part. Les valeurs relativement élevées des résistivités des films déposés aux températures les plus hautes peuvent être expliquées par une mauvaise connexion électrique entre les grains de cuivre (*voir plus haut*). En revanche, les films obtenus aux basses températures de dépôt ont des joints de grains bien connectés donnant des résistivités relativement faibles. Cependant, lorsque les grains sont petits, le nombre de joints de grain augmente, ce qui constitue aussi un obstacle à la conduction électrique. C'est pour cette raison que la résistivité augmente légèrement lorsque la température de dépôt diminue. Ces phénomènes ont également été observés par J.-H. Son [41] pour des dépôts de cuivre obtenus à partir de (hfac)Cu(ATMS), par T.Y. Chen [39] à partir de (hfac)Cu(MHY) et, par S. Vidal [45] à partir de (hfac)Cu(COD) (COD = 1,5-Cyclooctadiène).

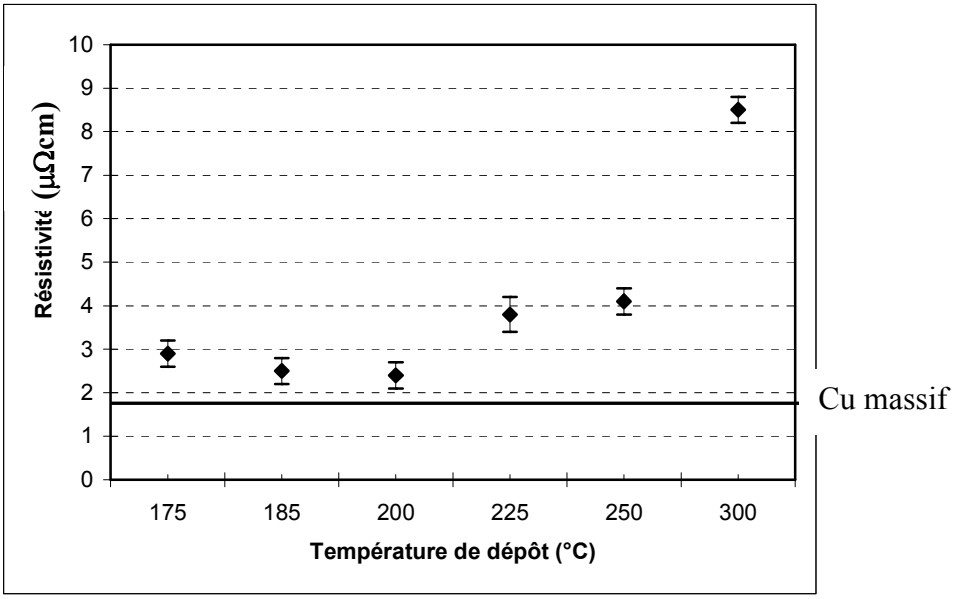


Figure 2.12 : Mesures de résistivité des films de cuivre (~200 nm d'épaisseur) déposés à partir de (mhexd)Cu(BTMSA) en fonction de la température de dépôt

2.5 Dépôt CVD de cuivre à partir d'une solution de (3,5-heptanedionate) Cu(BTMSA)

Par rapport à (mhexd)Cu(BTMSA), (hepd)Cu(BTMA) est moins volatil mais il est plus stable. Ce dernier est solide à température ambiante avec un point de fusion de 40-42°C, le plus bas parmi les précurseurs solides que nous avons synthétisés. Nous l'avons évalué en tant que précurseur afin de comparer ses propriétés dans le dépôt CVD de cuivre avec celles de (mhexd)Cu(BTMSA).

(hepd)Cu(BTMSA) est soluble dans les solvants hydrocarbonés stables thermiquement tels que l'octane ou l'heptane. Nous l'avons introduit dans le réacteur à partir d'une solution dans le n-octane à l'aide d'un système d'injection.

Dans cette partie, nous allons nous concentrer essentiellement sur la comparaison des caractéristiques des films de cuivre déposés à partir de (mhexd)Cu(BTMSA) pur liquide et

d'une solution de (hepd)Cu(BTMSA). La cinétique de la réaction de décomposition de (hepd)Cu(BTMSA) sera étudiée également.

2.5.1 Les conditions du dépôt CVD

(hepd)Cu(BTMSA) est dissout dans n-octane à une concentration de 0.25M (~12.5% en masse). La solution est suffisamment stable sous N_2, à température ambiante pour la durée du dépôt (environ 30 minutes). La stabilité de cette solution est augmentée lorsque BTMSA est y ajoutée avec un rapport massique $m_{BTMSA}/m_{précurseur}$ de ~5-10 %. Une telle amélioration de la stabilité des précurseurs (β-dicétonate)Cu(L) en présence de la base de Lewis L a été rapportée pour le Gigacopper® [36] ou une solution de (4-nitro-3,5-heptanedionate)Cu(BTMSA) dans cyclohexane [3].

Nous avons réalisé une série d'expériences en changeant la température du substrat de 160 à 300°C, afin d'étudier l'influence de la température de dépôt sur la vitesse de dépôt ainsi que sur la qualité de films obtenus. Pour comparer sérieusement les propriétés des deux précurseurs dans le dépôt CVD, nous avons utilisé le même réacteur et la même procédure expérimentale de dépôt. Les conditions opératoires des manipulations sont décrites ci-dessous :

Température d'évaporation	90-95°C
Température du substrat	160- 300°C
Gaz vecteur (N_2)	100 sccm
Pression totale dans le réacteur	1 Torr
Fréquence d'injection	1 Hz
Temps d'ouverture d'injecteur	0.75 ms
Vitesse d'injection volumique	0.4 $ml.min^{-1}$

2.5.2 Cinétique de la réaction de décomposition

Comme pour le cas de (mhexd)Cu(BTMSA) (*voir précédent*), (hepd)Cu(BTMSA) se décompose par une réaction de dismutation :

$$2\ (hepd)Cu^{(I)}(BTMSA) \rightarrow Cu^{0} + Cu^{(II)}(hepd)_2 + 2\ BTMSA \quad (\textbf{équation 2.2})$$

Les espèces formées $Cu^{(II)}(hepd)_2$ et BTMSA sont évacuées du réacteur de dépôt avec les vapeurs du n-octane.

L'évolution de la vitesse de dépôt des films déposés en fonction de l'inverse de la température du substrat est donnée figure 2.15. La température de transition entre le régime cinétique et celui de transfert de masse de ~190°C est proche de celle déterminée précédemment dans le cas du dépôt à partir de (mhexd)Cu(BTMSA).

Par rapport à (mhexd)Cu(BTMSA), (hepd)Cu(BTMSA) est moins volatil. De plus, aux même conditions d'injection (fréquence d'injection et temps d'ouverture de l'injecteur sont maintenues identiques) le débit de (mhexd)Cu(BTMSA) injecté dans l'évaporateur est beaucoup plus élevé que celui de (hepd)Cu(BTMSA), du fait que, le premier est utilisé sous forme pure alors que le dernier est dissout dans un solvant. La concentration de (mhexd)Cu(BTMSA) dans la phase gazeuse est donc plus élevée que celle de (hepd)Cu(BTMSA). En conséquence, la vitesse de dépôt de films de cuivre déposés à partir du dernier précurseur est beaucoup plus faible comme attendu. Par exemple, les vitesses de dépôt des films déposés à 190°C avec (mhexd)Cu(BTMSA) et (hepd)Cu(BTMSA) sont respectivement de 40 et 7.5 $nm.min^{-1}$.

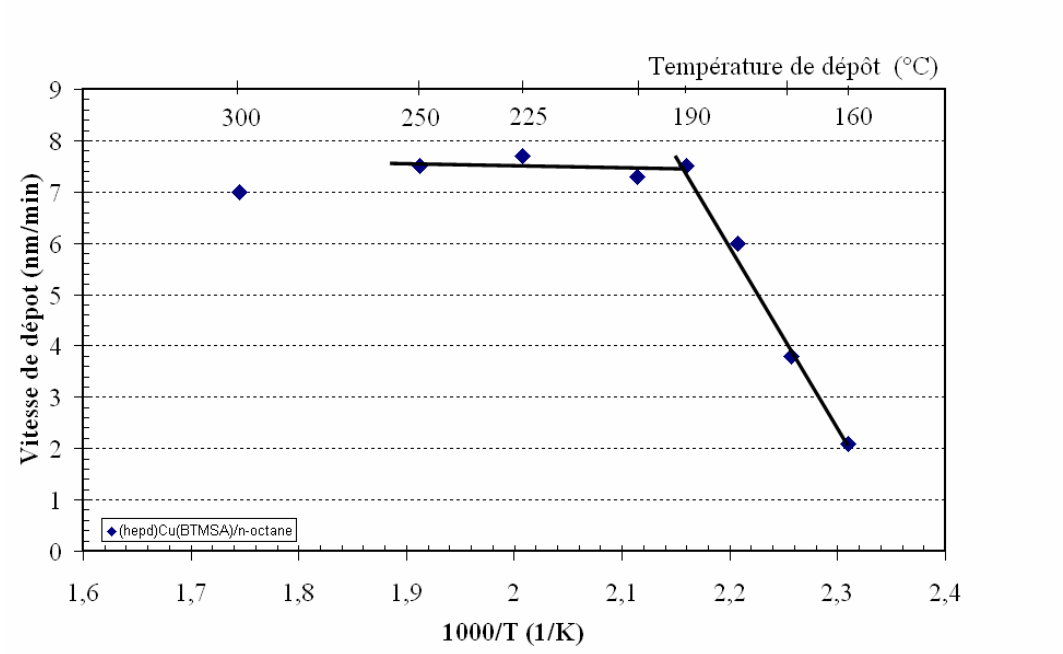


Figure 2.15 : Vitesse de dépôt de films, obtenus à partir de la solution 0.25M de (hepd)Cu(BTMSA) dans n-octane, en fonction de l'inverse de la température de dépôt

L'énergie d'activation de la réaction de décomposition du précurseur, E_a, est de 66.5 ± 6 $KJ.mol^{-1}$. Cette valeur d'énergie d'activation est un peu plus élevée que celle déterminée précédemment pour la réaction de (mhexd)Cu(BTMSA) (58.5±5 $KJ.mol^{-1}$) mais compte tenu de l'incertitude sur les mesures, ces valeurs peuvent être considérées comme similaires.

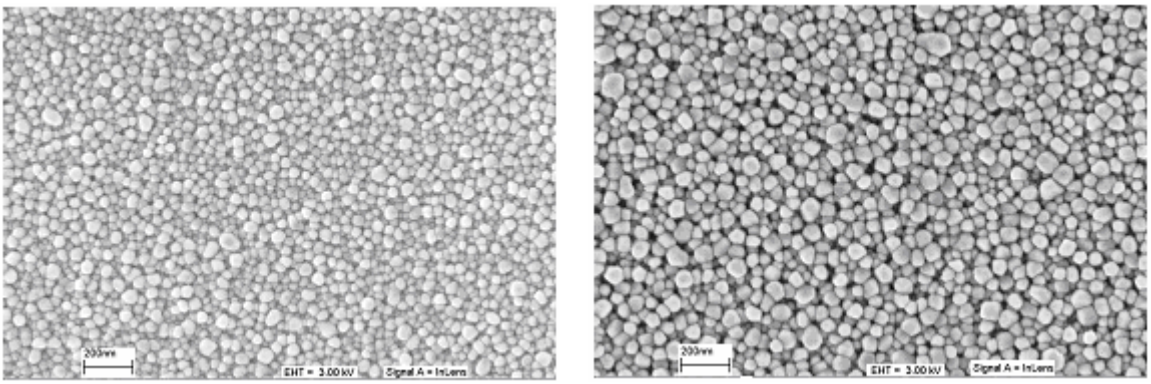
2.5.3 Caractérisation de films déposés

Comme les films obtenus à partir de (mhexd)Cu(BTMSA) pur liquide, les films déposés à partir de la solution de (hepd)Cu(BTMSA) sont brillants et bien adhérents sur la couche de barrière.

❖ ***Morphologies des films déposés***

La figure 2.16 montre la morphologie, obtenue par MEB, de la surface des films (~200 nm d'épaisseur) déposés à 175 et 200°C. À une température du substrat donnée, la morphologie (donc la forme et la taille des grains, leur connectivité…) du film déposé à partir

de (hepd)Cu(BTMSA) semble être similaire de celle du film obtenu avec (mhexd)Cu(BTMSA). Ainsi, une taille moyenne de 50-60 nm est estimée pour les grains du film déposé à 200°C (figure 2.16 b), taille identique à celle qui a été trouvée pour le film obtenu avec (mhexd)Cu(BTMSA) à cette température de dépôt (figure 2.6c).



a) **b)**

Figure 2.16 : Observation par MEB des films déposés sur Ta/TaN (a) à 175°C, (b) à 200°C à partir d'une solution 0.25 M de (hepd)Cu(BTMSA) dans n-octane

Par ailleurs, comme il a été observé précédemment dans le cas du dépôt avec (mhexd)Cu(BTMSA) liquide, la taille des grains, la distribution de leur taille et, la densité de pores augmentent avec l'augmentation de la température de dépôt.

❖ ***<u>La composition chimique</u>***

Les films obtenus à partir de la solution de (hepd)Cu(BTMSA) dans n-octane sont légèrement contaminés par du carbone et de l'oxygène en surface. Après une abrasion de ces films par le canon à ion Ar^+ (4 kV, 10 min.), les spectres XPS obtenus montrent des films purs du cuivre métallique, comme le montre la figure 2.17 pour un film déposé à 175°C. L'impureté en carbone n'est présente qu'en surface des films déposés indiquant que les éléments organiques, ligand et solvant, ne se décomposent pas dans ces conditions de dépôt.

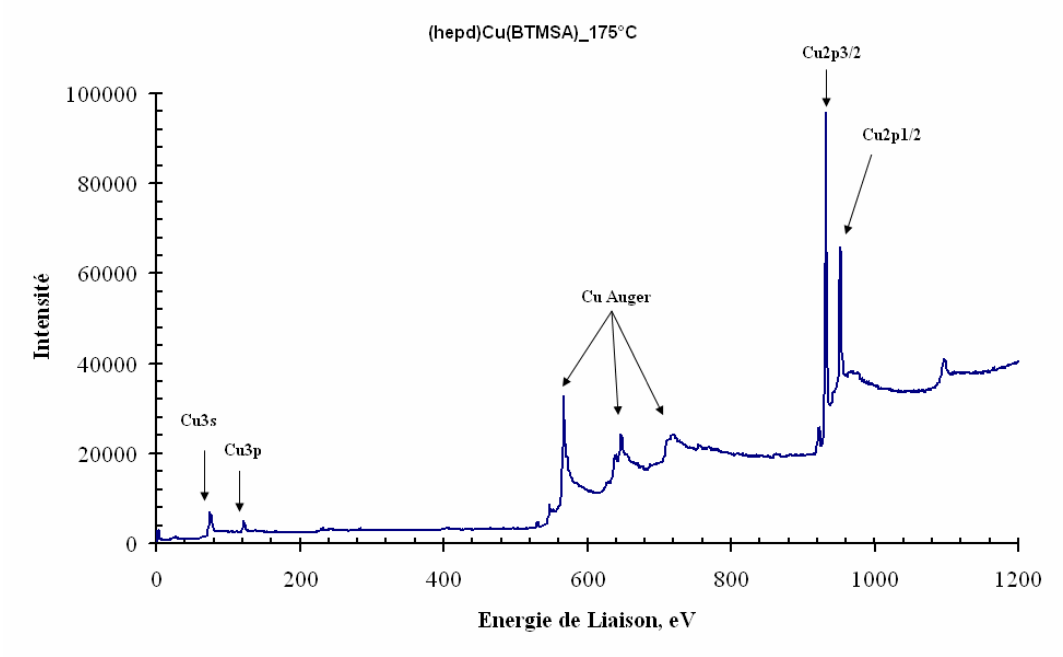


Figure 2.17 : Spectre XPS du film de cuivre déposé à 175°C à partir d'une solution 0.25 M de (hepd)Cu(BTMSA) dans n-octane (après 10 min. d'abrasion avec un canon à Ar^+)

❖ ***<u>Mesures de la résistivité des films déposés</u>***

La résistivité la plus proche de celle du cuivre massif est obtenue sur les films déposés à 175-200°C (~2.1 μΩcm). Cela traduit la bonne qualité des films obtenus, leur bonne connectivité des grains et leur pureté. Une augmentation de la résistivité sur les films obtenus aux températures du substrat plus élevées est observée comme pour le cas précédent.

2.6 Conclusion

Des nouveaux précurseurs non fluorés de cuivre (I), de formule générale (β-dicétonate)$Cu^{(I)}$L (L = BTMSA ou TMSP), ont été synthétisés pour la première fois par réaction acide-base. La stabilité, la volatilité des précurseurs dépendent fortement de la nature de la β-dicétone de départ, mais également de la nature de la base de Lewis. En fait, les complexes stabilisés par TMSP sont beaucoup moins stables que ceux contenant BTMSA. Avec TMSP ou bien avec BTMSA, la stabilité des précurseurs augmente d'une manière générale avec l'augmentation de la masse moléculaire. La volatilité des précurseurs contenant BTMSA augmente clairement lorsque le ligand β-dicétone est dissymétrique. Parmi ces précurseurs, nous avons obtenus deux précurseurs non fluorés, liquides, et volatils: le (5-méthyle-2,4-hexanedionate)Cu(BTMSA) [(mhexd)Cu(BTMSA)] (point de fusion, 13-15°C) et le (5,5-diméthyle-2,4-hexanedionate)Cu(BTMSA) [(dmhexd)Cu(BTMSA)] (point de fusion, 8-10°C).

En utilisant (mhexd)Cu(BTMSA) en tant que précurseur, les films minces (~200 nm d'épaisseur) du cuivre métallique très adhérents à la surface, continus, très purs…ont été déposés sur Ta/TaN à des températures de dépôt de 170-300°C. Le système d'injection direct JIPELEC INJECT est bien adapté pour ce précurseur. Conservé dans le réservoir à température ambiante avant d'être injecté dans le réacteur, le précurseur est stable pour plusieurs heures. Le débit du précurseur introduit dans le réacteur peut être contrôlé facilement avec cette technique de vaporisation.

Les films de cuivre déposés à partir de ce précurseur sont bien cristallisés, majoritairement orientés (111). Leur résistivité électrique à ~2.4 μΩcm est très proche de celle du cuivre massif.

Nous avons aussi évalué (3,5-heptanedionate)$Cu^{(I)}$(BTMSA) [(hepd)Cu(BTMSA)], l'un des précurseurs solides de la famille. Les films déposés à partir, cette fois-ci, d'une solution 0.25 M du précurseur dans n-octane montrent des morphologies, des puretés et des résistivités électriques comparables aux films obtenus avec (mhexd)Cu(BTMSA). Toutefois, le premier est beaucoup moins efficace que le dernier en terme de vitesse de dépôt.

La bonne qualité des films de cuivre déposés ainsi que des vitesses de dépôt élevées montrent que (mhexd)Cu(BTMSA) est un précurseur non fluoré performant pour le dépôt CVD de cuivre et il peut être considéré comme un concurrent sérieux aux précurseurs fluorés tels que le Gigacopper® et le Cuppraselect®.

Bibliographie

[1] K. Weiss, S. Riedel, S.E. Schultz, T. Gessner, AMC **1998**, *MRS Proceedings*, p.171

[2] P. Motte, M. Proust, J. Torres, Y. Gobil, Y. Morand, J. Palleau, R. Pantel, M.Juhel, *Microelectron. Eng.,* **50**, 369 (2000)

[3] P. Doppelt, *Patent WO* **2004**/029061 A1. Fluorine-free metallic complexes for gas-phase chemical metal deposition

[4] H. Lang, M. Leschke, M. Melter, B. Walfort, K. Kohler, S.R. Schulz, T. Gebner, *Z. Anorg. Allg. Chem*., **629**, 2371 (2003)

[5] N. Roth, A. Jakob, T. Waechtler, S. E. Schulz, T. Gessner, H. Lang, *Surf. Coat. Technol.***, 201**, 9089 (2007)

[6] J. A. T. Norman, *US Patent* 7034169 B1, 2006

[7] J. S. Thompson, A. Z. Bradly, K.H. Park, *US Patent* 0099343 A1, 2006

[8] A. Z. Bradly, J. S. Thompson, K. H. Park, *WO Patent* 015225A1, 2006

[9] A. Z. Bradly, J. S. Thompson, *US Patent* 0227007 A1, 2005

[10] A. Z. Bradly, J. S. Thompson, *US Patent* 0247905 A1, 2004

[11] C.G. Dupuy, D.B. Beach, J.E. Hurst, J.M. Jasinski, *Chem. Mater*., **1**, 16 (1989)

[12] D.B. Beach, F.K. LeGoues, C.K. Hu, *Chem. Mater*., **2**, 216 (1990)

[13] M. J. Hampden-Smith, T.T. Kodas, M. Paffett, J.D. Farr, H.K. Shin, *Chem. Mater*., **2**, 636 (1990)

[14] D. Blessmann, A. Graefe, R. Heine, F. Jansen, T. Kruck, C. Terfloth, *Mater. Sci. Eng*. B, **17**, 104 (1993)

[15] F. A.Cotton, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc*., **92**, 2353 (1970)

[16] F. A. Coton, G. Wilkinson, "*Advanced Inorgnic Chemistry"*, Wiley-Interscience, New York, 1988

[17] P.M. Jeffries, G.S. Girolami, *Chem. Mater*., **1**, 8 (1989)

[18] T.H. Lemmen, G.V. Goeder, J.C. Huffman, R.L. Gerts, K.G. Caulton, *Inorg. Chem*., **29**, 3680 (1990)

[19] D. X. Ye, B. Carrow, S. Pimanpang, H. Bakhru, G. A. Ten Eyck, G. C. Wang, T. M. Lu, *J. Electrochem. Solid-State*, **8**(7), C85 (2005)

[20] B. S Lim, A. Rahtu, J. S. Park, R. G. Gordon, *Inorg. Chem*., **42**, 7951 (2003)

[21] Z. Li, S. T. Barry, R. G. Gordon, *Inorg. Chem*., **44**, 1728 (2005)

[22] H. Choi, S. Hwang, *Chem. Mater.*, **10**, 2326 (1998)

[23] P Doppelt, *Coord. Chem. Rev.*, **178-180**, 1785 (1998)

[24] T. H. Baum, C. E.Larson, *Chem. Mater*., **4**, 365 (1992)

[25] T. H. Baum, C. E. Larson, *J. Electrocem. Soc*., **140**, 154 (1993)

[26] D. Astruc, '*Chimie Organométallique'*, EDP Sciences 2000, p.223-224.

[27] S. Otsuka, A. Nakamura, *Adv. Organomet. Chem*., **14**, 245 (1976)

[28] F. R. Hartley, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*., **11**, 596 (1972)

[29] U.Rosenthal, G. Oehme, V.V.Burlakov, P.V.Petrovski, V.B.Suhr, M.E.Vol'pin., *J. Organomet. Chem*., **391**, 119 (1990)

[30] B. W. Davies, N. C. Payne, *J. Organomet. Chem*., **99**, 315 (1975)

[31] P.Doppelt, T.H.Baum., *J. Organomet. Chem*., **517**, 53 (1996),

[32] M. Karplus, J. A. Pople, *J. Chems. Phys*., **38**, 2803 (1963)

[33] J.A.Pople, *Mol. Phys*., **7**, 301 (1963)

[34] S. H. Strauss, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans*., 2001, 1

[35] J. S. Thompson, A. Z. Bradley, K. H. Park, K. D. Dobbs, W. Marshall., *Organometallics,* **25**, 2712 (2006)

[36] T. Y. Chen, *Thèse*, Université Paris 6, Subject '*Synthèse et caractérisations de précurseurs de cuivre (I) β-dicétonates stabilisés par des alcynes désactivés et étude du dépôt chimique en phase vapeur de cuivre métallique pour des applications en microélectronique*', p.74-75, 2000

[37] K. H. Park, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc*., **127**, 9330 (2005)

[38] G. A. Peterson, J. E. Parmeter, C. A. Apblett, M. F. Gonzales, P. M. Smith, T. R. Omstead, J. A. T. Norman, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 939 (1995)

[39] T.Y. Chen, J. Vaissermann, E. Ruiz, J.P. Sénateur, P. Doppelt, *Chem. Mater*., **13**, 3993 (2001)

[40] C.-H. Jun, Y.T. Kim, J.-T. Baek, H.J. Yoon, D.-R. Kim, *J. Vac. Sci. Technol*., A **14**(6), 3214 (1996)

[41] J.-H. Son, M.-Y. Park, S.-W. Rhee, *Thin Solid Films,* **335**, 229 (1998),

[42] S. M. Sze, "*VLSI Technology"*, p. 411, McGraw-Hill, New York (1988)

[43] JCPDS Standard Diffraction File no. 4-0838

[44] R. Kroger, M. Eizenberg, D. Cong, N. Yoshida, L.Y. Chen, R. Ramaswami, D. Carl, *J. Electrochem. Soc*., **146**(9), 3248 (1999)

[45] S. Vidal, *Thèse*, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse, Subjet : '*La technique MOCVD pour métalliser des surfaces polymères thermosensible à partir de complexes de cuivre (I)'*, (1999), p.77

Chapitre 3

Le dépôt CVD d'or à partir de trifluorophosphine or (I) chlorure

3.1 Introduction

La métallisation par l'or est beaucoup utilisée dans l'industrie électronique et microélectronique du fait de sa faible résistivité (2.46 μΩcm), de sa bonne résistance à l'électromigration, et de son inertie à la corrosion chimique. Le dépôt CVD d'or est cependant beaucoup moins étudié que celui de cuivre, par manque de précurseur 'adapté'. Jusqu'à présent, tous les précurseurs évalués pour le dépôt CVD d'or sont des composés organométalliques ; par conséquent, les films déposés sont contaminés par une quantité importante d'impuretés (par exemple: carbone et oxygène) qui diminue les qualités des films. Leurs résistivités sont en conséquence plus élevées mais aussi leurs adhésions sur la surface de la barrière de diffusion sont altérées.

Trifluorophosphine or (I) chlorure ($AuCl(PF_3)$) est un précurseur minéral et volatil. Il a été montré, par les travaux antérieurs de l'équipe, comme un précurseur très performant pour déposer des dépôts d'or extrêmement purs par EBID. Toutefois, l'utilisation de ce précurseur pour le dépôt de films minces par CVD thermique n'avait jamais été réalisée antérieurement.

Dans ce chapitre, nous allons donc évaluer $AuCl(PF_3)$ pour le dépôt CVD thermique de films d'or. Ce précurseur sera évaporé soit à l'aide d'un bulleur simple soit par l'intermédiaire d'un système d'injection direct. Nous allons étudier l'impact de la nature du gaz vecteur, l'azote et l'hydrogène, la température de dépôt sur la réaction de décomposition du précurseur et sur les caractéristiques du film déposé.

3.2 Rappel bibliographie de dépôt CVD d'or

En ce premier lieu, nous allons faire un rappel bibliographique sur les précurseurs déjà utilisés pour le dépôt CVD d'or. Ces précurseurs sont classés en fonction du degré d'oxydation de l'ion central : Au (I) ou Au (III).

3.2.1 Précurseurs d'Au (I)

❖ **<u>$RAu^{(I)}PR_3$' ou $RAu^{(I)}P(OR)_2R$'</u>**

Les précurseurs de cette famille sont synthétisés à partir de l'acide aurique, $HAuCl_4$, par une synthèse en deux étapes, suivant:

$HAuCl_4 + 2PR'_3 + H_2O \rightarrow ClAuPR'_3 + OPR'_3 + 3HCl$ (***équation 3.1***)

$ClAuPR'_3 + ¼ (MeLi)_4 \rightarrow MeAuPR'_3 + LiCl$ (***équation 3.2***)

Parmi les précurseurs d'or (I) connus, les alkyle Au (I) phosphine sont les précurseurs les plus utilisés pour les dépôts de films d'or par CVD thermique [1-5] ou bien par CVD assisté par un faisceau laser [6,7]. $EtAuPMe_3$ est considéré comme le précurseur le plus intéressant de la famille car il est liquide à température ambiante et montre une pression de vapeur élevée [2], toutefois, inférieure à celles des précurseurs de la famille $Me_2Au^{(III)}$(β-dicétonate) (voir ci-dessous). En conséquence, la vitesse de dépôt de film est moins élevée.

Par contre, les ligands méthyle phosphite $P(OMe)_3$ [8] ou diméthyle phosphonite $P(OMe)_2R$ [9] donnent des précurseurs d'or (I) les plus intéressants pour le dépôt CVD d'or. En effet, $MeAu^{(I)}P(OMe)_2R$ sont synthétisés beaucoup plus facilement avec des rendements plus élevés que les complexes $MeAu^{(I)}PR_3$ correspondants. De plus, ils sont liquides à température ambiante et ont des volatilités comparables à celles des précurseurs $Me_2Au^{(III)}$(β-dicétonate).

❖ **<u>$RAu^{(I)}CNR'$</u>**

Ces précurseurs ont été synthétisés, en une étape, à partir de ($AuX(SMe_2)$) (X=Cl ou Br) comme produit de départ (*éq. 3.3*) [5].

$AuX(SMe_2)$ + RLi (ou RMgX) + R'CN → RAuR'CN (***équation 3.3***)

Dans cette famille de complexes, R peut être un groupement alkyle, Me ou Et, ou un alkynyl tel que $CH_3C{\equiv}C$-, $(CH_3)_3CC{\equiv}C$-, alors que le R' est un alkyle avec moins de quatre atomes du carbone. Les complexes alkynyl Au (I) sont plus stables à l'air que les alkyle Au (I).

Pour les complexes alkyle Au (I), la volatilité et la stabilité du complexe augmentent avec la diminution du volume stérique des groupements alkyle R et R' [5,10]. MeAuCNMe (R= R'= méthyle), un précurseur solide à température ambiante (le point de fusion = 95°C) qui présente une faible tension de vapeur, a été testé pour le dépôt CVD de films d'or. Les films déposés sont fortement contaminés par du carbone (~37 at. %) et de l'azote (~5 at. %) qui viennent de la décomposition des ligands.

L'utilisation de $CF_3AuCNMe$ (point de fusion = 109-110°C), un précurseur fluoré, a été signalé. Ce précurseur est plus volatil, plus stable thermiquement et photo-chimiquement que le précurseur non fluoré correspondant [11]. Les films purs d'or, exempt de N, F, ou C, ont été obtenus par CVD à partir de ce précurseur.

