



HAL
open science

Etude des dépôts par plasma ALD de diélectriques à forte permittivité diélectrique (dits “ High-K ”) pour les applications capacités MIM

D. Monnier

► To cite this version:

D. Monnier. Etude des dépôts par plasma ALD de diélectriques à forte permittivité diélectrique (dits “ High-K ”) pour les applications capacités MIM. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2010. Français. NNT: . tel-00520511

HAL Id: tel-00520511

<https://theses.hal.science/tel-00520511>

Submitted on 23 Sep 2010

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.

**UNIVERSITE DE GRENOBLE
INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE**

N° attribué par la bibliothèque

|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|

THESE

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'Université de Grenoble
délivré par l'Institut polytechnique de Grenoble**

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

préparée au laboratoire Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés

dans le cadre de l'**Ecole Doctorale**

« Ingénierie – Matériaux, Mécanique, Energétique, Environnement, Procédés, Production »

présentée et soutenue publiquement

par

Denis MONNIER

le 9 avril 2010

***Etude des dépôts par plasma ALD de diélectriques à forte permittivité
diélectrique (dits « High-K ») pour les applications capacités MIM***

DIRECTEUR DE THESE: Elisabeth BLANQUET
CO-DIRECTEUR DE THESE: Fabien VOLPI

JURY

M. Bernard CHENEVIER	, Président
M. Christophe MULLER	, Rapporteur
M. Michel ANDRIEUX	, Rapporteur
Mme. Elisabeth BLANQUET	, Directeur de thèse
M. Fabien VOLPI	, Co-encadrant
M. Stéphane DANIELE	, Examineur
M. Philippe BARBOUX	, Examineur
M. Mickaël GROS-JEAN	, Examineur
Mme. Ioana NUTA	, Invité

Remerciements

Mon travail de thèse s'est déroulée au laboratoire Sciences et Ingénierie des Matériaux et Procédés à Saint Martin d'Hères et au sein du service Wet et High-K de STMicroelectronics à Crolles.

Je tiens à remercier en premier lieu ma directrice de thèse Elisabeth Blanquet pour ses nombreux et sages conseils qu'elle m'a donnés tout au long de ma thèse. Merci aussi pour ta disponibilité. Je remercie aussi mon co-directeur de thèse Fabien Volpi pour sa rigueur dans l'analyse des résultats.

Je souhaite très sincèrement remercier Mickaël Gros-Jean, mon encadrant à STMicroelectronics, pour son enthousiasme inébranlable. Merci pour tous tes encouragements. C'était un plaisir de travailler avec toi. J'ai beaucoup appris avec toi et pas seulement d'un point de vue scientifique. Je remercie aussi Emilie Deloffre qui m'a encadré au début de ma thèse et qui m'a aussi beaucoup soutenu.

J'exprime aussi mes remerciements à Christophe Wyon qui m'a apporté son aide et son expertise en caractérisation des matériaux.

Je remercie fortement le président de mon jury, Bernard Chenevier, et les rapporteurs, Christophe Muller et Michel Andrieux, d'avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse et pour leurs intéressantes suggestions. Je remercie aussi Stéphane Daniele et Philippe Barbox pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Merci aussi à Didier Levy et Graeme Wyborn de m'avoir accueilli au sein de l'équipe Wet et High-K. Je remercie bien sur toute l'équipe pour avoir fait que le quotidien soit aussi sympa à Crolles. Merci aussi à l'équipe Métal que j'ai intégré début 2010 et qui m'a encouragé dans la dernière ligne droite avant la soutenance.

Merci à Daniel Benoit et Nathalie Chéroul pour leur aide dans l'obtention d'une partie des résultats de cette thèse et pour m'avoir aidé à comprendre les mystères des contraintes dans un film mince.

Je remercie aussi Roland Pantel, Jean-Pierre Gonchond et Marc Juhel du service de métrologie pour les caractérisations qu'ils ont faites sur mes échantillons et pour les nombreuses discussions que j'ai eues avec eux.

Je suis aussi très heureux d'avoir travaillé avec Christian Chatillon qui m'a initié à la spectrométrie de masse et m'a permis de renforcer mes connaissances en thermodynamique. J'ai beaucoup apprécié travailler dans son équipe. Je remercie aussi Ioana Nuta qui le remplace après son départ à la retraite et qui a fait beaucoup de progrès en français à mon contact. Merci aux thésardes de Christian, Fatima Zahra, Perrine (qui est en déjà à la 28^{ème} édition du grand livre du J'aime Pas) et Gabrielle. Je remercie Laurent Artaud sans qui le réacteur organométallique n'aurait jamais fonctionné. Merci à toi car tu es aussi le seul avec qui j'ai pu parler de l'ASSE au labo pendant 3 ans. Les goûters du SIMaP étaient très sympas avec vous.

Je suis aussi très reconnaissant à Stéphane Coindeau, Béatrice Doisneau et Alexandre Crisci pour leur aide dans l'analyse des échantillons au SIMaP et pour les riches discussions que nous avons eues.

Je remercie aussi très chaleureusement Christine Martinet du Laboratoire de Physico Chimie des Matériaux Luminescents de Villeurbanne qui m'a très gentiment permis d'utiliser son spectromètre Raman et sans qui bon nombre de résultats de cette thèse n'auraient pas pu être obtenus.

Je souhaite aussi remercier Nicolas Blasco et Jean-Marc Girard de la société Air Liquide avec qui j'ai pu avoir de nombreux échanges sur les précurseurs organométalliques.

J'ai eu la chance de côtoyer de nombreux thésards et post-doctorants très sympas au SIMaP pendant ces trois années de thèse. Je remercie Aimen Gheribi (je ne suis pas prêt d'oublier la scène d'anthologie du peintre qui est déjà rentrée dans les annales du labo), Ayoub, Hassan, Mustapha, Olga, Amélie, Arnaud, Cécile, Noelia ... Je lègue ici l'empire du bureau B124 à Fabrice, Abdel et Viviana. J'espère que vous ferez mieux que les fils de Charlemagne.

Merci à tous le personnel du SIMaP que j'ai rencontré et avec qui les gâteaux du jeudi ont été aussi agréables à déguster: Magali, Nourhane, Liliane, Hervé, Augustine, Evelyne, Jacqueline, Nadine, Fabienne...

Merci à Hubert sans qui cette page n'aurait jamais été écrite.

Enfin je tiens à remercier toute ma famille, mes amis et surtout Cathy, qui m'ont soutenu et encouragé chaque jour.

Table des matières

Introduction générale

Chapitre 1: Contexte général et étude bibliographique

1	Les circuits microélectroniques et les capacités MIM.....	9
2	Miniaturisation des capacités MIM	11
3	Les diélectriques à forte permittivité	13
3.1	Origine physique de la constante diélectrique: la polarisation	13
3.2	Mécanismes de polarisation.....	14
4	Critère de performances des capacités MIM	16
4.1	Courants de fuite.....	17
4.2	Linéarité en tension	20
4.3	Tension de claquage	21
5	Propriétés physiques de ZrO_2	22
5.1	Structure de la zirconne	22
5.2	Modèle thermodynamique des transitions de phase de la zirconne.....	24
6	Objectif de l'étude	27

Chapitre 2: Techniques d'élaboration et de caractérisation des couches minces

1	Techniques d'élaboration de couches minces	35
1.1	Dépôt du diélectrique ZrO_2	35
1.2	Dépôt des électrodes de TiN.....	41
1.3	Dépôt des couches de SiN par PECVD	43
2	Techniques de caractérisation des films	43
2.1	Spectrométrie de masse sur cellule d'effusion	43
2.2	Diffraction des rayons X.....	56
2.3	Spectroscopie Raman	59
2.4	Microscopie électronique en transmission	61
2.5	Spectroscopie de photoélectrons X.....	61
2.6	Mesure de contraintes mécaniques dans un film mince	62
2.7	Spectrométrie de masse des ions secondaires.....	64
2.8	Caractérisation électrique	65
3	Conclusion	65

Chapitre 3: Croissance de films de ZrO₂ par PEALD avec le précurseur TEMAZ

1	Analyse de la phase gazeuse du précurseur TEMAZ.....	71
1.1	Mesure de la pression de vapeur du TEMAZ.....	72
1.2	Analyse de la composition de la phase gazeuse du TEMAZ	74
1.3	Conclusion	80
2	Etude du procédé de dépôt de ZrO ₂ avec le précurseur TEMAZ.....	81
3	Mécanismes de croissance.....	84
3.1	Influence du substrat sur la structure des films	84
3.2	Caractérisation de l'interface TiN / ZrO ₂	86
3.3	Simulation thermodynamique de la croissance du film de ZrO ₂	93
3.4	Conclusion	95
4	Variation de la structure cristalline en fonction de l'épaisseur.....	96
5	Caractérisation électrique d'une capacité MIM de 10 fF/μm ²	99
5.1	Etude des courants de fuites	99
5.2	Linéarité en tension	101
5.3	Conclusion	102
6	Conclusion	102

Chapitre 4: Optimisation du procédé de dépôt par PEALD des films minces de ZrO₂

1	Choix du précurseur de zirconium.....	109
1.1	Analyse de la structure du précurseur.....	109
1.2	Influence du précurseur sur la structure des films.....	110
1.3	Conclusion	114
2	Impact des paramètres du procédé de dépôt sur la structure cristalline du ZrO ₂	114
2.1	Choix des paramètres procédés	114
2.2	Analyse du plan d'expériences	115
2.3	Conclusion	119
3	Caractérisation électrique d'une capacité MIM de 10 fF/μm ²	120
3.1	Capacité MIM avec un film de ZrO ₂ mince comme diélectrique.....	120
3.2	Capacité MIM avec l'empilement de diélectrique ZrO ₂ /Ta ₂ O ₅ /ZrO ₂	124
3.3	Conclusion sur les mesures électriques	127
4	Conclusion	128

Chapitre 5: Stabilisation de ZrO₂ dans la phase quadratique

1	Effet des paramètres de dépôt sur la stabilisation de la zircone quadratique	133
1.1	Paramètres de la phase gazeuse	133
1.2	Mécanisme de surface	134
1.3	Conditions de plasma.....	134
2	Influence de post traitements sur la stabilisation de la phase quadratique de ZrO ₂	135
2.1	Traitement UV	135
2.2	Application d'une contrainte externe	137
2.3	Effet d'un recuit.....	142
2.4	Conclusion sur l'influence des post traitements	142
3	Conclusion	143

Conclusion générale

Glossaire

ALD	Atomic Layer Deposition
CVD	Chemical Vapor Deposition
DRAM	Dynamic Random Acces Memory
MIM	Metal-Insulator-Metal
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition
MOS	Metal Oxie Semiconductor
PEALD	Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
PPBW	Part Per Billion Weight
PVD	Physical Vapor Deposition
RF	Radiofrequency
SIMS	Secondary Ion Mass Spectroscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction

Introduction générale

Introduction générale

Depuis les années 60, le développement de l'industrie microélectronique est animé par une miniaturisation continue des composants afin d'augmenter les performances des circuits et de réduire leur coût de production. Cette miniaturisation a concerné en premier lieu les composants actifs comme les transistors MOS (Métal Oxyde Semiconducteur). Depuis le début des années 2000, elle touche aussi les composants passifs (résistances, condensateurs, inductances). Pour réduire toujours plus la surface des cartes électroniques, ces composants sont aujourd'hui intégrés dans la puce elle-même, au-dessus des circuits logiques, au niveau des interconnexions métalliques. Cette conception des circuits permet d'intégrer plus de fonctions sur une même puce.

Les capacités MIM (Métal/Isolant/Metal) font partie de ces composants passifs qui sont maintenant embarqués dans les puces. Elles sont utilisées dans les mémoires DRAM (Dynamic Random Access Memory), des applications de filtrage radiofréquence (RF) ou comme convertisseurs analogique – digital. La valeur de la capacité est définie par l'expression :

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d}$$

avec ϵ_0 : la permittivité du vide,
 ϵ_r : la constante diélectrique de l'isolant,
S: la surface de la capacité,
d: l'épaisseur du diélectrique.

Pour augmenter la densité de capacité des capacités MIM, et ainsi réduire la taille des circuits, une solution consiste donc à diminuer l'épaisseur du diélectrique. Cependant, l'épaisseur de diélectrique ne doit pas être trop faible pour ne pas dégrader les performances électriques de la capacité tels que les courants de fuites, la tension de claquage... Une autre solution est d'augmenter la surface de la capacité. Des capacités avec une architecture en trois dimensions sont maintenant développées. Cette solution n'est néanmoins pas suffisante pour atteindre des densités de capacité élevées. Pour cela, il est nécessaire de remplacer les diélectriques conventionnels SiO_2 ($\epsilon = 3.9$) et Si_3N_4 ($\epsilon = 6.9$) par des diélectriques à haute permittivité diélectrique dits "high-k". Des matériaux comme Al_2O_3 ($\epsilon = 9$) ou Ta_2O_5 ($\epsilon = 25$) ont été utilisés pour fabriquer des capacités d'une densité de capacité allant jusqu'à $5 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$. Cependant, le besoin d'une capacité de $10 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$ pour les prochaines générations MIM requiert l'utilisation d'un matériau avec une permittivité encore plus élevée. ZrO_2 a été retenu comme diélectrique pour développer cette application car, en plus de sa permittivité élevée, il se distingue par une valeur de gap importante (5-6 eV) ce qui permet de limiter les courants de fuite dans la capacité. Les électrodes métalliques de la capacité sont en TiN car ce matériau est relativement stable avec les oxydes.

Lorsqu'il est déposé en films minces dans les capacités MIM, ZrO_2 est un matériau cristallin contrairement aux autres matériaux précédemment utilisés (Al_2O_3 , Ta_2O_5 ...) qui sont amorphes. ZrO_2 peut se présenter sous trois structures cristallines thermodynamiquement stables à différentes températures: monoclinique, quadratique et cubique. Sa permittivité varie en fonction de la phase cristalline sous laquelle il se trouve et ϵ est égale à 17, 37 et 47 respectivement pour les phases monoclinique, cubique et quadratique. ZrO_2 doit donc être déposé dans la phase quadratique pour obtenir la capacité la plus élevée. L'objectif de cette thèse est d'optimiser les propriétés des films de ZrO_2 et de comprendre les mécanismes de formation de la phase quadratique. Le procédé retenu pour le dépôt de ZrO_2 est la méthode

Introduction générale

PEALD (Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition). L'optimisation des propriétés des films de ZrO_2 est recherchée en lien avec la mise au point du procédé de dépôt le plus performant par l'étude de différents paramètres comme la température de dépôt, le plasma, les précurseurs gazeux... Ce travail est réalisé en vue de la production de manière industrielle d'une capacité MIM en trois dimensions de $10 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$ avec le diélectrique ZrO_2 .

Ce manuscrit est divisé en cinq parties. Le premier chapitre présente les différentes capacités utilisées en microélectronique. Les propriétés physiques à l'origine de la haute permittivité des matériaux high-k sont décrites. Les différents critères de performances auxquels doivent répondre les capacités MIM sont exposés. Enfin, les propriétés physiques de ZrO_2 sont détaillées et une revue bibliographique des recherches sur les transformations de phases de la zirconite est proposée.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des techniques d'élaboration et d'analyse des couches minces constitutives de la capacité MIM. Les principes des méthodes de dépôt ALD (Atomic Layer Deposition) et PEALD utilisées pour la fabrication des films de ZrO_2 et des techniques ALD et PVD (Physical Vapor Deposition) pour le dépôt des électrodes de TiN sont exposés. La technique de dépôt PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) employée pour la synthèse de films de nitrure de silicium utilisés pour appliquer une contrainte à la capacité MIM est aussi décrite. Le principe de la spectrométrie de masse sur cellule d'effusion, employée pour l'analyse des précurseurs utilisés pour le dépôt PEALD, est détaillé. Les méthodes de caractérisation de l'empilement TiN/ ZrO_2 /TiN mises en œuvre sont nombreuses et nous décrivons brièvement le principe, le type d'information et l'appareillage utilisé pour chacune d'elles.

Le troisième chapitre énonce les résultats obtenus pour l'étude des films de ZrO_2 déposés avec le précurseur TEMAZ (tetrakis(ethylmethylamino)zirconium). Nous menons une analyse de la phase gazeuse de ce précurseur en utilisant une méthode originale de spectrométrie de masse couplée à une cellule d'effusion de Knudsen. Dans une seconde partie, nous expliquons le mécanisme de croissance des films de ZrO_2 sur les électrodes de TiN à l'aide d'analyses XPS et de calculs thermodynamiques. La capacité MIM est caractérisée électriquement et une corrélation entre les mesures électriques et les mesures physico-chimiques effectuées sur les films de ZrO_2 est établie. Les limitations des dépôts réalisés avec TEMAZ seront discutées et l'utilisation d'un autre précurseur de zirconium sera justifiée.

Au regard des résultats du chapitre 3, l'optimisation du procédé de dépôt PEALD des films de ZrO_2 avec le précurseur ZyALD (cyclopentadienyltris(diméthylamino)zirconium) est présentée dans le quatrième chapitre. L'influence de plusieurs paramètres du procédé de dépôt PEALD sur la stabilisation de la zirconite quadratique est étudiée à l'aide d'un plan d'expériences. Cette analyse est réalisée en menant des caractérisations physico-chimiques de diffraction des Rayons X, de spectroscopie Raman et SIMS sur les films de ZrO_2 . De même qu'au chapitre précédent, les résultats des mesures électriques obtenus sur les capacités MIM, élaborées avec un film de ZrO_2 déposé selon le procédé PEALD optimisé, sont développés. Ces mesures sont enregistrées sur des capacités MIM avec ZrO_2 seul ou l'empilement de diélectrique $ZrO_2/Ta_2O_5/ZrO_2$.

Le dernier chapitre fait un bilan de l'effet des différents paramètres du procédé de dépôt sur la stabilisation de la zirconite quadratique, métastable à la température de dépôt utilisée pour l'élaboration des films de ZrO_2 dans la capacité MIM. Puis nous traitons l'impact de trois post-traitements, une irradiation UV, l'application d'une contrainte

Introduction générale

mécanique et un recuit sur la structure de ZrO_2 . Ces informations sont extraites de mesures de diffraction des Rayons X et de spectroscopie Raman.

Chapitre 1

Contexte général et étude bibliographique

1	Les circuits microélectroniques et les capacités MIM	9
2	Miniaturisation des capacités MIM.....	11
3	Les diélectriques à forte permittivité.....	13
3.1	Origine physique de la constante diélectrique: la polarisation.....	13
3.2	Mécanismes de polarisation	14
4	Critère de performances des capacités MIM.....	16
4.1	Courants de fuite	17
4.2	Linéarité en tension	20
4.3	Tension de claquage	21
5	Propriétés physiques de ZrO_2	22
5.1	Structure de la zircone	22
5.2	Modèle thermodynamique des transitions de phase de la zircone	24
6	Objectifs de l'étude	27

Ce travail de thèse est consacré à la fabrication de capacités MIM (Métal/Isolant/Métal) à base de ZrO_2 que l'on intègre dans les circuits microélectronique. Nous présentons dans ce chapitre une étude bibliographique des différents domaines que nous avons explorés dans le cadre de cette étude. Dans un premier temps, les capacités MIM et leurs applications sont décrites. Dans une deuxième partie, les développements technologiques qui ont abouti à la miniaturisation des capacités MIM et notamment l'introduction de matériaux à haute permittivité diélectrique sont exposés. Les mécanismes physiques spécifiques des matériaux à haute permittivité sont ensuite développés. Le cahier des charges exigé pour les capacités MIM est aussi présenté. Enfin, les propriétés physiques du dioxyde de zirconium, appelé couramment zircone, sont développées.