3.2.2 Précurseurs d'Au (III)

❖ **<u>Diméthyle $Au^{(III)}$(β-dicétonate)</u>**

Les $Me_2Au^{(III)}$(β-dicétonate) ont été synthétisés par réaction de métathèse à partir du dimère $(MeAuI)_2$ et (β-dicétonate) thallium [12] :

$(Me_2AuI)_2 + 2\ Tl(\beta\text{-dicétonate}) \rightarrow 2\ Me_2Au(\beta\text{-dicétonate}) + 2\ TlI$ (***équation 3.4***)

Ces complexes sont les précurseurs d'or les plus performants et les plus utilisés pour le dépôt CVD d'or. Ils ont été utilisés aussi bien pour les dépôts d'or par CVD thermique [13-16], CVD avec l'assistance d'un rayonnement laser [17-19] ou d'un plasma [20] (PE-CVD : *Plasma-enhanced CVD*). Les précurseurs sont disponibles dans le commerce.

Table III.1 : Propriétés physiques des complexes diméthyle $Au^{(III)}$(β-dicétonate) [13]

	$Me_2Au(acac)$	$Me_2Au(tfac)$	$Me_2Au(hfac)$
Point de fusion (°C)	82	40	5
Pression de vapeur à 24°C (mTorr)	9	40	350-400

Les propriétés physiques de ces précurseurs dépendent fortement du nombre d'atomes de fluor présents sur les β-dicétones de départs (tableau III.1). En effet, plus le degré de substitution par le fluor est élevé, plus le précurseur est volatil. $Me_2Au(hfac)$ est donc le complexe le plus volatil de la série. Sa tension de vapeur, à 24°C, est environ respectivement 10 fois et 40 fois supérieure à celle de $Me_2Au(tfac)$ et de $Me_2Au(acac)$. Ce lien entre nombre d'atomes de fluor présents dans la molécule et volatilité est similaire à ce qui est observé pour les précurseurs métalliques contenant un groupement β-dicétonate [21,22]. Le point de fusion d'un complexe $Me_2Au^{(III)}$(β-dicétonate) est abaissé lorsque la β-dicétone de départ utilisée est fluorée.

D'autre part, la pureté du film déposé dépend également de la nature de la β-dicétonate. A titre d'illustration, une contamination importante de 15 at.% en carbone a été trouvée sur le film déposé à partir de $Me_2Au(acac)$, tandis que les films obtenus à partir de $Me_2Au(tfac)$ ou $Me_2Au(hfac)$ sont plus purs et contiennent < 1 at.% d'impureté [13].

Grâce à sa bonne volatilité, son point de fusion bas (liquide à température ambiante), $Me_2Au(hfac)$ est considéré comme le meilleur des précurseurs d'or connu. Sa faible stabilité, (il est sensible à l'air, à l'eau et à la lumière), pourtant, limite son utilisation.

- **Diméthyle $Au^{(III)}$(β-cétoniminate)**

$Me_2Au(hfap)$ (avec hfap = 1,1,1,5,5,5-hexafluoroaminopenten-2-onato) est un précurseur liquide à température ambiante, il est plus stable thermiquement que $Me_2Au(hfac)$ du fait que la liaison coordonnée (O∩NH)-Au est plus stable que (O∩O)-Au [23]. Les pressions de vapeur des précurseurs à température ambiante sont comparables; 0.5 Torr pour le premier et 0.35-0.5 Torr pour le dernier. $Me_2Au(hfap)$ étant donc un précurseur intéressant pour le dépôt CVD d'or. En particulier, il a été signalé comme étant plus performant que $Me_2Au(hfac)$ pour le dépôt de lignes d'or métallique par CVD avec assistance d'un rayonnement laser [24].

- **$R_3Au^{(III)}L$ (R = alkyle et L = CNR' ou PR'_3)**

Comme dans le cas des complexes alkyle $Au^{(I)}L$, la volatilité des complexes de cette famille d'or (III) augmente avec la diminution de la taille des ligands liés à l'Au^{3+} central [5] Me_3AuPMe_3 est le précurseur le plus intéressant de la famille pour le dépôt CVD d'or. Les films d'or sont légèrement contaminés par du carbone. Toutefois, ce précurseur est beaucoup moins volatil que les précurseurs de la famille $Me_2Au^{(III)}$(β-dicétonate), ce qui explique la moindre utilisation de ce précurseur.

- **$[Me_2Au^{(III)}(OOCR)]_2$ (R= Me ou ^{t}Bu)**

A. A. Bessonov et ses collègues [25] ont rapporté récemment la synthèse et l'évaluation de précurseurs Diméthyle $Au^{(III)}$(carboxylate) pour le dépôt CVD d'or. Ces carboxylates, dinucléaires, ont été synthétisés à partir de $[Me_2AuI]_2$ et des carboxylates correspondants

RCOOAg. Les produits sont stables à l'air et à l'eau. Leur volatilité est comparable à celle de $Me_2Au(acac)$. En particulier, à partir de $[Me_2Au(OAc)]_2$ (R=Me), les films compacts d'or ont été obtenus à 210°C sur Si, sous pression atmosphérique, avec une vitesse de dépôt de 3 $nm.min^{-1}$.

3.2.3 Description du mécanisme de décomposition des précurseurs d'or (I)

Le mécanisme de décomposition des complexes d'or (I) en solution et en phase gazeuse a été bien étudié. Dans une solution (solvant décaline ou éthylbenzène), la pyrolyse de $RAu^{(I)}PPh_3$ suit un mécanisme, pour lequel la dissociation du ligand phosphine (*éq. 3.5*) est l'étape limitante. L'ordre de cette réaction de pyrolyse est de **1**. De plus, la présence de la PPh_3 libre dans la solution stabilise le précurseur du fait que cette phosphine déplace l'équilibre équation 3.5 vers la gauche [26].

$CH_3AuPPh_3 \leftrightarrows [CH_3Au] + PPh_3$ (***équation 3.5***)

$[CH_3Au] + CH_3AuPPh_3 \rightarrow$ « *coupling product* » (***équation 3.6***)

« *coupling product* » $\rightarrow CH_3\text{-}CH_3 + 2Au + PPh_3$ (***équation 3.7***)

$CH_3AuPPh_3 + PPh_3 \leftrightarrows CH_3Au(PPh_3)_2$ (***équation 3.8***)

Basée sur cette proposition, un mécanisme pour la réaction de décomposition des complexes $RAu^{(I)}PR'_3$ sur la surface du substrat a été proposé, comme décrit ci-après [3] :

(Au surf.) + $EtAuPMe_3$ (g) $\rightarrow$ EtAu (surf.) + PMe_3 (surf.) (***équation 3.9***)

PMe_3 (surf.) $\rightarrow$ (Au surf.) + PMe_3 (g) (***équation 3.10***)

2 EtAu (surf.) $\rightarrow$ Et-Et (g) + Au (surf.) (***équation 3.11***)

Dans ce mécanisme, M. M. Banaszak Holl et ses collègues [3] statuent que la dissociation de la phosphine, PR'_3, sur la surface du substrat est irréversible. La surface d'or

déposée est très active, et est considérée comme un catalyseur pour la décomposition du précurseur. La décomposition est donc considérée comme un procédé auto-catalysé.

Les auteurs ont également montré que l'influence de la présence de PR_3 libre en phase gazeuse sur la décomposition du précurseur change en fonction de la nature du substrat utilisé. Avec un substrat, sur lequel l'adsorption de la PR'_3 est forte tel que Cr, la présence de la phosphine libre retarde la réaction de décomposition. Ce n'est pas le cas de dépôts sur Si ou Au, substrats moins actif pour l'adsorption de la phosphine.

Jusqu'à présent, l'hydrogène est peu utilisé en tant que gaz vecteur ou co-réactif pour le dépôt CVD des précurseurs d'or (I) connus. N. H. Dryden *et all.* [11] ont montré que la présence d'hydrogène n'améliore pas la décomposition de $CF_3AuCNMe$ en terme de vitesse de réaction. Toutefois, le mélange des sous-produits, qui n'ont pas été identifiés complètement, se trouve d'être différent de ce qui est obtenu lors de dépôt sans H_2. D'ailleurs, la décomposition thermique de $CF_3AuCNMe$ sous H_2 a été réalisée dans un tube en verre fermé. Le phénomène peut devenir différent dans un dépôt CVD sur les substrats métalliques, sur lesquels l'hydrogène peut être adsorbé et peut se dissocier. La question de l'influence de l'hydrogène sur la décomposition de précurseurs alkyle $Au^{(I)}$ phosphine reste donc toujours une question ouverte.

3.3 $AuCl(PF_3)$- un précurseur inorganique volatil d'or (I)

3.3.1 Introduction

Ce complexe minéral d'or (I) a été synthétisé pour la première fois par F. Werner et R. Martin en 1992 par réaction de PF_3 sur $AuCl_3$ ou $HAuCl_4$ [27]. Ensuite, en 1996, une nouvelle synthèse a été proposée par A. Grafe et T. Kruck à partir d'AuCl [28]. Avec cette dernière synthèse, un meilleur rendement a été obtenu (88% contre 67% pour la première synthèse).

Toutefois, du fait de la faible solubilité d'AuCl dans benzène, le solvant recommandé, la durée de la synthèse est plus longue.

Comme tous les halogénures d'or (dont $HAuCl_4$) $AuCl(PF_3)$ est très sensible à l'oxygène, à l'eau, et à la lumière. Il se décompose spontanément au contact avec les métaux. La décomposition photochimique [29] ou thermique [27] du complexe forme l'or métallique, et dégage PF_3, $O{=}PF_3$. Les réactions de décomposition sont les suivantes :

$$2\ AuCl(PF_3) \rightarrow PF_3 + 2\ Au + [PF_3Cl_2] \quad (\textbf{\textit{équation 3.12}})$$

$$[PF_3Cl_2] + [SiO] \rightarrow F_3P{=}O + [SiCl_2]^* \quad (\textbf{\textit{équation 3.13}})$$

(la réaction proposée lors du contact avec le verre)*

Actuellement, la conservation à long terme de ce produit reste un challenge.

Récemment, la structure moléculaire de ce produit a été publiée [29]. Les molécules d'$AuCl(PF_3)$ sont quasiment linéaires, avec un angle P-Au-Cl de 173.6(2)° (figure 3.1). Les atomes d'or sont positionnées en *zig-zag* avec un angle Au-Au-Au de 107.75(4)°. La distance Au-Au intermoléculaire est de 3.3495 Å. Les interactions intermoléculaires dans ce complexe à l'état solide sont donc plus fortes que celles constatées dans AuCl(CO) pour lequel une distance Au-Au plus longue (3.38 Å) a été rapportée [30].

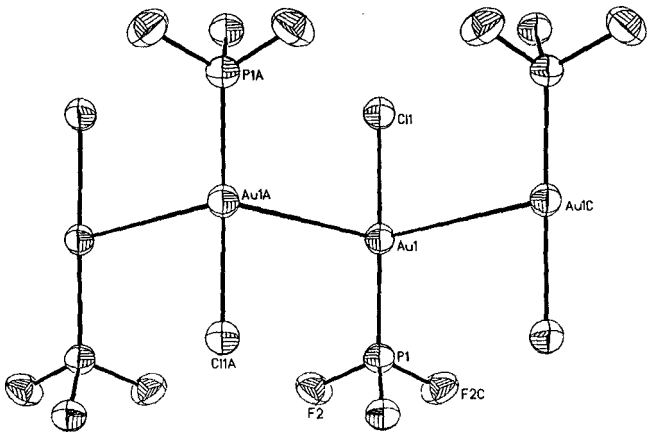


Figure 3.1 : Structure d'$AuCl(PF_3)$ déterminée par diffraction d'un monocristal [29]

La distance Au-P dans $AuCl(PF_3)$ (2.172(5) Å) est inférieure à celles des autres phosphine Au (I) chlorure (2.183-2.280 Å [31-33]). Cela s'explique par la plus forte rétrodonation entre l'orbitale 5d pleine d'Au^+ et l'orbitale 3d vacante du P. Du fait de leur caractère électronégatif, les atomes fluors du PF_3 diminuent l'énergie de l'orbitale 3d vacante du phosphore, en conséquence la rétrodonation de l'orbitale plaine 5d d'Au^+ à cette orbitale augmente, ce qui renforce la liaison Au-PF_3 et donc donne une liaison plus courte.

3.3.2 Utilisation d'$AuCl(PF_3)$ pour le dépôt d'or

Comme il a été développé précédemment, l'EBID est une nouvelle technique très intéressante pour déposer des motifs complexes, en particulier des dépôts 3D nanostructurés. Pendant la dernière décade, le dépôt d'or par cette technique a été beaucoup développé. La plupart des travaux précédents ont utilisé les $Me_2Au^{(III)}$(β-dicétonate) comme précurseurs. Toutefois, les dépôts d'or obtenus sont largement contaminés par du carbone et de l'oxygène. Par exemple, I. Utke *et al.* [34] ont montré que les lignes d'or déposées à partir de Me_2Au(tfac) ont incorporé une quantité très importante de carbone (~50 at.%) et d'oxygène (~10 at.%) comme impuretés. La décomposition des ligands organiques, activée par le faisceau électronique, est à l'origine de cette contamination. La pureté du dépôt peut être améliorée lorsque le substrat est légèrement chauffé [35] ou lorsqu'un gaz co-réactif tel que l'oxygène est introduit dans la chambre de dépôt [36].

En revanche, en utilisant $AuCl(PF_3)$, des lignes d'or métallique pures ont été obtenues à température ambiante du substrat et, avec aucun gaz co-réactif [37, 38]. L'avantage de ce précurseur est qu'il ne contient pas de carbone, ni d'oxygène. De plus, le ligand PF_3 est très volatil (point d'ébullition = -101.8°C) et stable. L'or déposé est donc extrêmement pur (< 1 at.% Cl, P, F). Par conséquent, les propriétés électriques des lignes d'or sont très bonnes. A titre d'illustration, une résistivité électrique de ~20 μΩcm, soit seulement ~10 fois plus élevée

que celle de l'or massif, a été mesurée pour l'or déposé (à 15 kV, 10 nA, le diamètre du faisceau électronique de 80 nm). Cette ligne d'or est donc beaucoup plus conductrice que celle déposée dans les mêmes conditions avec le $Me_2Au(tfac)$ (la résistivité est de 10 mΩcm).

3.3.3 Synthèse et caractérisation d'AuCl(PF_3)

Ce précurseur a été synthétisé dans le cadre de ce travail de thèse à partir de l'acide $HAuCl_4$ via une procédure de synthèse, fondée sur celle qui est publiée [27], qui a été modifiée légèrement.

$$2\,(HAuCl_4.3H_2O) + 6\,SOCl_2 \rightarrow Au_2Cl_6 + 14\,HCl + 6\,SO_2 \quad (\textbf{\textit{équation 3.14}})$$

$$Au_2Cl_6 + 4\,PF_3 \rightarrow 2\,AuCl(PF_3) + 2\,PF_3Cl_2 \quad (\textbf{\textit{équation 3.15}})$$

$SOCl_2$ est utilisé comme un réactif ainsi que comme un solvant. Le produit étant très sensible à l'air et à lumière; la synthèse est donc réalisée sous pression d'azote (1200 mbar) et dans un laboratoire plongé dans le noir. La pression d'azote permet d'augmenter la concentration du PF_3 solubilisé dans le solvant (la loi de *Le Chatelier*) et par conséquent améliorer la vitesse de la réaction de synthèse. En outre, le complexe d'or se décompose lors de contact avec des métaux, les matériaux employés dans le montage sont donc du verre ou en téflon.

- ***Le protocole de la synthèse d'AuCl(PF_3)*** :

Le montage utilisé pour cette synthèse est montré la figure 3.2.

Dans un ballon 100 mL qui a été fabriqué spécialement pour réaliser une réaction à haute pression, on charge 0.5 g d'$HAuCl_4.3H_2O$ (fourni par Sigma-Aldrich) et 20 mL de $SOCl_2$ (fourni par ACROS). Puis, on applique une pression d'azote d'environ de 1200 mbar. La suspension est ensuite placée dans un bain à ultrasons pendant 1h30. On obtient alors une

solution en couleur rouge vin avec quelques précipités noirs au fond du ballons, qui sont probablement des produits de la décomposition du chlorure, Au_2Cl_6. Dans cette solution, on fait buller PF_3 lentement (~1 $g.h^{-1}$). Durant cette étape, les ultrasons sont maintenus. On arrête le bullage PF_3 lorsqu'une solution incolore ou pâle jaune est obtenue (après environ 45-60 min.). La solution est filtrée sous azote.

Enfin, le produit solide blanc–crème est isolé par cristallisation à partir du filtrat après refroidissement à environ -80°C. Le précurseur isolé par filtration est séché pendant 20 min. sous vide.

Le rendement de la synthèse du produit est de 65%. Le point de fusion mesuré est 43-45°C (sous azote).

Le précurseur est conservé sous une pression réduite d'azote ou d'argon, et à basse température (~0°C) dans un tube à l'abri de la lumière. Ainsi conservé, ce précurseur est stable pendant quelques semaines.

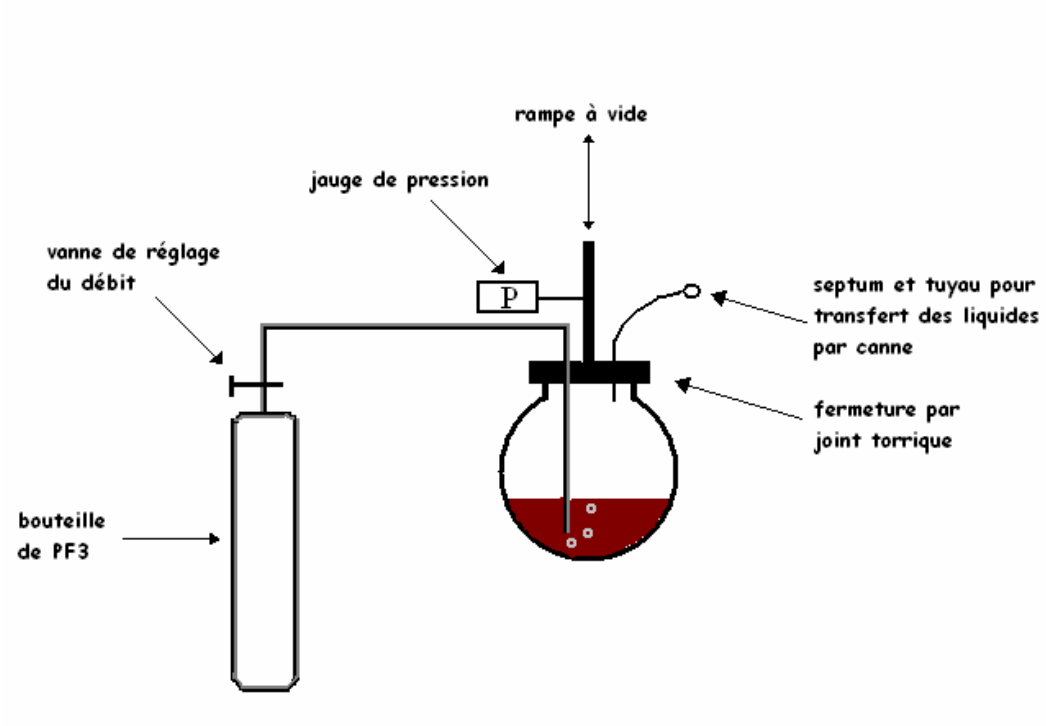


Figure 3.2 : Montage utilisé dans la synthèse d'AuCl(PF_3)

Le précurseur synthétisé a été caractérisé par la spectroscopie ^{19}F- et ^{31}P-RMN et est bien conforme à ce qui a été donné dans la littérature pour $AuCl(PF_3)$ [27,28].

^{19}F-RMN ($CDCl_3$, 25°C, référence : $CFCl_3$) : δ_F -35.98 ppm (d, $^1J_{P-F}$ = 1358.1 Hz) ; ^{31}P-RMN ($CDCl_3$, 25°C, référence : H_3PO_4 85%) : δ_P 112.55 ppm (q, $^1J_{P-F}$ = 1360.0 Hz).

Le déplacement chimique du fluor (δ_F) déplacé vers les champs forts par rapport au fluor de PF_3 libre solubilisé dans $CDCl_3$ (δ_F = -32.56 ppm).

3.4 Dépôt CVD à partir d'$AuCl(PF_3)$ pur

Dans cette partie, nous allons utiliser le précurseur $AuCl(PF_3)$ sous forme solide comme source pour le dépôt d'or par CVD thermique. L'évaporation du précurseur est assurée par l'utilisation d'un bulleur.

3.4.1 Dépôt d'or

Les expériences de dépôt ont été réalisées par l'utilisation de l'appareil **CVD1** présenté dans le chapitre 1. Les conditions opératoires utilisées pour les dépôts sont données ci-dessous :

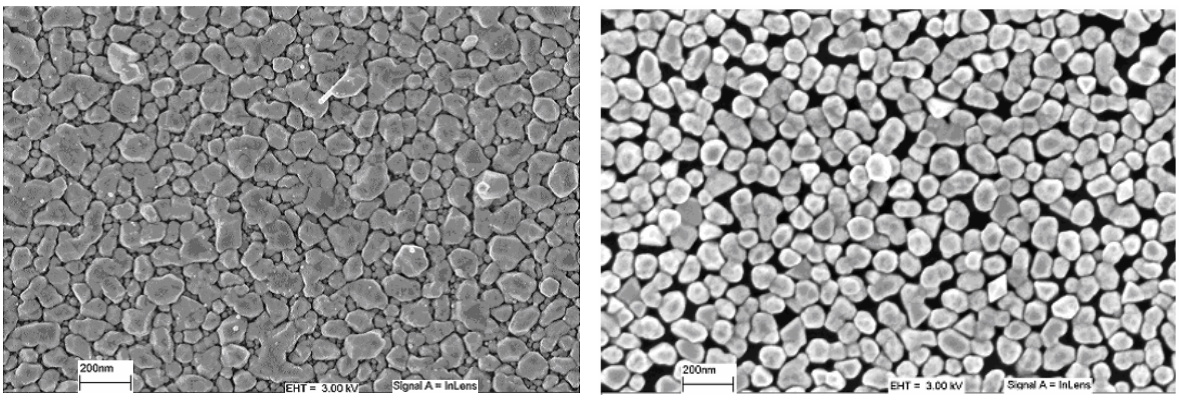
Température du substrat	150 ou 200°C
Température de l'étuve	~35°C
Température du précurseur	ambiante (~25°C)
Pression dans le réacteur	0.2 Torr
Durée de dépôt	4 ou 8h

Dans une expérience type, le bulleur du réacteur est chargé avec 200 mg d'$AuCl(PF_3)$. Le réacteur CVD est ensuite purgé plusieurs fois par de l'azote U (le bulleur est maintenu à ~ 0°C pour limiter la décomposition et l'évaporation du produit). Dans l'étape suivante, ce

bulleur est chauffé pour atteindre la température ambiante et maintenue à cette température durant le dépôt. La température du substrat ($Ta/TaN/SiO_2/Si$) est de 200°C ou 150°C alors que, l'étuve est mise à une température de ~35°C. N_2 (100 sccm) est utilisé comme gaz vecteur. La pression totale dans le réacteur est maintenue à 0.2 Torr. Les substrats sont exposés aux vapeurs du précurseur pendant 4h (pour le dépôt à 200°C) et 8h (pour le dépôt à 150°C). Lorsque le dépôt est terminé, les supports sont refroidis sous azote jusqu'à 50-60°C et les échantillons sont récupérés pour analyse.

3.4.2 Analyse des films déposés

Les films d'or déposés sont brillants et ont l'aspect de l'or métallique. Le test qualitatif d'adhésion avec un ruban adhésif a été pratiqué sur ces films afin d'examiner leur adhésion sur les substrats utilisés. Ces films déposés sont parfaitement adhérents : ils sont seulement arrachés partiellement ou restent en totalité sur la surface du substrat.



a) 200 °C, 4 h **b) 150°C, 8h**

Figure 3.3 : Observations au MEB de la surface de films déposés à différentes températures à partir d'AuCl(PF_3) solide pur

La figure 3.3a montre la morphologie de la surface du film d'environ 200 nm d'épaisseur déposé à 200°C. Ce film est très compact mais il n'est pas uniforme en terme de la taille de grains. Il contient majoritairement des grands grains (~200 nm en diamètre) qui

sont mélangé avec des plus petits (~30-40 nm). Sur le film de ~100 nm d'épaisseur obtenu à 150°C (figure 3.3b), on constate des grains uniformes, avec une taille de l'ordre de 80-90 nm. La connectivité des grains sur le film est médiocre.

L'analyse d'ESCA du film déposé à 200°C montre qu'une légère contamination a lieu par du carbone, de l'oxygène, du phosphore, du chlore, et du fluor sur la surface. Du fait que l'$AuCl(PF_3)$ est un précurseur inorganique, qui ne contient pas du C, ni d'oxygène, la contamination des impuretés devrait provenir de l'exposition du film à l'air (après le procédé de dépôt CVD et avant l'introduction dans l'appareil XPS) tandis que le Cl, le P et le F peuvent provenir de l'adsorption et/ou la décomposition des sous-produits formés durant le dépôt. Toutefois, une abrasion du film par le canon à ion Ar^+ (4 kV, 10 min, vitesse d'érosion de ~0.2 nm/min) est suffisante pour enlever complètement toutes les impuretés et révèle un film pur d'or métallique en profondeur (figure 3.4). Les éléments Cl, P et F sont donc incorporés sur la surface du film juste aux dernières étapes de dépôt et sont probablement issus de l'absorption de sous-produits en fin de réaction.

L'absence d'impureté chlore en profondeur du film d'or déposé indique que la réaction de décomposition du précurseur n'est pas une dismutation avec formation d'$AuCl_3$ conjointement avec l'$Au^{(0)}$. Cela est en accord avec les observations de la décomposition de $RAuPR'_3$, en phase gazeuse ainsi qu'en solution [3,26]. La décomposition thermique ou photochimique d'une solution d'AuCl(CO) dans le dichlorométhane est différente. Dans ce dernier cas, la dismutation est favorisée [39].

$$3\ AuCl(CO) \rightarrow 2\ Au\ (0) + AuCl_3 + 3CO \qquad (\textit{équation 3.16})$$

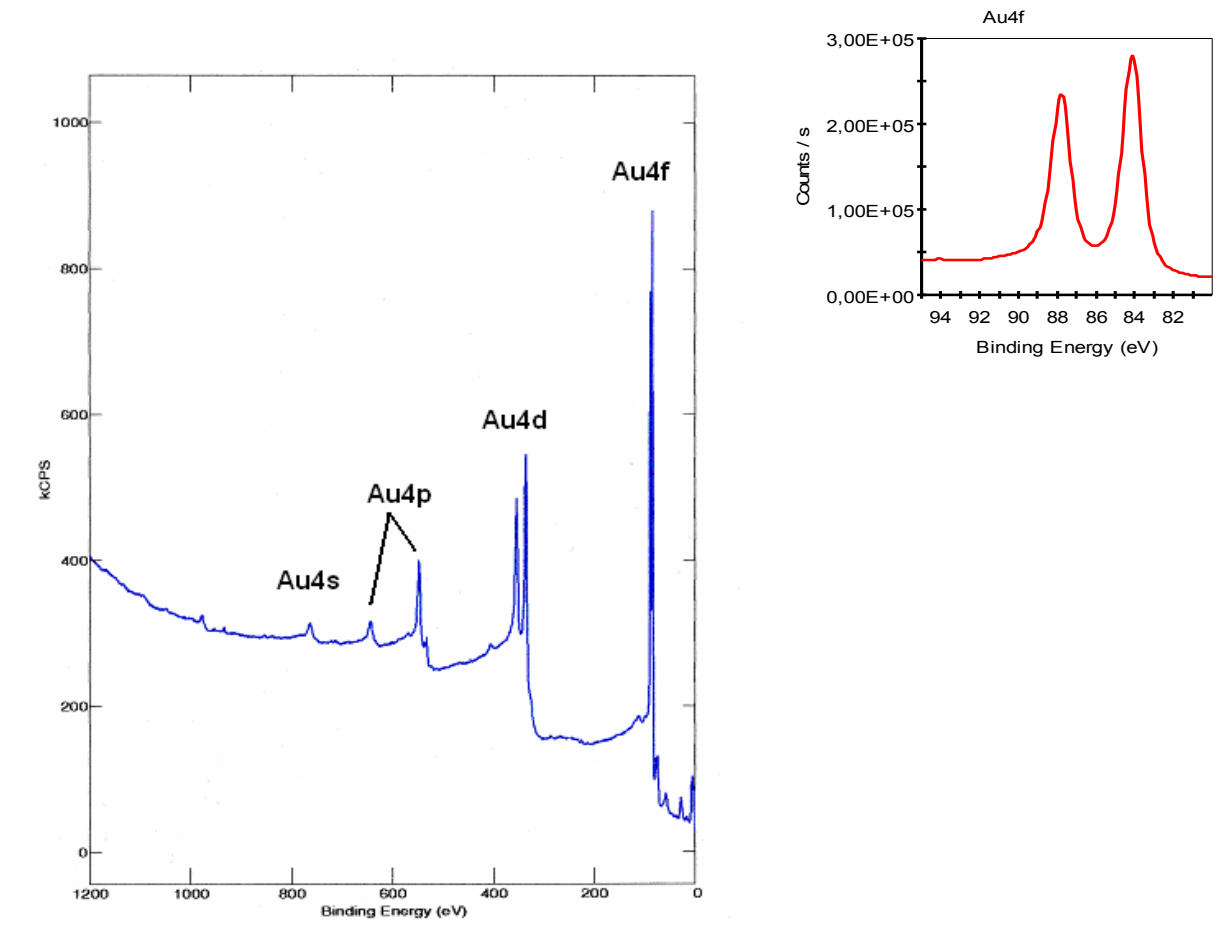


Figure 3.4 : Spectre XPS du film d'or déposé par CVD à 200°C, à partir d'AuCl(PF_3) solide

La bonne qualité des films déposés révèlent que AuCl(PF_3) est un précurseur intéressant pour le dépôt CVD thermique d'or. Toutefois, les vitesses de croissance du film déposé, par exemple, une faible vitesse de dépôt de 8 Å.min^{-1} a été estimée pour le film déposé à 200°C, sont faibles. La vitesse devrait être encore plus faible pour les films élaborés à plus basses températures. La vitesse de dépôt faible impose d'augmenter la durée du dépôt afin d'obtenir des films continus et suffisamment épais pour les caractérisations et d'éventuelles applications.

En général, la pression de vapeur saturant d'un précurseur augmente avec la température de sublimation (donc la température du bulleur). La vitesse de dépôt d'un film

peut donc être améliorée par l'augmentation de température du bulleur. Cette méthode est très utile pour les précurseurs stables thermiquement mais ce n'est pas le cas d'$AuCl(PF_3)$. En pratique, ce précurseur se décompose complètement en 30 min. à une température de 40°C. La technique du bulleur simple n'est donc pas s'adapté pour ce précurseur. Une autre piste a été exploitée pour évaporer le précurseur.

3.5 Dépôt CVD à partir d'une solution d'$AuCl(PF_3)$

Ce précurseur est soluble dans un solvant aromatique stable thermiquement tel que le benzène, le toluène ou le xylène. Nous avons donc choisi un système d'injection liquide (voir chapitre 1) en utilisant une solution du précurseur pour effectuer les études plus approfondies sur le dépôt CVD thermique utilisant $AuCl(PF_3)$.