1 Les circuits microélectroniques et les capacités MIM

Les circuits intégrés sont fabriqués à partir de substrats de silicium. Le nombre de circuits sur ces substrats peut aller jusqu'à quelques milliers selon leur taille et la taille de la plaque de silicium. Aujourd'hui, les circuits sont fabriqués sur des disques de 300 mm de diamètre dans les chaînes de production les plus récentes ce qui permet d'augmenter le nombre de circuits fabriqués avec un même nombre d'opérations, donc de réduire les coûts. Dans un circuit intégré, on distingue deux parties :

- la zone active au contact du silicium, constituée principalement de transistors MOS (Métal Oxyde Semiconducteur), mais parfois aussi de condensateurs. Les transistors MOS assurent le traitement logique ou analogique de l'information.
- les couches plus externes, constituées de plusieurs niveaux superposés de conducteurs, isolés entre eux par des diélectriques, qui assurent la connexion entre les différents composants actifs. On parle d'interconnexions métalliques.

Jusqu'au début des années 2000, les composants passifs (résistances, condensateurs et inductances) étaient pour leur part intégrés sous forme de composants discrets sur le circuit imprimé et n'ont été que peu concernés par la course à la miniaturisation qui anime l'industrie du semi-conducteur depuis plusieurs décennies [1]. La conséquence directe est une limitation de la miniaturisation des systèmes par les composants passifs, qui occupent une proportion grandissante dans les circuits des téléphones portables, équipement audio/vidéo ou encore les récepteurs GPS. Par exemple, plus de la moitié de la taille du circuit d'un téléphone portable, conçu en 2000, était occupée par les composants passifs comme le montre la Figure 1.



Figure 1: Circuit d'un téléphone portable avec en jaune les composants passifs.

La tendance actuelle est d'intégrer les composants passifs au niveau de la puce elle-même. Leur positionnement au-dessus des circuits logiques permet de réduire la surface totale

des circuits et d'intégrer plus de fonctions sur une même puce ce qui donne une forte valeur ajoutée au produit final. Les capacités MIM (Métal/Isolant/Métal) font partie de ces composants passifs qui sont maintenant directement fabriqués sur le silicium ou "implémentés" (intégrés) dans le réseau d'interconnexions. Les capacités MIM sont intégrées dans les derniers niveaux d'interconnexions métalliques loin des transistors pour éviter toute interaction électromagnétique. (Figure 2).

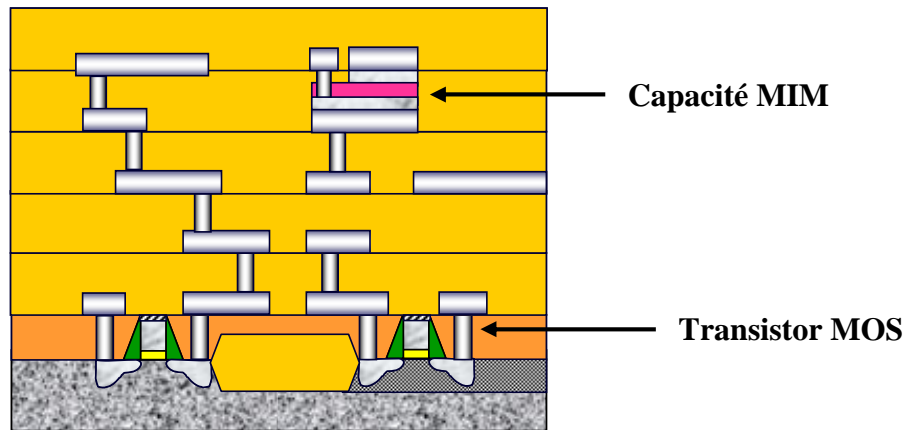


Figure 2: Schéma en coupe d'un circuit intégré avec une capacité MIM intégrée entre les deux derniers niveaux d'interconnexions métalliques.

En fonction de l'utilisation, le cahier des charges des capacités MIM peut concerner la valeur de la capacité en elle-même, les courants de fuite dans l'isolant ou encore la variation de la capacité avec la tension (linéarité en tension). Ces différentes propriétés seront détaillées dans les paragraphes suivants.

On trouve des capacités MIM dans des domaines comme:

- Les applications radio fréquence (RF)

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

Les capacités MIM peuvent aussi être reliées à une bobine et/ ou à une résistance. Elles constituent des filtres en fréquence. Dans cette application, c'est la valeur de la capacité et surtout sa stabilité en fonction de la tension appliquée qui est recherchée pour pouvoir garantir une fréquence constante lors de l'utilisation.

- Les applications analogiques

Les capacités MIM sont également utilisées comme éléments des convertisseurs analogiques - digital. Dans ce cas la capacité permet de convertir une tension fournie par un circuit analogique en une quantité de charges introduites dans le circuit digital. Pour ces applications, les valeurs de la capacité requises sont comprises entre 1 et 100 pF. Ces capacités nécessitent une grande linéarité en tension et des courants de fuite faibles.

- Les mémoires DRAM

Une capacité MIM peut-être utilisée comme élément d'une cellule mémoire. La DRAM (Dynamic Random Access Memory) est le type de mémoire à accès aléatoire le plus utilisé dans les ordinateurs. Les données sont stockées dans des cellules. Chaque cellule est

composée d'un condensateur qui mémorise la présence d'une charge ou une absence de charge ce qui définit l'état logique de la mémoire. Chaque cellule contient donc un bit unique. La sauvegarde de l'information étant primordiale dans ce genre d'application, l'aptitude de la capacité MIM à maintenir les charges à ses bornes est cruciale. Le terme « dynamic » qualifie le fait que ce type de mémoire nécessite un rafraîchissement régulier des cellules contenant les données, les courants de fuite des condensateurs rendant instables les cellules dans le temps. Ce rafraîchissement doit être effectué avec une période de l'ordre de quelques centaines de millisecondes.

2 Miniaturisation des capacités MIM

Une capacité MIM est composée d'un diélectrique et de deux électrodes métalliques. Les électrodes sont connectées aux interconnexions en cuivre des circuits. Les électrodes métalliques des capacités MIM sont en nitrure de titane, TiN. Ce matériau, qui a fait l'objet de travaux par ailleurs [3, 4], a été choisi car il présente une bonne stabilité chimique avec l'oxyde du diélectrique (Ta_2O_5 et ZrO_2). Il présente aussi un travail de sortie élevé qui permet d'avoir une hauteur de barrière électrique favorable avec le diélectrique pour permettre de limiter les courants de fuite. Nous nous concentrons ici sur l'étude du diélectrique.

Les technologies les plus avancées demandent aujourd'hui des valeurs de capacités de plus en plus élevées ainsi que certaines contraintes sur les courants de fuite et de linéarité de la capacité. Cette augmentation de la densité de capacité est nécessaire pour diminuer la surface des capacités et donc réduire la taille des circuits. La valeur de la capacité est définie selon l'expression :

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d} \quad (1)$$

Où ϵ_0 : la permittivité du vide,
 ϵ_r : la constante diélectrique de l'isolant,
S: la surface de la capacité,
d: l'épaisseur du diélectrique.

Pour augmenter la valeur de la capacité, on peut envisager de réduire l'épaisseur du diélectrique. Néanmoins, une diminution de l'épaisseur entraîne une augmentation du champ électrique dans la capacité pour une tension donnée. Par conséquent, les courants de fuite augmentent et la tension de claquage diminue. Les capacités ne sont plus fonctionnelles aux tensions d'utilisation.

Une autre solution consiste à remplacer le diélectrique traditionnellement utilisé par un autre isolant qui présente une constante diélectrique supérieure (Tableau 1). Le dioxyde de silicium SiO_2 initialement utilisé dont la permittivité est $\epsilon = 3,9$ a donc été remplacé par du Si_3N_4 de permittivité $\epsilon = 6,9$ pour atteindre une capacité surfacique de $2\text{fF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ [6]. L'oxyde d'aluminium Al_2O_3 ($\epsilon = 9$) a ensuite aussi été employé dans les capacités MIM bien qu'il présente de faibles propriétés de linéarité en tension [7]. Pour les capacités de $5\text{fF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$, le candidat retenu a été Ta_2O_5 . C'est le premier véritable matériau high-k à avoir été introduit comme diélectrique dans les capacités MIM. Ce matériau offre de réelles améliorations en termes de permittivité diélectrique ($\epsilon = 25$) par rapport à SiO_2 et Si_3N_4 , une valeur de gap acceptable (4,5 eV) pour limiter les courants de fuite et de bonnes propriétés de linéarité en tension [4].

Cependant, le besoin d'une densité de capacité de $10\text{fF}\cdot\mu\text{m}^{-2}$ pour les futures générations implique l'utilisation d'un nouveau matériau high-k. ZrO_2 est un matériau qui permet de répondre à ces nouvelles exigences de par sa permittivité pouvant s'élever jusqu'à $\epsilon = 47$ et pour sa valeur de gap importante ($\approx 5\text{-}6\text{ eV}$). Les propriétés de ZrO_2 seront détaillées précisément dans un paragraphe suivant.

Tableau 1 : Constante diélectrique des matériaux high-k utilisés dans les capacités MIM.

Matériau	ϵ
SiO_2	3.9
Si_3N_4	6.9
Al_2O_3	9
Ta_2O_5	25
ZrO_2	17-47

La seule utilisation de ZrO_2 comme matériau high-k n'est pas suffisante pour atteindre la densité de capacité de $10\text{fF}\cdot\mu\text{m}^{-2}$. Pour augmenter la densité de capacité, il est également nécessaire d'augmenter sa surface. Une nouvelle architecture pour les capacités MIM a été développée. La structure en tranchée (ou en trois dimensions) présentée sur la Figure 3a permet d'augmenter la surface développée de la capacité tout en maintenant la surface occupée constante (Figure 3b) [5]. Cette architecture a remplacé la structure planaire qui prévalait auparavant pour les capacités MIM (Figure 3c). La structure en trois dimensions est aussi utilisée pour les mémoires DRAM. Pour une épaisseur d'isolant donnée, la densité de capacité sera d'autant plus grande que le facteur de forme (rapport entre la profondeur et la largeur de la tranchée) sera élevé. Cependant, l'augmentation du facteur de forme au-delà de 10 se heurte aux performances limitées des techniques d'élaboration des films diélectriques. Des techniques de dépôt de plus en plus complexes doivent être employées (cf chapitre 2). L'utilisation de ZrO_2 dans une architecture en trois dimensions permet de produire une capacité de $10\text{fF}\cdot\mu\text{m}^{-2}$ avec un champ électrique faible dans la capacité, de faibles courants de fuite, une tension de claquage élevée et une bonne linéarité en tension.

Enfin, dans le but de stabiliser l'interface, les empilements de plusieurs diélectriques se développent de plus en plus. En effet l'ajout de diélectrique avec une forte largeur de bande interdite aux interfaces électrode / diélectrique permet de réduire les courants de fuite tout en gardant des coefficients de non linéarité bas [8-10].

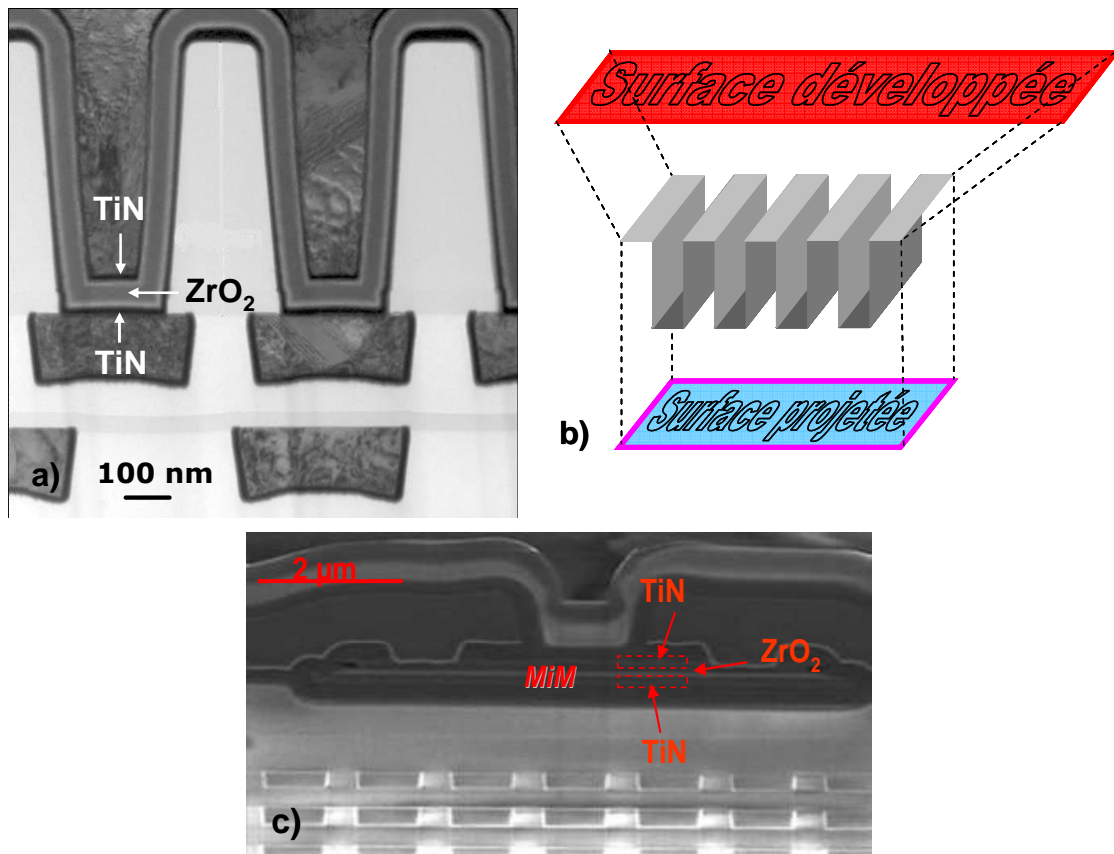


Figure 3: a) Image TEM d'une capacité MIM 3D, b) schéma montrant une comparaison entre la surface développée et la surface projetée d'une capacité MIM 3D, c) Image TEM montrant une capacité MIM planeaire.

3 Les diélectriques à forte permittivité

3.1 Origine physique de la constante diélectrique: la polarisation

Un matériau diélectrique est un milieu qui se polarise lorsqu'il est soumis à un champ électrique extérieur [11]. Cette polarisation est liée à la présence de dipôles permanents ou induits dont l'apparition correspond au déplacement de charges positives par rapport aux charges négatives sous l'application du champ électrique. Ces dipôles créent une polarisation \vec{P} qui correspond au moment dipolaire par unité de volume:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_n q_n \vec{r}_n \quad (2)$$

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

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

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} = \varepsilon_0 (\varepsilon_r - 1) \vec{E} \quad (3)$$

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} = \varepsilon \vec{E} = \vec{P} + \varepsilon_0 \vec{E} \quad (4)$$

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

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

$$\vec{P} = N \alpha \varepsilon_0 \vec{E}_{loc} \quad (5)$$

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

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_0} \quad (6)$$

Avec la relation (4), il vient:

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \frac{(\varepsilon - \varepsilon_0) \vec{E}}{3\varepsilon_0} = \frac{\varepsilon_r + 2}{3} \vec{E} \quad (7)$$

On définit à l'aide des relations (3), (5) et (7) la formule de Clausius-Mossotti qui lie la permittivité relative et la polarisabilité α :

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{N \alpha}{3} \quad (8)$$

3.2 Mécanismes de polarisation

Un atome neutre ou un ion au sein d'un solide est un assemblage élastique plus ou moins souple de charges nucléaires (positives) et électroniques (négatives). Lorsque cet assemblage est soumis à un champ électrique extérieur, la position relative de ces charges est perturbée. Ce mouvement des charges est à l'origine de la polarisation. On distingue trois mécanismes de polarisation:

- La polarisation électronique due à un déplacement du barycentre du nuage d'électrons par rapport au noyau atomique dans la direction opposée du champ (Figure 4). On parle d'un atome polarisé électroniquement. Cette polarisation induit un champ électrique au sein de l'atome qui tend à compenser l'effet du champ extérieur.

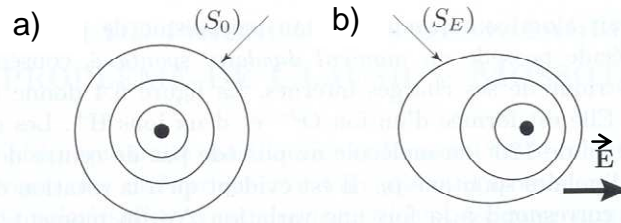


Figure 4: Représentation schématique du mécanisme de polarisation électronique. a) Situation sans champ, b) situation en présence d'un champ. (S_0) et (S_E) surfaces d'égales densités électroniques.

- La polarisation ionique issue du mouvement des atomes les uns par rapport aux autres dans une molécule ionique. Ce mouvement est induit par le champ électrique externe. Cette polarisation est dominante dans le cas des oxydes de permittivité relative supérieure à 10. (Figure 5).

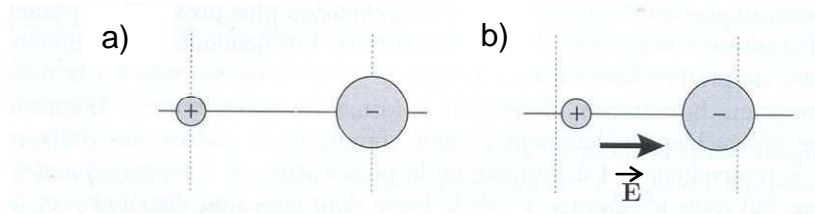


Figure 5: Illustration schématique du mécanisme de polarisation ionique. a) Positions de repos à champ nul, b) positions en présence du champ.

- La polarisation dipolaire qui concerne les molécules possédant un moment dipolaire permanent, conséquence d'une distribution asymétrique de ses charges internes. C'est par exemple le cas pour les molécules d'eau. Ces molécules sont susceptibles de se déplacer et de tourner sur elles-mêmes. En l'absence de champ électrique, les molécules sont libres de s'orienter dans toutes les directions. Sous l'application du champ, les molécules tournent et tendent à s'orienter dans la direction du champ. C'est cette rotation qui est à l'origine du mécanisme de polarisation dipolaire (Figure 6).

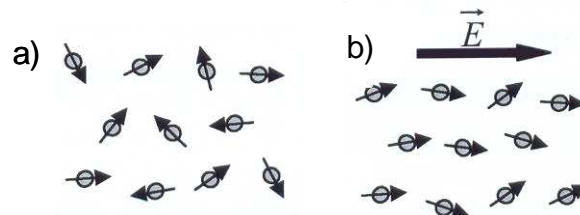


Figure 6: Représentation schématique du mécanisme de polarisation dipolaire. a) Orientation des dipôles au repos, b) orientation des dipôles en présence du champ.