Avec l'utilisation du système d'injection, la faible stabilité thermique du précurseur devrait être moins critique. De plus, la vitesse de dépôt peut être augmentée facilement par l'augmentation de la concentration de la solution du précurseur ou/et du débit de cette solution lors de son passage dans le dispositif de vaporisation. La question importante de cette méthode est le risque de perdre le bénéfice d'un précurseur non carboné, non oxygéné, qui est le point fort du précurseur, par l'utilisation d'un solvant carboné.

Dans cette partie, nous allons évaluer l'influence de conditions de dépôt (principalement la température du dépôt et la nature du gaz vecteur) sur la réaction de décomposition du précurseur aussi que sur la morphologie, la texture, la composition chimique et, la résistivité électrique des films déposés.

3.5.1 Les conditions expérimentales du dépôt CVD

3.5.1.1 Préparation de la solution du précurseur

Le précurseur est dissous dans du toluène, qui est préalablement séché sur sodium distillé et dégazé. Du fait de la sensibilité d'$AuCl(PF_3)$, la préparation de la solution du précurseur est effectuée consciencieusement sous azote juste avant utilisation. La concentration de la solution est maintenue à 2.5 % en masse.

3.5.1.2 L'optimisation des conditions du dépôt

Avant de réaliser le dépôt, il faut préalablement trouver une température d'évaporation adaptée avec laquelle on peut s'assurer que le précurseur est évaporé totalement et que la décomposition homogène du précurseur en phase vapeur est évitée. A température d'évaporation de 30-40°C, la solution du précurseur injectée dans l'évaporateur est bien évaporée. De même, à cet intervalle de température d'évaporation, la décomposition en phase gazeuse du précurseur n'est pas observée.

Le précurseur en solution peut être stabilisé par une conservation à basse température par exemple à 0°C. Toutefois, la viscosité de la solution est alors plus élevée et par conséquent le débit vers l'évaporateur du réacteur est diminué. De plus, la température de l'évaporateur et des parois de la chambre de dépôt doit être augmentée à ~60-70°C afin de bien évaporer tout le volume de la solution injectée. Après quelques manipulations d'optimisation, nous avons décidé de mettre la solution du précurseur ainsi que toutes les lignes vers l'injecteur à température ambiante, ce qui est la condition la plus simple mais s'est révélé être aussi la plus efficace.

Les conditions opératoires pour les dépôts CVD de la solution du précurseur sont données ci-dessous :

Température du substrat	110-220°C
Température de l'évaporateur et de l'étuve	30-40°C
Gaz vecteur	N_2 ou H_2 (100 sccm)
Pression totale	2 Torr
Concentration de la solution du précurseur	2.5%
Température de la solution du précurseur	ambiante (~20°C)
Débit de la solution	0.3 $mL.min^{-1}$

3.5.1.3 Procédé du dépôt

L'appareil de dépôt **CVD2,** présenté dans le chapitre 1, a été utilisé pour cette étude. Dans une expérience type, la solution du précurseur, qui est conservée à température ambiante, est introduite dans l'évaporateur, chauffé à 30-40°C, avec un débit de volume de 0.3 $mL.min^{-1}$ (conditions opératoires de l'injecteur : temps d'ouverture = 0.75 ms et fréquence d'ouverture = 1 Hz). L'azote ou l'hydrogène est utilisé en tant que gaz vecteur avec un débit de 100 sccm. Durant le dépôt, la pression totale dans le réacteur est maintenue à 2 Torr; la température de l'étuve est imposée à 30-40°C. Les films d'or sont déposés sur Ta/TaN à des températures comprises entre 110°C et 220°C. Après d'avoir terminé le dépôt, les supports sont refroidis jusqu'à 50-60°C sous azote, et les échantillons sont récupérés pour analyse.

3.5.2 La cinétique du dépôt

3.5.2.1 La vitesse de dépôt

A une température donnée du substrat, la vitesse de croissance du film déposé à partir de la solution du précurseur est supérieure à celle obtenue lorsque le précurseur solide est utilisé. La différence en concentration du précurseur en phase vapeur dans la chambre de dépôt est à l'origine de cette différence de vitesse de dépôt. A titre d'illustration, une vitesse de 20 $nm.min^{-1}$ est obtenue pour le film déposé à 200°C avec le gaz vecteur d'azote en

utilisant une solution à 2.5% du précurseur. Cette vitesse de dépôt est 25 fois supérieure à celle estimée pour le film déposés à la même température du substrat mais avec $AuCl(PF_3)$ solide. En théorie, une vitesse de dépôt plus élevée peut être obtenue si une solution de précurseur plus concentrée est utilisée jusqu'à une certaine limite.

La figure 3.5 montre la vitesse de dépôt des films déposés en fonction de l'inverse de la température du substrat. Quel que soit le gaz vecteur utilisé, on constate deux zones nettement distinctes sur la courbe : le régime cinétique aux basses températures du substrat et le régime du transfert de masse aux températures plus élevées. La température de transition entre des deux régimes est abaissée lorsque l'hydrogène est utilisé. Dans ce cas de dépôt, la température de transition passe de ~200°C à ~140°C (figure 3.5).

De plus, en utilisant d'hydrogène comme gaz vecteur, la température de dépôt minimale est aussi abaissée, passant de 140°C pour l'azote à 110°C.

La vitesse de dépôt des films déposés dépend aussi fortement de la nature du gaz vecteur. A 140°C, une vitesse de 14 $nm.min^{-1}$ est obtenue pour le film déposé avec 100 sccm H_2, soit 4 fois plus vite que celle calculée pour le film déposé sous N_2. Aux températures de dépôt plus élevées, la différence de vitesses de dépôt obtenues pour les films déposés sous différents gaz vecteurs devient moins importante. A titre d'illustration, à 160°C, les vitesses de dépôt obtenues sous H_2 et sous N_2 sont respectivement de 14.5 et 8.5 nm.

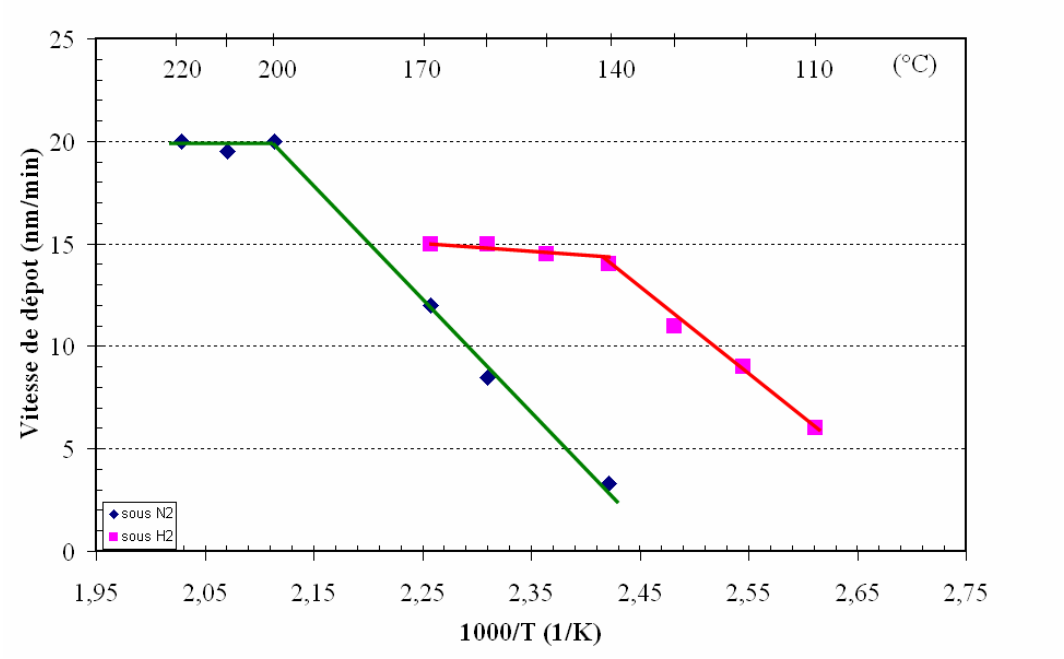


Figure 3.5 : La vitesse de dépôt en fonction de l'inverse de la température de dépôt pour les films déposés sous H_2 ou sous N_2 gaz vecteur

Nous pouvons constater, que la vitesse de dépôt de films déposés dans le régime de transfert de masse est plus élevée sous N_2 que sous H_2 (~20 et 15 $nm.min^{-1}$, respectivement). Cela peut être expliqué par l'adsorption d'H_2 sur la surface d'or déposé, ce qui entre en compétition avec l'adsorption du précurseur à la surface. La réaction entre H_2 et le précurseur en phase gazeuse à partir d'une certaine température, qui entraîne la décomposition partielle du précurseur, peut être aussi envisagée mais n'a pas été observée.

L'énergie d'activation de la réaction de dépôt du précurseur dépend également des gaz vecteurs utilisés, elle est inférieure en cas du dépôt avec H_2. Les valeurs d'énergie d'activation sont respectivement de 69.5±6 $KJ.mol^{-1}$ et 35.0±3 $KJ.mol^{-1}$ pour N_2 et H_2. Cela montre que la décomposition du précurseur en présence d'hydrogène dépend moins de la température du substrat que celle réalisée sous l'atmosphère d'azote.

3.5.2.2 Caractérisation des sous-produits de réaction

Dans une manipulation de dépôt séparée, 20 ml de la solution du précurseur à 2.5% massique sont injectés dans la chambre de dépôt sous H_2. La température du substrat est maintenue à 140°C, température de transition qui a été préalablement déterminée avec ces conditions de dépôt. Les sous-produits formés durant la décomposition du précurseur sont pompés et piégés dans un piège refroidi à 77 K. Le piège froid est démonté et 10 ml d'eau distillé y est ajouté. Ce piège est ensuite réchauffé lentement jusqu'à température ambiante. On observe deux phases : la phase aqueuse et la phase organique (toluène). La phase aqueuse est séparée de la phase toluène à l'aide d'une seringue et analysée.

L'acidité de la phase aqueuse est mesurée à l'aide d'un papier pH à ~2. De plus, la précipitation de l'AgCl est observée lorsqu'une solution diluée de nitrate d'argent (~5%) est ajoutée dans la solution. Cela indique la présence d'ion Cl^-.

Par ces analyses qualitatives, on peut confirmer qu'HCl est formé comme sous-produit de réaction lorsque la décomposition d'$AuCl(PF_3)$ est réalisée en présence d'H_2.

3.5.2.3 Discussion sur la réaction de décomposition

Sous l'atmosphère inerte, la décomposition thermique d'$AuCl(PF_3)$, ce complexe appartenant à la famille des complexes Au (I) phosphine, suit probablement un mécanisme de décomposition similaire à ce qui est proposé pour les alkyle $Au^{(I)}$ phosphine (voir précédemment). Nous proposons le mécanisme de décomposition suivant, sous azote :

$$AuCl(PF_3)\ g \leftrightarrows [AuCl(PF_3)].S \quad (\textit{équation 3.17})$$

$$[AuCl(PF_3)].S \rightarrow [AuCl].S + [PF_3].S \quad (\textit{équation 3.18})$$

$$[PF_3].S \rightarrow PF_3\ g \quad (\textit{équation 3.19})$$

$$[AuCl].S + [AuCl].S \rightarrow 2[Au].S + [Cl_2].S \quad (\textit{équation 3.20})$$

$$[Cl_2].S \rightarrow Cl_2\ g \quad (\textit{équation 3.21})$$

Le Cl_2 formé peut réagir avec PF_3 en formant PF_3Cl_2.

$$Cl_2 + PF_3 \rightarrow PF_3Cl_2 \quad (\textit{équation 3.22})$$

Les résultats expérimentaux obtenus ont montré précédemment que la vitesse de dépôt et l'énergie d'activation de la décomposition d'$AuCl(PF_3)$ étaient modifiées lorsque le gaz vecteur était N_2 ou H_2. En cas de dépôt avec H_2, la production d'HCl a été également confirmée. Ce résultat indique que l'hydrogène doit jouer le rôle de gaz co-réactif plutôt que celui de gaz vecteur inerte. La décomposition du précurseur doit donc suivre un mécanisme différent de celui proposé ci-dessus sous N_2. Nous proposons le chemin de décomposition – réduction donnée ci-dessous :

$$AuCl(PF_3)\ g \leftrightarrows [AuCl(PF_3)].S \quad (\textit{équation 3.23})$$

$$H_2\ g \leftrightarrows [H\text{-}H].S \leftrightarrows 2[H].S \quad (\textit{équation 3.24})$$

$$[AuCl(PF_3)].S \rightarrow [AuCl].S + [PF_3].S \quad (\textit{équation 3.25})$$

$$[AuCl].S + [H].S \rightarrow [Au].S + [HCl].S \quad (\textit{équation 3.26})$$

$$[HCl].S \rightarrow HCl\ g \quad (\textit{équation 3.27})$$

$$[PF_3].S \rightarrow PF_3\ g \quad (\textit{équation 3.28})$$

Il a été montré, dans la littérature, que l'hydrogène est adsorbé et dissocié sur une surface métallique d'or [40]. Nous considérons l'étape de l'adsorption-dissociation de l'hydrogène moléculaire sur la surface d'or déposé (équation 3.24) comme l'étape qui active la nucléation de l'or. Les atomes [H].S adsorbés réduisent [AuCl].S en formant de l'or métallique et HCl (équation 3.26). Nous préconisons que cette étape de réduction soit l'étape limitante et contrôle la vitesse de décomposition du précurseur. L'étape de dissociation (équation 3.25) et l'étape de désorption du ligand PF_3 depuis la surface du film déposé

(équation 3.28) sont plus rapides. L'augmentation de la vitesse de dépôt lorsque l'hydrogène est utilisé et la faible adsorption connue du phosphine sur l'or [3] supportent cette hypothèse.

3.5.3 Caractérisation des films d'or obtenus par dépôt CVD

Comme il a été observé lors des dépôts avec le précurseur solide, les films d'or obtenus à partir de la solution du précurseur sont brillants, adhérents à la surface du substrat, et ont l'aspect de l'or métallique.

Nous avons montré dans le paragraphe précédent, que la cinétique de la réaction de décomposition du précurseur $AuCl(PF_3)$ dépend fortement de la nature du gaz vecteur. En conséquence, nous allons, ci-dessous, nous concentrer sur l'analyse des caractérisations des films obtenus (morphologie, texture, composition chimique et résistivité), en fonction du gaz vecteur utilisé lors du dépôt, et de la température de dépôt.

3.5.3.1 La morphologie des films déposés

- ***Influence de la température de dépôt***

La figure 3.6 montre la morphologie de films déposés à différentes températures avec, soit l'azote, soit l'hydrogène comme gaz vecteur. Nous pouvons constater que la taille moyenne des grains d'or augmente avec l'augmentation de la température du substrat quel que soit le gaz vecteur utilisé. Par exemple, sur le film déposé à 200°C avec 100 sccm N_2, la taille moyenne des grains est de ~100-150 nm (figure 3.6a). Le film obtenu à 140°C est constitué, quant à lui, une taille moyenne des grains beaucoup plus petite (~50nm, figure 3.6b). La variation de taille moyenne des grains en fonction de température de dépôt lors de dépôt sous H_2 est identique (figures 3.6c et 3.6d).

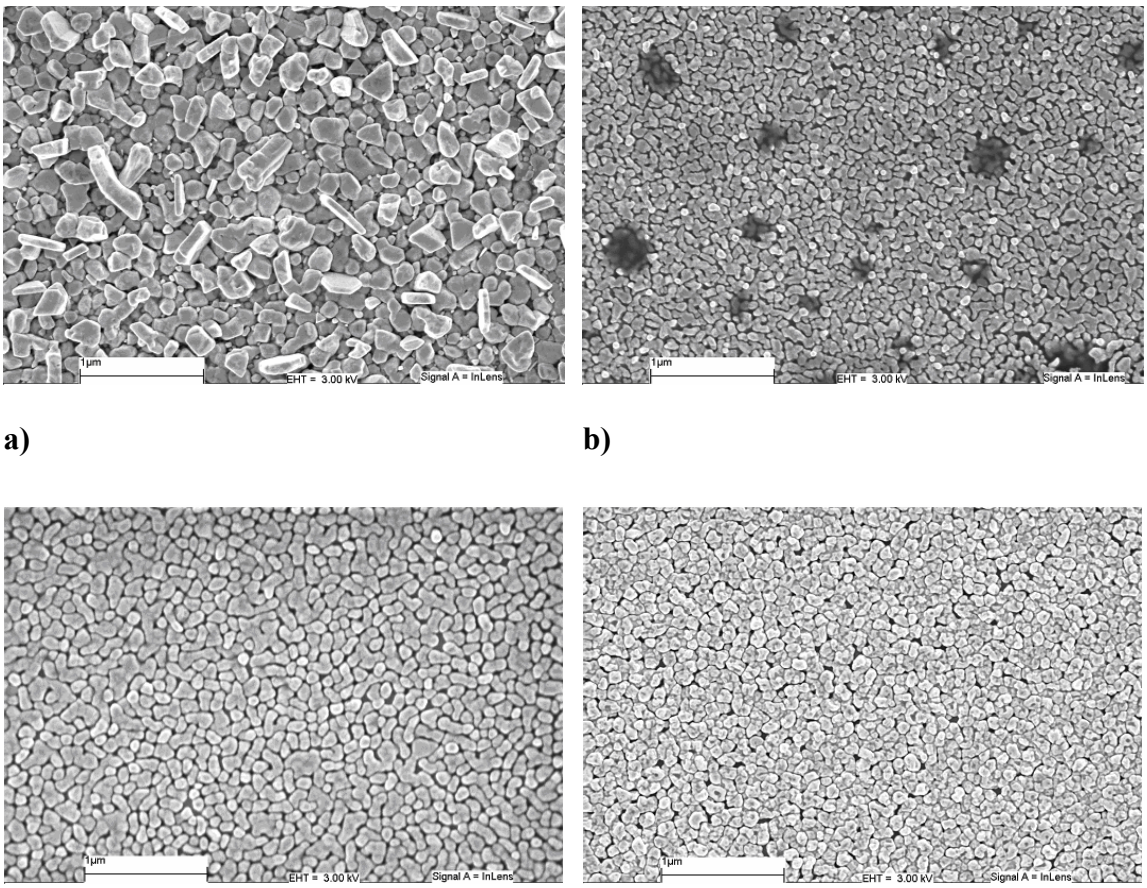


Figure 3.6 : **Observation au MEB de la surface des films d'or déposés sur Ta/TaN (a) à 200°C et (b) à 140°C avec 100 sccm N_2 comme gaz vecteur; (c) à 140°C et (d) à 110°C avec H_2 comme gaz vecteur**

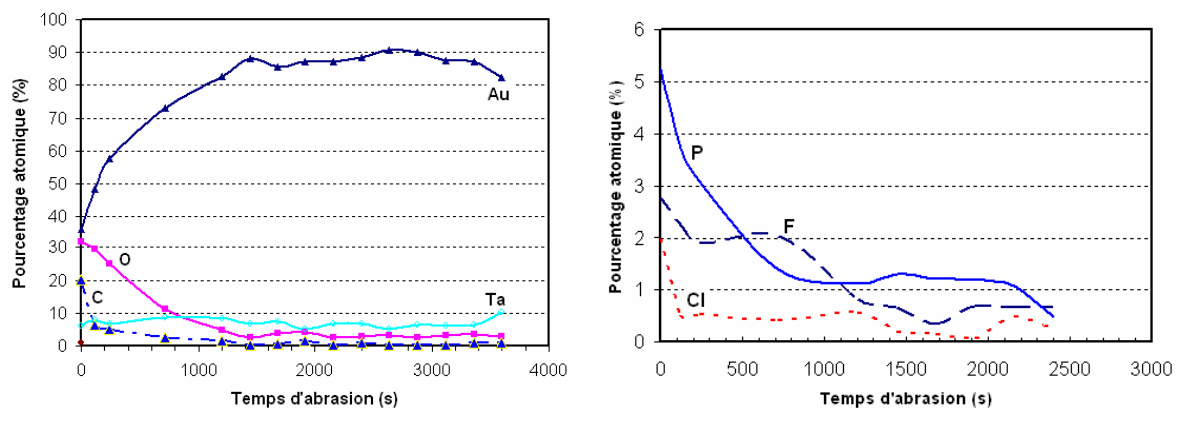
Cette observation est en adéquation avec le fait que la vitesse de la nucléation et la diffusivité des grains d'or sur la surface augmentent avec la température du substrat. La coalescence des grains devient donc plus importante à une température de dépôt plus élevée. Par conséquent, la taille moyenne des grains augmente mais aussi la densité des pores et la distribution de la taille des grains. Nous pouvons constater que les grains des films déposés aux températures plus faibles sont plus homogènes en taille (figures 3.6b et 3.6d).

❖ ***Influence du gaz vecteur***

A une température donnée, la taille de grains d'un film déposé sous N_2 est plus petite que sous H_2. A titre d'illustration, la taille moyenne sur les films élaborés à 140°C avec N_2 ou avec H_2 sont de ~50 nm et ~100 nm, respectivement (figure 3.6b et 3.6c). Une influence similaire de la nature du gaz vecteur sur la morphologie de films déposés a été rapportée dans le cas du dépôt CVD des films d'or à partir de $Me_2Au(hfac)$ [14].

3.5.3.2 La composition chimique des films déposés

Les analyses ESCA des films en surface montrent que les films sont effectivement composés d'or métallique contaminé superficiellement par du fluor, du chlore, du phosphore et particulièrement du carbone et de l'oxygène. Pour le film déposé à 200°C sous N_2, par exemple, la concentration des impuretés en surface du carbone et de l'oxygène est estimée de ~20% et ~30%, respectivement. Cette contamination en carbone et en oxygène peut provenir (i) soit de l'exposition du film à l'air après le dépôt CVD et avant l'insertion dans l'appareil du XPS; (ii) soit d'une réaction secondaire de décomposition thermique du solvant; (iii) soit de l'absorption de ce solvant sur la surface d'or durant les dernières étapes de dépôt. En pratique, un décapage ionique (Ar^+, 15 min.) est suffisant pour enlever quasiment toutes des impuretés de la surface des films (figure 3.7). Ces deux impuretés C et O ne sont pas présentes ce qui montre la stabilité du solvant durant le dépôt d'or. Nous avons conclu que l'utilisation de ce solvant organique ne fait pas perdre l'avantage du caractère 'inorganique' du précurseur.



a) **b)**

Figure 3.7 : La composition chimique en fonction du temps d'abrasion pour le film déposé à 200°C sous N_2 (a) concentration d'Au, C, O et Ta; (b) concentration de Cl, P et F

Les impuretés du fluor et du chlore ne sont présentes qu'à la surface et non en profondeur dans le film déposé comme le montre le diagramme figure 3.7. La concentration de ces impuretés dans les films dépend peu de la température de dépôt. PF_3, HCl, Cl_2 ou les dérivés chlorés, les sous-produits qui s'absorbent sur la surface des films à la fin du dépôt, peuvent être toutes éliminés par le décapage ionique d'Ar^+. Quant au phosphore, il est présent dans le film quand il est déposé sous azote (1.5-4.7% en fonction de la température de dépôt) mais il n'est présent que sur la surface lorsque H_2 est utilisé (tableau III.2). La contamination volumique du phosphore peut s'expliquer par la décomposition thermique partielle du ligand PF_3 durant le procédé CVD comme cela a été décrite dans la littérature [41].

$$5\ PF_3 \rightarrow 3PF_5 + 2P \qquad (\textit{équation 3.29})$$

Tableau III.2 : Contamination des films d'or déposés à différentes températures sous N_2 ou H_2 comme gaz vecteur

Echantillons	ESCA analyse	Cl (%)	F (%)	P (%)
200°C, N_2	Surface	2.0	2.8	5.3
	Après 15 min. d'abrasion	-	-	1.5
140°C, N_2	Surface	6.0	3.0	8.4
	Après 15 min. d'abrasion	-	-	4.7
140°C, H_2	Surface	4.5	-	-
	Après 15 min. d'abrasion	-	-	-

Note : (-) : <1 at. %

3.5.3.3 La texture des films déposés

Les diffractogrammes des films d'or déposés montrent que ces films sont polycristallins. A titre d'illustration, le diffractogramme du film déposé à 200°C sous N_2 est présenté dans la figure 3.8.

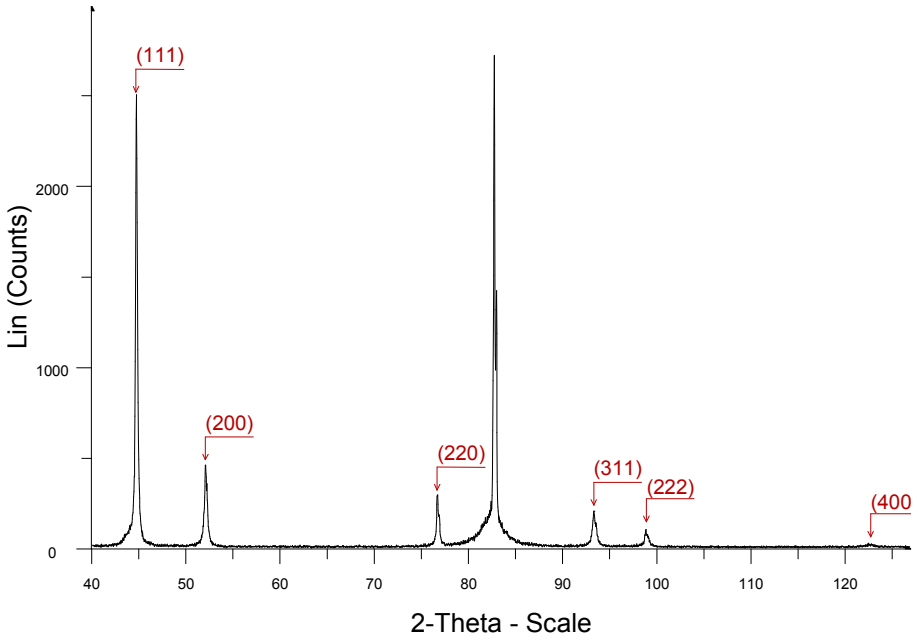


Figure 3.8 : Spectre de diffraction des rayons-X d'un film d'or déposé sur Ta/TaN à 200°C sous N_2

Nous avons étudié la prédominance de l'orientation (111) en fonction de la température du substrat en examinant le rapport d'intensité (I_{111}/I_{200}) des pics Au (111) et Au (200). Les résultats montrent que, quelle que soit la température du substrat, ce rapport est supérieur à celui obtenu pour l'or sous forme de poudre non texturé (pour qui ce rapport est de 1.92) [42]. De plus, ce rapport dépend légèrement de la température du dépôt. Il atteint une valeur maximal ($I_{(111)}/I_{(200)}$ ~16) pour 150°C et ensuite décroît (figure 3.9). Du fait que l'orientation (111) est annoncée comme la plus efficace pour éviter le phénomène d'électromigration dans les films d'or, comme dans le cas de Cu (111) [43, 44], les films déposés aux températures relativement basses (140-160°C) peuvent présenter le plus d'intérêt de ce point de vue.

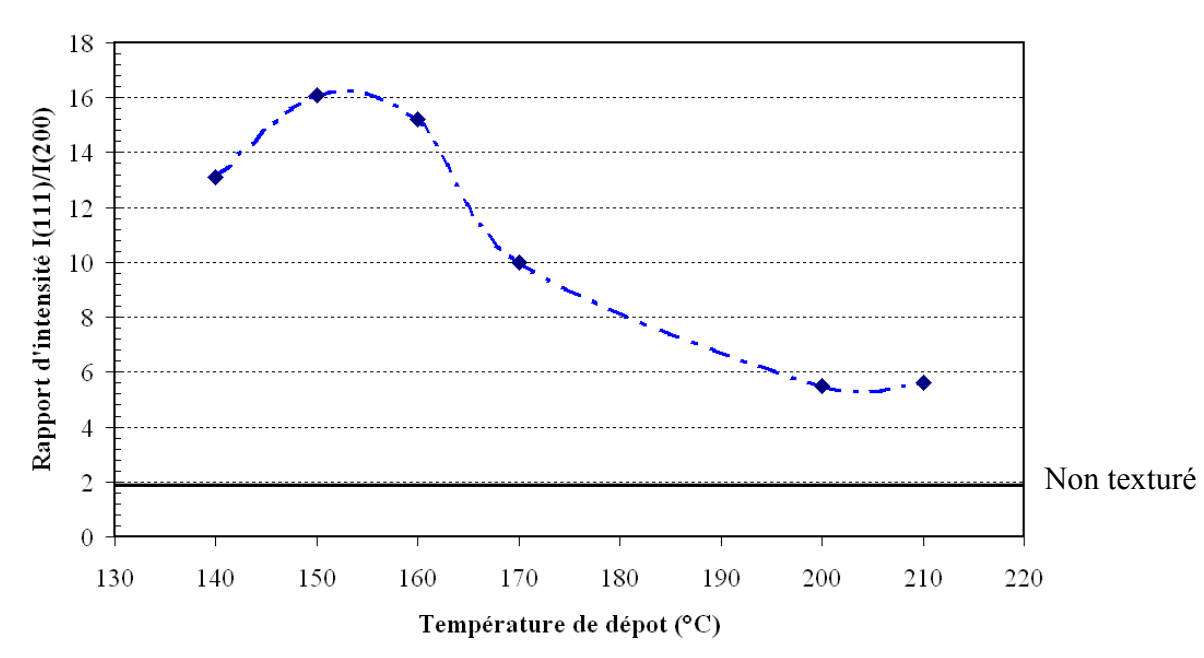


Figure 3.9 : Rapports $I_{(111)}/I_{(200)}$ extrait des diffractogrames des films d'or en fonction de leur température de dépôt

3.5.3.4 La résistivité électrique

La morphologie et la pureté d'un film ont un impact important sur sa résistivité électrique. Un film d'or qui est très pur et très continu et suffisamment épais (~100nm)

devrait donner une résistivité proche de celle du métal massif (2.46 μΩcm). En pratique, la plus faible valeur de résistivité, 9.5 μΩcm, a été mesurée sur un film continu déposé à 110°C sous H_2.

La nature du gaz vecteur a un impact important sur la morphologie et la composition chimique de films d'or déposés et donc sur leur résistivité. A une température de dépôt donnée, le film déposé sous H_2 est un peu plus conducteur car il est plus pur que celui déposé sous N_2 (table III.3).

Tableau III.3 : Mesures de résistivité des films d'or déposés (~100 nm d'épaisseur)

Echantillons	ρ (μΩcm) (avant recuit)	ρ (μΩcm) (après un recuit)
Au/Ta/TaN (110°C, H_2)	9.5	6.0
Au/Ta/TaN (140°C, H_2)	12.0	7.5
Au/Ta/TaN (140°C, N_2)	16.5	8.5
Au/Ta/TaN (200°C, N_2)	19.0	11.0

Un recuit (réalisé sous un vide de 1 mTorr à 400°C pendant 2 heures) améliore la conductivité électrique des films. Cela peut être expliqué par l'amélioration de la morphologie des films après le recuit. Sous l'effet thermique, les grains d'or migrent sur la surface du substrat et, se coalescent en formant les plus gros grains. Par conséquent, la connectivité de grains augmente et donc la résistivité du film diminue.

Tout recuit supplémentaire n'a pas d'effet sur la résistivité qui semble avoir atteint un plateau (par exemple 500°C pendant 3 heures).

3.6 Conclusions

$AuCl(PF_3)$ a été évalué comme précurseur pour le dépôt CVD thermique de films minces d'or. La technique de sublimation avec un bulleur ainsi que la technique d'injection directe d'une solution ont été testées. Du fait de sa faible stabilité thermique, la technique de sublimation est moins efficace en terme de vitesse de dépôt de film. En revanche, le système d'injection direct est particulièrement bien adapté pour ce précurseur. L'utilisation d'une solution de 2.5 % en masse du précurseur dans toluène et avec un débit d'injection de 0.3 $ml.min^{-1}$ donne des films d'or continus, purs, et adhérents sur Ta/TaN à partir d'une température de dépôt de 110°C, sous H_2. La capacité d'obtenir de films d'or métallique non contaminé par du carbone et de l'oxygène à des basses températures est donc un point fort considérable de ce précurseur minéral.

L'influence de la température de dépôt, ainsi que la nature du gaz vecteur (N_2 ou H_2) sur la réaction de décomposition du précurseur et sur la qualité de films déposés ont été étudiées également. Dans la réaction de décomposition d'$AuCl(PF_3)$, l'hydrogène joue un rôle de co-réactif plutôt que d'un gaz vecteur inerte. En présence de ce gaz co-réactif, l'énergie d'activation de la réaction de décomposition du précurseur et la température de dépôt minimale de films minces d'or sont abaissées. La vitesse de dépôt est, par contre, augmentée. L'influence de l'hydrogène est contraire à ce qui a été observée dans les travaux précédents sur la décomposition de précurseurs de la famille des alkyle Au (I) phosphine. Un mécanisme de décomposition - réduction du précurseur en présence d'hydrogène a été alors proposé. De plus, les films d'or déposés sous H_2 sont de meilleure qualité; ils sont plus continus, plus purs et plus conducteurs électriquement.

Bibliographie

[1] D. W. Allen, J. Haigh, *Appl. Organomet. Chem*., **9**, 83 (1995)

[2] M. M. Banaszak Holl, S. P. Kowalczyk, E. R. McFeely, P. F. Seidler, *EP Patent* 0588080 A1 (1993)

[3] M. M. Banaszak Holl, P. F. Seidler, S. P. Kowalczyl, F. R. McFeely, *Inorg. Chem*., **33**, 510 (1994)

[4] M. M. Banaszak, P. F. Seidler, S. P. Kowalczyl, F. R. McFeely, *Appl. Phys. Lett*., **62**(13), 1475 (1993)

[5] R. J. Puddephatt, I. Treurnicht, *US Patent* 4714627 (1987)

[6] J. L. Davidson, P. John, P. G. Roberts, M. G. Jubber, J. I. B. Wilson, *Chem. Mater*., **6**, 1712 (1994)

[7] J. L. Davidson, P. John, D. K. Milne, P. G. Roberts, M. G. Jubber, J. I. B. Wilson, *Adv. Mater. Opt. Electron.,* **2**, 3 (1993)

[8] D. Blessmann, A. Grafe, R. Heinen, F. Jansen, T. Kruck, C. Terfloth, *Mat. Sci. Engineer*., **B17**, 104 (1993)

[9] F. Jansen, T. Kruck, *Adv. Mater*., **7**, 297 (1995)

[10] R. J. Puddephatt, I. Treurnicht, *J. Organomet. Chem*., **319**, 129 (1987)

[11] N. H. Dryden, J. G. Shapter, L. L. Coatsworth, P. R. Norton, R. J. Puddenphatt, *Chem. Mater*., **4**, 979 (1992)

[12] S. Komiya, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc*., 99:11, 3695 (1977)

[13] C. E. Larson, T. H. Baum, R. L. Jackson, *J. Electrochem. Soc*., **134**(1), 266 (1987)

[14] K. Holloway, S. P. Zuhoski, S. Reynols, C. Matuszewski, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*., **204**, 409 (1991), Materials Research Society,

[15] M. Okumura, S. Nakamura, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Azuma, M. Haruta, *Catal. Lett.*, **51**, 53 (1998)

[16] M. Okumura, S. Nakamura, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **118**, 277 (1998)

[17] T. H. Baum, *Proc. Symp. Laser Processes Microelectron. Appl*., **1987**, Proceedings Electrochemical Society, **88-10**, 156 (1998)

[18] T. H. Baum, P. B. Comita, T. T. Kodas, SPTE vol. 1598, *Laser in Microelectronic Manufacturing*, 122 (1991)

[19] T. H. Baum, C. R. Jones, *J. Vac. Sci. Technol*., **B4**(5), 1187 (1986)

[20] E. Feurer, H. Suhr, *Appl. Phys*., **A44**, 171 (1987)

[21] R. E. Sievers, B. W. Ponder, M. L. Morris, R. W. Moshier, *Inorg. Chem*., **2**, 693 (1963)

[22] X. Xu, T. H. Baum, A. L. Rheingold, *Chem. Mater*., **10**, 2329 (1998)

[23] P. P. Semyannikov, G. I. Zharkova, V. M. Grankin, N. M. Tyukalevskaya, I. K. Igumenov, *Metalloorg. Khim*., **1**(5), 1105 (1988)

[24] H. Uchida, N. Saitou, M. Satou, M. Tebakari, K. Ogi, *Met. Res. Soc. Syp*., **334**, 293 (1994), Materials Research Society

[25] A. A. Bessonov, N. B. Morozova, N. V. Gelfond, P. P. Semyannikov, S. V. Trubin, Y. V. Shevtsov, Y. V. Shubin, I. K. Igumenov, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 9099 (2007)

[26] A. Tamaki, J. K. Kochi, *J. Organomet. Chem*., **61**, 441 (1973)

[27] F. Werner, R. Martin, *Zeitschrift Fuer Naturforschung B* : *Chemical Science,* **47**(4), 591 (1992)

[28] A. Grafe, T. Kruck, *J. Organomet. Chem*., **506**, 31 (1996**)**

[29] F. Schodel, M. Bolte, M. Wagner, H. W. Lerner, *Z. Anorg. Allg. Chem*., **632**, 652 (2006)

[30] P. G. Jones, *Z. Naturforsch*, **37b**, 823, 1982

[31] Cambridge Structural Database (CSD, Version 5.26 with two updates, August 2005, Allen 2002).

[32] F.H.Allen, *Acta Crystallogr*., B58, 380 (2002)

[33] P. G. Jones, E. Bembenek, *Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research*, **22**(4), 397 (1992)

[34] I. Utke, B. Dwir, K. Leifer, F. Cicoira, P. Doppelt, P. Hoffmann, E. Kapon, *Microelectron. Eng.*, **53**, 261(2000)

[35] C. Schoessler, J. Urban, H. W. P. Koops, *J. Vac. Sci. Technol*., **B 15**, 1535 (1997)

[36] A. Folch, J. Tejada, C. H. Peters, M. S. Wrighton, *Apll. Phys. Lett*., **66**, 2080 (1995)

[37] P. Hoffmann, I. Utke, F. Cicoira, B. Dwir, K. Leifer, E. Kapon, P. Doppelt, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*., **624**, 171 (2000)

[38] T. Brintlinger, M. S. Fuhrer, J. Melngailis, I. Utke, T. Bret, A. Perentes, P. Hoffmann, P. Doppelt, M. Abourida, *EIPBN 2005*, Orlando, USA, 31 May-3 June, 2005

[39] H. Kunkely, A. Vogler, *J. Organomet. Chem*., **541**, 177 (1997)

[40] M. Okada, M. Nakamura, K. Moritani, T. Kasai, *Surf. Sci*., **523**, 218 (2003)

[41] T. T. Kodas, M. J. Hampden-Smith, "*The Chemistry of Metals CVD*", p. 117, VCH (1994)

[42] JCPDS, Standard Diffraction File no. 004-0784

[43] S. M. Sze, *VLSI Technology*, p. 411, McGraw-Hill, New York (1988)

[44] C. Ryu, A. L. S. Loke, T. Nogami, S. S. Wong, *Proceedings of IEEE International Reliability Physics Symposium* 1997, p. 201 (1997)

Chapitre 4

Dépôt CVD d'iridium à partir de $[IrCl(PF_3)_2]_2$

4.1 Introduction

Du fait de leur bonne conductivité électrique, de leur stabilité chimique et thermique, et de leur intéressante résistance à la diffusion de l'oxygène, l'iridium et son oxyde IrO_2 sont des matériaux d'électrodes dont l'utilisation est envisagée pour la fabrication des mémoires DRAMs (*Dynamic Random Access Memories*) ou FeRAMs (*Ferroelectric Random Access Memories*). La technique CVD est une des techniques de dépôt de films minces envisagées. La plupart des précurseurs mentionnés dans la littérature pour le dépôt CVD d'iridium sont des composés organométalliques d'iridium. Les films déposés sont souvent contaminés par du carbone, de l'oxygène du fait de la décomposition thermique des ligands organiques. L'utilisation de gaz co-réactifs tels que O_2, H_2, CO est alors indispensable pour améliorer la pureté des films.

Les travaux antérieurs de l'équipe ont révélés les complexes inorganiques contenant du ligand PF_3 comme précurseurs performants pour le dépôt CVD de métaux. Ainsi, à partir d'$AuCl(PF_3)$, les films d'or continus, purs et conducteurs ont été déposés à basses températures (110°C) avec H_2 comme gaz co-réactif (*voir le chapitre 3*). Egalement, sous H_2, les films de rhodium de bonne qualité ont été obtenus à ~200°C en utilisant $[RhCl(PF_3)_2]_2$ comme précurseur. Ces composés se sont révélés comme des précurseurs très performants pour déposer des dépôts 3D nanostructurés d'or et de rhodium [1-3].

Dans ce chapitre, nous allons présenter le dépôt CVD d'iridium à partir de $[IrCl(PF_3)_2]_2$, un produit isostructural de $[RhCl(PF_3)_2]_2$. Au préalable, nous allons faire une revue sur les précurseurs d'iridium connus dans la littérature et leurs proprietés dans le dépôt CVD. Ensuite, nous allons présenter la synthèse de $[IrCl(PF_3)_2]_2$ et les résultats de son utilisation pour déposer les films minces d'iridium par CVD thermique. Ainsi, l'influence de

la température de dépôt, de la nature du gaz vecteur (N_2, H_2 ou O_2) sur la réaction de dépôt et sur les caractéristiques des films déposés seront également étudiées.

4.2 Les précurseurs utilisés pour le dépôt CVD d'iridium

4.2.1 $Ir^{(III)}$halogénure

Les halogénures d'iridium (III), $IrCl_3$, $IrBr_3$…sont les premiers précurseurs utilisés pour le dépôt CVD d'iridium. Ces composés minéraux sont stables à l'air et thermiquement stables. Toutefois, à l'exception d'IrF_6, les halogénures présentent des volatilités insuffisantes. De plus, la température minimale de dépôt des films est très élevée, ~800-1000°C [4,5].

L'hydrogène et le monoxyde de carbone ont été utilisés comme gaz vecteur co-réactif pour diminuer la température de dépôt et aussi pour améliorer la vitesse de dépôt des films déposés. Ainsi avec H_2, la température de dépôt minimale est légèrement abaissée à ~700°C. L'utilisation de CO fait augmenter la vitesse de dépôt et fait abaisser largement la température de dépôt minimale à ~250°C [5].

Du fait que IrF_6 est très volatil (point de fusion = 44°C, point d'ébullition = 53°C), son évaporation et son transport dans le réacteur de dépôt sont fiables et reproductifs. Une vitesse de dépôt de 3.3 $nm.min^{-1}$ a été obtenue [5]. Les sous produits de la réaction de dépôt du précurseur sont cependant des composés corrosifs et extrêmement dangereux (HF en particulier) qui sont un handicap sévère à son utilisation.

4.2.2 $Ir^{(III)}$(β-dicétonate)$_3$

Parmi les précurseurs organométalliques d'iridium connus, $Ir(acac)_3$ est l'un des précurseurs le plus utilisé pour le dépôt CVD d'iridium [5-12]. Son prix modéré et sa bonne stabilité (stable à l'air à température ambiante et stable thermiquement jusqu'à 400°C sous

vide [13]) sont des points forts du précurseur. Ainsi, à partir de ce précurseur, des films métalliques purs d'iridium (~98 at. % Ir) ont été déposés sur SiO_2 à 400°C avec O_2 comme gaz co-réactif [9]. Ce complexe a été également utilisé comme précurseur pour préparer des films composites Ir-C [7,8]. En effet, à des températures de dépôt de 500 à 700°C, ces films Ir-C, contenant de 30-70 vol. % carbone, ont été déposés sur YSZ (**Y**ttria **S**tablized **Z**irconia, 8 mol % Y_2O_3) comme électrodes pour l'électrolyse de ZrO_2 solide.

Avec l'introduction de groupement alkyle encombré $-C(CH_3)_3$, ou alkyle fluoré $-CF_3$ sur la β-dicétonate, les complexes tris (β-dicétonate) iridium (III) obtenus correspondants, $Ir(tmhepd)_3$ et $Ir(hfac)_3$, sont plus volatils qu'$Ir(acac)_3$ [12,13] mais les dépôts CVD obtenus ne sont pas de meilleure qualité.

4.2.3 $Ir^{(III)}(\eta^3\text{-}C_3H_5)_3$

A partir de ce précurseur, les films métalliques purs d'iridium ont été déposés sous H_2 [14] ou sous plasma d'H_2 [15] à des températures de dépôt de 100 à 250°C. H_2 joue un rôle très important d'agent de gaz co-réactif pour déposer des films purs du fait qu'il réduit Ir (III) en $Ir^{(0)}$ et élimine C_3H_6, un sous-produit stable thermiquement. A 250°C, les films déposés sous vide sont cependant contaminés par ~13-17 at. % de carbone. Par contre, pour les films déposés sous plasma d'H_2 (25 sccm H_2+15 sccm Ar, la puissance de micro-onde de ~4 W/cm^2) la contamination en carbone n'est que ~2 at.%.

Le tris(allyle) iridium est pourtant trop sensible à l'air [16], par conséquent son utilisation comme précurseur pour le dépôt CVD d'iridium reste limitée.

4.2.4 $(RCp)Ir^{(I)}(L_n)$ (R = H, Me, Et ; L = Ethylène, 1,5-cyclooctadiène (COD), 1,3-cyclohexadiène (CHD)

Actuellement, (MeCp)Ir(COD) est considéré comme le précurseur le plus intéressant pour le dépôt CVD de films d'iridium. Ce précurseur solide (point de fusion = 37-40°C), stable à l'air, a été utilisé sous la forme de solide pure [17,18] aussi qu'en solution dans des solvants organiques thermiquement stables tels que le THF ou le toluène [19,20]. Toutefois, ce complexe mononucléaire se dimérise lentement à ~60°C [21], il est donc difficile d'obtenir un débit du précurseur constant lorsqu'un simple bulleur est utilisé. La technique d'injection liquide directe en utilisant les solutions du précurseur est donc plus adaptée.

La température de dépôt minimale de films d'iridium à partir de ce précurseur dépend fortement de la nature du gaz co-réactif utilisé. Lors de dépôts sans aucun gaz co-réactif, la température de dépôt minimale est très élevée, ~590°C et les films obtenus sont fortement contaminés par du carbone (jusqu'à ~80 at. %) du fait de la décomposition thermique des ligands. Par contre, en utilisant H_2 comme co-réactif, la température de dépôt minimale est abaissée jusqu'à ~120°C, alors qu'elle est de ~270°C sous O_2 [17]. Les films obtenus avec ces gaz co-réactifs sont très purs, contenant moins de 1 at. % d'impuretés (C et O). A partir d'une solution 0.1 M du précurseur dans le toluène (la vitesse d'injection est de 0.62 $g.h^{-1}$) une vitesse de dépôt aussi élevée que 70 $nm.min^{-1}$ a été obtenue pour le film déposé à 325°C sous O_2 [19]. Par contre, les vitesses de dépôt beaucoup plus faibles, de 0.4 à 0.6 $nm.min^{-1}$, ont été rapportées pour les dépôts obtenus à partir du précurseur solide [18].

La volatilité et le point de fusion des complexes de la famille $(RCp)IrL_n$ (n=1 ou 2) varient en fonction de la base de Lewis L et du cyclopentadiényle RCp (tableau IV.1). Ainsi, (EtCp)Ir(COD) est liquide à température ambiante (point de fusion = 14°C) et présente une volatilité supérieure à celle de (MeCp)Ir(COD) [22], qui est lui-même plus volatil que

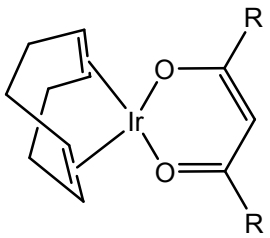
CpIr(COD) [17]. En remplaçant le ligand COD par CHD, ou par l'éthylène, les précurseurs obtenus, (EtCp)Ir(CHD) et (EtCp)Ir(C_2H_4)$_2$, sont encore plus volatils [22-24].

A partir de (EtCp)Ir(COD), les films de conformité de 70-80 % ont été obtenus à 250-300°C sous O_2, avec des vitesses de dépôt de 5.0-6.6 nm.min^{-1} [23]. Toutefois, le temps d'incubation très long (~40 min. à la température de dépôt de 250°C) qui est nécessaire est un inconvénient considérable de ce précurseur par rapport à (EtCp)Ir(CHD) ou à (EtCp)Ir(C_2H_4)$_2$. Pour ces deux derniers, par contre, le dépôt d'iridium est obtenu immédiatement dès que leurs vapeurs sont introduits dans le réacteur de dépôt. De plus, des films compacts de seulement 20 nm d'épaisseur ont été déposés en utilisant ces précurseurs [22].

Tableau IV.1 : Les propriétés physiques des précurseurs de la famille (cyclopentadiényle) Ir$^{(I)}$ et leur température de dépôt

Précurseurs	Point de fusion (°C)	Pression de vapeur	Temp. de dépôt (°C)	Réf.
(Cp)Ir(COD)	125.5-128.5	0.01 Torr/110°C	120/H_2 ou O_2	[17]
(MeCp)Ir(COD)	37-40	0.05 Torr/95°C	120/H_2	[17]
		11 Pa/100°C	270/O_2	[17,18]
(EtCp)Ir(COD)	14	0.1 Torr/105°C	370/O_2	[23,22]
(EtCp)Ir(CHD)	15	0.1 Torr/75°C	300/O_2	[22,24]
(EtCp)Ir(C_2H_4)$_2$	2	0.1 Torr/55°C	220/O_2	[22]

4.2.5 (β-dicétonate)Ir$^{(I)}$(COD)

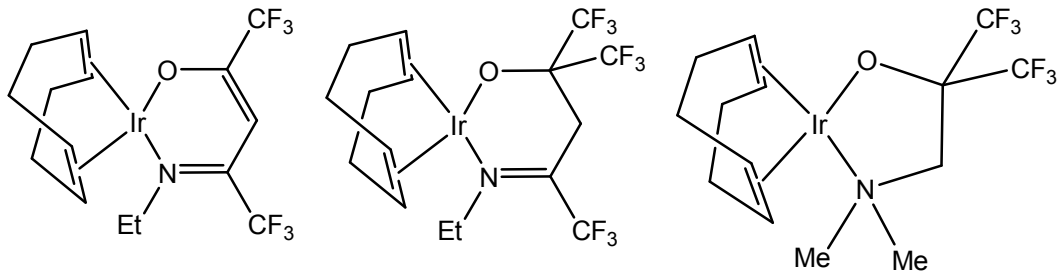


R = Me, ^{t}Bu, CF_3

Les complexes (β-dicétonate)Ir(COD) sont solides à température ambiante (leur point de fusion évoluant de 120°C à 170°C en fonction de la β-dicétonate utilisée), et très stables à l'air [25]. Ils se subliment à 60-70°C sous 50 mTorr [25]. Parmi eux, (hfac)Ir(COD) est le complexe le plus volatil. A partir de ce précurseur fluoré, les films métalliques purs d'iridium (< 1 at. % d'impuretés en carbone et en oxygène) ont été déposés sous H_2 comme gaz co-réactif.

4.2.6 (β-cétoiminate)$Ir^{(I)}L_n$, (iminoalkoxide)$Ir^{(I)}L_n$ and (aminoalkoxide)$Ir^{(I)}L_n$

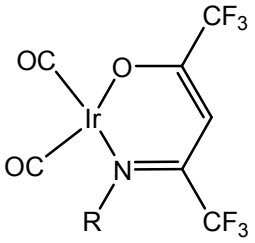
❖ **<u>L = 1,5-cyclooctandiène</u>** [26]



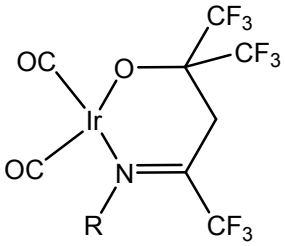
(1) **(2)** **(3)**

Ces complexes sont stables, ils sont plus volatils que les (β-dicétonate)Ir(COD) correspondants. Sous pression de 200 mTorr, les produits se subliment à partir de 50-60°C. Parmi les trois précurseurs, (**1**) est le précurseur le plus volatil. A partir des précurseurs, Y. L. Chen et ses collègues [26] ont obtenus des films purs (1-2 at.% oxygène) à des températures de dépôt de 350-400°C, sous O_2. Ni carbone, ni azote, ni fluor n'ont été trouvés dans les films déposés.

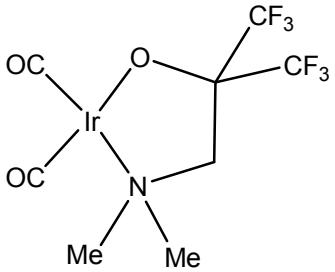
❖ **L = CO (complexes carbonylés)** [27]



R= Et, ^{n}Pr



R = Et, ^{n}Pr



Les complexes carbonylés d'iridium ont été synthétisés à partir des (COD)Ir(I) correspondants par la réaction de substitution du ligand COD par CO. Ces produits sont stables sous forme solide, mais ils se décomposent lentement en solution dans des solvants chlorés tels que le chloroforme. Qualitativement, les complexes carbonylés sont plus volatils que les dérivés stabilisés par le COD ; ils se subliment à 40-50°C sous 1-5 Torr. A des températures de dépôt de 325 à 400°C, ces dérivés carbonylés se décomposent en donnant des films métalliques purs avec des vitesses de dépôt de ~5 nm.min^{-1}.

4.2.7 Les précurseurs dinucléaires

Quelques produits dinucléaires d'iridium (I) tels que $[Ir(\mu\text{-OAc})(COD)]_2$ [17], $[Ir(\mu\text{-OMe})(COD)]_2$ [28] ou $[Ir(\mu\text{-S-}^{t}Bu)(COD)]_2$ [29] ont été étudiés comme précurseur. En particulier, à partir de $[Ir(\mu\text{-OAc})(COD)]_2$ solide (point de fusion = 135°C, pression de vapeur saturante = 0.07 Torr à 125°C) les films purs d'iridium (<1 at. % d'impuretés en carbone et en oxygène) ont été déposés sur Si à 250°C sous vide. C'est le seul précurseur connu qui donne des films d'iridium purs à basses températures de dépôt sans gaz vecteur co-réactif.

Par contre, l'utilisation d'H_2 comme gaz co-réactif est indispensable pour obtenir des dépôts purs à partir de $[Ir(\mu\text{-OMe})(COD)]_2$. Pour le cas de $[Ir(\mu\text{-S-}^{t}Bu)(COD)]_2$, même en présence de H_2 les films déposés à 250°C sont pollués par une importante quantité de soufre,

~17.5%. Afin d'obtenir de films purs, il faut augmenter la température de dépôt jusqu'à 400°C ou plus.

4.3 $[IrCl(PF_3)_2]_2$- un précurseur minéral volatil d'iridium (I)

4.3.1 Introduction

$[IrCl(PF_3)_2]_2$ (di-μ-chloro-tétrakis (trifluorophosphine) diiridium (I)) a été synthétisé pour la première fois par M. A. Bennett et D. J. Patmore [30,31]. Ce complexe de couleur bleu foncé est volatil et très sensible à l'air. L'analyse de la structure moléculaire du complexe a montré qu'il est dimèrique avec des ponts chlorure (figure 4.1) [32]. Les deux plans $IrCl_2$ font un angle dièdre de 107° dont résulte une interaction intramoléculaire Ir…Ir importante (la distance Ir-Ir est de 2.941 Å). La minimisation des contacts F…Cl intramoléculaires force l'ion Ir à sortir de son plan de coordination de 0.20 Å. De plus, les atomes d'iridium sont positionnés en zig-zag et la distance Ir-Ir intermoléculaire est de 3.271(1) Å.

La structure dinucléaire est similaire à celle observée pour deux produits à base de rhodium : $[RhCl(PF_3)_2]_2$ [33] et $[RhCl(CO)_2]_2$ [34]. Toutefois, les interactions Rh…Rh intra- et intermoléculaires, dans ces produits, sont plus faibles que celles dans le complexe d'iridium. Dans le cas de $[RhCl(PF_3)_2]_2$ par exemple, les distances Rh-Rh intra- et intermoléculaire sont respectivement de 2.9709(5)Å et 3.37Å. La plus faible interaction intermoléculaire explique l'apparence physique très différente du complexe par rapport au voisin d'iridium : le complexe de rhodium est en couleur rouge tandis que $[IrCl(PF_3)_2]_2$ est en couleur bleu foncé, aux conditions ambiantes [35].

Il a été montré également que la structure dinucléaire de $[IrCl(PF_3)_2]_2$ est conservée dans la phase gazeuse et aussi lorsque le complexe est en solution dans un solvant [31]. En solution, l'interaction intermoléculaire Ir…Ir n'existe plus du fait de la solvatation.

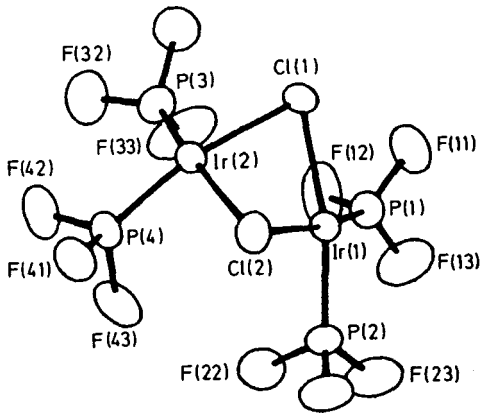


Figure 4.1 : Structure moléculaire de $[IrCl(PF_3)_2]_2$ obtenu par diffraction des rayons- X sur un monocristal [32]

Comme pour les complexes d'iridium contenant des ligands éthylène, $IrCl(C_2H_4)_4$ et $[IrCl(C_2H_4)_2]_2$ [36], il s'existe un équilibre entre la forme mononucléaire $IrCl(PF_3)_4$ et l'espèce dinucléaire $[IrCl(PF_3)_2]_2$ selon :

$$2\ IrCl(PF_3)_4 \leftrightarrows [IrCl(PF_3)_2]_2 + 4\ PF_3 \qquad (\textit{équation 4.1})$$

$[IrCl(PF_3)_2]_2$ peut être donc synthétisé à partir de $IrCl(PF_3)_4$ par réaction d'élimination du PF_3 comme cela a été signalé dans la littérature [31].

4.3.2 Synthèse de $[IrCl(PF_3)_2]_2$

Dans le travail ici, $[IrCl(PF_3)_2]_2$ a été synthétisé à partir de $IrCl(PF_3)_4$ suivant la méthode de synthèse proposée par Bennett et Patmore. Au préalable, $IrCl(PF_3)_4$ a été synthétisé à partir de $[Ir(\mu\text{-}Cl)(COD)]_2$ (chlorure (1,5-cyclooctadiène) iridium dimère (I)) par réaction de substitution de COD par PF_3 selon :

$$[Ir(\mu\text{-}Cl)(COD)]_2 + 8\ PF_3 \rightarrow 2\ IrCl(PF_3)_4 + 2\ COD \qquad (\textit{équation 4.2})$$

❖ ***Procédure de synthèse de $IrCl(PF_3)_4$*** :

Dans un ballon 100 mL, on introduit 1.0 g de $[IrCl(COD)]_2$ (1.5 mmol) (fourni par Sigma-Aldrich) dans 25 mL de *n*-pentane. La suspension est agitée et on y fait buller PF_3 lentement. On arrête le bullage lorsque tout le produit départ est dissout. Une solution jaune est alors obtenue. Le solvant de la solution est évaporé partiellement par un flux azote U jusqu'à ce qu'il en reste ~10 mL. Après l'avoir saturée par PF_3, cette solution est refroidie lentement jusqu'à -80°C par un mélange acétone/azote liquide. Le produit précipite. Le solvant est alors enlevé à l'aide d'une seringue. Le produit obtenu, un solide jaune, est re-cristallisé deux fois à partir de *n*-pentane. A chaque fois, la solution dans le pentane est saturée par PF_3 avant d'être refroidie.

On obtient 0.7 g d'$IrCl(PF_3)_4$; le rendement de la synthèse est de 40.5 %. Point de fusion = 32-34 °C (sous N_2).

^{19}F RMN (C_6D_6, 25°C, référence : $CFCl_3$) δ_F -19.34 ppm (d, J_{P-F} = 1250.45 Hz).

Ce produit peut être conservé pendant plusieurs semaines sous atmosphère d'argon, dans un schlenk à ~0°C.

❖ ***Synthèse de $[IrCl(PF_3)_2]_2$***

$[IrCl(PF_3)_2]_2$ est synthétisé à partir de $IrCl(PF_3)_4$ par réaction d'élimination du PF_3 (*équation 4.1*). Bennett et Patmore ont proposé deux méthodes : (i) chauffer à reflux la solution de $IrCl(PF_3)_4$ dans *n*-hexane sous azote et (ii) sublimer le monomère.

Nous avons choisi la méthode de sublimation qui nous a semblé plus simple :

Dans un schlenk, on introduit 0.2 g de $IrCl(PF_3)_4$. A température ambiante et sous 1.5 Torr, ce produit s'élimine PF_3 et génère le composé dinucléaire $[IrCl(PF_3)_2]_2$. Ce denier est

très volatil, il est donc évaporé immédiatement. Ses vapeurs sont condensées sur un « doigt » refroidi à ~5°C par l'eau. On obtient alors un solide bleu.

Le produit obtenu a été caractérisé par ^{19}F et ^{31}P-RMN et est bien conforme à ce qui a été donné dans la littérature pour $[IrCl(PF_3)_2]_2$ [31].