La polarisabilité totale α peut être définie en fonction des facteurs de polarisabilité électronique α_e , polarisabilité ionique α_i et polarisabilité dipolaire α_d tel que:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_d \quad (9)$$

Ainsi la relation (5) définissant la polarisation totale peut s'écrire :

$$P = N\varepsilon_0(\alpha_e + \alpha_i + \alpha_d)E_{loc} \quad (10)$$

La contribution de chacun des mécanismes sur la polarisation totale peut être observée expérimentalement par la mesure spectroscopique en fréquence de la constante diélectrique [12]. La Figure 7 montre le spectre typique de la polarisabilité d'un matériau diélectrique des fréquences radioélectriques aux fréquences optiques.

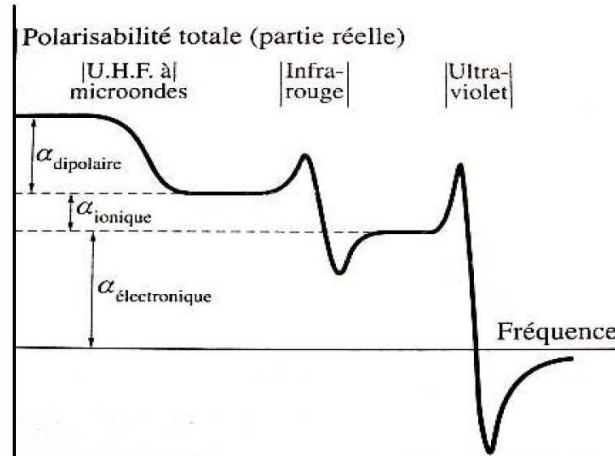


Figure 7: Contribution des différents facteurs de polarisation à la polarisabilité totale par rapport à la fréquence.

Dans le cas de ZrO_2 , la polarisation électronique est assez faible et la permittivité électronique est de l'ordre de $\varepsilon_e \approx 5$ [13, 14, 15, 16]. Cette polarisation est peu anisotrope et ne dépend pas de la phase cristalline. La polarisation dominante dans ZrO_2 provient de la contribution du réseau, c'est-à-dire du mouvement interne des atomes (polarisation ionique et dipolaire). Cette polarisation est beaucoup plus anisotrope et dépend fortement de la structure cristalline. Pour la phase cubique, la polarisation provenant du réseau est isotrope et la somme des permittivités dipolaire et ionique est telle que $\varepsilon_d + \varepsilon_i \approx 32$. Pour la phase quadratique, la polarisation du réseau est anisotrope. Selon les axes a et b, $\varepsilon_d + \varepsilon_i \approx 42$ et selon l'axe c, $\varepsilon_d + \varepsilon_i \approx 15$. La polarisation liée au réseau dans la phase monoclinique est aussi anisotrope et $\varepsilon_d + \varepsilon_i \approx 12$ selon l'axe c. Pour comparaison, la permittivité électronique de SiO_2 est $\varepsilon_e = 2.1$ pour une permittivité totale de 3.9 [17].

4 Critère de performances des capacités MIM

La capacité MIM doit répondre à plusieurs critères de performances électriques et notamment:

- de faibles courants de fuites
- une faible variation de la capacité en fonction de la tension (linéarité en tension)
- une tension de claquage élevée (\gg à 10 V pour les applications de gestion de puissance)

4.1 Courants de fuite

Lorsqu'on applique une tension continue aux bornes d'un condensateur, des courants de fuites apparaissent dans l'isolant. Ces courants de fuite sont causés par différents types de défauts liés au diélectrique lui-même ou à la structure de la capacité MIM qui vont permettre le passage d'électrons dans l'isolant et ainsi créer un courant entre les deux électrodes. Différents mécanismes de conduction sont mis en jeu. Ces mécanismes sont décrits en fonction du champ électrique appliqué à la capacité. Ce champ E est défini par le rapport entre la tension imposée aux bornes de la capacité V et l'épaisseur du diélectrique d :

$$E = \frac{V}{d} \quad (11)$$

Les mécanismes de conduction peuvent être distingués en deux catégories, la conduction limitée par les électrodes et la conduction limitée par le volume, c'est-à-dire par le diélectrique lui-même.

4.1.1 Conduction limitée par les électrodes

Ce type de conduction dépend de la possibilité d'injecter des charges depuis l'électrode vers le diélectrique. Dans ce cas, les porteurs injectés traversent simplement le matériau au niveau de la bande de conduction pour les électrons, et de la bande de valence pour les trous.

4.1.1.1 Conduction Schottky

La conduction Schottky ou émission thermoélectronique apparaît pour des champs faibles ($E < 0,5$ MV/cm) et des températures assez élevées ($T > 200^\circ\text{C}$) [18]. Le courant Schottky est attribué à des électrons surmontant la barrière énergétique Φ_0 vers la bande de conduction du diélectrique (Figure 8). Les électrons associés à ce type de conduction sont appelés porteurs énergétiques. L'expression du courant s'exprime par l'équation de Schottky-Richardson [19, 20]:

$$J = \frac{4\pi m^* q (kT)^2}{h^3} \exp \left[-\frac{q}{kT} \left(\Phi_0 - \sqrt{\frac{q}{4\pi\epsilon} E} \right) \right] \quad (12)$$

Avec: E le champ appliqué dans le diélectrique
 m^* la masse effective de l'électron
 Φ_0 la hauteur de barrière
 ϵ la constante diélectrique
 q la charge de l'électron
 h la constante de Planck
 k la constante de Boltzmann

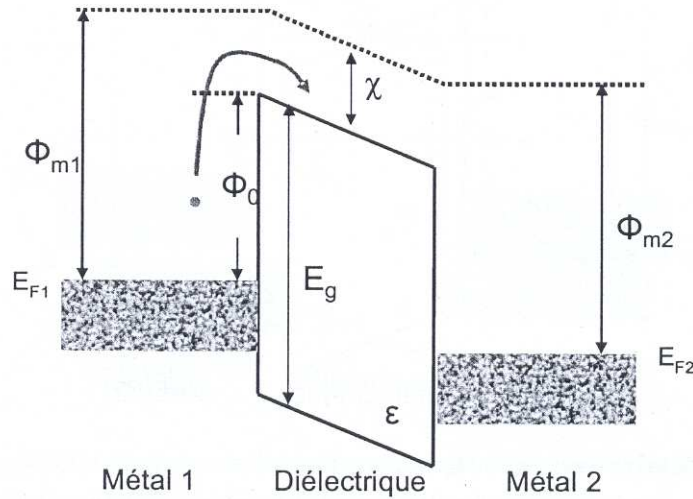


Figure 8: Diagramme de bandes d'énergie dans le cas d'une émission Schottky.

4.1.1.2 Conduction tunnel direct et Fowler Nordheim

L'effet tunnel désigne la propriété que possède une particule de franchir une barrière de potentiel, franchissement impossible selon la mécanique classique. Généralement, la fonction d'onde d'une particule ne s'annule pas au niveau de la barrière de potentiel mais s'atténue à l'intérieur du diélectrique. Si à la sortie de la barrière de potentiel, la particule possède une probabilité de présence non nulle, elle peut traverser cette barrière. Dans le cas d'une capacité, pour de forts champs électriques, des diélectriques d'épaisseur supérieure à 3 nm ou quel que soit le champ électrique lorsque l'épaisseur est inférieure à 3 nm, la conduction peut se faire par transfert d'électron d'une électrode à une autre à travers l'oxyde par effet tunnel (Figure 9). La barrière énergétique vue par les électrons est trapézoïdale [21]. Ce type de conduction appelée "tunnel direct", est souvent qualifié de conduction par porteurs "froids" en référence à leur faible niveau énergétique avant d'être injectés dans l'oxyde.

D'autre part, à fort champ électrique, le transfert d'électron peut aussi se faire par effet tunnel d'une électrode vers l'isolant. Dans ce cas la barrière énergétique vue par les électrons est triangulaire. On parle dans ce cas de conduction tunnel de type Fowler-Nordheim dont l'expression du courant est donnée par la relation suivante [22]:

$$J = \frac{q^2 m}{8\pi \hbar^* \Phi_0} E^2 \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m^* q} \Phi^{3/2}}{3\hbar E}\right) \quad (13)$$

Avec: $\frac{m}{\hbar}$ la masse d'un électron
 défini par $\hbar = h / 2\pi$

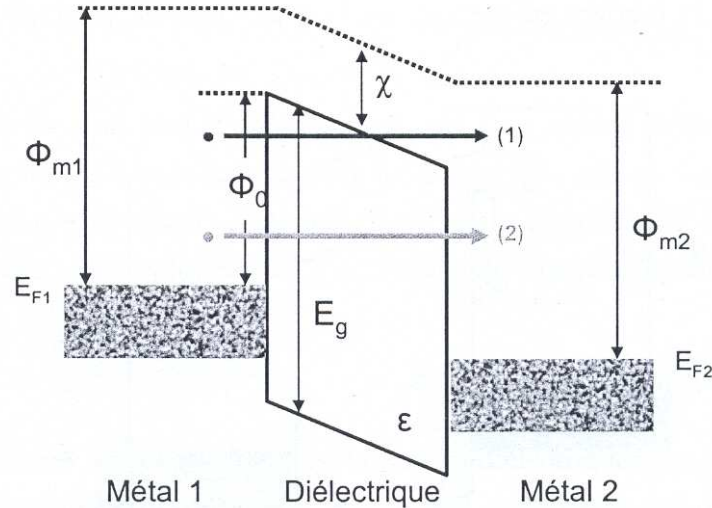


Figure 9: Diagramme de bandes d'énergie pour une capacité MIM dans le cas: (1) d'une conduction Fowler-Nordheim, (2) d'une émission tunnel direct.

4.1.2 Conduction limitée par le volume

Ce mode de conduction est celui pour lequel le transport des charges est contrôlé par le volume c'est-à-dire le diélectrique lui-même. La conduction dépend des propriétés intrinsèques du diélectrique et notamment de la présence de pièges dans sa bande interdite. La conduction est alors assurée par des transitions de porteurs entre niveaux de pièges.

4.1.2.1 Conduction Poole Frenkel

La conduction par effet Poole Frenkel correspond à l'émission thermo-ionique d'électrons depuis un piège, situé dans le volume du diélectrique. Les électrons sont successivement capturés puis relâchés par les pièges. Cette émission est causée par l'application d'un fort champ électrique au système qui permet d'abaisser la barrière énergétique des pièges. Ces pièges peuvent être des défauts ponctuels dans le diélectrique ou des liaisons pendantes (Figure 10). L'expression générale du courant s'écrit [23-25]:

$$J = CE \exp\left(-\frac{q\Phi}{kT}\right) \exp\left(\frac{\beta_{PF}}{kT} \sqrt{E}\right) \quad (14)$$

$$\text{où } \beta_{PF} = \left(\frac{q}{\pi\epsilon}\right)^{1/2} \quad (15)$$

Avec : C une constante proportionnelle à la densité de pièges
 Φ la hauteur de barrière des pièges
 E le champ appliqué au diélectrique
 β_{PF} la constante de Poole Frenkel

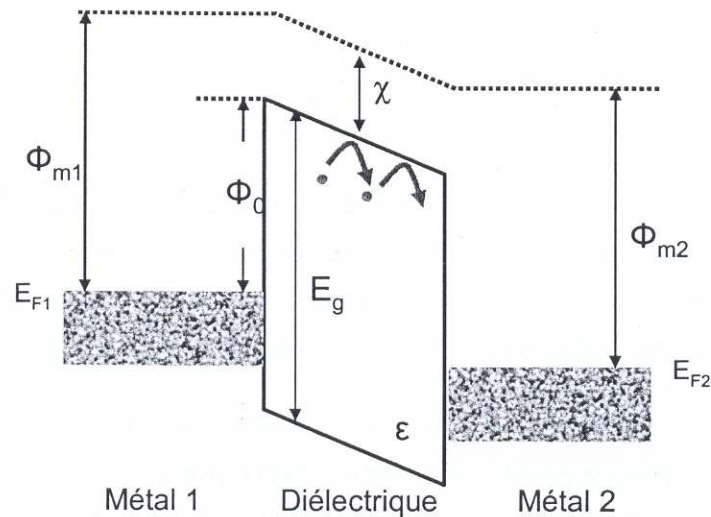


Figure 10: Diagramme de bandes d'énergie illustrant l'effet Poole Frenkel.

4.1.2.2 Conduction ionique

Il n'a été question jusqu'ici que de conduction électronique mais les ions peuvent aussi contribuer à la conduction des matériaux solides. La conduction ionique a lieu quand des ions (liés à des impuretés ou des défauts) migrent dans le diélectrique. Dans ce cas la mobilité dépend peu du champ appliqué mais est activée en température.

4.2 Linéarité en tension

La permittivité étant liée à l'orientation et aux nombres de dipôles sous un champ électrique, la valeur de la capacité varie en fonction du champ électrique et donc de la tension appliquée au condensateur. La variation observée de la capacité en fonction de la tension appliquée est de type parabolique quels que soient les diélectriques étudiés comme le montre la Figure 11. Pour la capacité MIM, la linéarité en tension est un facteur déterminant. Une faible non-linéarité est indispensable pour éviter, par exemple, la déformation de signaux de grande amplitude.

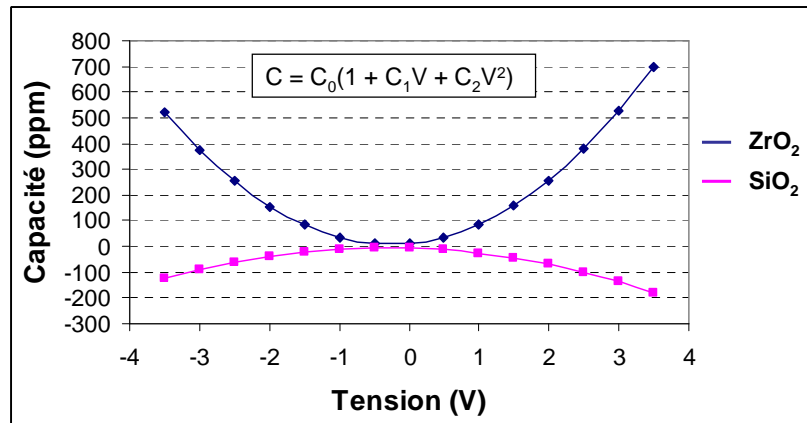


Figure 11: Variation relative de la capacité des capacités MIM Si polycristallin/SiO₂/Si polycristallin et TiN/ZrO₂/TiN en fonction de la tension appliquée à leurs bornes.

L'expression de la capacité en fonction de la tension appliquée à ses bornes s'écrit :

$$C = C_0(1 + C_1V + C_2V^2) \quad (16)$$

où C_0 est la valeur de la capacité à 0V, C_1 est le coefficient linéaire (exprimé en ppm/V) et C_2 est le coefficient quadratique (exprimé en ppm/V²).

Le coefficient C_2 est intrinsèque au matériau et dépend des dipôles et de l'anisotropie moléculaire du matériau [26]. Le coefficient C_1 est quant à lui extrinsèque au matériau. Ce coefficient est associé à la présence de charges dans le diélectrique ou aux interfaces du diélectrique avec les électrodes. Il peut aussi être lié à des asymétries de structure (gradients de concentration, densité du diélectrique, électrodes asymétriques) [27] ou à la rugosité des électrodes [2].

4.3 Tension de claquage

La tension de claquage est la tension à laquelle a lieu une perte irréversible des propriétés diélectriques de l'isolant. Pour qu'un claquage électronique survienne, il est nécessaire qu'il existe dans le matériau des électrons de conduction pouvant être accélérés par le champ électrique et ainsi atteindre une énergie comparable à l'énergie d'ionisation des atomes constitutifs. Lors d'une collision ionisante avec un atome du matériau, l'électron incident peut céder à l'atome assez d'énergie pour l'ioniser sans être piégé. L'atome se charge positivement en libérant un nouvel électron. On a alors deux électrons libres qui peuvent à leur tour provoquer une nouvelle collision ionisante et ainsi de suite selon un processus d'avalanche. Néanmoins chaque électron libre dans le matériau condensé n'est pas forcément capable d'acquérir l'énergie nécessaire pour ioniser un atome. Il existe un couplage résonnant qui force les électrons à échanger de l'énergie avec les phonons. Il existe donc un champ seuil E_s (de l'ordre de 10^8 V.m^{-1}) en dessous duquel le découplage ne se produit jamais et les collisions ionisantes n'ont jamais lieu. Pour que le claquage se produise, le champ doit être supérieur au champ seuil et il faut qu'un nombre suffisant d'électrons soit formés par avalanche pour que le courant d'avalanche, dû aux ionisations en chaîne, provoque ensuite localement la fusion et éventuellement l'évaporation du matériau.

Pour des raisons de fiabilité électrique, les applications utilisant des capacités MIM nécessitent des tensions de claquage élevées. D'une application à une autre les tensions aux bornes des condensateurs peuvent varier et les capacités MIM doivent pouvoir supporter des

tensions d'au moins 10V en valeur absolue. Expérimentalement, la tension de claquage est définie lorsque la densité de courant augmente irréversiblement et atteint 1 A.cm^{-2} .

5 Propriétés physiques de ZrO_2

ZrO_2 est un matériau utilisé, en plus de ses applications dans la microélectronique, dans le domaine médical comme revêtements d'implants dentaires ou de prothèses orthopédiques de part ses propriétés de résistance à la corrosion, sa haute dureté et sa bonne biocompatibilité [28]. ZrO_2 se distingue aussi par de bonnes propriétés de conductivité électrique et est employé comme électrolyte solide dans des piles à combustible [29]. Les aubes de turbines de centrales électriques sont recouvertes de ZrO_2 car c'est un matériau réfractaire et qui présente une conductivité thermique faible [30]. Il est aussi employé dans les gainages de combustible pour réacteurs nucléaires ou dans les containers de stockage des déchets nucléaires radioactifs pour sa bonne résistance aux radiations nucléaires [31, 32].

Comme nous l'avons abordé au paragraphe 2, une des solutions pour améliorer la valeur de capacité des dispositifs MIM consiste à utiliser un matériau à haute permittivité diélectrique. C'est la zircone, ZrO_2 , qui a été choisie pour la conception des capacités de $10 \text{ fF}.\mu\text{m}^{-2}$ chez STMicroelectronics car sa constante diélectrique ϵ_r est potentiellement plus élevée [13] et ses courants de fuite plus faibles [33] que pour Ta_2O_5 .

5.1 Structure de la zircone

Contrairement à Ta_2O_5 qui est amorphe lorsqu'il est déposé en films minces et intégré dans les capacités de $5 \text{ fF}.\mu\text{m}^{-2}$, ZrO_2 est cristallin. A température ambiante, il se présente dans la structure monoclinique. Cependant, à plus haute température, ZrO_2 change de structure cristalline. Lorsque l'on élève la température au-delà de 1500K, ZrO_2 se stabilise dans la structure quadratique. A partir de 2600K, ZrO_2 se transforme à nouveau et les atomes se réorganisent selon une maille cubique. Au-delà de 3000K, ZrO_2 est à l'état liquide. Le diagramme de phase binaire oxygène-zirconium calculé avec le logiciel Factsage [34] et en utilisant la base de données thermodynamique SGTE [35] est représenté sur la Figure 12.