^{19}F RMN (solvant C_6D_6, 25°C, référence : $CFCl_3$): δ_F -24.34 ppm (d, J_{P-F} 1261.2 Hz) et; ^{31}P RMN (solvant C_6D_6, 25°C, référence : H_3PO_4 85%): δ_P 85.53 ppm (q, J_{P-F} 1266.6 Hz).

Le produit est très sensible à l'air, ce qui entraîne des difficultés considérables pour l'utiliser comme précurseur pour le dépôt CVD d'iridium.

Dans ce travail de thèse, afin de contourner sa sensibilité, $[IrCl(PF_3)_2]_2$ a été généré « *in-situ* » dans le bulleur du réacteur de dépôt CVD à partir de $IrCl(PF_3)_4$. Le dernier est beaucoup plus stable et donc manipulable que l'espèce dinucléaire. Il sera donc utilisé comme matière première pour générer le précurseur $[IrCl(PF_3)_2]_2$ dans toute l'étude CVD.

4.4 Dépôt CVD d'iridium à partir de $[IrCl(PF_3)_2]_2$

Dans cette partie, nous allons présenter le dépôt CVD d'iridium à partir de $[IrCl(PF_3)_2]_2$. D'abord, les dépôts seront réalisés sous N_2. Ensuite, nous allons étudier l'influence de l'hydrogène ou l'oxygène sur la réaction de décomposition du précurseur et sur les propriétés des films déposés.

4.4.1 Dépôt sous N_2

4.4.1.1 Le processus du dépôt

Le réacteur **CVD1** équipé avec un bulleur a été utilisé pour ces dépôts. Dans une expérience type, le bulleur du réacteur (figure 4.2) est chargé avec 0.2 g $IrCl(PF_3)_4$. Le réacteur est ensuite purgé plusieurs fois par de l'azote U (le bulleur est maintenu à 0°C pour

éviter l'évaporation du produit départ dans cette étape). La température du bulleur est alors remontée à l'ambiante. A cette température et sous 1.5 Torr, le produit départ mononucléaire $IrCl(PF_3)_4$ génère le complexe dinucléaire $[IrCl(PF_3)_2]_2$ qui est évaporé immédiatement (*voir précédent*). Ses vapeurs sont introduites dans la chambre de dépôt. N_2 (100 sccm) a été utilisé comme gaz vecteur. Du fait que le précurseur généré « *in-situ* » dans le bulleur est très volatil, le gaz vecteur est fait entré dans la chambre de dépôt en passant la vanne V1 (il ne passe pas par le bulleur) (figure 4.2). Les parois de la chambre sont maintenues à ~35°C durant le dépôt.

Les films minces brillants d'iridium, de ~60-70 nm d'épaisseur, sont déposés sur SiO_2/Si après 3-20 min. de dépôt à des températures de dépôt de 240°C à 350°C. Lorsque le dépôt est terminé, les supports sont maintenus sous N_2 jusqu'à une température 50-60°C. Les échantillons sont alors récupérés pour analyse.

Les conditions opératoires de la synthèse *in-situ* de $[IrCl(PF_3)_2]_2$ et de dépôts CVD :

Masse de produit départ : $IrCl(PF_3)_4$	0.2 g
Température du bulleur	ambiante
Pression totale	1.5 Torr
Température extérieure de la chambre de dépôt	~35°C
Température du substrat	240-350°C
Temps de dépôt	3-20 min.

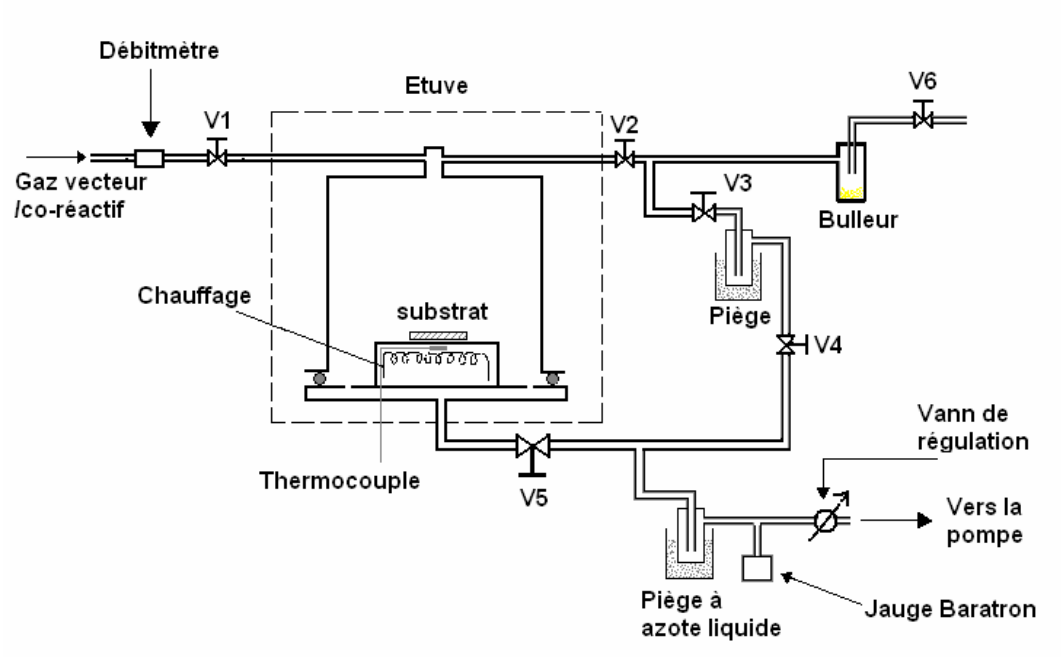


Figure 4.2 : Montage utilisé pour générer $[IrCl(PF_3)_2]_2$ « *in-situ* » et l'utiliser comme précurseur pour le dépôt CVD des films d'iridium

Dans une expérience séparée, les vapeurs sortant du bulleur sont piégés à ~0°C dans un piège supplémentaire installé entre le bulleur et la chambre de dépôt. Le produit solide de couleur bleu obtenu, $[IrCl(PF_3)_2]_2$, a été identifié par ^{19}F et ^{31}P-RMN.

4.4.1.2 Influence de la température de dépôt sur la vitesse de dépôt

Sous N_2, les films d'iridium ont été déposés à partir d'une température de ~240°C.

La figure 4.3 donne la vitesse de dépôt en fonction de l'inverse de la température de dépôt. De façon traditionnelle, deux régimes de dépôt ont été observés : le régime cinétique pour des températures de dépôt inférieures à 300°C et celui de transfert de masse aux températures plus élevées (>300°C). La température de transition entre ces deux régimes est donc estimée de ~300°C.

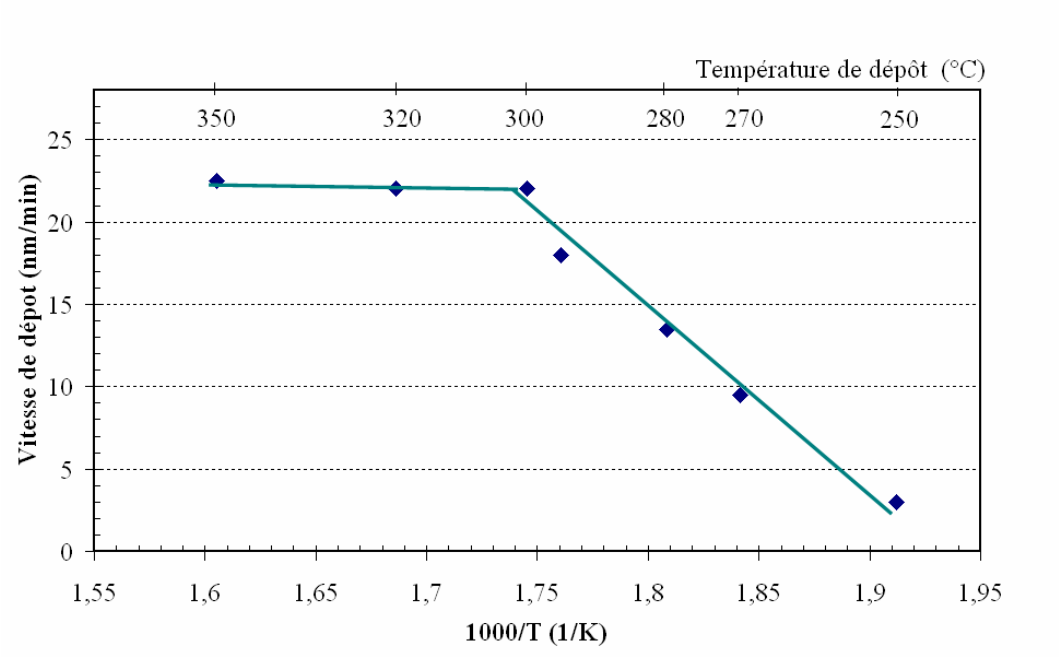


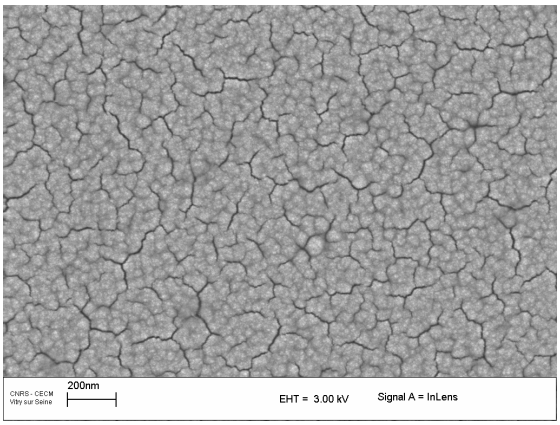
Figure 4.3 : Vitesse de dépôt en fonction de l'inverse de la température de dépôt pour les films déposés sous N_2 à partir de $[IrCl(PF_3)_2]_2$

Une vitesse de dépôt maximum de ~22 nm.min^{-1} a été obtenue pour des films déposés dans le régime de transfert de masse. Dans le régime cinétique, la vitesse de dépôt dépend fortement de la température de dépôt ; elle augmente avec l'augmentation de la température. D'après la loi d'Arrhenius (*voir chapitre 1*), l'énergie d'activation E_a de la réaction de dépôt du précurseur est calculée à 68±6 KJ.mol^{-1}.

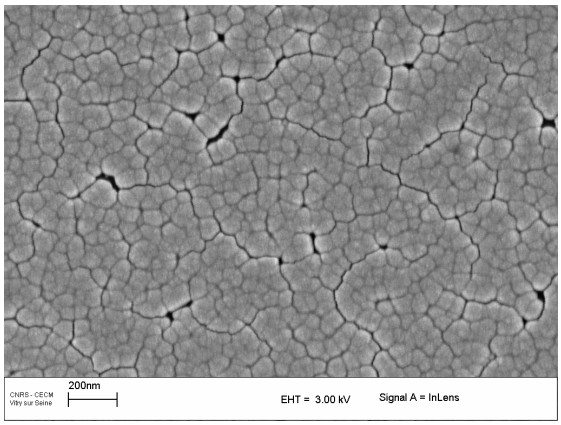
4.4.1.3 Caractérisation des films déposés

❖ ***La morphologie***

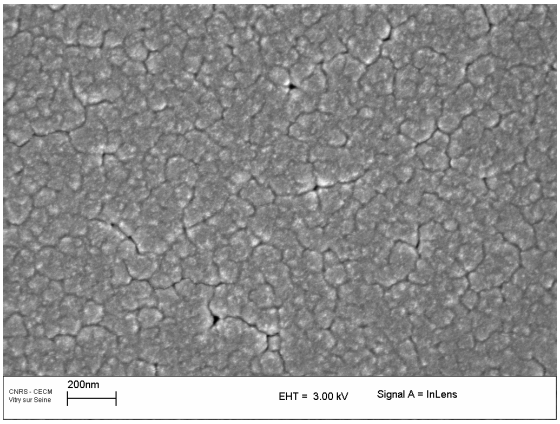
La figure 4.4 montre la morphologie des films, de ~70 nm d'épaisseur, sur SiO_2/Si à différentes températures de dépôt. Les films sont très compacts avec une bonne connectivité de grains.



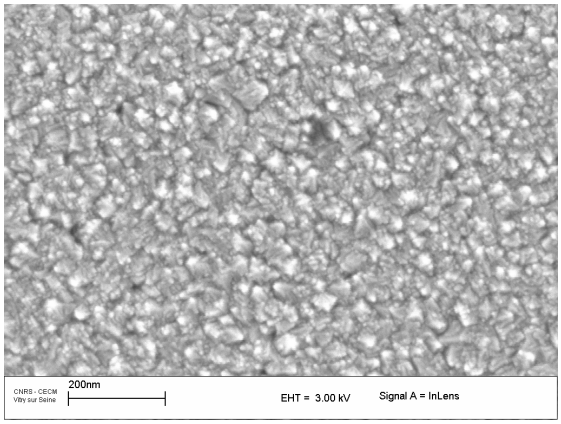
a) 240°C



b) 270°C



c) 300°C

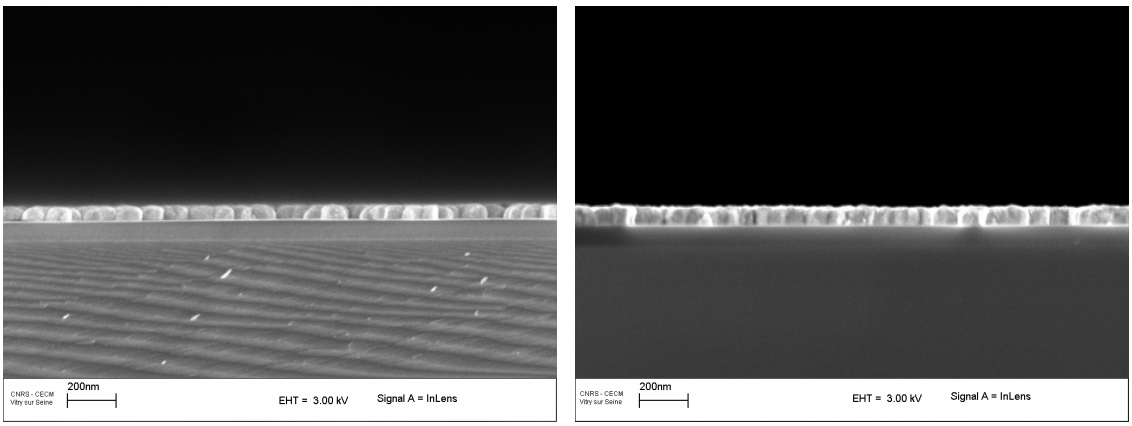


d) 350 °C

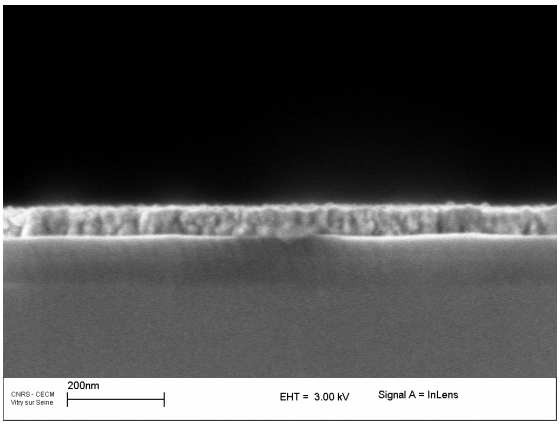
Figure 4.4 : Observations par MEB des surfaces sur les films déposés sur SiO_2/Si à différentes températures à partir de $[IrCl(PF_3)_2]_2$ sous N_2 gaz vecteur

Pour les films déposés aux plus basses températures (<300°C), la taille moyenne des grains augmente légèrement avec la température de dépôt. Par exemple, une taille moyenne des grains de ~60 nm (figure 4.4a) a été mesurée pour le film déposé à 240°C, alors pour le film obtenu à 300°C, la taille moyenne est de ~100 nm (figure 4.4.c).

En revanche, pour les films déposés aux températures plus élevées (>300°C), les grains d'iridium sont plus petits. Une taille moyenne de 30 nm est mesurée pour le film déposé à 350°C (figure 4.4.d).



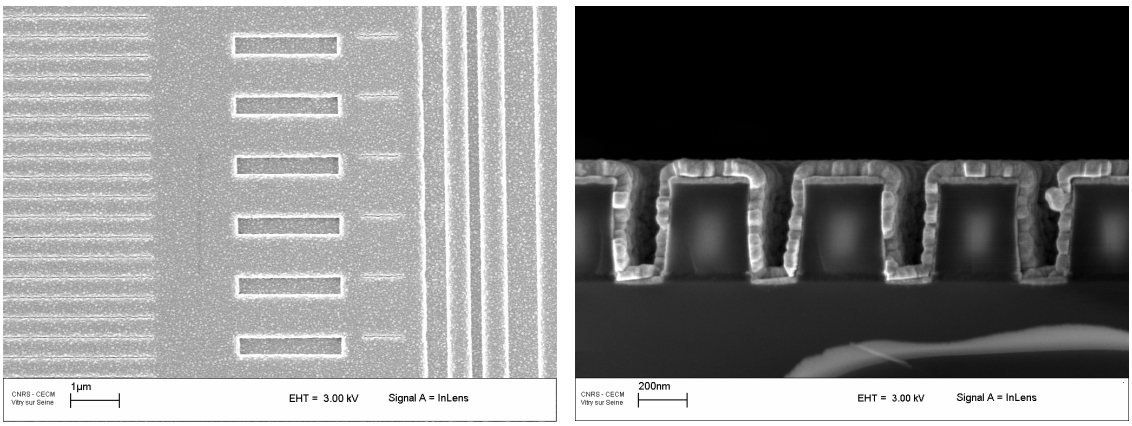
a) 270°C **b) 300°C**



c) 350°C

Figure 4.5 : Observations transversales des films (~70 nm d'épaisseur) déposés sous N_2 sur SiO_2/Si à différentes températures

Les photographies MEB des coupes transversales des films, de ~70 nm d'épaisseur, déposés à différentes températures de dépôt sont données figure 4.5. Nous pouvons constater que la connectivité des grains est plus importante pour les films déposés aux températures les plus élevées. Pour le film obtenu à 270°C (figure 4.5a), par exemple, les grains sont bien distincts. Cela est en accord avec l'observation de sa surface donnée image 4.3b, sur laquelle les contours des grains sont nettement marqués. Aux températures de dépôt plus élevées, la connectivité des grains est très importante donnant des films très compacts pour lesquels les frontières des grains ne sont pas évidentes à distinguer (figure 4.5b et 4.5c).



a) **b)**

Figure 4.6 : Photo MEB du film déposé sur le substrat structuré de Ta/TaN à 270°C : a) observation en surface ; b) observation transversale

La figure 4.6 montre la surface et une coupe transversale d'un film d'iridium, ~70 nm d'épaisseur, déposé à 270°C cette fois ci sur une surface structurée Ta/TaN (sur laquelle une couche très fine de TaO_x amorphe est présente du fait de l'oxydation du Ta à l'air). Dans les trous de facteur de forme de **2.5** (200 nm en section et 500 nm en profondeur), la conformité du film est très bonne ; les épaisseurs du dépôt en haut de la marche, sur les parois et au fond des trous sont respectivement de ~75, 70 et 60 nm donnant une conformité de 80%.

Les films d'iridium avec une conformité de ~80% avaient été obtenus à 300°C sous O_2 à partir de (EtCp)Ir(COD) [23].

❖ ***<u>La composition chimique</u>***

Les spectres XPS du film déposé sur SiO_2/Si à 270°C sont donnés figures 4.7 et 4.8. Le spectre obtenu en surface du film montre qu'il est contaminé en surface par du carbone, de l'oxygène, du fluor et du chlore. Du fait que le précurseur inorganique ne contient pas de carbone, ni d'oxygène, la contamination devrait provenir donc de l'exposition du film à l'air (après le dépôt et avant l'insertion dans le spectromètre XPS). Les impuretés de fluor et de

chlore proviennent probablement de l'adsorption des sous-produits (PF_3, dérivés chlorés), formés lors du dépôt, sur la surface du film. Une abrasion du film par le canon à ion Ar^+ (4kV, 10 min.) permet d'enlever toutes ces impuretés donnant un film pur d'iridium. Contrairement au dépôt d'or à partir d'$AuCl(PF_3)$ (*voir le chapitre 3*), la présence d'impuretés de phosphore dans les films d'iridium déposés n'est pas mise en évidence, même aux températures de dépôt élevées.

Les impuretés du chlore ne sont présentes qu'à la surface du film déposé. De plus, les pics $Ir4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$ sont trouvés à des énergies de liaison de 61.3 et 64.3 eV, respectivement, correspondant à de l'iridium métallique (figure 4.8). Cela implique que le film obtenu est de l'iridium métallique et l'$IrCl_3$ n'a pas été formé dans la réaction de dépôt ; donc la décomposition du précurseur n'est pas une réaction de dismutation.

La réaction de décomposition de $[RhCl(CO)_2]_2$ [37] et $[RhCl(PF_3)_2]_2$ [38] est différente. Pour ces deux précurseurs de rhodium, la réaction de dismutation formant $Rh^{(0)}$ et $RhCl_3$ a été envisagée lors des dépôts sans H_2 comme co-réactif. Par conséquent, les films obtenus avaient été contaminés par une concentration non négligeable d'impuretés de chlore.

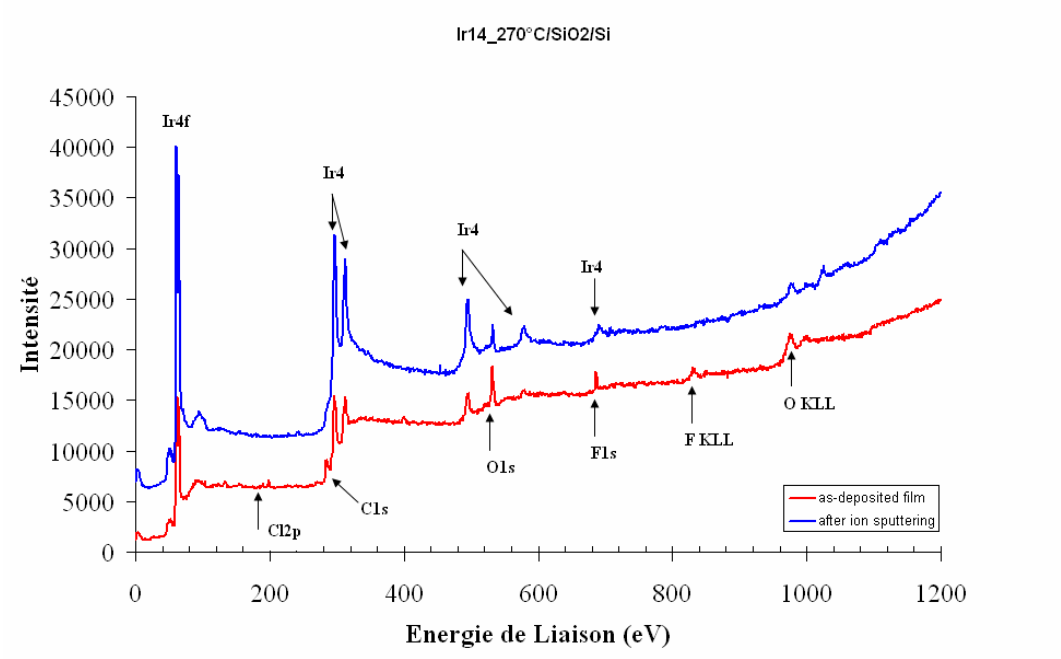


Figure 4.7 : Spectre XPS d'un film d'iridium déposé sous N_2 sur SiO_2/Si à 270°C à partir de $[IrCl(PF_3)_2]_2$

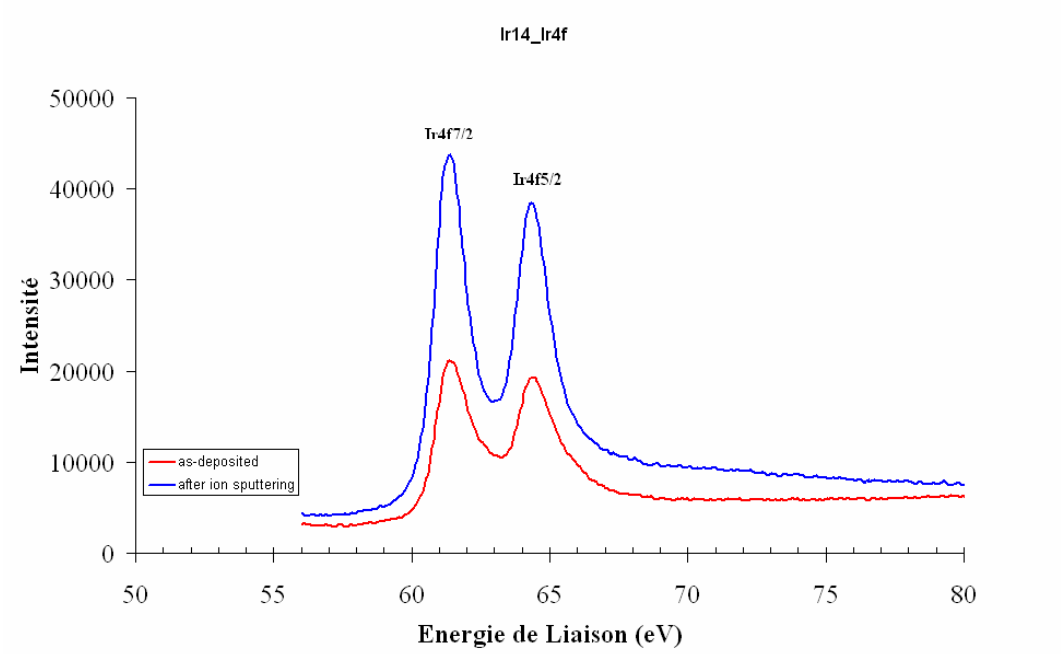


Figure 4.8 : Fenêtre spectrale du doublet Ir4f du spectre donné figure 4.7 avant et après gravure

❖ ***<u>La résistivité électrique</u>***

Les films obtenus (~70 nm d'épaisseur) sont conducteurs, leur résistivité est mesurée de 9.5 à 13.5 μΩcm (tableau IV.2), soit 1.8-2.5 fois plus que celle de l'iridium massif (ρ = 5.3

μΩcm). Du fait que tous ces films sont très purs, leurs différentes valeurs de résistivité reflètent leurs différentes morphologies. En effet, les plus basses résistivités, ~10 μΩcm, sont mesurées pour les films déposés aux températures élevées (300-350°C), pour lesquels la connectivité des grains est très importante et la densité des pores est faible. Pour les films déposés aux températures plus basses, la densité des pores est plus élevée tandis que la connectivité des grains est plus faible, ce qui entraîne des valeurs de résistivités plus élevées.

Tableau IV.2 : Résistivités électriques des films (~70 nm d'épaisseur) obtenus sur SiO_2/Si en fonction de la température de dépôt

Echantillons	Résistivité ρ (μΩcm)
Ir/SiO_2, 240°C	13.5
Ir/SiO_2, 270°C	12.5
Ir/SiO_2, 300°C	9.5
Ir/SiO_2, 350°C	10.5

4.4.2 Dépôt sous H_2

Nous avons montré, dans le chapitre 3, que l'utilisation d'H_2 comme gaz co-réactif améliore la vitesse de dépôt ainsi que la qualité de films d'or déposés à partir d'$AuCl(PF_3)$. Une telle influence du gaz co-réactif sur les films de rhodium déposés à partir de $[RhCl(CO)_2]_2$ a été également rapportée par P. Serp *et al.* [37].

Afin d'étudier l'influence d'H_2 sur la réaction de décomposition de $[IrCl(PF_3)_2]_2$, nous avons réalisé une série d'expériences en utilisant 100 sccm H_2 comme gaz vecteur. La température du substrat est variée de 200 à 300°C. Les autres conditions de dépôt sont identiques à celles données plus haut pour les dépôts sous N_2.

Les conditions opératoires des dépôts sont données ci-après :

Masse du produit départ : $IrCl(PF_3)_4$	0.2 g
Température du bulleur	ambiante
Température d'étuve	30-40
Gaz vecteur	H_2 (100 sccm)
Pression totale	1.5 Torr
Température du substrat	200-300°C

Contrairement au cas du dépôt d'or à partir d'$AuCl(PF_3)$, H_2 n'a pas une influence évidente sur la réaction de décomposition de $[IrCl(PF_3)_2]_2$. En utilisant ce gaz vecteur, la température minimale de dépôt de films d'iridium est de ~250°C. De plus, à une température de dépôt donnée, les vitesses de dépôt des films obtenus sous N_2 et sous H_2 sont très proches. Par exemple, à température de dépôt de 280°C, elles sont respectivement de 13.5 et 12.5 $nm.min^{-1}$.

Nous concluons que l'hydrogène ne joue pas le rôle d'un co-réactif dans la réaction de décomposition de $[IrCl(PF_3)_2]_2$.

4.4.3 Dépôt sous O_2

Dans cette partie, nous allons examiner l'influence de la présence d'oxygène sur la réaction de décomposition du précurseur ainsi sur la morphologie, la structure crystalline, et sur la composition chimique des films déposés.

4.4.3.1 Influence de la température du substrat sur la vitesse de dépôt

Nous avons utilisé, cette fois ci, un mélange 30 sccm O_2 + 70 sccm N_2 comme gaz vecteur. Nous avons voulu utiliser un faible débit d'O_2 pour éviter la formation de l'oxyde

IrO_2. Une série de dépôts en changeant la température du substrat (de 200 à 600°C) a été réalisée afin d'examiner l'influence de l'oxygène sur la cinétique de la réaction de décomposition du précurseur. Les autres conditions de dépôt sont maintenues identiques à celles données pour les dépôts sous N_2 ou sous H_2.

Masse du produit départ : $IrCl(PF_3)_4$	0.2 g
Température du bulleur	ambiante
Température d'étuve	30-40
Gaz co-réactif	30 sccm O_2 + 70 sccm N_2
Pression totale	1.5 Torr
Température du substrat	200-600°C

Sous O_2, les films d'iridium brillants, adhérents sont déposés à partir de 200°C, température de dépôt plus basse que celle déterminée dans le cas de dépôt sous N_2 (température de dépôt minimale = 240°C). Nous en concluons que l'oxygène fait abaisser la température minimale de dépôt.

La figure 4.9 donne l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de l'inverse de la température de dépôt. Ici, trois régimes de dépôt sont observés, correspondant au régime cinétique, au régime de transfert de masse et à celui de la réaction en phase gazeuse du précurseur. La température de transition entre le régime cinétique et celui de transfert de masse est de ~300°C comme précédemment.

Dans le régime cinétique (température de dépôt < 300°C), la présence d'oxygène améliore considérablement la vitesse de dépôt. A titre d'illustration, à la température de dépôt de 280°C, la vitesse de dépôt pour le film déposé sous oxygène est de 20 $nm.min^{-1}$ contre 13.5 $nm.min^{-1}$ pour le film obtenu sous N_2. La différence de vitesse de dépôt est plus importante pour les dépôts aux plus basses températures. A 250°C, par exemple, la vitesse de dépôt

obtenu sous O_2 est de 13 nm.min^{-1}, soit 3 fois plus rapide que celle calculé pour le film déposé sans oxygène (4 nm.min^{-1}). Cela s'explique par l'abaissement de l'énergie d'activation de la réaction de dépôt lorsque l'oxygène est utilisé. Sous O_2, l'énergie d'activation est de 32±3 KJ.mol^{-1}.

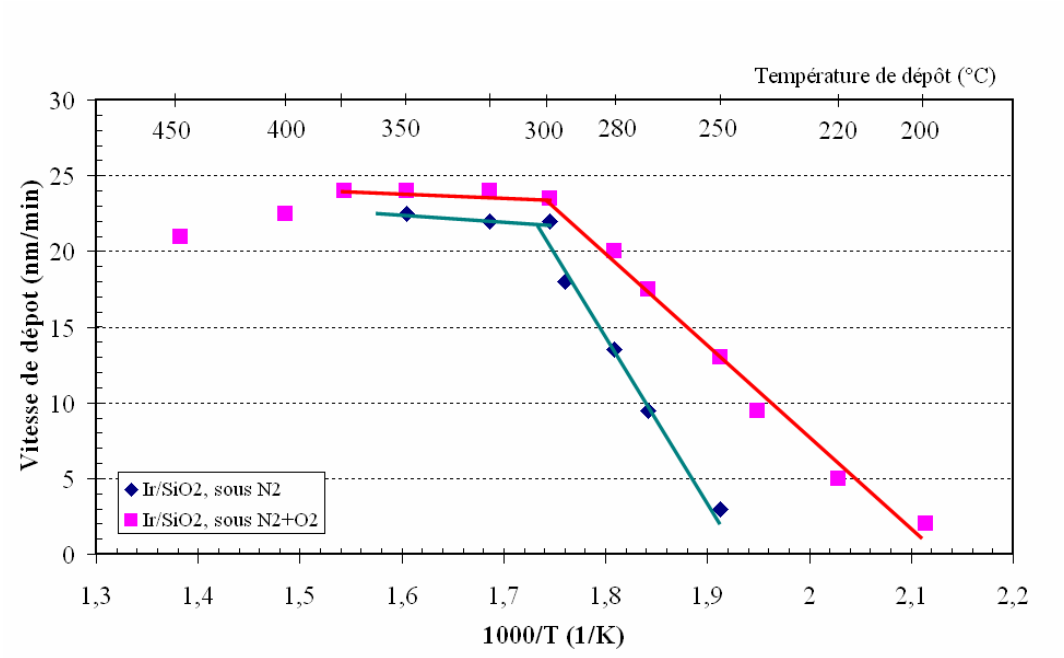


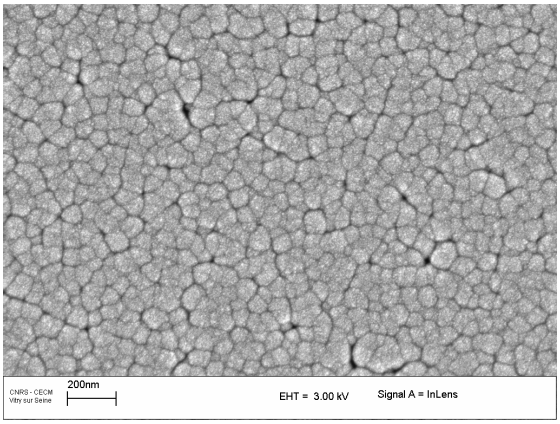
Figure 4.9 : Vitesse de dépôt en fonction de l'inverse de la température de dépôt pour les films déposés sous N_2 ou sous O_2, à partir de $[IrCl(PF_3)_2]_2$.

Dans le régime de transfert de masse (pour des températures de dépôt de 300 à 400°C) la vitesse de dépôt est de ~23 nm.min^{-1}. Cette valeur de vitesse de dépôt est très proche de celle déterminée pour les films déposés dans le régime de transfert de masse lorsque N_2 est utilisé comme gaz vecteur (*voir précédent*). Cela implique que l'oxygène n'a pas une évidente influence sur la croissance des films déposés dans ce régime.

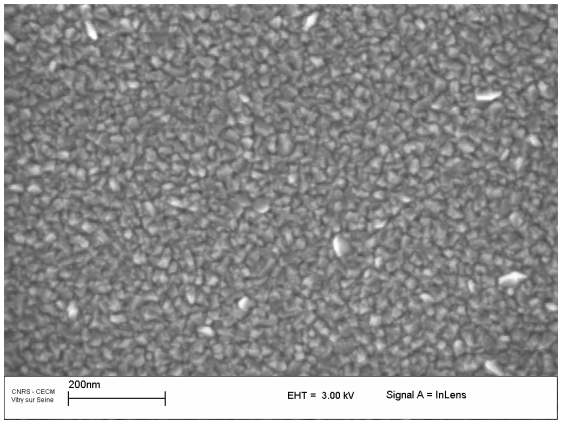
A partir d'une température de dépôt de ~400°C, la vitesse de dépôt diminue légèrement. Cela s'explique par la réaction du précurseur en phase gazeuse ce qui est préjudiciable à la qualité du film déposé.

4.4.3.2 Caractérisation des films

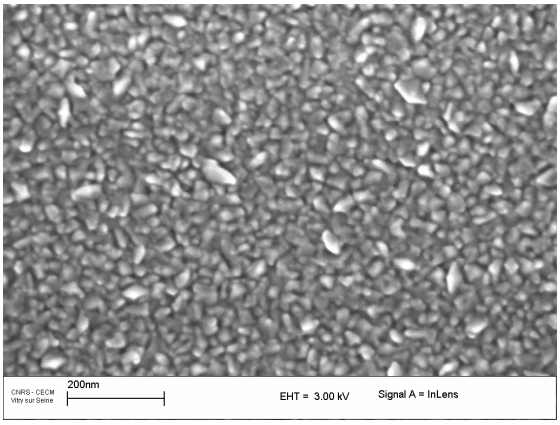
❖ ***La morphologie***



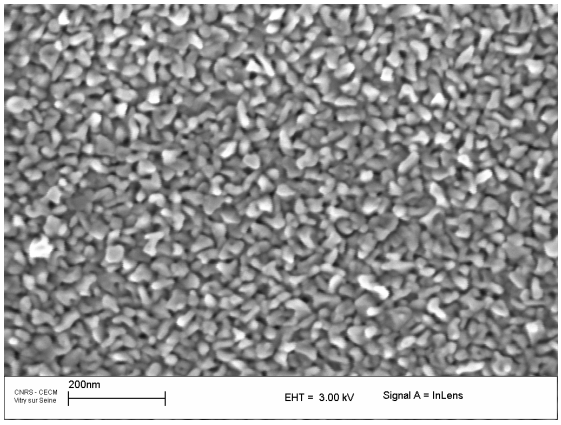
a) 250°C



b) 350°C



c) 400°C



d) 450°C

Figure 4.10 : Observations par MEB de la surface des films d'iridium déposés à différentes températures de dépôt à partir de $[IrCl(PF_3)_2]_2$, sous O_2

Comme il a été observé pour les dépôts sous N_2, les films obtenus à des basses températures de dépôt (<300°C) contiennent des grains d'iridium sous forme sphérique, homogène de taille et avec des contours nettement marqués. Ainsi, la taille moyenne des grains pour le film déposé à 250°C est ~ 70 nm (figure 4.10a).

Pour les films déposés aux températures plus élevées, la taille des grains est plus petite. Par exemple, pour le film déposé à 350°C, la taille moyenne des grains est de ~30 nm (figure 4.10b).

Pour une température de dépôt de 450°C, la réaction de dépôt du précurseur dans la phase gazeuse se produit en provoquant la formation de particules en phase gazeuse. Ces particules tombent sur la surface du substrat en donnant un film très poreux (figure 4.10d).

❖ ***La composition chimique***

La figure 4.11 donne les spectres XPS des films déposés à différentes températures (de 250°C à 600°C) avec O_2 (30 sccm) comme gaz co-réactif. Les spectres ont été obtenus après d'avoir abrasé les surfaces des films par le canon à ion Ar^+ (4kV, 30 min.). Les films sont très purs avec une très faible contamination d'oxygène. Aucune impureté de chlore, du phosphore ou du fluor n'est trouvée dans ces films.

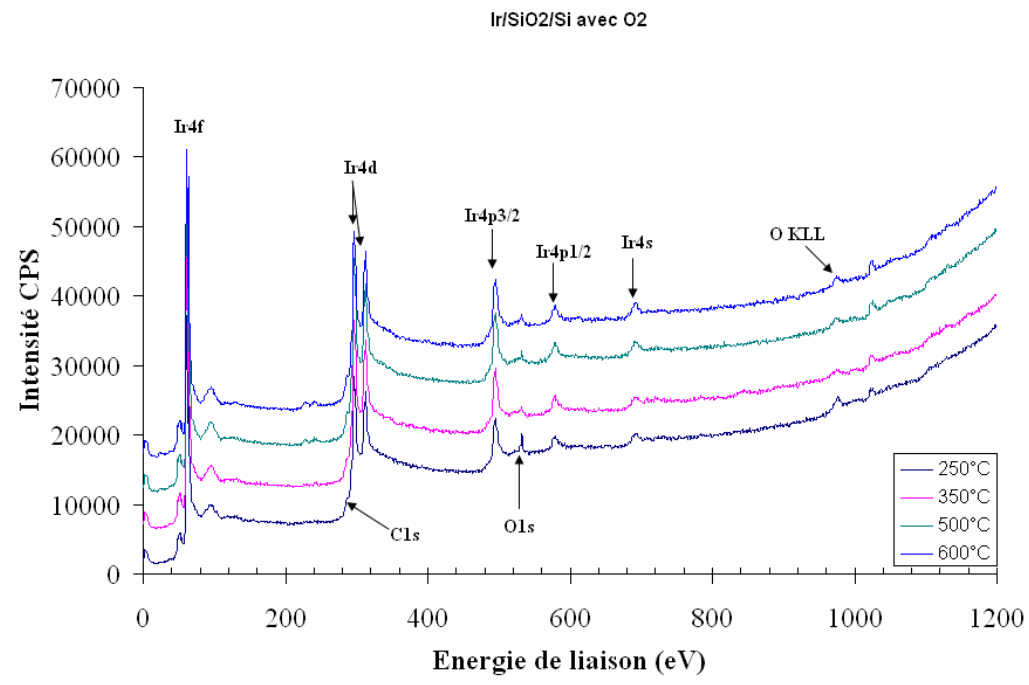


Figure 4.11 : Les spectres XPS des films déposés sous O_2 en fonction de la température de dépôt

De plus, les pics correspondants de $Ir4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$ sont toujours à 61.3 et 64.3 eV (figure 4.12) (les énergies de liaison correspondants dans le dioxyde d'iridium sont de ~62.7 et ~65.6 eV [39]). Ce qui suggère que la présence de O_2 n'a pas une évidente influence sur la composition chimique des films déposés. Même à des températures de dépôt élevées (500-600°C, la pollution du film par de dioxyde d'iridium n'est pas observée. Cette observation sera confirmée par l'analyse de la structure crystalline par DRX des films obtenus.

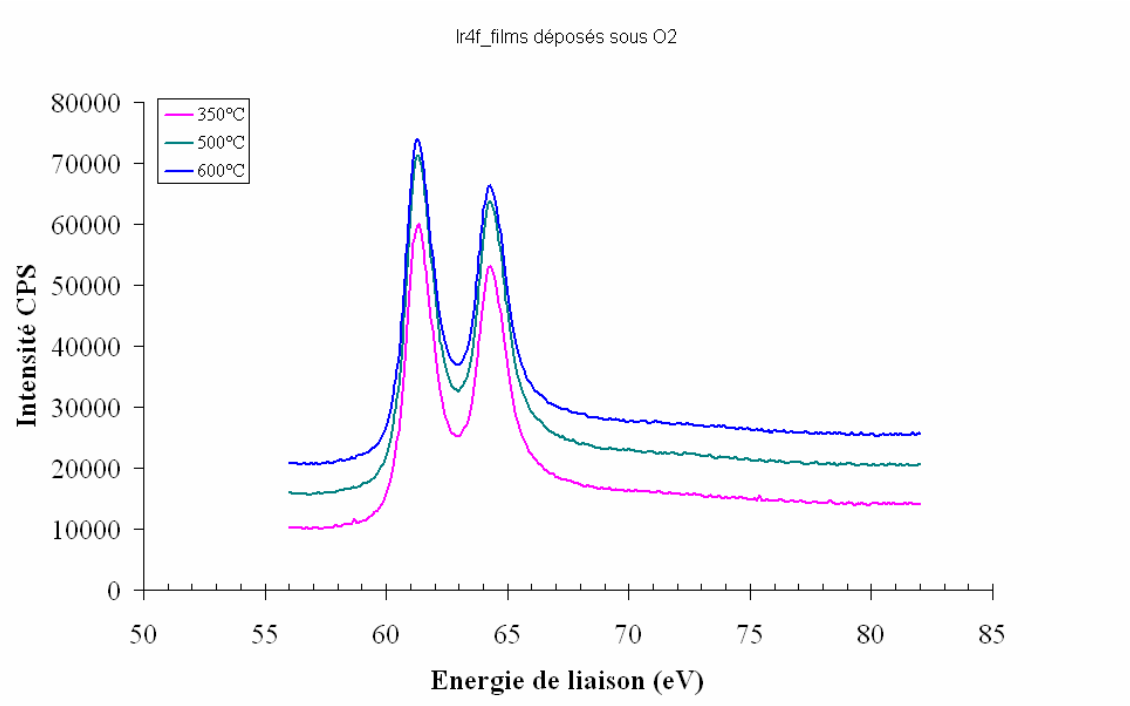


Figure 4.12 : Fenêtre spectrale du doublet Ir4f des spectres donnés la figure 4.12

❖ ***La Diffraction des rayons-X***

La diffraction des rayons-X (DRX) est une méthode très puissante pour examiner la présence éventuelle de dioxyde d'iridium, IrO_2, dans d'iridium métallique du fait de la différence considérable de la signations de ces deux phases. En effet, avec une cathode Cu (λ = 1.540598 Å), qui est utilisé ici, les pics de la phase métallique sont trouvés à 2θ = 40.663 (111), 47.314 (200) [40]; alors que les pics les plus intentes pour la phase d'oxyde sont trouvés à 2θ = 28.055 (111), 34.715 (101), 40.063 (200) et 54.025 (211) [41].

Nous avons examiné la structure crystalline des films déposés en fonction de la température de dépôt. Dans la zone 2θ de 20 à 60°, nous trouvons deux pics 2θ = 40.7 et 47.2° caractéristiques de la phase iridium métallique. Aucun pic caractéristique de la phase oxyde n'as pas trouvé, comme le montre la figure 4.13 pour les diffractogrames des films déposés à différentes températures.

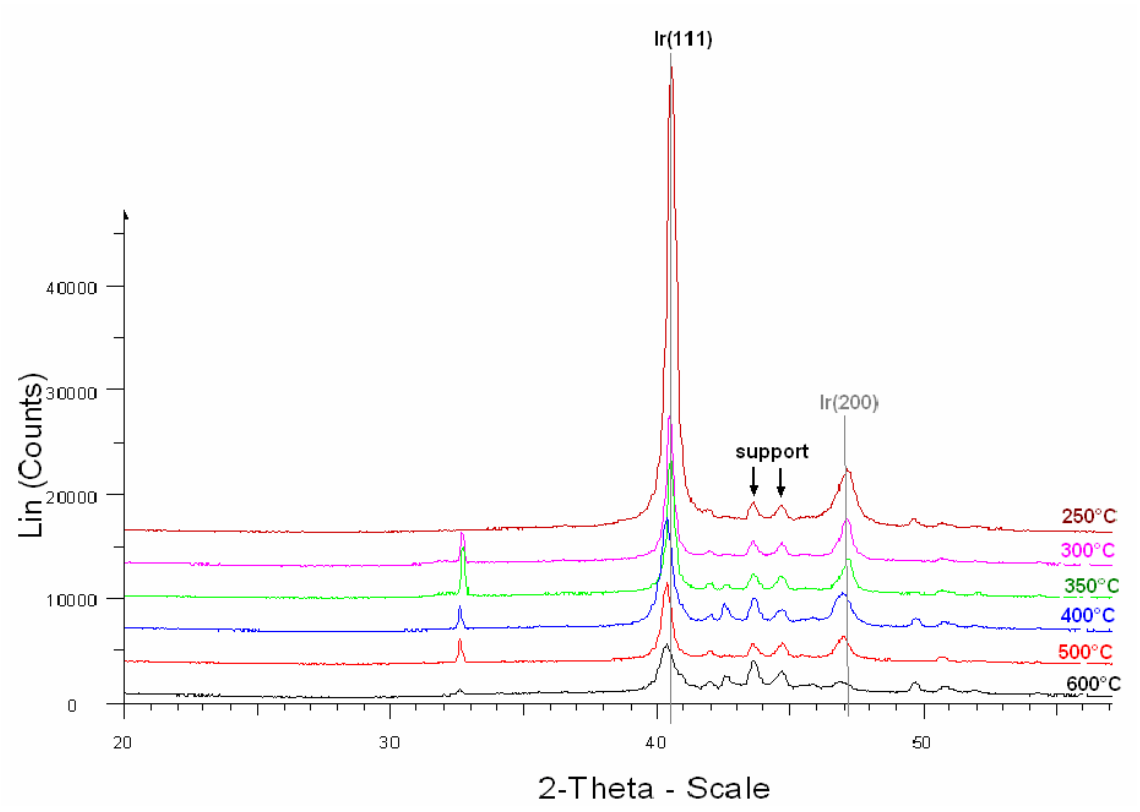


Figure 4.13 : Les diffractogrames de DRX des films d'iridium déposés sur SiO_2/Si à différentes températures sous O_2

Nous avons également examiné le rapport d'intensité $I_{(111)}/I_{(200)}$ en fonction de la température de dépôt pour les films déposés à différentes températures. La valeur du rapport la plus élevée, 13.5, est obtenue pour le film déposé à 200°C. Avec l'augmentation de la température de dépôt, ce rapport décroît rapidement (figure 4.14). A partir de ~300°C, les films ne présentent plus la prédominance de l'orientation (111) par rapport à la (200). Le

rapport d'intensité pour ces films est de ~3 qui est très proche de celui rapporté pour l'iridium métallique en poudre non-texturé ($I_{(111)}/I_{(200)}$= 2 [40]).

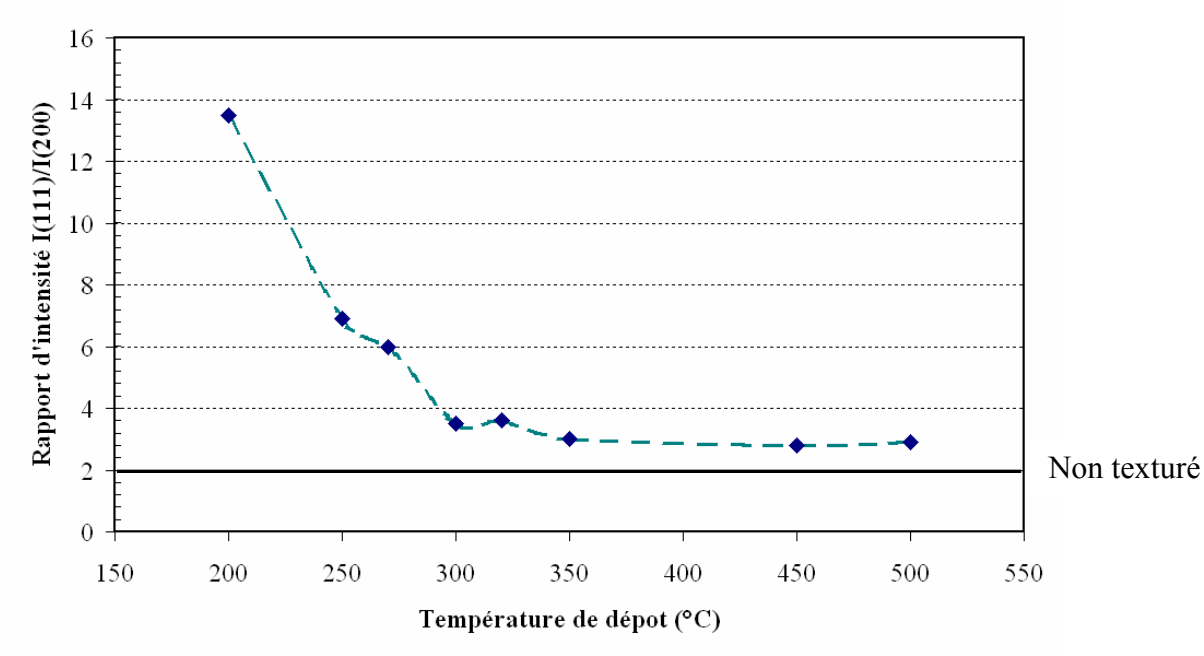


Figure 4.14 : Le rapport d'intensité $I_{(111)}/I_{(200)}$ en fonction de la température du substrat pour les films déposés sous O_2 (30 sccm)

Il semble avoir un lien entre la vitesse de dépôt des films et leur texture. Lorsque la vitesse de dépôt est relativement faible, aux basses températures de dépôt, la croissance du film se produit vers la direction la plus favorable énergétiquement. La formation du plan cristallographique (111), de plus faible énergie, est donc favorisée. Avec l'augmentation de la vitesse de dépôt, la favorisation de croissance vers la direction (111) devient moins importante. En conséquence, le rapport d'intensité $I_{(111)}/I_{(200)}$ décroît.

Une évolution similaire du rapport d'intensité en fonction de la vitesse de dépôt a été rapportée pour les films d'iridium déposés sur SiO_2/Si à partir de (MeCp)Ir(COD) sous O_2 [19,21].

❖ ***La résistivité électrique des films d'Ir déposés***

Les films obtenus à des températures de dépôt inférieures à 300°C sont très conducteurs, leur résistivité électrique mesurée est de ~12 μΩcm. Par contre, des résistivités plus élevées (>30 μΩcm) sont mesurées pour les films déposés aux températures élevées (> 450°C). Pour ces films, la densité des pores est très importante comme le montre les clichés MEB ce qui entraîne une mauvaise conductivité électrique du film.

Tableau IV.3 : Valeurs de la résistivité électrique des films (de ~70 nm d'épaisseur) obtenus sur SiO_2/Si sous 30 sccm O_2, à différentes températures de dépôt

Echantillons	Résistivité (μΩcm)
Ir/SiO_2/250°C	12.0
Ir/SiO_2/300°C	12.5
Ir/SiO_2/350°C	18.5
Ir/SiO_2/450°C	30.5
Ir/SiO_2/500°C	35.0

4.4.3.3 Influence de la pression partielle d'oxygène

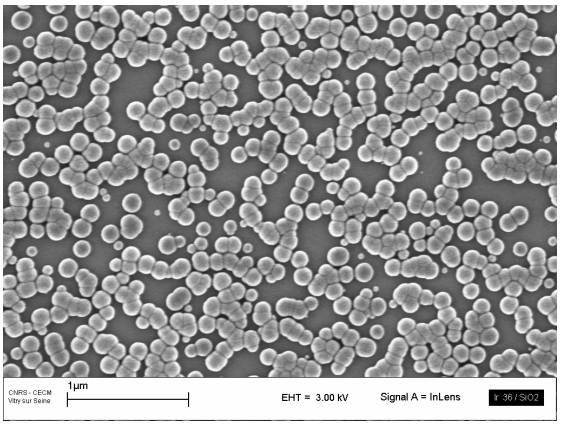
Nous avons montré précédemment que l'utilisation d'oxygène comme gaz co-réactif améliore la vitesse de dépôt ainsi que la température de dépôt minimale. Afin de bien comprendre le rôle d'O_2, nous avons réalisé une série de dépôts sur SiO_2/Si à 250°C en changeant la pression partielle du gaz. Nous avons choisi cette température de dépôt, incluse dans la zone régime cinétique de croissance du film, pour que la croissance du film déposé soit contrôlée par la réaction de dépôt du précurseur.

Pour ces dépôts, la pression totale dans la chambre de dépôt est maintenue à 1.5 Torr, avec un débit total du mélange N_2 + O_2 fixé à 100 sccm. La pression partielle d'oxygène dans la chambre de dépôt est variée de 0.25 à 1.25 Torr en changeant le rapport O_2/N_2 (le débit

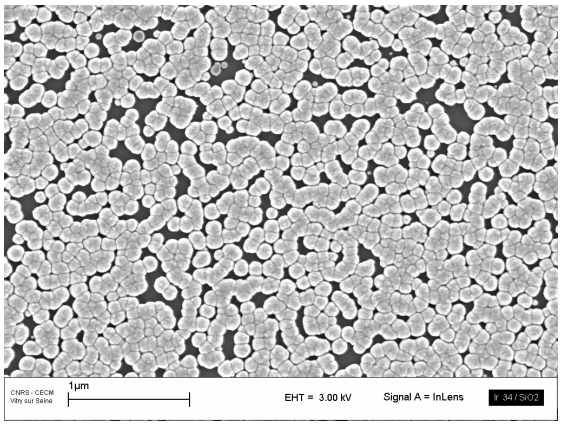
partiel d'oxygène varié de 10 à 90 sccm). Les autres paramètres sont identiques à ceux des dépôts précédents.

Produit départ : $IrCl(PF_3)_4$	0.2 g
Température du bulleur	ambiante
Température d'étuve	30-40
Gaz co-réactif	(10-90 sccm O_2) + (90-10 sccm N_2)
Pression totale	1.5 Torr
Température du substrat	250°C

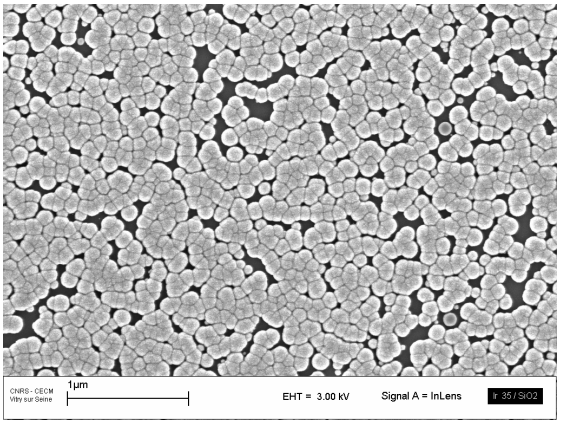
Les clichés MEB des surfaces des films obtenus après 3 min. de dépôt, avec différentes pressions partielles en O_2, sont donnés figure 4.15. La densité des grains et leur connectivité augmentent avec l'augmentation de la pression partielle du gaz co-réactif. En revanche, la taille des grains diminue. Cela s'explique par la dépendance de vitesse de décomposition du précurseur avec la concentration en O_2. Lorsque la pression partielle de O_2 est faible, la vitesse de décomposition est faible donnant une faible densité de nucléi aux premières étapes de dépôt. De plus, la surface d'iridium déposé est plus réactive que celle de SiO_2, la surface initiale du substrat utilisé. Une fois que les premiers grains d'iridium sont formés, la décomposition sera favorisée sur leurs surfaces plutôt que sur SiO_2. En conséquence, les films obtenus sont moins continus et contiennent des grands grains. Avec l'augmentation de la concentration en O_2, la vitesse de décomposition du précurseur augmente, la densité des nucléi produits initialement sur la surface du substrat sera plus élevée. La croissance de films par la suite sera plus homogène. Il en résulte des films plus compacts, homogènes et lisses qui contiennent des plus petits grains.



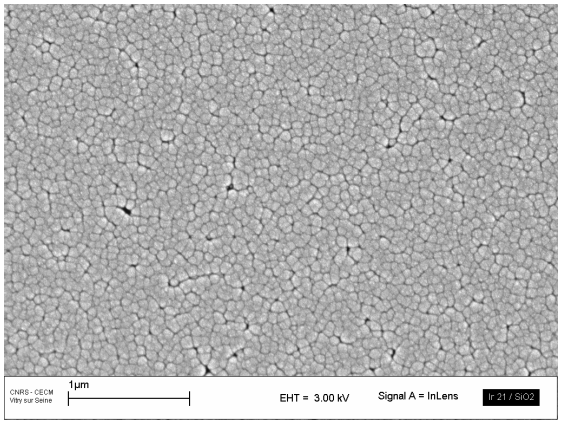
a) 0.25 torr (10 sccm O_2)



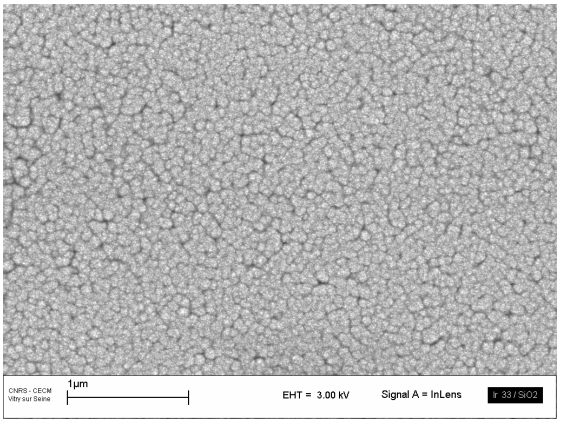
b) 0.35 torr (15 sccm O_2)



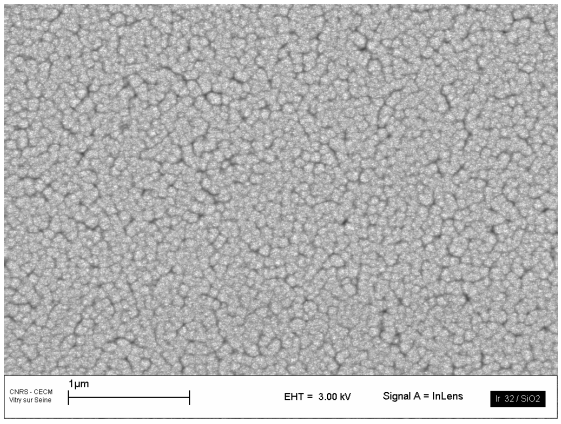
c) 0.45 torr (20 sccm O_2)



d) 0.55 torr (30 sccm O_2)



e) 0.9 torr (60 sccm O_2)



f) 1.25 torr (90 sccm O_2)

Figure 4.15 : Observations par MEB des surfaces des films déposés à 250°C avec différentes pressions partielles en oxygène

H. Fujisawa et *al.* [22] ont rapporté une observation similaire pour les films d'iridium déposés sur SiO_2 à partir de (EtCp)Ir(COD). A 400°C, sous 0.05 Torr d'O_2, la taille moyenne des grains est de ~70 nm, elle est diminuée à ~45 nm lorsque la pression partielle du gaz co-

réactif est augmentée à 0.2 Torr. Le même phénomène a également observé dans le cas de dépôts à partir de $Ir(acac)_3$ [9].