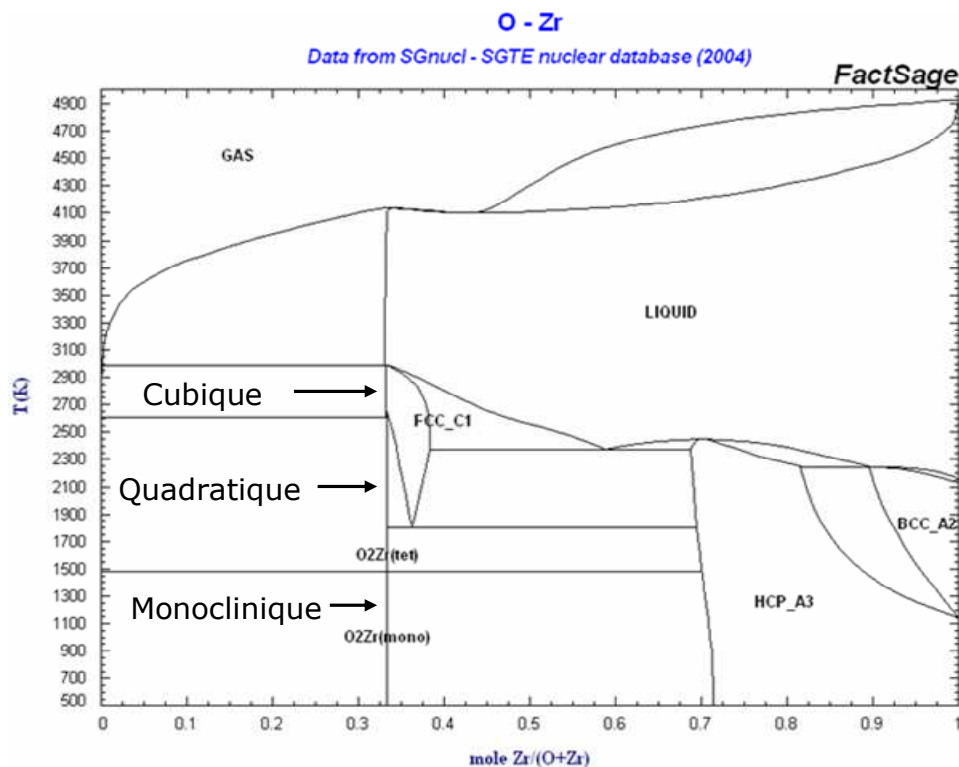


Figure 12: Diagramme de phase binaire oxygène-zirconium

La constante diélectrique de ZrO_2 dépend de sa structure cristalline. Zhao et Vanderbilt [13] ont déterminé les constantes diélectriques pour chaque structure cristalline par calcul *ab initio*. Les résultats des calculs donnent des valeurs égales à $\epsilon = 17, 47, 37$ respectivement pour les phases monoclinique, quadratique et cubique. La valeur obtenue pour la phase monoclinique est en accord avec les résultats expérimentaux de Feinberg et al. [14]. Par contre, aucune mesure expérimentale de la constante diélectrique de ZrO_2 quadratique et cubique n'est reportée dans la littérature à notre connaissance.

Afin d'optimiser les performances des capacités MIM et notamment la densité de capacité, il est donc primordial d'élaborer un diélectrique ZrO_2 quadratique et stable dans le temps. Cependant, comme on peut le remarquer en observant le diagramme de phase binaire oxygène-zirconium, la phase quadratique n'est pas la structure stable à température ambiante. On trouve néanmoins dans la littérature des travaux montrant que ZrO_2 peut être dans la phase quadratique à basse température lorsqu'il est synthétisé sous la forme de fines poudres [36] ou de films minces ($\approx 100\text{nm}$) produit par dépôt CVD par couche atomique (Atomic Layer Deposition, ALD) par exemple [37-40]. Lorsque l'épaisseur des films déposés augmente la phase monoclinique apparaît. Kukli et al. [41, 42] ont déposé des films de ZrO_2 de différentes épaisseurs sur substrat de Si par ALD. La phase principale des films de 5 à 30 nm est la phase cubique et la phase principale des films de 125 nm est la phase quadratique. La présence de ZrO_2 quadratique dans des couches minces est aussi observée pour des films déposés par d'autres techniques comme le procédé Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) [43-46], la pulvérisation [47] ou le procédé sol-gel [48]. Yeh [49], Tsuchiya [50], Kukli [42] et Karlsson [51] ont reporté être parvenus à réaliser des films minces de ZrO_2 de structure quadratique sur des substrats tel que NaCl, Ge, quartz ou Si cristallin. L'utilisation de différents types de recuit permet aussi de transformer ZrO_2 dans sa structure quadratique [48, 50].

5.2 Modèle thermodynamique des transitions de phase de la zirconne

ZrO₂ peut donc être produit dans la structure cristalline quadratique à température ambiante à partir d'un grand nombre de conditions différentes. Garvie [52] a essayé le premier de proposer une interprétation afin de comprendre les mécanismes de stabilisation de la phase quadratique. Il s'est intéressé notamment à la transition de phase entre ZrO₂ quadratique et monoclinique. Cette transition de phase de type martensitique est très bien décrite par Kelly et al. [53]. A partir du formalisme de Filipovich et Kalinina [54], Garvie détermine l'énergie libre d'un microcristal sphérique, G, par l'expression :

$$G = \frac{4}{3}\pi r^3 \psi + 4\pi r^2 \sigma \quad (17)$$

où r est le rayon du microcristal
ψ est l'énergie libre par unité de volume d'un cristal de rayon infini
σ est l'énergie libre de surface du cristal.

La différence d'énergie libre entre deux phases cristallines, par exemple entre la phase quadratique et monoclinique de ZrO₂, s'écrit alors:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 (\psi' - \psi) + 4\pi r^2 (\sigma' - \sigma) \quad (18)$$

où ψ' et σ' correspondent à l'énergie libre par unité de volume et à l'énergie libre de surface d'un cristal sous la phase stable à haute température (la phase quadratique pour ZrO₂) et ψ et σ à celle de la phase stable à basse température.

A partir de la relation (18), on peut déterminer un rayon critique r_c du cristal tel que ΔG = 0 à une température T inférieure à la température normale de transition entre les deux phases. Si le rayon r du microcristal est inférieur à r_c, la phase normalement stable à haute température peut exister à la température T inférieure à la température normale de transition et on a:

$$r_c = \frac{-3(\sigma' - \sigma)}{(\psi' - \psi)} \quad (19)$$

Ramené au cas de ZrO₂, si les cristaux présentent un rayon r inférieur au rayon critique r_c à une température T inférieure à la température de transition entre quadratique et monoclinique, alors les cristaux présente la structure quadratique à cette température T. Garvie aboutit à ce résultat en faisant l'hypothèse que l'énergie de surface de la phase quadratique est inférieure à l'énergie de surface de la phase monoclinique [55]. Le même résultat peut-être obtenu pour la stabilisation de la phase cubique car l'énergie de surface de la phase cubique est aussi inférieure à l'énergie de surface de la phase monoclinique [56].

Si on développe l'énergie libre par unité de volume selon une série de Taylor, on obtient:

$$(\psi' - \psi) = q \left(1 - \frac{T}{T_b}\right) \quad (20)$$

où q est la chaleur de transformation par unité de volume et T_b est la température de transformation entre les deux phases du cristal.

Garvie définit l'énergie de surface en faisant appel au modèle des liaisons pendantes. Dans ce modèle, l'énergie de surface d'un solide provient du déséquilibre entre les forces agissant sur les atomes de surfaces et les forces agissant sur les mêmes atomes au centre du cristal. Ainsi, c'est l'énergie de la liaison qui lie de manière asymétrique l'atome de surface au reste du cristal qui est le paramètre prépondérant et qui gouverne l'intensité de l'énergie de surface du solide. De plus, les atomes de surfaces possèdent des liaisons pendantes dans l'espace. Si les liaisons chimiques absorbent de l'énergie (et deviennent donc plus faibles) selon un procédé endothermique (absorption d'eau...), l'énergie de surface va diminuer. C'est ce qui se passe lors de la fusion d'un matériau ou lors de la transition entre deux phases solides. Dans le cas de la fusion d'un matériau, si l'on trace l'énergie libre de surface en fonction de la température, on remarque qu'une discontinuité a lieu au niveau de la température de fusion. L'amplitude de cette discontinuité est proportionnelle à la chaleur latente de fusion et il vient:

$$(\sigma' - \sigma) = \frac{BL_f}{AN} \quad (21)$$

avec B le rapport entre le nombre de liaisons pendantes et le nombre de liaisons liantes
 L_f la chaleur latente de fusion
 A la surface occupée par un atome
 N le nombre d'Avogadro.

Bruce [57] a utilisé ce modèle pour calculer les énergies de surface de plusieurs céramiques. Les résultats qu'il a obtenus sont en accord avec ceux obtenus par plusieurs auteurs avec d'autres méthodes.

Le modèle thermodynamique présenté jusqu'ici ne tient pas compte des effets de contraintes. Néanmoins la pression (contrainte hydrostatique) a une influence sur la transition entre les deux phases. L'application d'une pression permet d'augmenter le rayon critique des cristaux et donc de diminuer la température à laquelle la phase quadratique est observable. D'autre part des contraintes internes existent aussi. Chaque grain constituant le matériau polycristallin possède une orientation cristallographique différente de celle des grains voisins et ceci entraîne l'application d'une contrainte entre grains. Des contraintes internes apparaissent aussi lors de la transformation. En effet, le volume de la maille monoclinique est différent de celui de la maille quadratique. Lors de la transformation de la phase quadratique à la phase monoclinique, le cristal monoclinique en croissance dans une matrice quadratique est contraint par cette matrice. Enfin, les coefficients de dilatation thermique des deux phases sont différents [46]. Ces contraintes internes vont conduire à l'augmentation la valeur du rayon des cristaux. La relation (18), en prenant en compte l'effet des contraintes, peut donc être réécrite et prend la forme :

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 (\psi' - \psi) + 4\pi r^2 (\sigma' - \sigma) + \frac{4}{3} \pi r^3 (\varepsilon' - \varepsilon) \quad (22)$$

$$\text{et } r_c = \frac{-3(\sigma' - \sigma)}{(\Delta\psi + \Delta\varepsilon)} \quad (23)$$

où $\Delta\varepsilon$ est la variation d'énergie associée aux contraintes mécaniques par unité de volume. Lange [58] a complété ce modèle en l'étendant pour toutes les transitions de phase du ZrO_2 et en mentionnant le fait que des microcraquelures et des macles peuvent se former lors de la transformation de la phase quadratique à monoclinique. Les microcraquelures et les macles peuvent ainsi relâcher l'effet des contraintes imposées par la matrice environnante. La différence d'énergie libre entre deux phases cristallines dans le cas de formation de microcraquelures et de macles s'écrit alors, selon le formalisme de Lange [58]:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3(\psi' - \psi) + 4\pi r^2(\sigma' - \sigma) + \frac{4}{3}\pi r^3(\varepsilon' - \varepsilon) + \frac{A_c \sigma_c}{V} + \frac{A_m \sigma_m}{V} \quad (24)$$

avec σ_c l'énergie de surface des microcraquelures par unité de surface

σ_m l'énergie de surface des macles par unité de surface

A_c la surface des microcraquelures

A_m la surface des macles

V le volume de la particule.

Le relâchement des contraintes mécaniques par les microcraquelures et les macles va ainsi entraîner une diminution de la valeur du rayon critique des cristaux.

Pour que la transformation d'une phase cristalline à une autre se produise, le critère thermodynamique présenté ci-dessus doit être respecté mais la transformation doit aussi être initiée par nucléation [52, 59]. Le phénomène de nucléation correspond à la mise en vibration des plans atomiques (et donc des mailles cristallines) ou de dislocations présentes dans le matériau. Cette mise en vibration peut être engendrée par agitation thermique, des contraintes internes ou appliquées au matériau. Un nombre suffisant de plans ou de dislocations doit être mis en vibration pour atteindre un volume critique d'activation (germe critique). Ce volume dépend donc des contraintes appliquées et de la température. Une énergie d'activation suffisante doit être fournie afin d'initier la nucléation [59, 60]. Olson montre que cette énergie d'activation dépend de ΔG , du volume critique d'activation et de la forme des cristaux. Olson étudie aussi le paramètre limitant dans le processus de nucléation martensitique. Pour lui c'est la formation du site de nucléation par la mise en vibration des dislocations qui est le phénomène limitant plutôt que la mise en vibration des plans atomiques ou la croissance du germe en lui-même. A partir des résultats d'Olson, Behrens [61] définit une vitesse de nucléation N , selon une loi de type Arrhénius tel que:

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (25)$$

où Q est l'énergie d'activation de la nucléation

T la température

R la constante des gaz parfaits.

Plusieurs travaux dans la littérature rapportent des expériences dont les résultats sont en accord avec le modèle de Garvie et Lange. Qin [62, 63] a notamment utilisé ce modèle thermodynamique pour étudier la variation de la microstructure de films de ZrO_2 formés sur des alliages de zirconium utilisés comme gainage pour des combustibles d'uranium dans le domaine du nucléaire. A l'aide de ce modèle, Qin établit une corrélation entre la quantité de

phase quadratique dans le film, les contraintes macroscopiques et internes, la taille des grains de ZrO_2 et la microstructure des films de ZrO_2 . Il identifie ensuite les paramètres prépondérants permettant de stabiliser la structure colonnaire des grains de ZrO_2 et d'améliorer la résistance à la corrosion des alliages de zirconium. Benali [45, 64] montre que lorsque un film de ZrO_2 déposé par MOCVD présentant une contrainte résiduelle initiale compressive est soumis à une contrainte externe tensile à l'aide d'un système de flexion quatre points, on assiste à une transformation partielle de ZrO_2 quadratique en ZrO_2 monoclinique.

D'autres travaux interprètent la stabilisation de la phase quadratique par la présence de lacunes d'oxygène dans ZrO_2 . Gottardi et al. [65] montrent que lorsque les films de ZrO_2 , déposés par sputtering sous un plasma d'argon, sont sous-stœchiométrique en oxygène, ZrO_2 est essentiellement de structure quadratique ou cubique. Par contre, lorsque les films sont déposés sous un plasma d'argon et d'oxygène et que la stœchiométrie est respectée, ils sont sous la phase monoclinique. Ma [66] obtient les mêmes résultats et propose que les lacunes d'oxygène permettent une réorganisation des liaisons Zr-O et une stabilisation dans la phase quadratique. Scardi [67] explique qu'un simple vieillissement à l'air du ZrO_2 entraîne une diminution de la contrainte dans le film. La disparition des lacunes sous l'effet du vieillissement provoque la disparition des déformations du réseau et la transformation de ZrO_2 cubique et quadratique en ZrO_2 monoclinique. Dutta [68] montre que la présence de lacunes d'oxygène permet une augmentation de la constante diélectrique de ZrO_2 mais qu'il ne relie pas à une évolution de la microstructure de ZrO_2 et la formation de la phase cubique ou quadratique. La présence de lacunes favorise aussi les courants de fuite.

On peut remarquer que cette deuxième manière d'interpréter la stabilisation de la phase quadratique présente des similitudes avec l'interprétation proposée par Garvie. En effet, comme le développe Scardi, les lacunes d'oxygène ont une influence sur la contrainte dans ZrO_2 et sur ses propriétés mécaniques. On peut aussi supposer que lorsque ZrO_2 est sous-stœchiométrique ses énergies volumique et surfacique sont modifiées.

Dans la suite de ce travail, nous nous efforcerons de faire le lien entre les résultats expérimentaux que nous avons obtenus et les paramètres rentrant en jeu pour la stabilisation de la zircone quadratique évoqués par Garvie et Lange [52, 58].

6 Objectifs de l'étude

L'objectif de ce travail vise à développer un condensateur MIM à haute densité de capacité pour des applications analogiques et radiofréquence. Le cahier des charges à atteindre pour ce dispositif adresse ces multiples applications:

Densité de capacité

- Architecture en 3 dimensions
- Valeur de la capacité supérieure ou égale à $10\text{fF}/\mu\text{m}^2$.

Performances électriques

- Densité de courants de fuite: $J @ 5V @ 25^\circ\text{C} < 10^{-5} \text{ A/cm}^2$;
 $J @ 5V @ 125^\circ\text{C} < 10^{-4} \text{ A/cm}^2$.
- Linéarité en tension : $C1 < 150 \text{ ppm/V}$; $C2 < 500 \text{ ppm/V}^2$.
- Tension de claquage : résistance à une tension supérieure à 5,5V pendant 10 ans.

Chapitre 1: Contexte général et étude bibliographique

Ce travail se concentrera sur l'intégration d'un matériau diélectrique, ZrO_2 , pour la réalisation de la capacité 3D MIM10. L'étude du procédé de dépôt de ZrO_2 par la méthode PEALD, dont le principe est exposé au chapitre suivant, sera particulièrement détaillée. Une étude approfondie sera aussi menée pour identifier les paramètres prépondérants agissant sur la microstructure de ZrO_2 et permettant de stabiliser la phase quadratique. Plusieurs techniques de caractérisation physico-chimiques seront employées pour analyser la structure du ZrO_2 .

Bibliographie

- [1] R.K. Ulrich, W.D. Brown, S.S. Ang, F.D. Barlow, A. Elshabini, T.G.; Lenihan, H.A. Naseem, D.M. Nelms, J. Parkerson, L.W. Schaper, G. Morcan, *IEEE Circuits and Devices Magazine*, **16**, p. 16-25, 2000.
- [2] N. Gaillard, Thèse Université Joseph Fourier, “*Etudes des propriétés morphologiques, électriques et chimiques de l’interface métal/isolant et de leur impact sur les performances des capacités TiN/Ta₂O₅/TiN*”, 2006.
- [3] R. Benaboud, Thèse INPG, “*Etude thermodynamique et élaboration de dépôts métalliques (W-N-C, Ti-N-C) par PEALD (Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition) pour la réalisation d’électrodes de capacités Métal/Isolant/Métal dans les circuits intégrés*”, 2009.
- [4] E. Deloffre, Thèse INPG, “*Fabrication et caractérisation physico-chimique et électrique d’empilement TiN/Ta₂O₅/TiN. Application aux capacités MIM pour les circuits intégrés analogiques et radiofréquences*”, 2005.
- [5] M. Thomas, Thèse INPG, “*Caractérisation et développement d’architectures 3D pour capacités Métal-Isolant-Métal intégrant des électrodes en cuivre et des diélectriques à permittivité élevée*”, 2007
- [6] M. Ino, N. Inoue, M. Yoshimaru, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **41**, p. 703-708, 1994.
- [7] S. B. Chen, C. H. Lai, A. Chin, J. C. Hsieh, J. Liu, *IEEE Electron Device Letters*, **23**, p. 185-187, 2002.
- [8] S.-J. Ding, H. Hu, C. Zhu, S. J. Kim, X. Yu, M.-F. Li, B. J. Cho, D. S. Chan, M. B. Yu, S. C. Rustagi, A. Chin, D.-L. Kwong, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **51**, p. 886-894, 2004.
- [9] Y. K. Jeong, S. J. Won, D. J. Kwon, M. W. Song, W. H. Kim, O. H. Park, J. H. Jeong, H. S. Oh, H. K. Kang, K. P. Suh, *Symposium on VLSI Technology Digest of Technical Papers*, p. 222-223, 2004.
- [10] C. H. Ng, C.-S. Ho, S.-F. Sanford Chu, S.-C. Sun, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **52**, p. 1399-1409, 2005.
- [11] J.-C. Peuzin, D. Gignoux, Physique des diélectriques, EDP Sciences, Les Ulis, 2009.
- [12] C. Kittel, Physique de l’état solide, 7^{ème} édition, Ed. Dunod, Paris, 1998.
- [13] X. Zhao, D. Vanderbilt, *Physical Review B*, **65**, 075105, 2002.
- [14] A. Feinberg, C. H. Perry, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **42**, p. 513-518, 1981.