La figure 4.16 montre la vitesse de dépôt en fonction de la pression partielle en O_2. Nous pouvons constater que la vitesse de dépôt augmente avec la concentration du gaz comme prévu pour atteindre un valeur maximum de ~22 $nm.min^{-1}$.

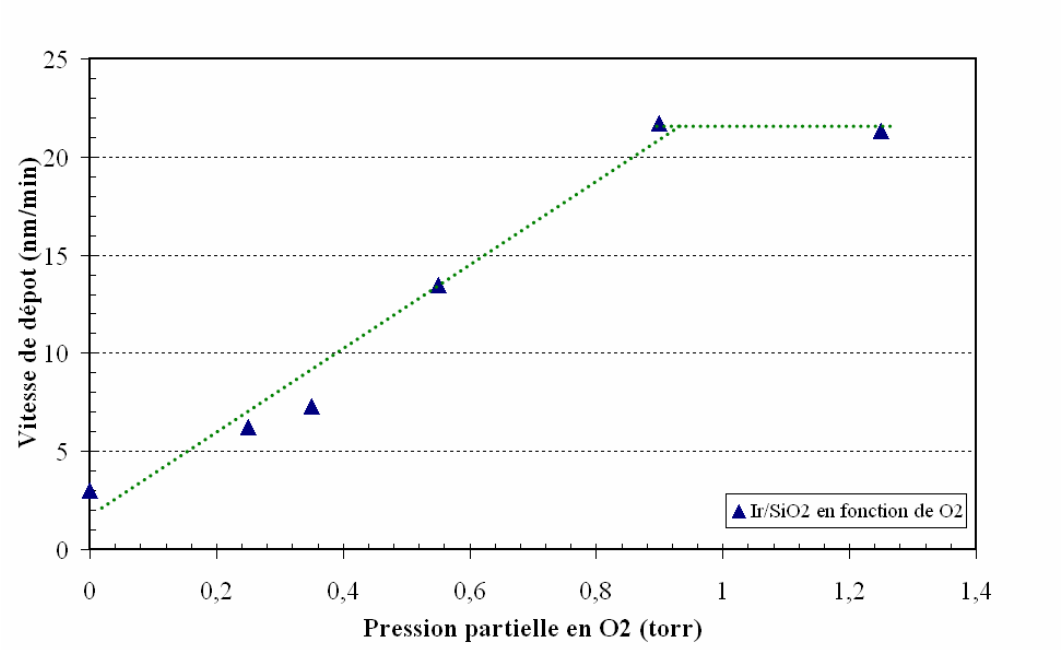


Figure 4.16 : Vitesse de dépôt en fonction de la pression partielle d'oxygène pour les films d'iridium déposés à 250°C

4.4.4 Proposition de mécanisme pour la décomposition du précurseur

Il a été montré, dans la littérature, que le chemin cinétique le plus favorable thermo-dynamiquement pour la décomposition de $[RhCl(PF_3)_2]_2$ est d'éliminer consécutivement les ligands PF_3 en formant l'espèce intermédiaire dinucléaire $[RhCl]_2$*, qui est ensuite réduite en donnant le rhodium métallique [42]. Une tel mécanisme a été également observé lors de l'analyse du spectre de masse de $[RhCl(CO)_2]_2$ [37]. Pour $[IrCl(PF_3)_2]_2$, du fait de l'analogie de structure et de propriétés avec les deux espèces précédentes, nous considérons qu'il suit un mécanisme de décomposition identique, comme décrit ci-dessous.

$[IrCl(PF_3)_2]_{2\ g} \leftrightarrows [IrCl(PF_3)_2]_2.S$ (***équation 4.3***)

$[IrCl(PF_3)_2]_2.S \rightarrow \ldots \rightarrow [IrCl]_2.S + 4PF_3.S$ (***équation 4.4***)

$[IrCl]_2.S \rightarrow 2\ Ir.S + Cl_2.S$ (***équation 4.5***)

$Cl_2.S \leftrightarrows Cl_{2\ g} + S$ (***équation 4.6***)

$PF_3.S \leftrightarrows PF_{3\ g} + S$ (***équation 4.7***)

L'oxygène peut être adsorbé et dissocié en oxygène atomique sur la surface de l'iridium métallique, la température de désorption est de ~400°C [43]. Lorsque le dépôt est réalisé sous O_2 à des températures de dépôt inférieures à 400°C, l'adsorption suivie de la dissociation du gaz peuvent se produire :

$O_2\ g \leftrightarrows 2\ [O].S$ (***équation 4.8***)

$[O].S + [PF_3].S \rightarrow [OPF_3].S \rightarrow OPF_{3\ g} + S$ (***équation 4.9***)

Les résultats expérimentaux obtenus ont montré que la vitesse de dépôt, la température minimale de dépôt de films d'iridium ainsi que l'énergie d'activation de la réaction de dépôt du précurseur sont modifiées lorsque O_2 est utilisé. Cela implique que ce gaz doit participer à l'étape qui contrôle la croissance des films. Nous considérons donc l'étape de désorption du ligand PF_3 (équation 4.7) comme l'étape limitante. La forte adsorption du PF_3 sur la surface d'iridium métallique, comme F. Nitschké et ses collègues [44] l'ont montré, supporte cette hypothèse, la température de désorption du ligand de la surface étant de 260-320°C.

Nous avons montré précédemment que la température de dépôt minimale nécessaire pour déposer des films d'iridium sous N_2 était de ~240°C. À des températures de dépôt inférieures, la désorption du PF_3 ne se produit pas, ce qui bloque la croissance du film d'iridium. Par contre, sous O_2, l'élimination du PF_3 est favorisée par la réaction d'oxydation

donnée équation 4.9. Par conséquent, la température minimale de dépôt est abaissée à ~200°C et la vitesse de dépôt augmente à température de dépôt égale.

Aux températures de dépôt plus élevées, dans le régime de transfert de masse (>300°C), la désorption du PF_3 est rapide ; la quantité d'oxygène adsorbé sur la surface n'est plus importante, ce qui explique les valeurs de vitesse de dépôt très proches obtenues pour les films déposés dans ce régime sous O_2 ou non.

En considérant l'étape de désorption du PF_3 comme l'étape limitante, nous pouvons expliquer également l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression partielle en O_2 comme montré ci-dessus. Théoriquement, la concentration d'oxygène adsorbé sur la surface augmente avec l'augmentation de sa concentration en phase gazeuse. La vitesse de dépôt, déterminée par la vitesse d'oxydation du PF_3 en surface, augmente donc avec la pression partielle du gaz vecteur. La vitesse de dépôt atteint sa valeur maximale quand l'adsorption d'oxygène sur la surface d'iridium déposé est maximisée.

4.5 Conclusions

$[IrCl(PF_3)_2]_2$ a été évalué comme précurseur pour le dépôt CVD thermique d'iridium. Ce précurseur inorganique, instable a été synthétisé « *in-situ* » dans le réacteur CVD à partir de $IrCl(PF_3)_4$, produit plus stable.

À partir de $[IrCl(PF_3)_2]_2$ et sous gaz vecteur N_2, les films métalliques adhérents, compacts, extrêmement purs (< 1 at. % P, Cl, F comme analysé par XPS) et conducteurs (résistivité ~10-12 μΩcm) ont été déposés sur SiO_2/Si à partir d'une température de dépôt de ~240°C. La conformité des films déposés sur les substrats structurés est de 80% pour le film de ~70 nm d'épaisseur déposé dans des trous de 200 nm en section et 500 nm en profondeur.

Au contraire d'hydrogène, qui semble ne pas influencer sur la réaction de décomposition de $[IrCl(PF_3)_2]_2$, O_2 joue comme un co-réactif pour ce précurseur. En utilisant ce gaz co-réactif, la température de dépôt minimale est diminuée tandis que la vitesse de dépôt du film d'iridium est plus élevée que sous N_2. Sous O_2, les films de bonne qualité ont été déposés à partir de ~200°C. La pureté des films déposés n'est pas influencée par la présence ou non d'O_2. La présence de IrO_2, une phase non désirable qui aurait pu être déposée sous O_2, n'a jamais été détectée.

Nous avons proposé un mécanisme de décomposition pour le précurseur. Nous préconisons que, sous effet thermique, ce précurseur se décompose par l'élimination consécutive des ligands PF_3 donnant $[IrCl]_2$*, ce qui est ensuite réduit en iridium métallique. Au contraire du cas de dépôt d'$AuCl(PF_3)$, pour lequel la réduction de [AuCl] est l'étape limitante (voir chapitre 3), le dépôt d'iridium à partir de $[IrCl(PF_3)_2]_2$ semble être contrôlé par la désorption du PF_3. Cette différence de comportement peut-être due à la plus forte adsorption de PF_3 sur la surface d'iridium métallique que sur celle d'or.

Bibliographie

[1] I. Utke, B. Dwir, K. Leifer, F. Cicoira, P. Doppelt, P. Hoffmann, E. Kapon, *Microelectron. Eng., **53**, 261* (2000)

[2] F. Cicoira, K. Leifer, P. Hoffmann, I. Utke, B. Dwir, D. Laub, P. A. Buffat, E. Kapon, P. Doppelt, *J. Crystal Growth*, **265**, 619 (2004)

[3] P. Hoffmann, I. Utke, F. Cicoira, B. Dwir, K. Leifer, E. Kapon, P. Doppelt, *Mat. Res. Soc. Symp, Proc*., **624**, 171 (2000)

[4] V. E. Ivanov, E. P. Nechiporenko, V. M. Krivoruchko, V. V. Sagalovich, '*Crystallization of Refractory Metals From Gas Phase*', Atomizdat, Moscow, 1974, p. 264

[5] B. A. Macklin, J.C. Withers, *Proceedings of the conference on Chemical vapor deposition of refractory metals, alloys and compounds*, 1967, Ed. A.C. Schaffhauser, Gatlinburg, Tennessee, p. 161-173

[6] N. V. Gelfond, I. K. Igumenov, A. I. Boronin, V. I. Bukhtiyarov, M. Y. Smirnov, I. P. Prosvirin, R. I. Kwon, *Surf. Sci*., **275**, 323 (1992)

[7] T. Goto, J. R. Vargas, T. Hirai, *Mat. Sci. Engineer.,* **A 217/218**, 223 (1996)

[8] T. Goto, T. Ono, T. Hirai, *Scripta mater*., **44**, 1187 (2001)

[9] Y. M. Sun, J. P. Endle, K. Smith, S. Whaley, R. Mahaffy, J. G. Ekerdt, J. M. White, R. L. Hance, *Thin Solid Films*, **346**, 100 (1999)

[10] R. Vergas, T. Gato, W. Zhang, T. Hirai, *App. Phys. Lett*., **65**, 1094 (1994)

[11] Y. Hua, L. Zhang, L. Cheng, W. Yang, *Mat. Sci. Engineer.,* **B 121**, 156 (2005)

[12] X. Yan, Q. Zhang, X. Fan, *Mat. Lett.*, **61**, 216-218 (2007)

[13] I. K. Igumenov, *J. Phys*., (Paris), **C5**, 489 (1995)

[14] H. D. Kaesz, R. S. Williams, R. F. Hicks, Y. J. A. Chen, Z. Xue, D. Xu, D. K. Shuh, H. Thridandam, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc*., **131**, 395 (1989)

[15] D. C. Smith, S. G. Pattillo, N. E. Elliott, T. G. Zocco, C. J. Burns, J. R. Laia, A. P. Sattelberger, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **168**, 369 (1990)

[16] P. Chini, S. Martinengo, *Inorg. Chem*., **6**, 837 (1967)

[17] J. B. Hoke, E. W. Stern, H. H. Murray, *J. Mater. Chem*., **1**(4), 551 (1991)

[18] F. Maury, F. Senocq, *Surf. Coat. Technol.*, **163-164**, 208 (2003)

[19] J. P. Endle, Y. M. Sun, N. Nguyen, S. Madhukar, R. L. Hance, J. M. White, J. G. Ekerdt, *Thin Solid Films*, **388**, 126 (2001)

[20] J. Goswami, C. G. Wang, P. Majhi, Y. W. Shin, S. K. Dey, *J. Mater. Chem*., **16**(8), 2192 (2001)

[21] Y. M. Sun, X. M. Yan, N. Mettlach, J. P. Endle, P. D. Kirsch, J. G. Ekerdt, S. Madhukar, R. L. Hance, J. M. White, *J. Vac. Sci. Technol., **A*** **18**, 10 (2000)

[22] H. Fujisawa, S. Watari, N. Iwamoto, M. Shimizu, T. Furukawa, K. Kawano, N. Oshima, *Jpn. J. Appl. Phys*., **45** (9B), 7354 (2006)

[23] M. Shimizu, K. Kita, H. Fujisawa, H. Niu, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*., **655**, CC1.10.1 (2001)

[24] H. Fujisawa, S. Watari, M. Shimizu, H. Niu, N. Oshima, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*., **784**, 269 (2004)

[25] C. Xu, T. H. Baum, A. L. Rheingold, *Chem. Mater*., **10**, 2329 (1998)

[26] Y. L. Chen, C. S. Liu, Y. Chi, A. J. Carty, S. M. Peng, G. H. Lee, *Chem. Vap. Deposition*, **8**, 17 (2002)

[27] Y. L. Chen, C. C. Hsu, Y. H. Song, Y. Chi, A. J. Carty, S. M. Peng, G. H. Lee, *Chem. Vap. Deposition*, **12**, 442 (2006)

[28] J. A. Papke, R. D. Stevenson, *Proceedings of the conference on chemical vapor deposition of refractory metals, alloys, and compounds*, A.C. Schaffhauser (Eds.), Gatlinburg, Tennessee, 193 (1967)

[29] P. Serp, R. Feurer, P. Kalck, H. Gomes, J. L. Faria, J. L. Figueiredo, *Chem. Vap. Deposition*., **7**(2), 59 (2001)

[30] M. A. Bennett, D. J. Patmore, *Chem. Commun*., 1510 (1969)

[31] M. A. Bennett, D. J. Patmore, *Inorg. Chem*., **10**(11), 2387 (1971)

[32] P. B. Hitchcock, S. Morton, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*., 603 (1984)

[33] P. Doppelt, L. Ricard, V. Weigel, *Inorg. Chem*., **32**, 1039 (1993)

[34] L. F. Dahl, C. Martell, D. L. Wampler, *J. Am. Chem. Soc*., **83**, 1761 (1961)

[35] P. B. Hitchcock, S. Morton, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Dalton, Trans*., 1295 (1985)

[36] A. van de Ent, T. C. van Soest, *Chem. Commun*., 225 (1970)

[37] P. Serp, R. Feurer, R. Morancho, P. Kalck, J. C. Daran, J. Vaisserman, *J. Organomet. Chem*., **489**, 41(1995)

[38] P. Doppelt, V. Weigel, P. Guinot, *Mat. Sci. Engineer.*, **B17**, 143 (1993)

[39] R. H. Horng, D. S. Wuu, L. H. Wu, M. K. Lee., *Thin Solid Films*, **373**, 231 (2000)

[40] JCPDS-International Centre for diffraction Data. Standard Diffraction File No. 006-0598

[41] JCPDS-International Centre for diffraction Data. Standard Diffraction File No. 015-0870

[42] P. Suret, F. Cicoira, T. Ohta, P. Doppelt, P. Hoffmann, J. Weber, T.A. Wesolowski, *Phys. Chem. Chem. Phys*., **5**, 268 (2003)

[43] J. L. Taylor, D. E. Ibbotson, W. H. Weinberg, *Surf. Sci*., **79**, 349 (1979)

[44] F. Nitschké, G. Ertl, J. Kuppers, *J. Chem. Phys*., **74**(10), 5911 (1981)

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Trouver des précurseurs adaptés est l'un des points critiques pour que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) soit une technique compétitive par rapport aux autres techniques de métallisation existantes. L'objet de ce travail a été de synthétiser des précurseurs de cuivre, or et iridium et étudier leurs propriétés pour le dépôt CVD de films minces des métaux correspondants.

La recherche de nouveaux précurseurs performants pour le dépôt CVD de cuivre, permettant d'éviter la contamination en fluor des films déposés, nous a conduit à synthétiser et caractériser des nouveaux composés organométalliques non fluorés de cuivre (I) : (β-dicétonate)$Cu^{(I)}$L (où L= Bis(trimethylsilyl)acetylene (BTMSA) ou 1-(trimethylsilyl)propyne (TMSP)). Nous avons montré, dans ce travail, que les complexes stabilisés par BTMSA sont plus stables que ceux contenant TMSP. La plus forte propriété σ-donneur de la triple liaison C≡C dans BTMSA lui permet de coordonner plus fortement l'ion central Cu^{+} que TMSP. Dans la famille des précurseurs (β-dicétonate)$Cu^{(I)}$(BTMSA), les précurseurs contenant les β-dicétonates non-symétriques sont plus intéressants pour le dépôt CVD de cuivre, du fait qu'ils sont plus volatils et sous forme liquide à température ambiante, ce qui facilitent leur vaporisation et leur transport dans la chambre de dépôt.

Nous avons utilisé les précurseurs synthétisés pour déposer des films de cuivre métallique par CVD thermique. A partir de (5-méthyle-2,4-hexanedionate)Cu(BTMSA) liquide pur ou d'une solution de (3,5-heptanedionate)Cu(BTMSA) dans un solvant hydrocarboné tel que n-octane, les films adhérents, continus, conformes et purs ont été déposés sur Ta/TaN à partir de ~170°C. Les résultats obtenus ont montré que les nouveaux précurseurs de cuivre (I) synthétisés sont des précurseurs prometteurs. La prochaine étape de

ce travail sera l'étude comparative les propriétés des précurseurs avec celles du Gigacopper® pour le dépôt CVD ou ALD de cuivre.

Nous avons réussi à déposer des films minces d'or par CVD thermique à partir d'$AuCl(PF_3)$. La technique d'injection liquide directe, en utilisant une solution du précurseur dans un hydrocarbure aromatique a été bien adaptée pour ce précurseur. Une étude de l'influence de la nature des gaz vecteurs (N_2, H_2) et de la température de dépôt sur la réaction de décomposition du précurseur ainsi que sur les propriétés des films d'or déposés a été effectuée. Nous avons montré, que l'utilisation d'H_2 comme gaz co-réactif donne des films de meilleure qualité (ils sont plus continus, plus purs et plus conducteurs que les films obtenus sous N_2). En présence d'H_2, le précurseur décompose suite à la réaction de décomposition-réduction plutôt qu'une pyrolyse comme sous N_2.

En ce qui concerne le dépôt CVD d'iridium, nous avons synthétisé et utilisé $[IrCl(PF_3)_2]_2$ en tant que précurseur pour déposer des films minces d'iridium. $[IrCl(PF_3)_2]_2$ est évalué pour la première fois dans ce travail. Afin de contourner la faible stabilité du précurseur, l'obstacle considérable pour son utilisation, nous l'avons généré « *in-situ* » dans le réacteur de dépôt CVD à partir d'$IrCl(PF_3)_4$, produit plus stable et manipulable.

A partir de $[IrCl(PF_3)_2]_2$, sous N_2, les films minces compacts, conformes et extrêmement purs d'iridium métallique ont été déposés sur SiO_2/Si à partir de ~240°C. Nous avons également étudié l'influence de l'oxygène ou l'hydrogène moléculaire sur la réaction de décomposition du précurseur ainsi que sur les caractéristiques des films déposés. H_2 n'a pas une influence évidente, il joue comme un gaz vecteur inerte. En revanche, l'utilisation d'O_2 comme gaz co-réactif augmente la vitesse de dépôt et diminue la température de dépôt minimale des films. Les résultats prometteurs obtenus dans le cadre de cette thèse relèvent $[IrCl(PF_3)_2]_2$ comme un précurseur intéressant pour déposer des films d'Ir exempt d'impuretés. Il sera intéressant d'étudier prochainement l'utilisation du précurseur pour

élaborer des films minces d'iridium par ALD ou des dépôts nanostructurés à trois dimensions (3D) par EBID.

Annexes

Annexe 1 : Abréviations

acac : acetyl acetonate

ALD : Atomic Layer Deposition

BTMSA : Bis(trimethylsilyl) acetylene

CHD : 1,3-cyclohexandiene

COD : 1,5-cyclooctandiene

Cp : Cyclopentadienyl

CVD : Chemical Vapor Deposition

dmhepd : 2,6-dimethyl-3,5-heptandionate

dmhexd : 5,5-dimethyl-2,4-hexandionate

DRX : Diffraction des rayons-X (**XRD** : *X-rays Diffraction*)

EBID : Electron Beam Induced Deposition

hepd : 3,5-heptandionate

hfac : 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentandionate

LCVD : Laser-assisted Chemical Vapor Deposition

MEB : Microscope Electronique à Balayage (***SEM*** *: Scanning Electron Microscopy*)

mhexd: 5-methyl-2,4-hexandionate

MHY : 2-methyl hex-3-yne-1-ene

PVD : Physical Vapor Deposition

tfac : 1,1,1-trifluoro-2,4-pentandionate

tmhepd : 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionate

TMSP: 1-Trimethylsilyl propylene

VTMS : Vinyl Trimethyl Silane

XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy (***ESCA*** *: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*)

Annexe 2 :

Synthèses des β-dicétones et des précurseurs non fluorés de cuivre (I)

A.2.1 Synthèse des β-dicétones non-symétriques

Les β-dicétones non-symétriques ont été synthétisées par réaction de condensation de *Claisen*, comme la montre le *schéma A2.1*.

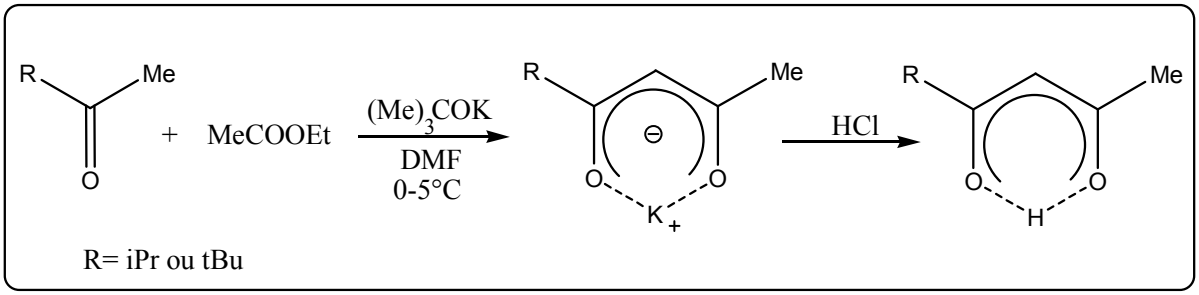


Schéma A2.1 : Synthèse des β-dicétones

Les β-dicétones obtenues sont ensuite purifiées par réaction coordonnée avec l'ion Cu^{2+}, puis dé-coordonnée avec l'EDTA (*schéma A2.2*).

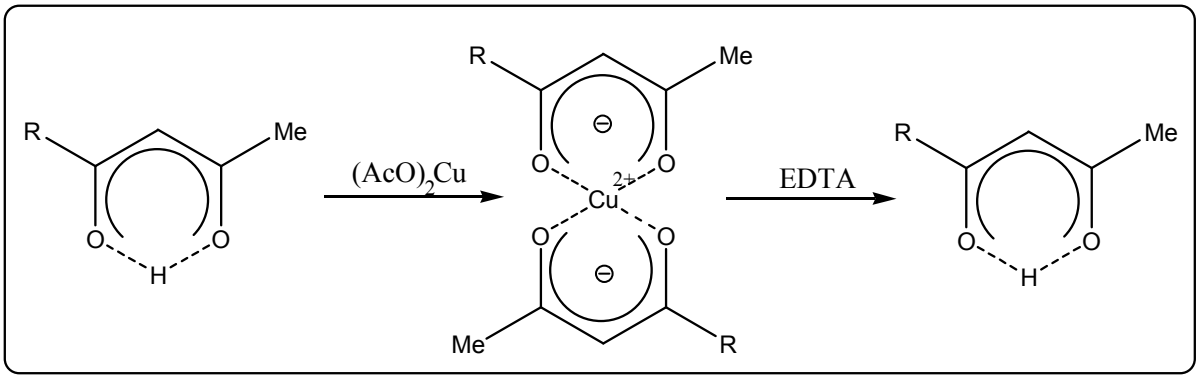


Schéma A.2.2 : Purification des β-dicétones synthétisées

A.2.1.1 Synthèse de 5-méthyle-2,4-hexanedione

❖ ***<u>La procédure de la synthèse</u> :***

Dans un tricol 250 mL, on introduit 30 g (0.27 mol) de *tert*-butoxyde de potassium et 42 mL de DMF (Diméthyl formamide) qui a été préalablement distillé pour éliminer toutes traces d'eau. La solution est refroidit à -5°C et on y ajoute goutte à goutte 15.5 g (0.18 mol) de 3-méthylbutanone-2 et 80.9 g (0.92 mol) d'acétate d'éthyle.

Le milieu réactionnel est agité pendant 9h à température ambiante. On arrête alors la réaction en introduisant une solution d'acide chlorhydrique à 30%. Les sels précipités sont alors filtrés.

Le filtrat obtenu est dilué avec 40 mL d'éther. On le décante et on lave la phase éthérée avec de l'eau distillée. On la sèche avec du Na_2SO_4 anhydre. Après l'avoir filtré pour éliminer le Na_2SO_4, on évapore le solvant. On obtient alors la β-dicétone produite, 5-méthyle-2,4-hexanedione, sous forme liquide jaune.

❖ ***<u>La purification de la β-dicétone</u> :***

Pour mieux purifier, la β-dicétone obtenue est traitée avec 30 mL d'une solution saturée d'acétate de cuivre (II) et 30 mL d'éthanol. On obtient alors une solution bleue (complexe de cuivre (II)) que l'on filtre sur büchner.

Le complexe $(mhexd)_2Cu$ solide obtenu est dissout dans 50 mL de dichlorométhane et 50 ml d'eau distillée. Ensuite, on y ajoute trois spatules d'EDTA (acide éthylène diamine tétraacétique) en poudre et on laisse agité pendant 3 heures. Le milieu réactionnel est décanté. On obtient alors une phase organique jaune et une phase aqueuse bleue. La phase aqueuse obtenue est lavée avec 20 mL de dichlorométhane et décantée. On rassemble les deux phases organiques obtenues. Afin d'éliminer toutes traces d'eau, la solution organique est séchée

avec de sulfate de sodium anhydre. On filtre et on évapore le solvant pour obtenir la β-dicétone pure 5-méthyle-2,4-hexanedione.

Le rendement de la synthèse de ce produit est de 45%. GCMS : 1 pic à m/z = 128 (pureté ~98%).

RMN ($CDCl_3$) : ^1H δ (ppm) 1.2 (d, J = 6.8 Hz, 6H, $2CH_3$), 1.9 (s, 3H, CH_3), 2.4 (m, 1H, CH du ^iPr), 5.4 (s, 1H, CH), 14.5 (s, 1H acid). ^{13}C δ (ppm) 16.7 ($2CH_3$ du ^iPr), 24.3 (CH_3), 36.0 (CH, ^iPr), 97.2 (CH), 191.2 et 197.9 (C=O).

A.2.1.2 Synthèse de 5,5-diméthyle-2,4-hexanedione

Le mode opératoire est identique à celui de la synthèse de 5-méthyle-2,4-hexanedione (Hmhexd). La cétone de départ est 3,3-diméthylbutan-2-one (18.0 g, 0.18 mol). La β-dicétone obtenue est un liquide jaune.

Le rendement de la synthèse du produit est de 40%. GCMS 1 pic à m/z = 142 (pureté ~98%).

RMN ($CDCl_3$) ^1H δ (ppm) 1.08 (s, 9H, $3CH_3$), 1.99 (s, 3H, CH_3), 5.54 (s, 1H, CH), 15.0 (s, 1H, acid). ^{13}C δ (ppm) 25.0 ($3CH_3$), 26.80 (CH_3), 38.52 ($C(CH_3)_3$), 95.35 (CH), 192.11 et 199.75 (C=O).

A.2.2 Synthèse des précurseurs de cuivre (I)

A.2.2.1 (acac)Cu(BTMSA)

Le mode opératoire est identique à celui de la synthèse de (mhexd)Cu(BTMSA) (*voir paragraphe 2.3.2*).

- 1.4 g de Cu_2O (10 mmol) dans 15 mL de pentane.
- 2 g de BTMSA (12 mmol) et 1 g d'acétylacétone (10 mmol).

Un produit solide incolore est obtenu avec un rendement de 63.5 %. Point de fusion : 64-65°C. Ce précurseur est purifié par sublimation à 40-50°C sous 5.10^{-2} mbar.

FT-IR (Nujol/KBr, cm^{-1}) [♦]: 2930 (f), 2855 (f), 1927 (f, $\nu_{C\equiv C}$), 1588 (f, $\nu_{C=O}$(a)), 1520 (f, ν_{CO}(s)), 1462 (m) 1262 (f), 1249 (f), 1194 (p), 1017 (m), 925 (m), 848 (f), 764 (f), 703 (p), 617(p) [♠].

RMN ($CDCl_3$, 25°C): ^{1}H δ (ppm) 0.30 (s, 18H sur BTMSA), 1.96 (s, 6H, $2CH_3$ sur acac) et 5.35 (s, 1H, CH sur acac). ^{13}C δ (ppm) 0.31($SiMe_3$ sur BTMSA); 27.93 (CH_3 sur acac); 98.80 (CH sur acac); 113.99 (C≡C sur BTMSA) et δ = 190 (CO sur acac).

A.2.2.2 (hepd)Cu(BTMSA)

Le mode opératoire est identique à celui de la synthèse de (mhexd)Cu(BTMSA).

- 1.4 g de Cu_2O (10 mmol) dans 15 mL de pentane
- 2 g de BTMSA (12 mmol) et 1.3 g de 3,5-heptanedione (10 mmol)

Un produit solide incolore est obtenu avec un rendement de 66.5%. Point de fusion : 40-42°C. Ce produit est purifié par sublimation à 30-35°C sous 10^{-1} mbar.

FT-IR (Nujol/KBr, cm^{-1}): 2926 (f), 2855 (f), 1923 (f, $\nu_{C\equiv C}$), 1585 (f,$\nu_{C=O}$(a)), 1516 (f, ν_{CO}(s)), 1460 (m), 1377 (m), 1342 (p), 1310 (p), 1250 (m), 1180 (p), 1072 (p), 948 (p), 848 (f), 806 (p), 765 (m), 702 (p).

RMN ($CDCl_3$, 25°C): ^{1}H δ (ppm) 0.30 (s, 18H sur BTMSA); 1.1 (t, J=7,4 Hz, 6H, $2CH_3$ sur hepd); 2.20 (q, J=7,4 Hz, 4H, 2 CH_2 sur hepd) et 5.33 (s, 1H sur hepd). ^{13}C δ (ppm) -0,55

♦ *Le complexe solide est dissous dans nujol est ensuite déposé entre deux pastilles KBr. Du fait que le paraffine contient des bands à 2950-2800, 1465-1450, et 1380-1370 cm^{-1}, les bands de vibrations des produits qui se trouvent dans ces zones sont cachés.*

♠ *f : fort ; m : médial et p : petit*

($SiMe_3$ sur BTMSA); 10.30 (CH_3 sur hepd); 33.94 (CH_2 sur hepd); 96.5 (CH sur hepd); 113.63 (C≡C sur BTMSA) et 193.65 (CO sur hepd).

Analyse d'élément : C (cal : 49.88%, trouvé : 49.54%), H (cal : 8.11%, trouvé : 8.20%), Cu (cal : 17.59%, trouvé : 17.22%).

A.2.2.3 (dmhepd)Cu(BTMSA)

Le mode opératoire est identique à celui de la synthèse de (mhexd)Cu(BTMSA).

- 1.4 g de Cu_2O (10 mmol) dans 15 mL de pentane.

- 2 g de BTMSA (12 mmol) et 1.6 g de 2,6-diméthyle-3,5-heptanedione (10 mmol)

Un produit solide incolore est obtenu avec un rendement de 61.7%. Point de fusion : 80-82°C. Ce précurseur est purifié par sublimation à 40-50°C sous 5.10^{-2} mbar.

FT-IR (Nujol/KBr, cm^{-1}): 2958 (f), 2921 (f), 2854 (f), 1925 (f, $\nu_{C\equiv C}$), 1586 (f,$\nu_{C=O}$(a)); 1529 (f, ν_{CO}(s)), 1500 (m), 1463 (f), 1377 (m), 1312 (p), 1261 (f), 1095 (f), 1027 (f), 925 (p), 847 (f), 805 (f), 761 (m), 703 (p), 636 (p).

RMN ($CDCl_3$, 25°C): ^1H δ (ppm) 0.1 (s, 18H sur BTMSA); 0.93 (d, J= 6,8 Hz, 12H, $4CH_3$ sur dmhepd); 2.20 (m, J=6,8 Hz, 2H sur dmhepd), 5.16 (s, 1H, sur dmhepd). ^{13}C δ (ppm) -0,33 ($SiMe_3$ sur BTMSA); 20.35 (CH_3 sur dmhepd); 39.24 (CH du ^iPr sur dmhepd); 95.16 (CH sur dmhepd); 113.65 (C≡C sur BTMSA) et 197.75 (CO sur dmhepd).

A.2.2.4 (tmhepd)Cu(BTMSA)

Le mode opératoire est identique à celui de la synthèse de (mhexd)Cu(BTMSA).

- 1.4 g de Cu_2O (10 mmol) dans 15 mL de pentane.

- 2 g de BTMSA (12 mmol) et 1.8 g de 2,2,6,6-tretraméthyle-3,5-heptanedione (10 mmol)

Un produit solide incolore est obtenu avec un rendement de 55.5%. Point de fusion : 144-145°C. Ce précurseur est purifié par sublimation à 60-70°C sous 5.10^{-2} mbar.

FT-IR (Nujol/KBr, cm^{-1}): 2926 (f), 2855 (f), 1920 (f, $\nu_{C\equiv C}$), 1589 (f, $\nu_{C=O}$(a)), 1535 (f, ν_{CO}(s)), 1502 (m), 1462 (f), 1405 (m), 1378 (m), 1363 (m), 1250 (m), 1222 (p), 1180 (p), 1138 (p), 873 (p), 847 (f), 794 (p), 761 (m), 723 (p), 639 (p).

RMN ($CDCl_3$, 25°C): ^1H δ (ppm) 0.22 (s, 18H sur BTMSA); 1.08 (18 H sur tmhepd); 5.58 (s, 1H sur tmhepd). ^{13}C δ (ppm) -0.46 ($SiMe_3$ sur BTMSA); 27.05 (CH_3 sur tmhepd); 40.19 (C du ^{i}Pr sur tmhepd); 89.69 (CH sur tmhepd); 113.71 (C≡C sur BTMSA), et 200.98 (CO sur tmhepd).

Analyse d'élément : C (cal : 54.68%, trouvé : 54.97%), H (cal : 8.96%, trouvé : 8.96%), Cu (cal : 15.23%, trouvé : 15.03%).

A.2.2.5 (mhexd)Cu(BTMSA)

Le procédé utilisé pour synthétiser ce précurseur a été présenté le paragraphe 2.3.2.

- 1.4 g de Cu_2O (10 mmol) dans 15 mL de pentane.

- 2 g de BTMSA (12 mmol) et 1.3 g de 5-méthyle-2,4-hexanedione (10 mmol).

Un produit liquide jaune est obtenu avec un rendement de 69.5%. Point de fusion : 13-15°C.

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 2962 (f), 2929 (f), 1926 (f, $\nu_{C\equiv C}$), 1588 (f,$\nu_{C=O}$(a)), 1511 (f, ν_{CO}(s)), 1408 (f), 1359 (p), 1327 (m), 1250 (f), 1185 (p), 1093 (m), 1110 (p), 949 (p), 921 (m), 850 (f), 763 (f), 702 (p), 603 (p).

RMN ($CDCl_3$, 25°C) ^1H δ (ppm) 0.15 (s, 18H sur BTMSA), 1.1 (d, J=6,8 Hz, 6H, $2CH_3$ sur mhexd), 1.96 (s, 3H, CH_3 sur mhexd), 2.3 (m, 1H, CH sur mhexd), 5.33 (s, 1H sur mhexd). ^{13}C δ (ppm) -0.519 ($SiMe_3$ sur BTMSA), 20.1 ($2CH_3$ sur mhexd), 27.79 (CH_3 sur mhexd), 38.9 (CH du iPr sur mhexd), 96.7 (CH sur mhexd), 113.65 (C≡C sur BTMSA), 190.47 et 196.89 (CO sur mhexd).

Analyse d'élément : C (cal : 49.88%, trouvé : 49.49%), H (cal : 8.11%, trouvé : 8.34%), Cu (cal : 17.59%, trouvé : 17.30%).

A.2.2.6 (dmhexd)Cu(BTMSA)

Le mode opératoire est identique à celui de la synthèse de (mhexd)Cu(BTMSA).

- 1.4 g de Cu_2O (10 mmol) dans 15 mL de pentane.

- 2 g de BTMSA (12 mmol) et 1.4 g de 5,5-diméthyle-2,4-hexanedione (10 mmol).

Un produit liquide jaune est obtenu avec un rendement de 65.0%. Point de fusion : 8-10°C.

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 2960 (f), 2901 (m), 2869 (p), 1924 (f, $\nu_{C\equiv C}$), 1581 (f, $\nu_{C=O}$(a)), 1510 (f,ν_{CO}(s)), 1400 (f), 1359 (p), 1250 (f), 1165 (p), 1009 (p), 949 (p), 921 (m), 890 (m), 850 (f), 763 (f), 702 (p), 636 (p).

RMN ($CDCl_3$, 25°C) ^1H δ (ppm) 0.30 (s, 18H sur BTMSA), 1.18 (s, 9H, $3CH_3$ sur dmhexd), 1.99 (s, 3H, CH_3 sur dmhexd), 5.50 (s, 1H sur dmhexd). ^{13}C δ (ppm) -0.18 ($SiMe_3$ sur BTMSA), 25.85 ($3CH_3$ sur dmhexd), 28.4 (CH_3 sur dmhexd), 40.80 (C du group de ^{t}-Bu sur dmhexd), 93.9 (CH sur dmhexd), 113.77 (C≡C sur BTMSA), 190.78 et 198.84 (CO sur dmhexd).

A.2.2.7 (acac)Cu(TMSP)

Le mode opératoire est identique à celui de la synthèse de (mhexd)Cu(BTMSA).

- 1.4 g de Cu_2O (10 mmol) dans 10 mL de pentane.

- 1.4 g de TMSP (12 mmol) et 1.0 g d'acétylacétone (10 mmol)

Un produit solide incolore est obtenu avec un rendement de 71%. Point de fusion : 78-80°C (décompose à cette température).

FT-IR (Nujol/KBr, cm^{-1}): 2934 (f), 2852 (f), 1980 (f, $\nu_{C\equiv C}$), 1568 (f, $\nu_{C=O}$(a)), 1520 (f, ν_{CO}(s)), 1458 (m), 1377 (m), 1263 (f), 1249 (f), 1194 (p), 1013 (m), 945 (m), 848 (f), 767 (f), 615 (p).

RMN (C_6D_6-25°C) ^1H δ (ppm) 5.42 (s, 1H sur acac), 2.01 (s, 6H sur acac), 1.97 (s, 3H sur TMSP), et 0.43 (s, 9H sur TMSP). ^{13}C δ (ppm) 190.38 (CO), 99.64 (-CH- sur acac), 85.03 et 107.84 (C≡C), 27.96 (-CH_3 sur acac), 24.15 (-CH_3 sur TMSP) et –0.12 ($(CH_3)_3Si$- sur TMSP).

A.2.2.8 (hepd)Cu(TMSP)

Le mode opératoire est identique à celui de la synthèse de (mhexd)Cu(BTMSA).

- 1.4 g de Cu_2O (10 mmol) dans 15 mL de pentane.

- 1.4 g de TMSP (12 mmol) et 1.3 g de 3,5-heptanedione (10 mmol)

Un produit solide incolore est obtenu avec un rendement de 75.5%. Point de fusion : 70-72°C (décompose à cette température).

FT-IR (nujol/KBr, cm^{-1}): 2927 (f), 2853 (f), 1961 (f, $\nu_{C\equiv C}$), 1588 (f,$\nu_{C=O}$(a)), 1519 (f, ν_{CO}(s)), 1376 (m), 1340 (p), 1310 (p), 1253 (m), 1180 (p), 1070 (p), 948 (p), 805 (p), 765 (m), 701 (p).

RMN (C_6D_6-25°C) ^1H δ (ppm) 5.52 (s, 1H, du –CH- sur hepd), 2.32 (q, J=7,2 Hz, 4H, 2-CH_2- sur hepd), 1.83(s, 3H, -CH_3 sur TMSP), 1.27 (t, J=7,2 Hz, 6H des 2-CH_3 sur hepd) et 0.37 (s,

9H sur TMSP). ^{13}C : δ (ppm) 0.00 (-Si(CH_3)$_3$ sur TMSP), 10.88 (CH_3 sur hepd), 24.45 (CH_3 sur TMSP), 34.31 (CH_2 sur hepd), 97.30 (CH sur hepd), 108.4 et 85.6 (C≡C), 194.4 (s, C=O).

A.2.2.9 (dmhepd)Cu(TMSP)

Le mode opératoire est identique à celui de la synthèse de (mhexd)Cu(BTMSA).

- 1.4 g de Cu_2O (10 mmol) dans 15 mL de pentane.

- 1.4 g de TMSP (12 mmol) et 1.6 g de 2,6-diméthyle-3,5-heptanedione (10 mmol)

Un produit solide incolore est obtenu avec un rendement de 65.0%.

FT-IR (nujol/KBr, cm^{-1}) : 2962 (f), 2926 (f), 2901 (m), 2870 (p), 2853 (f), 1978 (f,$\nu_{C\equiv C}$), 1585 (f, $\nu_{C=O}$(a)), 1514 (f, ν_{CO}(s)), 1460 (m), 1400 (f), 1252 (f), 1163 (p), 1009 (p), 949 (p), 925 (m), 890 (m), 851 (f), 760 (f), 702 (p), 636 (p).

RMN (C_6H_6-25°C) ^1H δ (ppm) 5.15(s, 1H sur dmhepd), 2.20 (m, 2H sur dmhepd), 1.95(s, 3H, CH_3 sur TMSP), 0.90 (d, J = 6,7 Hz, 12H sur dmhepd) et 0.04 (s, 9H sur TMSP). ^{13}C δ (ppm) -0.38 (-Si(CH_3)$_3$ sur TMSP), 18.91 (CH_3 sur TMSP), 20.18 (CH_3 sur dmhepd), 39.20 (CH sur dmhepd), 94.38 (-CH sur tmhepd), 107.10 et 84.91 (C≡C sur TMSP), 197.76 (CO sur dmhepd).

Annexe 3 : Les techniques de caractérisation

A.3.1 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a pour objectif la caractérisation des matériaux par mesure directe de leur masse en fonction de la température et (ou) du temps. Cette méthode d'analyse est utilisée dans différents domaines de recherche tel que : la catalyse (préparation de catalyseurs, mesure de leur surface spécifiques,…), la chimie (décomposition thermique, réaction gaz-solide,…) ou dans les métaux et alliages (calcination, oxydation, réduction, corrosion,…),…

Un appareil d'ATG se compose typiquement d'une enceinte étanche permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon, d'un élément chauffant permettant de gérer la température, d'un module de pesée (microbalance), d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant de contrôler l'ensemble et d'enregistrer les données (figure A.3.1).

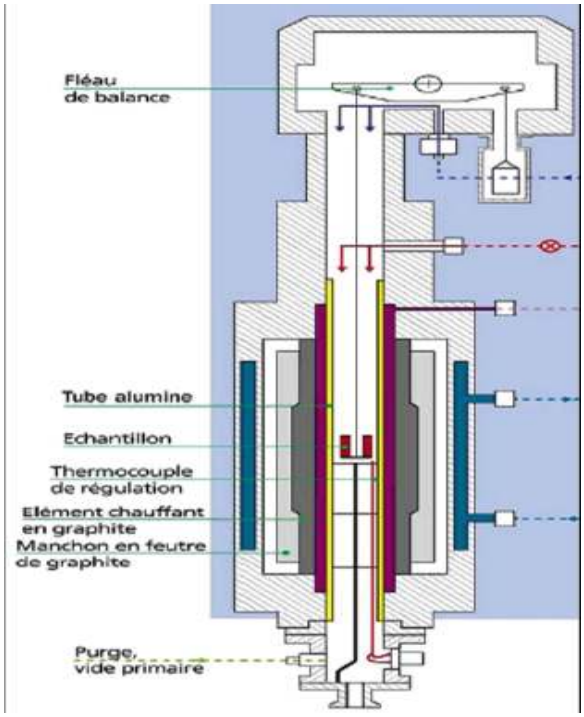


Figure A.3.1 : Schéma d'appareil d'analyse thermogravimétrique

❖ ***<u>Mode opératoire d'analyse ATG de précurseurs de cuivre (I)</u>***

Pour nos analyses, nous avons utilisé l'appareil SETSYS EVOLUTION 1750. Dans une nacelle en platine, on introduit ~30 mg du précurseur à analyser. L'air dans l'appareil est ensuite évacué par une pompe mécanique jusqu'à 15 mbar. Un flux d'Ar est alors introduit dans l'appareil pour atteindre la pression atmosphérique.

L'analyse est effectuée dans la gamme de température de 25°C à 400°C, et la vitesse d'augmentation de température est de 10°C.min^{-1}. Le débit d'Ar est maintenu à 20 sccm durant l'analyse.

Le résultat obtenu est donné sous la forme du pourcentage de perte de masse du précurseur en fonction de la température ou du temps d'analyse.

A.3.2 Le Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Du fait que l'épaisseur de films déposés est de ~100-200 nm et les tailles de grains sont inférieures à 100 nm, les observations de l'échantillon doivent être faites à un grossissement > 50000 fois. L'utilisation d'un microscope optique n'est donc plus possible.

Nous avons utilisé un microscope électronique à balayage pour observer les films obtenus. Le microscope a été fourni par la société LEO Microscopie Electronique, c'est un LEO 1530. Il possède un canon à effet de champ thermiquement assisté, il se compose de 2 détecteurs d'électrons secondaires (**SE2**, **Inlens**) et d'un détecteur d'électron rétrodiffusés. Ce microscope présente une résolution spatiale de 1nm à une tension d'accélération de 20 kV et de 3nm à 1 kV sur l'or. Pour toutes nos observations, la tension d'accélération est de 3 kV.

La figure A.3.2 montre le schéma de principe d'un microscope électronique à balayage. Il se compose de :

- Une colonne optique électronique permettant de focaliser le faisceau d'électrons;

- Un circuit de pompage pour obtenir un vide secondaire dans la colonne, ce qui permet d'éviter l'oxydation de la source et surtout le freinage et la déviation des électrons par collision avec des molécules d'air;

- Des détecteurs permettant de capter les différents signaux émis par l'échantillon;

- Un écran vidéo pour l'observation des images;

- Une électronique pour gérer l'ensemble des fonctions.

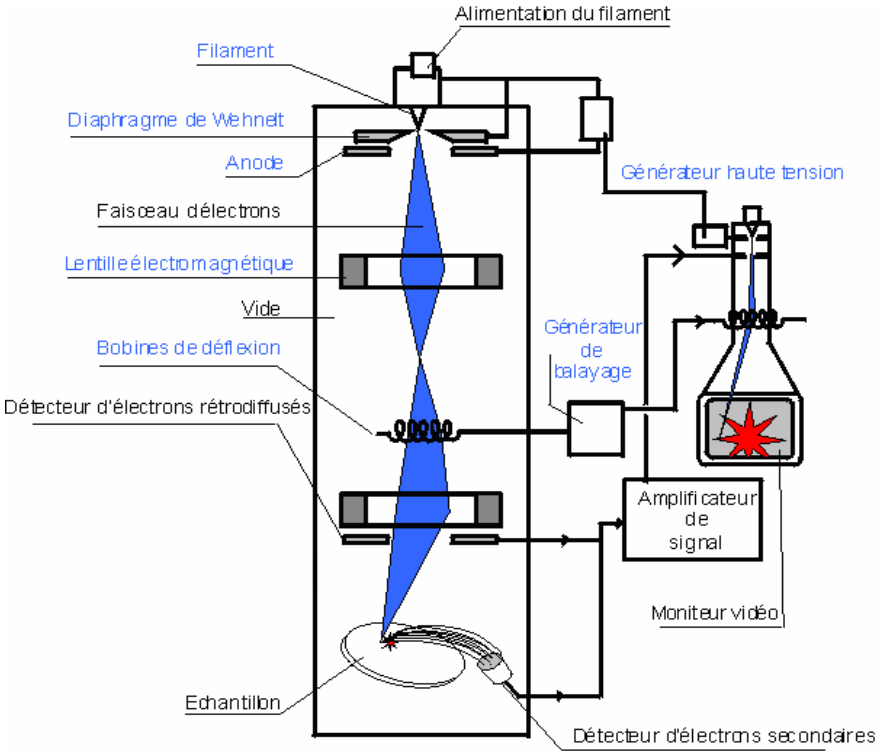


Figure A.3.2 : Montage d'un microscope électronique à balayage

(***Remarque*** : Une platine porte objet, commandée depuis l'extérieur, permet d'orienter l'échantillon dans toutes les directions x, y, z).

Le canon produit un faisceau d'électrons grâce à une pointe de tungstène chauffé par un courant. Ce faisceau est accéléré par la haute tension créée entre le filament et l'anode. Les

lentilles électromagnétiques focalisent le faisceau sur l'échantillon, en une sonde de moins de 5 nm.

Le faisceau en rencontrant la surface de l'échantillon entraîne des interactions électrons-matières qui produisent des électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger, rayons X... qui sont ensuite collectées par le détecteur adéquat puis converties en signal électrique.

Par un système de bobines de déflections, le faisceau fin d'électrons, monocinétique, balaie la surface de l'échantillon. Ce balayage est synchronisé avec le balayage de l'écran cathodique, qui va nous permettre d'observer l'échantillon.

A.3.3 La spectroscopie de photoélectrons de rayons X

La spectroscopie de photoélectrons de rayons X (XPS pour '*X-ray Photoelectron spectroscopy*' ou ESCA pour '*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*') est une technique d'analyse chimique d'extrême surface (de 0.1 à 5 nm en profondeur).

La surface d'échantillon à analyser est irradiée par un faisceau de photons X monoénergétiques (de l'ordre du KeV). Il y a interaction entre les photons et les électrons des niveaux atomiques des éléments, ce qui se traduit par l'émission de photoélectrons suivant le phénomène de photoémission.

Les photoélectrons sont triés en fonction de leur énergie cinétique par un analyseur, puis comptés par un détecteur. On obtient ainsi un spectre de raies caractéristique de l'élément analysé.

L'état chimique d'un élément est identifié à partir de la mesure de la position en énergie des pics des photoélectrons. L'aire des pics est proportionnelle à la concentration des éléments présents dans le matériau.

Le montage d'un spectromètre XPS est donné sur la figure A.3.3. La spectroscopie XPS nécessite de travailler sous ultra-vide (pression de l'ordre 10^{-9} mbar) pour permettre le fonctionnement de la source X et de l'analyseur mais également pour limiter l'adsorption de molécules polluantes (H_2O, O_2, CO_2...) sur la surface à analyser. L'échantillon est donc introduit dans une enceinte mise sous vide grâce à un pompage secondaire (pompe turbomoléculaire). Ce pompage permet d'atteindre un vide inférieur à 10^{-7} mbar. Une fois ce vide atteint, l'échantillon est transféré dans la chambre d'analyse, sous un vide d'environ 10^{-9} mbar.

Les sources X fréquemment utilisées, le magnésium et l'aluminium émettent respectivement à 1253.6 et 1486.6 eV.

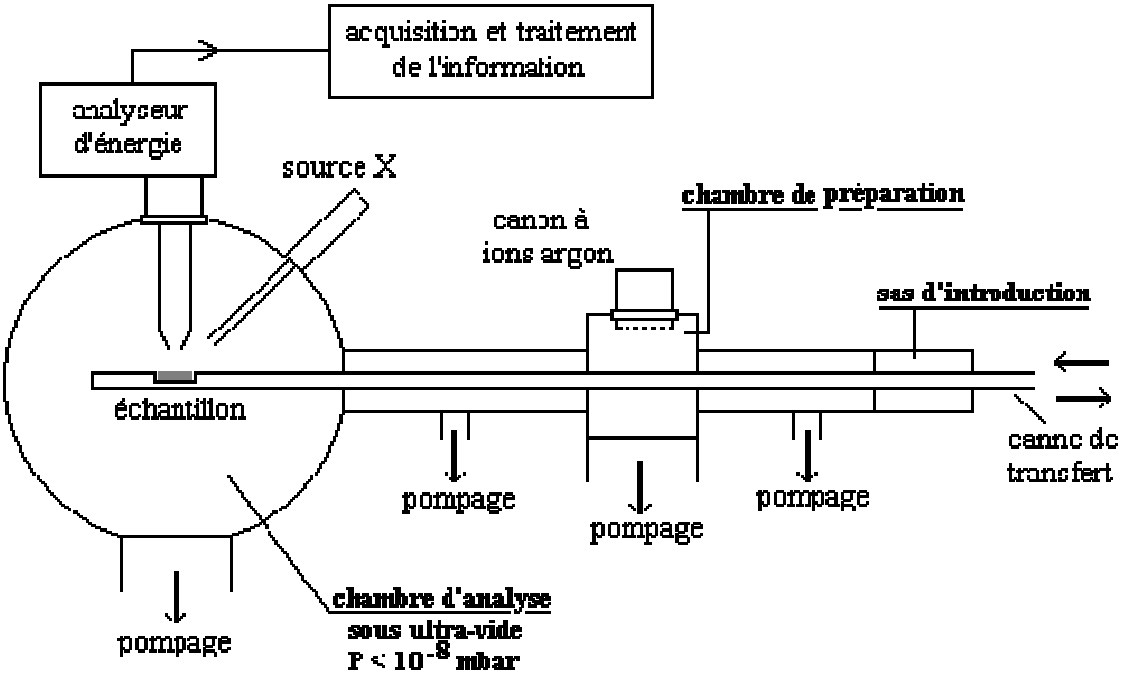


Figure A.3.3 : Schéma d'ensemble d'un appareil XPS

L'équipement que nous avons utilisé est un spectromètre ESCA LAB 220i-XL, V.G. L'échantillon est soumis à un rayonnement X de la source monochromatique AlKα. L'aire surfacique analysée est de ~3 mm^2. Les photoélectrons sont recueillis perpendiculairement à la surface de l'échantillon.

Pour analyser la composition chimique en profondeur de films déposés, nous les abrasons par un canon à ion Ar^+ (4kV). La vitesse d'érosion est estimée à ~ 0.2 nm/min. La résolution en profondeur est optimisée à l'aide d'un dispositif de rotation des échantillons pendant l'abrasion (rotation *Zalar*).

A.3.4 Diffraction de Rayon X (DRX) [1, 2]

La texture des films déposés a été déterminée par diffraction des rayons X avec un diffractomètre de type poudre Philips (goniomètre PW 1080, équipé d'un monochromateur arrière courbe en graphite, tube au cuivre de longueur d'onde $K_{\alpha 1}$ = 1.540598 Å ou tube au cobalt de longueur d'onde $K_{\alpha 1}$ = 1.78897 Å). Le schéma d'un diffractomètre est montré figure A.3.4.

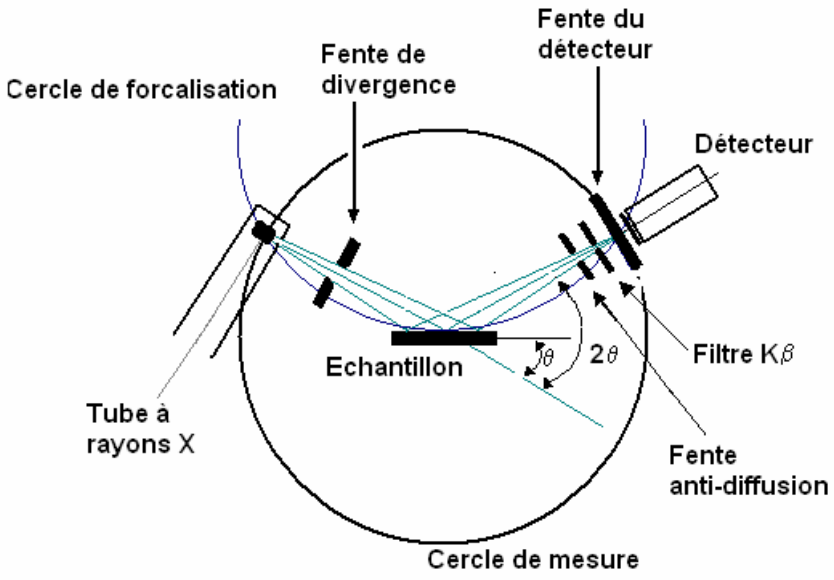


Figure A.3.4 : Schéma d'un diffracromètre Bragg-Brentano en mode thêta-2*thêta scan

L'échantillon est soumis à un faisceau de rayons X monochromatique (**λ fixe**) avec un angle d'incidence Thêta par rapport à échantillon. Le faisceau est réfléchi par les atomes composant le matériau analysé. Du fait de la cristallinité de l'échantillon et, par conséquent,

de sa périodicité, les ondes réfléchies interfèrent de manière constructive ou destructive pour former le faisceau diffracté qui est émis suivant l'angle 2- Thêta (2θ) par rapport au faisceau incident. La position (2θ) et l'intensité du faisceau diffracté est donc fonction de la nature des atomes constituant le film analysé et de sa structure cristalline.

Les angles pour lesquels le faisceau est diffracté sont donnés par la loi de Bragg :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\textit{équation a3.1})$$

d est la distance interéticulaire entre deux plans cristallins successifs.

θ est l'angle d'incidence du faisceau de rayons X avec le plan de référence de l'échantillon.

λ est la longueur d'onde du faisceau de rayon X et **n** est un nombre entier appelé ordre de la réflexion.

En effectuant un balayage des angles θ et en déplaçant simultanément de détecteur monochromatique **(λ fixe)** d'un angle 2θ, on obtient un diagramme dont les positions et les intensités des pics de diffraction détectés dépendent de la composition du matériau étudié et de sa texture (orientation cristalline des différents grains composants le film étudié). Il est possible de déterminer le ratio des orientations cristallographiques des différents grains du dépôt en fonction de l'intensité de leur pic de diffraction.

A.3.5 Mesure résistivité électrique avec un appareil 4 points

La résistivité ρ (μΩcm) d'un film mince est donnée par :

$$\rho = R.e \quad (\textit{équation a3.2})$$

R : résistivité surfacique (μΩ)

e : épaisseur du film (cm)

La résistance surfacique est obtenue par mesure de résistivité par la méthode dite des quatre points [3]. Cette technique permet de mesurer de très faibles résistivités en s'affranchissant de la résistance des contacts, contrairement à une mesure « classique » de résistivité deux pointes. Le principe de la mesure est montré sur la figure A.3.5.

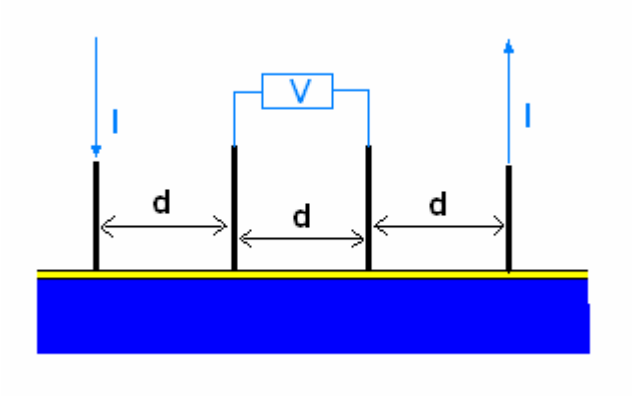


Figure A.3.5 : Schéma de la mesure de résistivité 4 points

Un courant I est appliqué aux contacts extérieurs et la tension résultante est mesurée entre les contacts intérieurs. La résistivité surfacique pour un film mince par rapport à l'espacement des contacts est donnée par [4]:

$$R = (\pi/\ln 2)(U/I) \qquad (\textit{équation a3.3})$$

I : le courant appliqué (A)

U : la tension mesurée (V)

La mesure de résistivité 4 pointes est limitée à des films continus et suffisamment épais pour s'assurer que les pointes de mesure ne traversent pas la couche à analyser. Il est ainsi préconisé l'emploi de pointes à embout « arrondi » afin de limiter la pénétration de celles-ci dans la couche caractérisée. Il apparaît toutefois que cette technique est limitée à la caractérisation de film de plus de 50 nm dans le cas de matériaux « mous » comme le cuivre.

A.3.6 Le test d'arrachement

L'adhérence est mesurée par la méthode empirique du test d'arrachement, également appelé « scratch test » ou « adhesion tape test ». Les carrés sont détourés à la surface du film dont l'adhérence soit être mesurée. Un ruban adhésif est appliqué sur ceux-ci puis retiré de manière vive. Les parties de métal non adhérentes sont alors décollées par effet levier. Le nombre de carrés restant sur le substrat est alors représentatif de l'adhérence du film.

Bibliographie

[1] N. Broll, Techniques de l'ingénieur PE 1080, 1996

[2] P. Parnière, Techniques de l'ingénieur M100, 1983

[3] F. M. Smith, "*Measurement of sheet resistivities with the four point probe",* The Bell System Technical Journal, 711 (1958)

[4] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, "*Semiconducting Transparent Thin Films*", Bristol and Philadelphia, Institute of Physics Publishing, 1995