Chapitre 1: Contexte général et étude bibliographique

- [15] R. H. French, S. J. Glass, F. S. Ohuchi, Y. N. Xu, W. Y. Ching, *Physical Review B*, **49**, p. 5133-5142, 1994.
- [16] G. M. Rignanese, F. Detraux, X. Gonze, A. Pasquarello, *Physical Review B*, **64**, 134301, 2001.
- [17] F. Giustino, A. Pasquarello, *Physical Review B*, **71**, 144104, 2005.
- [18] F. C. Chiu, J. J. Wand, J. Y. Lee, S. C. Wu, *Journal of Applied Physics*, **81**, p. 6911-6915, 1997.
- [19] W. Schottky, *Physikalische Zeitschrift*, **15**, p. 872-878, 1914.
- [20] C. L. Standley, L. I. Maissel, *Journal of Applied Physics*, **35**, p. 1530-1534, 1964.
- [21] R. Coelho, B. Aladenize, *Les diélectriques*, Ed. Hermès, Paris, 1993.
- [22] T. Devoivre, Thèse INPG, “*Impact des diélectriques à forte permittivité sur les performances des transistors MOS 0.13 μm avancées*”, 2000.
- [23] H. H. Poole, *The London Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, **32**, p. 112-129, 1916.
- [24] H. H. Poole, *The London Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, **34**, p. 195-204, 1917.
- [25] J. Frenkel, *Physical Review*, **54**, p. 647-648, 1938.
- [26] R. Coelho, *Revue de Physique Appliquée*, **18**, p. 137-146, 1983.
- [27] S. Blonkowski, M. Regache, A. Halimaoui, *Journal of Applied Physics*, **90**, p. 1501-1508, 2001.
- [28] Y. Han, Y. Yan, C. Lu, *Thin Solid Films*, **519**, p. 1577-1581, 2009.
- [29] C. Haering, A. Roosen, H. Schischl, M. Schnoller, *Solid State Ionics*, **176**, p. 261-268, 2005.
- [30] A. G. Evans, D. R. Clarke, C. G. Levi, *Journal of the European Ceramic Society*, **28**, p. 1405-1419, 2008.
- [31] C. Degueldre, Ch. Hellwig, *Journal of Nuclear Materials*, **320**, p. 96-105, 2003.
- [32] B. Schuster, M. Lang, R. Klein, C. Trautmann, R. Neumann, A. Benyagoub, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **267**, p. 964-968, 2009.
- [33] J.-H. Kim, V. Ignatova, P. Kücher, J. Heitmann, L. Oberbeck, U. Schröder, *Thin Solid Films*, **516**, p. 8333-8336, 2008.
- [34] www.factsage.com.

- [35] Scientific Group Thermodata Europ 2007, www.sgte.com.
- [36] E. Bernstein, M. G. Blanchin, R. Ravelle-Chapuis, J. Rodriguez-Carvajal, *Journal of Materials Science*, **27**, p. 6519-6524, 1992.
- [37] J. Aarik, A. Aidla, H. Mändar, T. Uustare, V. Sammelselg, *Thin Solid Films*, **408**, p. 97-103, 2002.
- [38] J-J. Kim, J-M. Yang, S-A. Jang, K-Y. Lim, H-J. Cho, S-Y. Lee, M. Kawasaki, *Journal of Vacuum Science and Technology B*, **23**, p. 144-148, 2005.
- [39] A. Niilisk, J. Aarik, T. Uustare, H. Mandar, S. Tkachev, M. Manghnani, *Optical Materials and Applications, Proceedings of SPIE*, **5946**, p. 59460E-1 59460E-8, 2005.
- [40] E. Bonera, G. Scarel, M. Fanciulli, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **322**, p. 105-110, 2003.
- [41] K. Kukli, M. Ritala, T. Uustare, J. Aarik, K. Forsgren, T. Sajavaara, M. Leskelä, A. Harsta, *Thin Solid Films*, **410**, p. 53-60, 2002.
- [42] K. Kukli, K. Forsgren, J. Aarik, T. Uustare, A. Aidla, A. Niskanen, M. Ritala, M. Leskelä, A. Harsta, *Journal of Crystal Growth*, **231**, p. 262-272, 2001.
- [43] S. Harasek, H. D. Wanzenboeck, B. Basnar, J. Smoliner, J. Brenner, H. Stoeri, E. Gornik, E. Bertagnolli, *Thin Solid Films*, **414**, p. 199-204, 2002.
- [44] X. Wu, D. Landheer, M. J. Graham, H.-W. Chen, T.-Y. Huang, T.-S. Chao, *Journal of Crystal Growth*, **250**, p. 479-485, 2003.
- [45] B. Benali, M. Herbst Ghysel, I. Gallet, A.M. Huntz, M. Andrieux, *Applied Surface Science*, **253**, p. 1222-1226, 2006.
- [46] O. Bernard, A. M. Huntz, M. Andrieux, W. Seiler, V. Ji, S. Poissonnet, *Applied Surface Science*, **253**, p. 4626-4640, 2007.
- [47] S. Zhao, F. Ma, Z. Song, K. Xu, *Optical Materials*, **30**, p. 910-915, 2008.
- [48] W.-C. Liu, D. Wu, A.-D. Li, H.-Q. Ling, Y.-F. Tang, N.-B. Ming, *Applied Surface Science*, **191**, p. 181-187, 2002.
- [49] S. W. Yeh, T. Y. Hsieh, H. L. Huang, D. Gan, P. Shen, *Materials Science and Engineering A*, **452-453**, p. 313-320, 2007.
- [50] M. Tsuchiya, A. M. Minor, S. Ramanathan, *Philosophical Magazine*, **87**, p. 5673-5684, 2007.
- [51] P. G. Karlsson, J. H. Richter, J. Blomquist, P. Uvdal, T. M. Grehk, A. Sandell, *Surface Science*, **601**, p. 1008-1018, 2007.
- [52] R.C. Garvie, *The Journal of Physical Chemistry*, **82**, p. 218-224, 1978.

Chapitre 1: Contexte général et étude bibliographique

- [53] P. M. Kelly, L. R. Francis Rose, *Progress in Materials Science*, **47**, p. 463-557, 2002.
- [54] V. N. Filipovich, A. M. Kalinina, *The structure of glass: Structural transformations in glasses at high temperatures*, **vol. 5**, p. 34-38, Ed. N. A. Toropov and E. A. Porai-Koshits, New-York, 1965.
- [55] R. C. Garvie, *The Journal of Physical Chemistry*, **69**, p. 1238-1243, 1965.
- [56] R. Chaim, A. H. Heuer, D. G. Brandon, *Journal of the American Ceramic Society*, **69**, p. 243-248, 1986.
- [57] R. H. Bruce, *Science of Ceramics.*, **2**, p. 359-367, 1965.
- [58] F. F. Lange, *Journal of Materials Science*, **17**, p. 225-234, 1982.
- [59] G. B. Olson, M. Cohen, *Metallurgical Transactions A*, **7**, p. 1915-1923, 1976.
- [60] A.G. Evans, R. M. Cannon, *Acta Metallurgica*, **34**, p. 761-800, 1986.
- [61] G. Behrens, J. Martinez-Fernandez, G. W. Dransmann, A. H. Heuer, *Science and technology of zirconia V*, Ed. S. P. S. Badwal, M. J. Bannister, R. H. Hannink, Technomic Publishing AG, Basel, Switzerland, 1993.
- [62] W. Qin, C. Nam, H. L. Li, J. A. Szpunar, *Acta Materialia*, **55**, p. 1695-1701, 2007.
- [63] W. Qin, C. Nam, H. L. Li, J. A. Szpunar, *Journal of Alloys and Compounds*, **437**, p. 280-284, 2007.
- [64] B. Benali, A. M. Huntz, M. Andrieux, M. Ignat, S. Poissonnet, *Applied Surface Science*, **254**, p. 5807-5813, 2008.
- [65] G. Gottardi, N. Laidani, V. Micheli, R. Bartali, M. Anderle, *Surface and Coatings Technology*, **202**, p. 2332-2337, 2008.
- [66] C. Y. Ma, F. Lapostolle, P. Briosi, Q. Y. Zhang, *Applied Surface Science*, **253**, p. 8718-8724, 2007.
- [67] P. Scardi, M. Leoni, L. Bertamini, *Surface and Coatings Technology*, **76-77**, p. 106-112, 1995.
- [68] G. Dutta, K. P. S. S. Hembram, G. Mohan Rao, U. V. Waghmare, *Journal of Applied Physics*, **103**, 016102, 2008.

Chapitre 2

Techniques d'élaboration et de caractérisation des couches minces

1	Techniques d'élaboration de couches minces	35
1.1	Dépôt du diélectrique ZrO_2	35
1.2	Dépôt des électrodes de TiN	41
1.3	Dépôt des couches de SiN par PECVD.....	43
2	Techniques de caractérisation des films.....	43
2.1	Spectrométrie de masse sur cellule d'effusion.....	43
2.2	Diffraction des rayons X	56
2.3	Spectroscopie Raman	59
2.4	Microscopie électronique en transmission.....	61
2.5	Spectroscopie de photoélectrons X	61
2.6	Mesure de contraintes mécaniques dans un film mince.....	62
2.7	Spectrométrie de masse des ions secondaires	64
2.8	Caractérisation électrique.....	65
3	Conclusion.....	65

Les techniques d'élaboration des films minces utilisées dans ce travail sont présentées dans ce chapitre. Nous décrivons aussi les méthodes de caractérisation employées afin de déterminer les propriétés physico-chimiques des films de ZrO_2 déposés et d'évaluer le comportement thermodynamique du précurseur de zirconium utilisé pour les élaborer.

1 Techniques d'élaboration de couches minces

Pour pouvoir être utilisés comme diélectrique dans les capacités MIM, les films minces de ZrO_2 doivent répondre aux critères de performances exigées pour ces capacités en microélectronique. Il est nécessaire de pouvoir contrôler finement les épaisseurs déposées de ZrO_2 et de TiN, le matériau des électrodes. Les dépôts doivent être continus et d'épaisseur constante dans des structures en trois dimensions (tranchées pour les capacités MIM, puits pour les mémoires DRAM) sur toute la surface du substrat de Si. Les films doivent être denses et contenir très peu d'impuretés. Des films de SiN ont également été élaborés afin d'appliquer une contrainte mécanique à la capacité MIM (cf paragraphe 1.3). Les descriptions des techniques de dépôt de ces trois matériaux sont présentées dans ce paragraphe.

1.1 Dépôt du diélectrique ZrO_2

1.1.1 La méthode PEALD

1.1.1.1 Principe de la méthode PEALD

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour le dépôt en couches minces de ZrO_2 en fonction des applications visées. Parmi celles-ci on peut notamment citer:

- l'évaporation sous vide [1, 2] suivi éventuellement d'un recuit
- la pulvérisation [3-6]
- le dépôt plasma [7]
- l'épitaxie moléculaire [8]
- l'oxydation anodique [9]
- le procédé sol-gel [10, 11]
- la méthode de dépôt chimique en phase gazeuse MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) [12-15]
- les méthodes de dépôt chimique en phase gazeuse par couche atomique: Atomic Layer Deposition (ALD) [16-19] et Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition PEALD [20-22].

De toutes ces techniques de dépôt, la méthode la plus utilisée pour le dépôt de ZrO_2 dans l'industrie des semi-conducteurs, et principalement chez les fabricants de mémoires DRAM, est la technique ALD. Chez STMicroelectronics, c'est la technique PEALD qui a été choisie. Cette méthode inventée par Tuomo Suntola [23], qui est dérivée de la méthode ALD, est particulièrement bien adaptée pour le dépôt de films ultra-minces et conformes. Elle permet le dépôt d'oxydes à plus basse température que par ALD [22, 24] et répond ainsi aux besoins liés à la conception de la capacité MIM. Cette dernière se trouvant dans les derniers niveaux d'interconnexions métalliques, il est impératif d'utiliser une technique permettant un

dépôt du diélectrique à une température très inférieure à 400°C pour ne pas détériorer les performances et la fiabilité des interconnexions métalliques.

Les procédés ALD et PEALD peuvent être divisés en 2 étapes. Si on prend l'exemple du dépôt d'un composé AB, les étapes du dépôt sont (Figure 1) :

1^{ère} étape: un précurseur gazeux contenant l'élément A est envoyé à la surface du substrat dans la chambre de réaction à l'aide d'un gaz porteur inerte. Une dose minimale de précurseur doit être envoyée afin que tous les sites de réaction de la surface soient saturés. Au-delà de cette dose minimale, la vitesse de dépôt ne dépend plus de la dose délivrée dans le réacteur et ne varie plus. Le procédé est alors contrôlé par la surface et non par la quantité de précurseur envoyé. La chimisorption (réaction entre le précurseur volatil et la surface) est contrôlée par la température du substrat afin que le précurseur ne puisse pas se condenser ou se décomposer en surface. De cette manière une monocouche de l'élément A est déposée à la surface du substrat. Une purge avec un gaz inerte comme de l'argon ou de l'azote termine cette étape afin d'éliminer le surplus de précurseur A mais aussi les produits de réaction ou de décomposition qui auraient pu éventuellement se former.

2^{ème} étape: un second précurseur gazeux contenant l'élément B est ensuite envoyé à la surface du substrat et réagit avec les atomes constituant la monocouche de l'élément A permettant ainsi la formation d'une monocouche de l'élément B et ainsi du composé AB désiré. Dans le cas de dépôts d'oxydes par ALD, on utilise comme précurseur oxydant H₂O, O₂ ou O₃. Cette étape est aussi limitée par le nombre de sites réactifs qu'offre la monocouche A. Une seconde purge avec un gaz inerte termine cette étape.

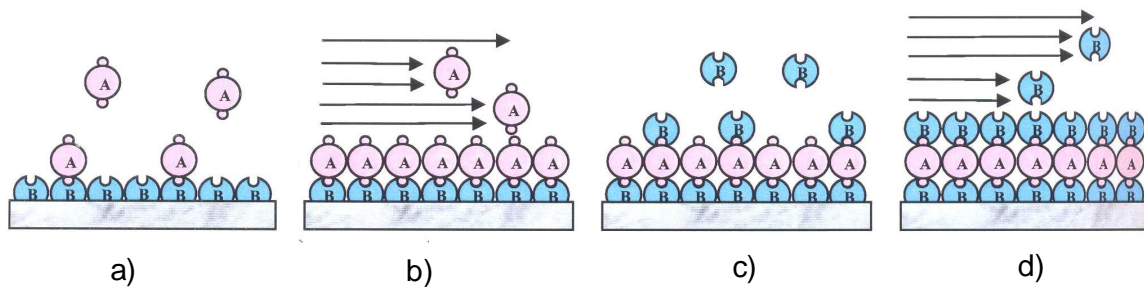


Figure 1 : Principe de la technique ALD. a) Injection du précurseur A dans le réacteur jusqu'à saturation de la surface, b) purge avec un gaz inerte de l'excédent du précurseur A et des sous produits de réaction, c) injection du précurseur B qui réagit avec la monocouche de l'élément A, d) purge du précurseur B.

La réalisation de ces 2 étapes constitue un cycle ALD (Figure 2a). Ce cycle est répété jusqu'à obtenir l'épaisseur de film désirée.

Le principe du mécanisme de saturation de la surface permet ainsi de réaliser des dépôts très uniformes sur de grandes surfaces. Il permet généralement de former des films très denses, contenant peu de défauts ou d'impuretés et d'épaisseurs très reproductibles [25]. Cette méthode est aussi la mieux adaptée pour le dépôt dans des architectures en trois dimensions car le principe de saturation permet de faire un dépôt d'épaisseur constante dans des tranchées ou des puits si la dose de précurseur envoyée est suffisante. L'envoi de manière séquentielle des précurseurs gazeux dans la chambre de réaction permet d'éviter des réactions en phase gazeuse qui peuvent avoir lieu lors d'un dépôt CVD conventionnel et qui conduisent à la formation de particules se déposant sur le substrat.

Un des inconvénients de la méthode ALD est la faible vitesse de croissance des films. En effet, la vitesse de croissance est en général de l'ordre de 1Å/cycle pour des cycles de 2 à

10s. Afin d'augmenter la vitesse de dépôt des films, la méthode PEALD (Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition) a été développée [22]. Dans le cas du dépôt d'oxydes, un plasma est déclenché dans la chambre de dépôt pendant le pulse d'envoi du précurseur d'oxygène (Figure 2b). Dans le cas de dépôt par PEALD, on utilise de l' O_2 pur ou dilué (avec de l'Ar par exemple). Cette méthode constitue une amélioration des performances du procédé ALD car le plasma favorise la réactivité des espèces en surface. L'augmentation des vitesses de dépôts peut atteindre 20%.

Il est possible de faire des dépôts par PEALD selon une deuxième méthode qui consiste à envoyer en continu le précurseur d'oxygène dans le réacteur (Figure 2c). Le précurseur du métal est envoyé dans la chambre en alternance avec le déclenchement du plasma. Les étapes de purge à l'argon sont supprimées et le temps du cycle PEALD peut être réduit jusqu'à 50%. C'est ce mode de dépôt par PEALD qui a été choisi chez STMicroelectronics car il permet un fort rendement et donne la possibilité de déposer des couches plus épaisses (50-500Å) en un temps raisonnable.

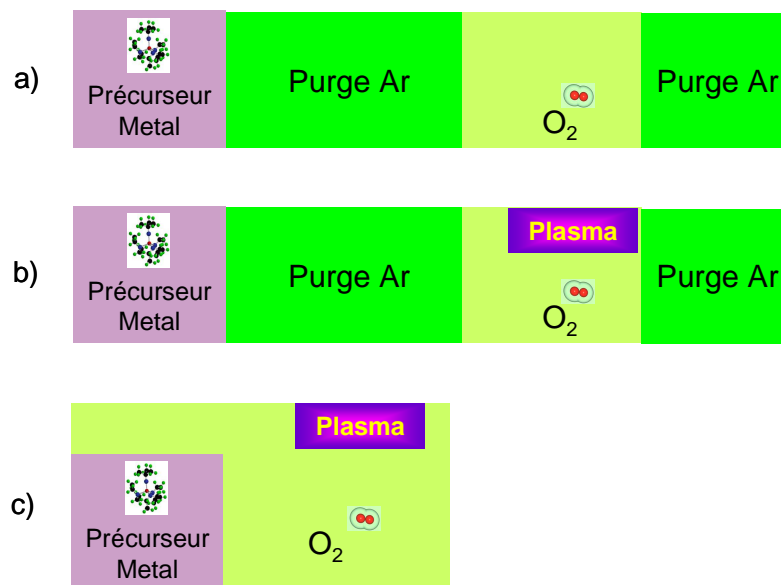


Figure 2 : Comparaison d'un cycle a) ALD avec purge, b) PEALD avec purge et c) PEALD sans purge

Un des paramètres les plus importants pour le contrôle du mécanisme de saturation de la surface dans un procédé ALD est la température de dépôt. La croissance des films doit se faire à une température adaptée afin de conserver les précurseurs dans leur phase gazeuse, sans décomposition de ceux-ci, tout en permettant une bonne réactivité à la surface et la désorption des produits de réaction après la formation de la monocouche. Cette température de dépôt optimisée est particulière à chaque couple de précurseurs et on peut définir une "fenêtre ALD" optimisée de température de dépôt. Le schéma de la Figure 3 illustre ce phénomène.

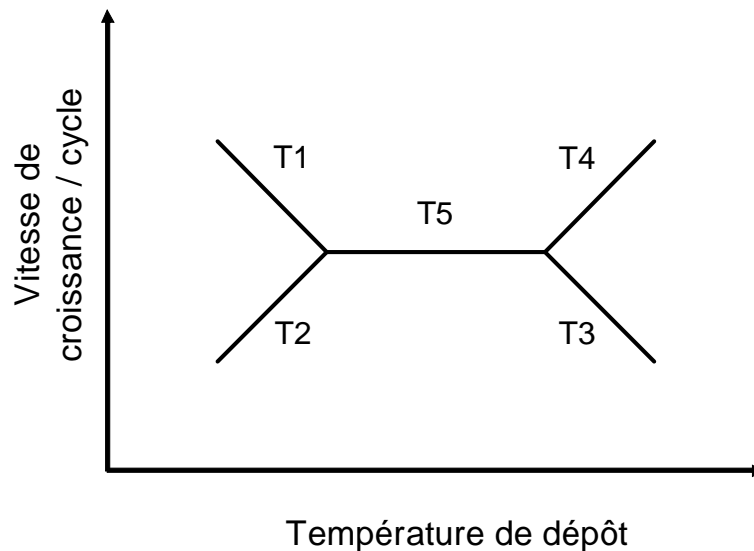


Figure 3: Représentation de la fenêtre ALD en fonction de la température de dépôt [23].

Pour déterminer la température de dépôt adaptée pour un précurseur, il est intéressant de regarder la variation de la vitesse de croissance du film en fonction de la température. On peut remarquer 5 comportements distincts :

- T1: à basse température, la vitesse de croissance augmente en diminuant la température et indique une condensation du précurseur à la surface du substrat.
- T2: à basse température, la vitesse de croissance diminue en diminuant la température de dépôt. Dans ce cas, la réactivité du précurseur à la surface est faible. L'énergie d'activation des sites réactifs de la surface est élevée et est limitante pour le procédé de dépôt.
- T3 : à haute température, une diminution de la vitesse de dépôt avec la température est significative d'une désorption du précurseur ou même de la monocouche formée au cycle précédent.
- T4 : à haute température, l'augmentation de la vitesse de dépôt avec la température témoigne de la décomposition du précurseur et de la formation de composés non volatils à la surface de l'échantillon. Ce régime est similaire à celui de la croissance par CVD.
- T5 : une vitesse de croissance stable quelle que soit la température correspond à un mode de croissance autolimité avec saturation de la surface et idéalement formation d'une monocouche par cycle. Les températures minimum et maximum de ce régime définissent les limites de la fenêtre ALD.

Il est aussi possible de définir une fenêtre ALD pour d'autres paramètres que la température de dépôt. Le même raisonnement peut être fait en étudiant la vitesse de croissance en fonction de la quantité de précurseur introduite dans le réacteur ou le temps du pulse du précurseur [23].

1.1.1.2 Les précurseurs utilisés en ALD

La qualité des films élaborés par ALD dépend étroitement des propriétés des précurseurs gazeux utilisés. Un des critères de base pour le choix des précurseurs gazeux est d'avoir une pression de vapeur élevée à la température de dépôt. Si la pression de vapeur est trop faible, la dose introduite à chaque pulse est faible et la vitesse de dépôt est ralentie.

Les précurseurs utilisés doivent avoir une bonne réactivité avec la surface sur laquelle ils réagissent. En d'autres termes, les précurseurs utilisés pour le dépôt d'un matériau AB, par exemple, doivent être réactifs entre eux. Pour permettre une saturation uniforme de la surface, les précurseurs doivent aussi être stables thermiquement à la température de dépôt. Une décomposition du précurseur peut être la source d'une saturation incomplète de la surface ou de l'introduction d'impuretés dans le film.

La fabrication d'un matériau AB par ALD basée directement sur la vaporisation d'un élément A et d'un élément B comme cela est décrit au paragraphe précédent, est limitée aux éléments dont la pression de vapeur est suffisamment élevée à la température de dépôt. En général, les éléments ne sont pas volatils à la température de fonctionnement des techniques ALD et PEALD. C'est le cas du zirconium qui est solide jusqu'à 2125K. On a donc recours à des molécules gazeuses appelées précurseurs qui sont des composés de type AX_n et BY_n où X et Y sont les ligands de ces composés. Les ligands ont une influence importante sur les propriétés physicochimiques des précurseurs comme leur pression de vapeur, leur stabilité thermique ou leur réactivité à la surface du substrat. De nombreux types de précurseurs ont été employés en ALD pour le dépôt de ZrO_2 . On retrouve ainsi dans la littérature:

- les précurseurs halogénés: tétra-chlorure de zirconium $ZrCl_4$, tétra-iodure de zirconium ZrI_4 ,... [18, 26]
- les alkoxydes: tétra-tert-butoxyde de zirconium $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ [20, 27]
- les β -dicétones: $Zr(thd)_4$ (thd = 3,3,5,5-tetramethylheptane-3,5-dionate) [29]
- les composés alkylamides: tetrakis(diméthyl)aminozirconium $Zr(NMe_2)_4$,
tetrakis(éthylméthylamino)zirconium $Zr(NMeEt)_4$ (TEMAZ),
tetrakis(diéthylamino)zirconium $Zr(NEt)_4$... [20, 22, 30]
- les composés cyclopentadienyl: bis(méthylcyclopentadienyl)méthylméthoxyzirconium
(CpMe) $_2$ Zr(OMe)Me (ZrD-04), bis(méthylcyclopentadienyl)diméthylzirconium(IV)
(CpMe) $_2$ ZrMe $_2$, cyclopentadienyltris(diméthylamino)zirconium CpZr(NMe $_2$) $_3$
(ZyALD) ... [31]
- ...

Les précurseurs halogénés ont été les premiers à être utilisés en ALD pour le dépôt de ZrO_2 car ils sont stables thermiquement. Cependant, ils sont peu réactifs et doivent être utilisés à haute température (250-500°C). L'utilisation de précurseurs halogénés entraîne une contamination des films par du chlore ou de l'iode. De plus le chlore peut se lier avec l'hydrogène pour former des molécules d'HCl. Ces molécules associées à l'humidité résiduelle du réacteur peuvent dégrader l'équipement de dépôt.

Les alkoxydes sont des précurseurs intéressants car des vitesses de croissance élevées peuvent être aisément obtenues. Cependant le taux de contamination en carbone dans les films de ZrO_2 est généralement important [27] et leurs performances électriques sont alors dégradées.

La croissance de films d'oxydes avec des précurseurs de type β -dikétonates nécessite l'utilisation de précurseurs d'oxygène très réactifs comme l'ozone et est plus délicate lorsqu'on utilise des oxydants moins puissants tels que H_2O ou O_2 . Quel que soit le précurseur d'oxygène, la vitesse de croissance reste néanmoins faible.

Au vu de ces éléments, des précurseurs de type alkylamides et cyclopentadienyl ont été sélectionnés lors de cette étude. Nous avons employé les précurseurs TEMAZ, ZrD-04 et ZyALD (Figure 4) car ils présentent une bonne volatilité et permettent des vitesses de dépôt élevées. De plus, lors du dépôt par PEALD, le plasma permet de générer des espèces oxygénées très énergétiques qui vont rompre efficacement les liaisons des ligands avec l'atome de zirconium ce qui conduit à une faible contamination des films de ZrO_2 en carbone.

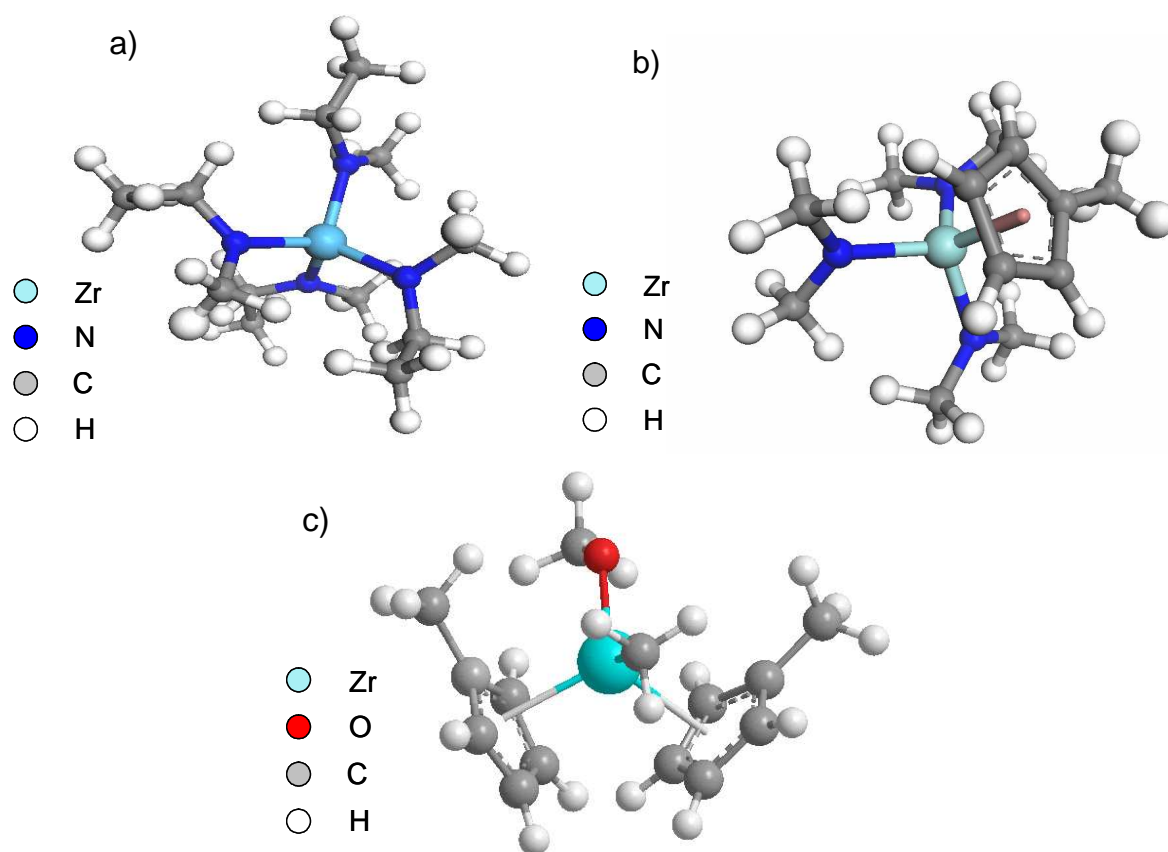


Figure 4 : Représentation en 3 dimensions des molécules utilisées comme précurseurs de zirconium pour le dépôt de films de ZrO_2 en PEALD:
 a) tetrakis(ethylmethylamino)zirconium $Zr(NMeEt)_4$ (TEMAZ),
 b) cyclopentadienyltris(diméthylamino)zirconium $CpZr(NMe_2)_3$ (ZyALD) et
 c) bis(méthylcyclopentadienyl)méthylméthoxyzirconium $(CpMe)_2Zr(OMe)Me$ (ZrD-04).

1.1.1.3 Equipement utilisé

L'appareillage utilisé pour le dépôt des films de ZrO_2 par PEALD est un équipement Polygon fabriqué par l'équipementier ASM (Figure 5). Cet équipement est dédié aux dépôts ALD et PEALD de films minces de diélectriques sur des plaquettes de Si de 300 mm. Il est composé de trois chambres de dépôt dont l'une d'elle est réservée au dépôt de Ta_2O_5 et les deux autres au dépôt de ZrO_2 . Une de ces deux chambres est dédiée au dépôt de ZrO_2 avec le précurseur TEMAZ et l'autre est attribuée au précurseur ZyALD. Le précurseur d'oxygène est O_2 . Le gaz porteur, de l'argon, est introduit dans l'ampoule afin de contrôler la pression dans celle-ci. Cette pression est maintenue entre 50 et 100 Torr et est très supérieure à la pression dans le réacteur (5 à 10 Torr). Ceci permet lors de l'ouverture de la vanne ALD, située entre l'ampoule et la chambre de réaction, de s'assurer que les gaz sont bien propulsés vers la chambre et d'éviter que des impuretés remontent dans les lignes de gaz et ne viennent polluer la solution de précurseurs dans l'ampoule. Le gaz utilisé pour les purges est de l'argon. Les parois de la chambre de dépôt sont maintenues à $150^\circ C$ pour éviter toute condensation. Les dépôts de ZrO_2 sont réalisés plaque à plaque entre $200^\circ C$ et $250^\circ C$. Le substrat est mis en température à l'aide d'une plaque chauffante. Le générateur plasma monté sur cet équipement est un plasma capacitif radiofréquence (13.56 MHz). Les films sont déposés avec un plasma en configuration directe c'est-à-dire un plasma généré entre une électrode (qui fait également office de douche d'introduction des gaz) et le porte substrat. La plaquette de Si est donc en

contact avec le plasma. La plaquette est placée du côté de l'anode ce qui permet un faible bombardement par les ions Ar^+ du substrat. Lorsque les substrats ont été traités, ils sont envoyés dans la chambre d'introduction puis dans la chambre de refroidissement (25°C). Les plaques sont transférées de chambre en chambre à l'aide d'un bras robotisé.

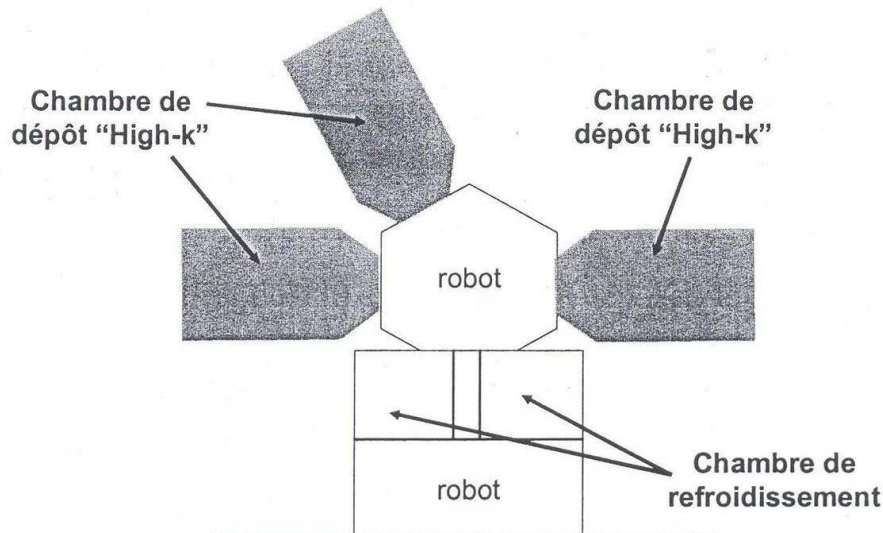


Figure 5: Schéma de l'équipement Polygon et de ses trois chambres de dépôt EmerALD

1.2 Dépôt des électrodes de TiN

Pour la génération précédente de capacités MIM ($5\text{fF}\cdot\mu\text{m}^{-2}$), la géométrie planaire permettait la fabrication des électrodes de TiN par la méthode Physical Vapor Deposition (PVD). Les électrodes métalliques en TiN des capacités MIM 3D de $10\text{fF}\cdot\mu\text{m}^{-2}$ sont maintenant déposées par ALD ce qui permet un dépôt d'épaisseur constante sur toute la structure en trois dimensions. Au cours de ce travail, afin d'étudier les paramètres influençant les propriétés du diélectrique, les films de ZrO_2 ont été déposés sur des électrodes de TiN fabriquées par PVD et par ALD.

1.2.1 Dépôt par PVD

Le dépôt PVD (Physical Vapor Deposition) comprend l'ensemble des techniques sous vide dans lesquelles le dépôt est constitué par la condensation sur le substrat d'une vapeur élaborée à partir d'une source active. Dans notre cas, la source n'est pas évaporée mais pulvérisée par abrasion d'une cible à l'aide d'un plasma.

Les dépôts sont réalisés sur un équipement Endura fabriqué par l'équipementier Applied Materials. Un vide de 10^{-8} Torr est imposé dans la chambre de dépôt et dans les sas de transfert de plaques en pompant à l'aide d'une pompe cryogénique. Ce vide poussé permet d'éliminer les traces d'eau et d' O_2 qui sont nuisibles à la qualité des couches conductrices de TiN. Deux électrodes planes sont placées dans une enceinte en acier où règne une pression

d'argon de quelques dizaines de mTorr (Figure 6). L'une des électrodes, la cathode, est en titane. Face à la cathode est placée la plaquette de silicium à recouvrir. Les parois de l'enceinte constituent l'anode du système et sont reliées à la masse. La chambre est saturée en azote. En appliquant une tension électrique continue à la cathode, un plasma d'une puissance direct de 11 kW est créé et la cathode est nitrurée. Le plasma est constitué d'espèces Ar , Ar^\bullet , Ar^+ , N_2 , N , N_2^+ , N^+ , N_2^\bullet .

La pulvérisation proprement dite est basée sur l'interaction des ions positifs du plasma (principalement Ar^+ , N_2^+ , N^+) avec la surface de la cathode métallique. Ces ions, attirés et accélérés par la tension négative de la cathode, la bombardent et éjectent des molécules de TiN et des électrons. La vapeur de TiN ainsi créée se dépose sur le substrat placé face à la cathode, formant ainsi une couche de nitrure de titane.

Le système magnétron, qui consiste à appliquer un champ magnétique supplémentaire, permet de piéger les électrons qui sont émis par la cathode lors du bombardement ionique. Le nombre d'ions formés par collision atome – électron au-dessus de la cathode est ainsi augmenté, ce qui rend possible une diminution de la pression de travail et une augmentation des vitesses de dépôt.

Cette méthode permet de déposer à 300°C des films de TiN d'une épaisseur de 45 nm d'une grande pureté avec un temps de dépôt très court (vitesse de croissance = 80 nm/min).

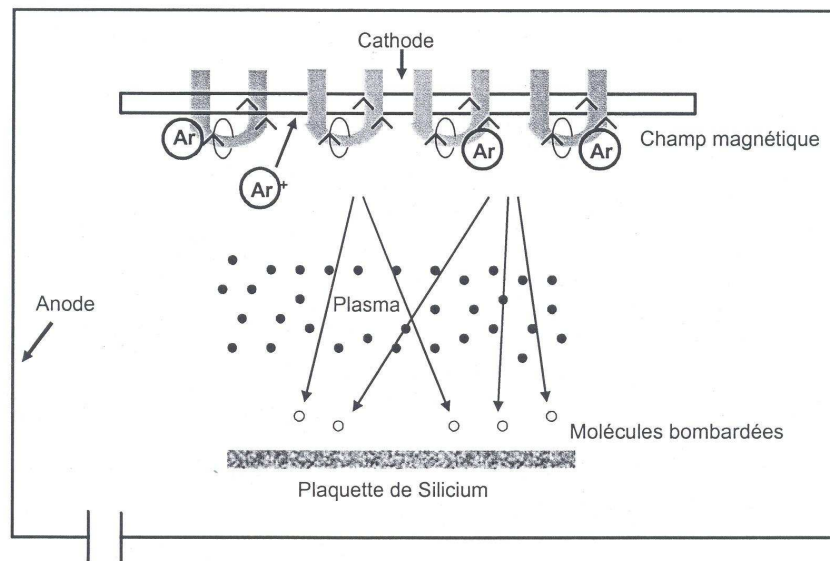


Figure 6: Principe d'un dépôt PVD

1.2.2 Dépôt par ALD

Les électrodes de TiN déposées par ALD ont été produites dans une chambre de dépôt Eureka d'un équipement Jusung. Les précurseurs utilisés sont TiCl_4 et NH_3 . Le gaz utilisé pour les purges est de l'argon. Les parois de la chambre de dépôt sont chauffées à 150°C. Le substrat est chauffé avec une plaque chauffante à 400°C. Les dépôts sont produits plaque à plaque à une pression de 0.5 Torr. Après le dépôt des films de TiN, les plaques sont introduites dans une chambre de refroidissement à 25°C.

1.3 Dépôt des couches de SiN par PECVD

Des couches de nitrure de silicium SiN présentant un rapport Si/N environ égal à 1 ont été utilisées pour appliquer une contrainte mécanique à la capacité MIM selon le même concept employé pour contraindre le canal des transistors (cf chapitre 4) [28]. La technique utilisée pour le dépôt de couche de nitrure de silicium (SiN) est la technique PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). La technique PECVD est un procédé de dépôt basse température (typiquement 200°C – 500°C) et basse pression (2 à 6 Torr), basée sur l'activation des réactions CVD par un plasma, permettant des vitesses de croissance importantes (plusieurs centaines de nanomètres par minute).

Les couches SiN sont conçues dans une machine appelée ProducerSE commercialisée par l'équipementier Applied Materials. Les couches de SiN formées sont amorphes. Les gaz réactifs employés sont SiH₄ et NH₃ avec N₂ comme gaz diluant. Le substrat de silicium est chauffé à 400°C pendant le dépôt avec une plaque chauffante. Un plasma à couplage capacitif radiofréquence (13,56 MHz) direct est utilisé. Les parois sont chauffées à 75°C pour éviter que des films de SiN soient aussi formés sur les murs de l'enceinte et pour éviter toute condensation. Dès que les films de SiN sont élaborés, les plaques sont introduites dans une chambre de refroidissement à 25°C pendant 60s.

2 Techniques de caractérisation des films

Au cours de cette étude, plusieurs techniques de caractérisation ont été mises en œuvre pour analyser le procédé de dépôt de ZrO₂ et en particulier évaluer le comportement thermodynamique du précurseur de zirconium, la structure des films déposés, leurs propriétés électriques et la nature des interfaces (présence de couches interfaciales, rugosité...) avec les électrodes de TiN.

2.1 Spectrométrie de masse sur cellule d'effusion

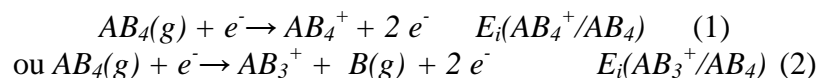
La spectrométrie de masse associée à une cellule d'effusion est une technique d'analyse de la phase vapeur à l'aide d'un jet moléculaire. Cette technique est un outil performant pour étudier les processus de vaporisation des phases condensées. Il est possible avec cette technique analytique de suivre la stabilité des molécules en phase gazeuse ainsi que leur éventuelle décomposition thermique. Dans ce travail, nous l'appliquerons à la vaporisation du précurseur TEMAZ.

2.1.1 Principe de la spectrométrie de masse sur cellule d'effusion

2.1.1.1 Principe de la méthode

Le montage spectrométrique comporte une cellule d'effusion thermostatée contenant l'échantillon à étudier associée à un spectromètre de masse (Figure 7). Le spectromètre de masse est maintenu sous ultravide (10⁻⁵ Pa). Un flux de gaz de type jet moléculaire (pas de collision entre les molécules dans le gaz sous faible pression) issu de la cellule d'effusion est

introduit dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse. Un faisceau d'électrons permet l'ionisation des molécules neutres du gaz suivant les deux mécanismes suivants, présentés ici pour le cas d'une molécule de type AB_4 comme la molécule de TEMAZ:



Le premier mécanisme (Equation 1), où un ion parent (AB_4^+) est formé, est appelé ionisation adiabatique. Le second mécanisme (Equation 2) est dénommé ionisation dissociative où un ion fragment AB_3^+ est produit après rupture d'une liaison. L'identification des ions est réalisée en utilisant la distribution isotopique des ions recherchés qui se calcule a priori à partir de la masse des atomes constituant l'ion et de sa stœchiométrie et qui est ensuite comparé aux spectres des masses enregistrés au spectromètre de masse. Pour remonter à l'identification des molécules à partir des ions détectés, il est nécessaire de faire la distinction entre un ion formé par ionisation adiabatique (ion parent) et un ion obtenu par ionisation dissociative (ion fragment). Les produits issus du mécanisme d'ionisation dissociative (Equation 2) peuvent être formés parfois avec une énergie cinétique additionnelle [32]. L'énergie nécessaire pour former l'ion AB_3^+ par ionisation dissociative de la molécule AB_4 , $E_i(AB_3^+/AB_4)$, est alors donnée par l'équation ci-dessous :

$$E_i(AB_3^+/AB_4) = E_i(AB_3^+/AB_3) + D(AB_3-B) + E_{cin} \quad (3)$$

où $E_i(AB_3^+/AB_3)$ est l'énergie d'ionisation de l'espèce AB_3 , $D(AB_3-B)$ est l'énergie de dissociation de la liaison AB_3-B rompue pendant le processus d'ionisation dissociative et E_{cin} est l'énergie cinétique additionnelle. Ainsi, si la molécule AB_3 (g) est aussi présente dans le flux de gaz analysé, l'ion AB_3^+ formé par ionisation adiabatique de la molécule AB_3 (g) apparaîtra à une énergie d'ionisation plus faible que l'ion AB_3^+ formé par ionisation dissociative de la molécule AB_4 (g).

Les ions sont ensuite extraits de la chambre d'ionisation vers le détecteur et accélérés par un champ électrique. Ils sont séparés en fonction de leur rapport masse / charge à l'aide d'un champ magnétique puis détectés sur une cage de Faraday ou par un multiplicateur d'électrons secondaires. L'intensité ionique ainsi mesurée peut être reliée après calibration à la pression et température dans la cellule d'effusion comme nous le montrerons par la suite. L'intensité de chaque ion (I_i) est aussi mesurée en fonction de l'énergie des électrons ionisants E afin d'établir les courbes d'efficacité d'ionisation $I(E)$ et de déterminer l'énergie d'ionisation E_i c'est-à-dire l'énergie minimum à laquelle l'ion i est formé. Cette information permet également d'identifier les molécules parentes.

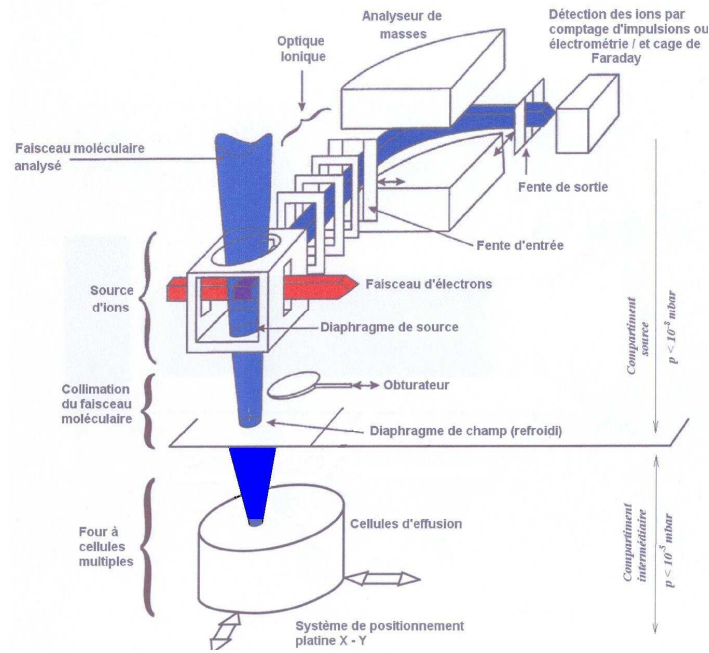


Figure 7 : Principe général de la mesure spectrométrique.

2.1.1.2 La cellule d'effusion

La cellule d'effusion est un réacteur mis au point par Hertz-Knudsen en 1882 [33] et utilisé depuis 1954 avec un spectromètre de masse afin d'analyser la composition de la vapeur effusante et de déterminer la pression de chaque espèce en équilibre avec l'échantillon.

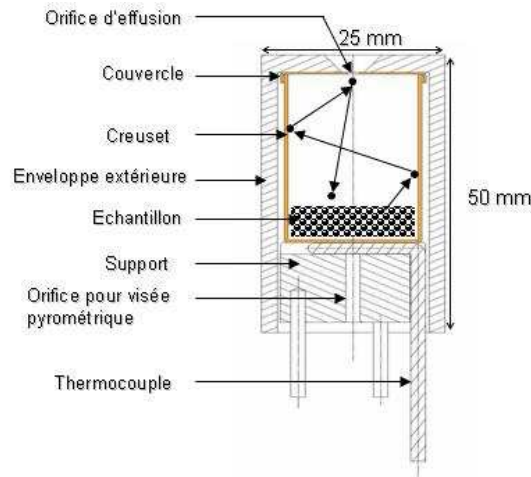


Figure 8 : Schéma d'un montage type de cellule d'effusion.

Une cellule d'effusion (Figure 8) est un récipient fermé dont l'une des parois a été percée d'un orifice. La taille de l'orifice est choisie de manière à ce que sa surface (s) soit très inférieure à la surface de l'échantillon (S) disposé dans la cellule. En général, on utilise un rapport $s/S < 10^{-2}$. Le flux de molécules ou d'atomes vaporisé d'une surface s est le même que le flux d'effusion d'un gaz raréfié issu d'un récipient suffisamment grand (condition

d'isotropie) par un orifice à parois idéalement minces et de même surface s . Le flux est obtenu en appliquant la théorie cinétique des gaz [34, 35, 36].

Si l'on considère le flux de molécules par seconde dN/dt , pour une molécule de masse m , qui s'échappe à travers un élément de surface ds d'un orifice de surface s par unité de temps dans un angle solide $d\Omega$ (Figure 9), on a :

$$\frac{dN}{dt} = nvds \cos \theta \frac{d\Omega}{4\pi} \quad (4)$$

avec n : le nombre de molécules par unité de volume : $n = \frac{pV}{kT}$ avec $V = 1$.

k : la constante de Boltzmann

v : la vitesse moyenne des molécules : $v = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ [37]

m : la masse de la molécule

$d\Omega/4\pi$ représente la probabilité d'émission des molécules d'un gaz isotrope dans l'angle $d\Omega$ rapportée à l'espace total 4π correspondant à toutes les directions

$v ds \cos \theta$ est le volume occupé par les molécules qui vont sortir de la cellule d'effusion en une seconde (Figure 3).

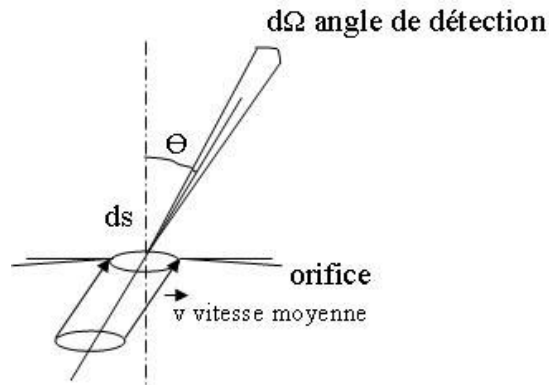


Figure 9 : Principe de l'effusion d'un gaz (pression p , température T) sous vide à travers un orifice à parois minces idéales.

Le flux total effusé pour un orifice de surface s est alors obtenu par intégration sur tout le demi espace supérieur à l'orifice, ce qui conduit à la relation de Hertz-Knudsen [33]:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{ps}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (5)$$

On rappelle que $k=R/N_A$ et $m=M/N_A$ avec N_A le nombre d'Avogadro et la relation de Hertz-Knudsen peut-être réécrite selon :

$$\frac{dN}{dt} = \frac{ps}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (6)$$

où p est la pression dans la cellule
 s la section de l'orifice
 M la masse molaire de l'espèce étudiée
 R la constante des gaz parfaits et
 T la température

Cette relation initialement appliquée aux orifices à parois idéalement minces peut être étendue à des orifices cylindriques en introduisant un facteur C dit de Clausing. Les travaux originaux de Clausing effectués à partir de 1904 ont été traduits en anglais et republiés en 1971 [38]. Ce facteur traduit la probabilité de transmission des molécules à travers l'orifice cylindrique par rapport à un orifice idéal (Figure 10). La relation devient alors :

$$\frac{dN}{dt} = \frac{psC}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (7)$$

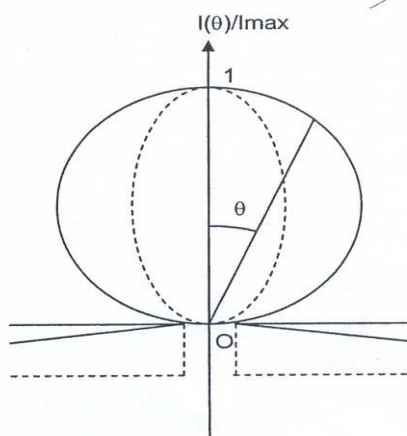


Figure 10 : Schéma des distributions normalisées du flux effusé par un orifice idéal et par un orifice cylindrique (pointillés).

La pression de vapeur de l'échantillon est déterminée en mesurant la perte de masse de l'échantillon Δm pendant le temps d'ouverture de la cellule d'effusion Δt à l'aide la formule de Knudsen modifiée:

$$\Delta m = \frac{psC\sqrt{M}\Delta t}{\sqrt{2\pi RT}} \quad (8)$$

La formule de Knudsen est valable seulement dans le cas où l'effusion des molécules issues de la cellule se fait en régime moléculaire (flux moléculaire). Le régime moléculaire, défini sur le fait qu'il n'y a pas de collision entre les molécules qui effusent dans l'orifice, implique donc que le libre parcours moyen λ des molécules entre chaque collision doit rester grand devant le diamètre d de l'orifice. Le nombre de Knudsen, $K = \frac{\lambda}{d}$, a été défini pour déterminer la nature du régime de l'expérience. Wahlbeck a montré que la transition entre le régime moléculaire et le régime visqueux se fait pour des valeurs du nombre de Knudsen comprises entre 8 et 0.01 [39]. Le libre parcours moyen est donné par Chatillon et al. [35] tel que :

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\delta^2 n} \quad (9)$$

où n est le nombre de molécules par unité de volume et δ leur diamètre. En appliquant la loi des gaz parfaits $pV = nkT$ sur une unité de volume, l'expression (9) devient :

$$\lambda = \frac{RT}{\sqrt{2\pi}\delta^2 N_A p} \quad (10)$$

Wahlbeck [39] a étudié le flux de molécule à travers un orifice lors du régime de transition c'est-à-dire pour des valeurs du nombre de Knudsen comprises entre 8 et 0,1. Contrairement à Clausing qui suppose que les molécules entrant en collision contre les parois de l'orifice d'effusion retournent dans la phase gazeuse, Wahlbeck estime que ces molécules contribuent au flux gazeux et donne une correction du coefficient de Clausing. Pour des orifices cylindriques longs, où le rapport de la longueur du cylindre sur le diamètre de l'orifice est supérieur à 2, la théorie de Wahlbeck montre que l'intensité du flux est supérieure à celle obtenue avant la correction. Dans le cas de notre orifice, cette augmentation de l'intensité est au maximum de 30% et ce pour des valeurs du nombre de Knudsen proche de 0,4. Elle est de seulement quelques % pour $K > 1$. La méthode de Wahlbeck est néanmoins difficile à mettre en œuvre dans notre cas avec un orifice cylindrique. Santeler [40] a proposé un autre formalisme en reprenant l'hypothèse de Wahlbeck. Il compare le calcul du flux gazeux dans le cas de régime visqueux selon la relation de Hagen-Poiseuille et celle dans le cas du flux moléculaire pour une large gamme de pressions. Il propose une correction de la relation d'Hagen Poiseuille dans le cas de flux visqueux pour les hautes pressions plus proches des valeurs expérimentales qu'il traite. D'autre part dans le cas du régime moléculaire, le calcul du coefficient de Clausing a été revu par Santeler [40] et est donné à travers la relation simple :

$$C = \frac{1}{1 + \frac{3 * l'}{8 * r}} \quad (11)$$

où l' est la longueur équivalente de la canalisation et r le rayon de la canalisation.

La longueur équivalente – calculée pour tenir compte de la conductance dite « d'extrémité » - est exprimée en fonction de la longueur l et du rayon r de l'orifice d'effusion par la relation suivante [40]:

$$l' = l * \left[1 + \frac{1}{3 + \frac{3 * l}{7 * r}} \right] \quad (12)$$

Dans le cas de notre cellule d'effusion, l'orifice d'effusion a une longueur de 4 mm et un diamètre de 2 mm. La longueur équivalente est égale à 4.85 mm, correspondant à un coefficient de Clausing de 0.355.

DeMuth et al. [41] proposent en plus une méthode de calcul du flux décrivant la transition entre le régime moléculaire et le régime visqueux en prenant la relation de Santeler pour les hautes pressions et tenant compte du rayon de la molécule effusant.

A l'heure actuelle, le diamètre de la molécule de TEMAZ n'est pas connu de manière précise. Le libre parcours moyen des molécules dans la cellule ne peut pas être déterminé de façon exacte. Des calculs abinitio entrepris par Violet et al. [42], donnent un rayon de 3,4 Å pour le précurseur de tantale pentakis(diméthylamino)tantalum (PDMAT). Par analogie, le zirconium ayant un rayon atomique plus faible que le tantale, on peut estimer le rayon du TEMAZ proche de 3 Å.

La limite théorique en pression du fonctionnement des cellules en régime moléculaire est de 10 Pa environ. Dans notre cas pour un orifice de longueur 4 mm, de diamètre 2 mm, en utilisant la relation DeMuth avec la formule de Knudsen et le coefficient de Clausing corrigé par Santeler, le calcul du flux montre que l'intensité est supérieure de 8% à celle que l'on observe dans le cas d'un régime purement moléculaire pour une valeur du nombre de Knudsen de 0,56 à 333K et à une pression de 17 Pa. Ce calcul montre que le régime est moléculaire à basses pressions puis au début du régime transitoire lorsque l'on se rapproche de la pression limite de 10 Pa.

2.1.1.3 Principe de la mesure spectrométrique

Pour établir la relation spectrométrique de base on considère un élément de volume dv dans la chambre d'ionisation défini par l'intersection d'une partie du jet moléculaire $d\Phi$ et d'une partie du faisceau d'électron d'intensité $i_{(M)}$ (Figure 11):

$$d\phi = \frac{nv}{4\pi} d\Omega = \frac{nv}{4\pi} \frac{ds \cos \theta ds' \cos \theta'}{L^2} \quad (13)$$

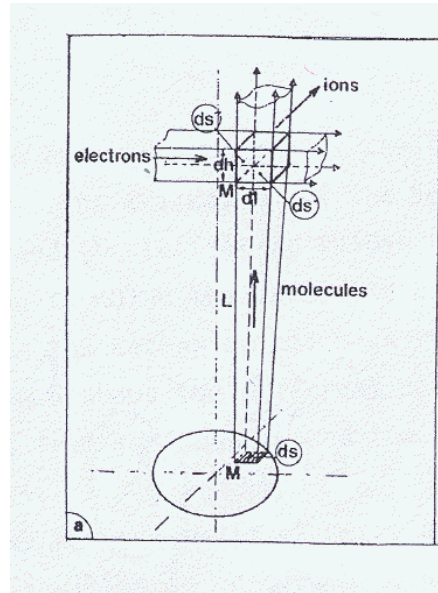


Figure 11 : Principe de la production d'ions

D'après la loi de Beer-Lambert, le nombre d'ions produit le long d'un trajet dl est :

$$i_{(M)}^+ dv = i_{(M)}^- \rho \sigma dl ds'' \quad (14)$$

où ρ est la densité d'une molécule gazeuse dans le jet moléculaire au niveau de l'élément de volume considéré ($dlds''$) et σ est la section efficace d'ionisation de la molécule. La quantité d'ions détectés et donc le courant est :

$$dI_{(M')}^+ = i_{(M')}^+ dv \gamma \eta_{(M')} f \quad (15)$$

où γ est l'efficacité du détecteur, f l'abondance isotopique de l'ion détecté et $\eta_{(M')}$ le rendement d'extraction-transmission de l'ion produit au point M' .

Comme $\rho \bar{c} ds' = d\phi = \rho \bar{c} \frac{dlds''}{dh}$ et $p = nkT$, le courant d'ions élémentaire issu de M' est alors,

$$dI_{(M')}^+ = i_{(M')}^- \frac{p}{4\pi kT} \frac{ds \cos \theta ds' \cos \theta'}{L^2} \sigma \gamma f \eta_{(M')} dh \quad (16)$$

Le courant total est ensuite donné par intégration sur le volume où s'effectue l'ionisation (V) et sur la section de l'orifice d'effusion (A):

$$I^+ = \frac{p}{4\pi kT} (\sigma_i \gamma_i f_i) \int_{AV} i_{(M')}^- \eta_{(M')} \frac{ds \cos \theta ds' \cos \theta'}{L^2} dh \quad (17)$$

Ainsi, la formule de base de la spectrométrie peut se mettre sous la forme :

$$p_i S_i = I_i T \quad (18)$$

En identifiant les deux formules (17) et (18), on peut donc définir la sensibilité du spectromètre S_i par la relation :

$$S_i = G(\eta, V, A, \Omega) \sigma_i(E) \gamma_i f_i \quad (19)$$

$\sigma_i(E)$ est la section efficace d'ionisation au potentiel E des électrons ionisants, γ_i est le rendement de la détection (= 1 pour notre comptage d'impulsions), f_i est l'abondance isotopique de l'ion détecté, connue pour les atomes et calculable à partir des atomes constituant un ion. Ces trois facteurs sont liés aux molécules et peuvent être déterminés ou estimés.

G , qui est un facteur dit « géométrique », dépend de l'angle solide Ω entre la chambre d'ionisation et la source du faisceau moléculaire (orifice d'effusion), de η le facteur de transmission des ions dans l'analyseur spectrométrique (pour notre secteur magnétique $\eta=1$), du volume utile d'ionisation V et de A . Ce facteur G ne peut être déterminé pour plusieurs raisons. Tout d'abord, la densité d'électrons d'intensité i^- ne peut pas être connue. En effet, les deux filaments, qui produisent le faisceau d'électrons, peuvent se déformer lors de leur mise en chauffe ou suivant leur interaction chimique avec la nature de l'atmosphère de l'enceinte à vide. Pour les mêmes raisons, le volume utile d'ionisation V ne peut pas être déterminé. De même, le facteur de transmission des ions η dépend du vieillissement de la source, provoquée par la pollution des surfaces de la boîte d'ionisation et ne peut être connu. En plus, les évaporations de surface autour de l'orifice d'effusion modifient A et donc G d'une manière

non quantifiable. En conclusion, G n'est pas constant et ne peut être déterminé directement par la formule (17). La sensibilité du spectromètre nécessite d'être déterminée par calibration.

L'interférence entre les gaz résiduels et le faisceau moléculaire peut pour chaque expérience provoquer des difficultés à mesurer les espèces gazeuses qui existent à la fois dans le gaz résiduel et dans le jet moléculaire (limite de détection donné par le résiduel). De plus, le jet moléculaire peut interagir par chocs avec les gaz résiduels et être absorbé. Ainsi, il faut garantir un taux de gaz résiduels faible et acceptable autour de la source d'ions, notamment en utilisant des capacités de pompage suffisantes.

2.1.2 Montage expérimental

2.1.2.1 La cellule d'effusion

Les composés organométalliques réagissant violemment au contact de l'atmosphère, un réacteur spécifique aux organométalliques et adapté à un spectromètre de masse mis au point au SIMAP – groupe TOP a été utilisé [43]. La cellule d'effusion est composée d'un creuset et d'un couvercle qui peut être vissé dans le creuset. Le couvercle et le creuset sont en acier inoxydable car l'inox ne réagit pas avec les composés organométalliques à base de zirconium. Le couvercle de la cellule est percé d'un orifice d'effusion de diamètre 2 mm et de hauteur 4 mm. L'intérieur de la cellule a été conçu de manière à avoir une forme quasi-orthocylindrique. Le diamètre intérieur est de 40 mm et la hauteur intérieure de 43 mm. Lorsque la cellule est remplie, la hauteur libre (la hauteur intérieure de la cellule au-dessus de l'échantillon) est égale au diamètre intérieur de la cellule. Ce dimensionnement de l'orifice d'effusion et de la cellule permet d'assurer de bonnes conditions d'équilibres thermiques et de pression [44] et d'obtenir une meilleure précision sur les mesures de pression de vapeur.

Le TEMAZ est un précurseur organométallique très réactif avec l'humidité et l'oxygène de l'air. Il réagit violemment avec l'eau, de façon très exothermique, avec dégagement d'amine, $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$, nocif et inflammable au contact d'une source chaude. Au contact de l'humidité de l'air, on observe également la formation instantanée de fumées blanches (dégagement d'amine). La cellule d'effusion doit donc être étanche pour que le TEMAZ ne soit pas altéré [43]. Elle est dotée d'un système spécifique d'ouverture-fermeture de l'orifice d'effusion afin de préserver l'échantillon. Ce système actionné par un vérin à vis manuel extérieur au spectromètre de masse. Le chargement du TEMAZ dans la cellule d'effusion s'effectue dans une boîte à gant sous atmosphère d'argon avec un taux d'humidité inférieur à 1 ppm en dévissant et revissant le couvercle (Figure 12). La cellule ne sera ouverte, pour enlever l'argon, que lors de la mise sous vide du spectromètre de masse. Ainsi, tout contact avec une atmosphère non contrôlée est évité.

La cellule est vissée dans une enveloppe thermostatée. La cellule d'effusion est ainsi démontable, car l'étalonnage du réacteur s'effectue en se basant sur la perte de masse de l'échantillon (de l'ordre de 50 à 300 mg/expérience à ± 1 mg près), ce qui nécessite le démontage de la cellule lors de chaque manipulation pour en effectuer la pesée. Un liquide régulé en température, mis en circulation dans l'enveloppe thermostatée à l'aide d'un bain thermostatée CBN 8-30, associé à un thermostat HETO type HMT 200, permet la mise à la température souhaitée de la cellule d'effusion (Figure 15). Ce système autorise une plage de température des mesures de -30 à 100 °C. Le liquide est composé d'un mélange éthylène glycol : eau de taux de dilution 1 : 2 respectivement. La mesure de température se fait par un thermocouple chromel (Cr+Ni) alumel (Al+Ni) (type K). Il est placé dans un doigt situé dans l'enveloppe thermostatée entourant la cellule d'effusion et immergée dans le mélange

éthylène glycol – eau. Ce thermocouple indique la température des vapeurs contenues dans la cellule d'effusion.

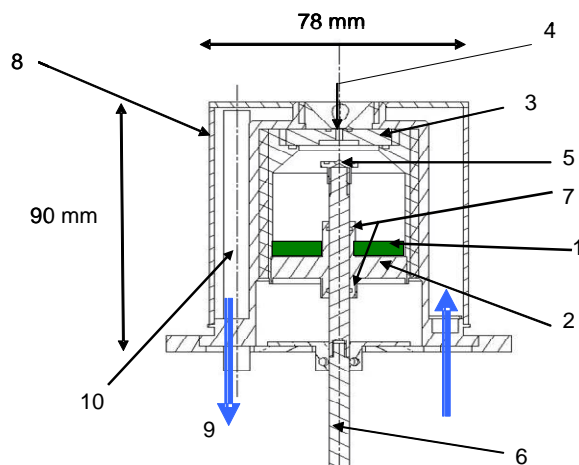


Figure 12 : Cellule d'effusion de Knudsen pour la vaporisation d'organométallique et son enveloppe thermostaatée. (1) Echantillon analysé, (2) Cellule d'effusion de Knudsen en acier inoxydable 316L, (3) Couvercle vissable, (4) Orifice d'effusion ($d = 2$ mm, $l = 4$ mm), (5) Clapet de fermeture muni d'un joint Viton®, (6) Tige pour commande du système d'ouverture-fermeture à distance, (7) Joints Viton® disposés dans des gorges, (8) Chambre thermostaatée en acier inoxydable, (9) Circulation du fluide caloporteur (eau + éthylène glycol), (10) Tube pour introduction du thermocouple.

2.1.2.2 Description du spectromètre

La cellule d'effusion est couplée avec un spectromètre de masse Nuclide Corporation 90 HT 1967. Le domaine des pressions de fonctionnement de l'ensemble cellule et du spectromètre de masse varie de 10^{-11} bar, seuil de détection spectrométrique, à 10^{-4} bar, limite de fonctionnement en régime moléculaire d'un orifice d'effusion millimétrique. Le spectromètre se compose de trois parties principales : la source d'ions, l'analyseur de masse et la détection (Figure 7).

a) La source d'ions.

La chambre d'ionisation est en inconel (protection contre les champs magnétiques parasites) et assure l'extraction des ions à l'aide d'une lentille à « immersion » et d'un repousseur d'ions [42]. Les ions extraits sont ensuite accélérés et focalisés par une lentille électrostatique fonctionnant entre 5000 V et la masse avant de pénétrer dans l'analyseur de masse.

Afin de réaliser une bonne caractérisation de la vapeur de l'échantillon, il est nécessaire de s'assurer que le faisceau moléculaire analysé provient bien de la cellule d'effusion. Des flux parasites existent comme l'ont montré Chatillon et al. [45]. Dans le cas d'espèces volatiles comme le TEMAZ, les flux parasites deviennent très importants et faussent la mesure. Pour s'affranchir des contributions parasites au faisceau moléculaire, un dispositif de collimation restreinte a été installé sur le spectromètre de masse [46]. Ce système

permet de s'assurer que les molécules ionisées sont bien issues de la cellule mais limite aussi le volume d'ionisation. Un système de centrage précis a été utilisé pour aligner l'orifice de la cellule d'effusion et la source d'ion du spectromètre de masse [47].

La source d'ionisation est soudée à un piège froid en verre rempli d'azote liquide situé au-dessus de la chambre. Le piège froid permet d'éviter que des composés issus du jet moléculaire utile qui se seraient condensés sur la partie haute de la source ne se réévaporent en cours d'expérience. Le piège permet aussi un meilleur vide local : en effet des tests de mise en route à température ambiante suivis d'un refroidissement à l'azote liquide ont montré que les espèces du fond spectral (N_2 , CO par exemple) diminuent d'un facteur 100 [48].

Deux filaments en tungstène chauffés par circulation d'un courant assurent une émission régulière d'électrons tout en les maintenant à un potentiel fixe compris entre 4 et 80 V par rapport à la chambre d'ionisation. Ce potentiel est celui de l'ionisation. Le système à 2 filaments est préféré au cas d'un filament simple car il permet une meilleure homogénéisation de la densité des électrons dans la chambre et un doublement du courant d'ions. La boîte d'ionisation est sous ultravide ce qui implique l'absence de choc entre les molécules du jet moléculaire et celles du résiduel. De plus, le nombre de chocs entre les molécules et les parois de la chambre d'ionisation est faible car le jet est collimaté à l'entrée par le diaphragme de source et condensé en sortie de la chambre par le piège froid. En effet, les filaments peuvent être responsables de l'échauffement des parois de la chambre d'ionisation jusqu'à une température proche de 300°C dans une source d'ions non refroidie à l'azote liquide ce qui provoque des réactions secondaires des produits déposés en cours d'expérience. Dans notre cas, il n'y a pas d'évaporation secondaire puisque nos produits sont piégés. L'absence de collisions entre le jet moléculaire (utilisé pour l'analyse) et une quelconque paroi garantit des conditions de température et de pression des molécules étudiées représentatives de la cellule d'effusion.

La source d'ions est aussi munie d'une fente fixe de focalisation des ions et d'une fente d'ouverture (réglage manuel) qui permet d'affiner les pics en vue d'une meilleure résolution en éliminant une partie des aberrations. L'intensité ionique est alors plus faible.

b) L'analyseur de masse

L'analyse de masse est faite par un prisme magnétique de rayon 30,5 cm et d'angle $\theta = 90^\circ$ (d'origine « Nuclide Corporation »). Le champ magnétique peut varier entre 0 et 1 T.

L'ensemble source et prisme magnétique assure une transmission η constante des ions quelle que soit la masse mesurée. C'est une caractéristique avantageuse des prismes magnétiques lorsque les sources d'ions sont de types purement électrostatiques et correctement protégées des champs magnétiques.

La résolution du spectromètre, qui dépend des caractéristiques du prisme magnétique, est de manière générale définie par la plus grande masse pour laquelle un critère, établi au préalable, est respecté [49]. Pour notre spectromètre, nous avons retenu comme critère « la hauteur de vallée » qui exprime la résolution comme la plus grande masse à laquelle deux pics adjacents d'intensité équivalente, séparés par une unité de masse atomique, présente une hauteur de vallée entre les deux pics inférieure à un certain pourcentage de l'intensité du pic. Le pourcentage choisi est de 10% et ainsi $\Delta H/H$ doit être inférieure ou égale à 0.1 (Figure 13). Ce critère permet de s'assurer que lors de la mesure de l'intensité d'un pic (qui est faite au sommet du pic), cette mesure n'est pas interférée par la présence du pied du pic adjacent. Dans notre cas, le spectromètre possède une résolution de 600. L'organométallique que nous allons étudier a une masse molaire de 323 g. Les mesures qui seront faites sur les pics provenant de cette molécule seront donc toutes parfaitement résolues.

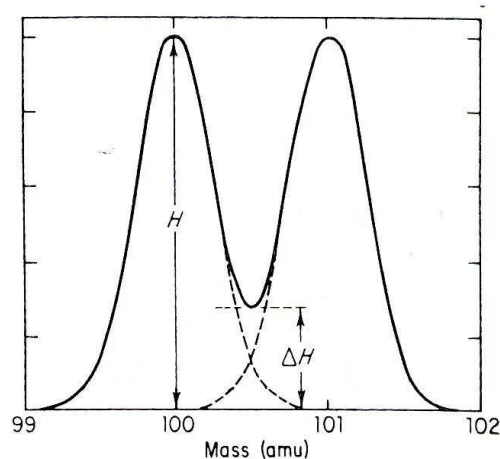


Figure 13: Résolution entre deux pics adjacents d'intensité H et de hauteur de vallée ΔH .

c) La détection

La détection peut se faire selon 2 modes :

- une cage Faraday équipée d'un électromètre KEITHLEY modèle 6517A permettant de détecter des courants d'ions $> 10^{-15}$ A.

- un multiplicateur d'électrons ETP 1000 (dynodes Ag/Mg) de dimension réduite conçue pour le comptage d'impulsions (réduction des temps de transit et de la largeur des pulses de 2-3 ns). Le bruit de fond est inférieur à 1 coup.s⁻¹ pour un gain de 10⁷ à 10⁸ électrons par ion incident. Un préamplificateur rapide ORTEC 9327 met en forme le signal. Nous disposons ensuite de deux chaînes de comptage d'impulsions :

- LEAS (ZA La Batie, BP 38, 38332 St Ismier)
- Compteur Hewlett Packard modèle 53132 A

Ces deux chaînes possèdent des réglages de seuil de tension d'entrée et de pente pour discriminer les pulses provenant du bruit de fond électronique de celles provenant des ions. Les pulses provenant du bruit de fond ont une amplitude en tension très faible ($< 0,15$ mV en sortie du préamplificateur) mais sont très nombreuses (10⁸ s⁻¹) tandis que celles provenant des ions correspondent à des amplitudes de 0,8 à 1V. Entre ces deux séries, lorsque le multiplicateur est en bon état, il existe une bande sans aucune pulse. La séparation entre le bruit de fond et les ions par un seuil est donc parfaite.

La télécommande des interfaces et l'acquisition des données se fait avec une station de travail HP Kayak XM 600 (Ets BOURBAKY, Tournon) sur laquelle est implanté un programme réalisé au SIMAP en langage HT Basic. L'esprit du programme n'est pas de réaliser des expériences entièrement automatisées mais de pouvoir s'adapter à chaque expérience. Par exemple, il n'est pas réalisé de balayage sur toute la gamme de masse pour obtenir en une seule fois tous les pics car la résolution serait faible et cela prendrait beaucoup de temps. Le programme est constitué de plusieurs commandes élémentaires telles que le réglage de la haute tension, du repousseur, du champ magnétique et de tâches scientifiques telles qu'un balayage sur un pic donné avec ou sans obturateur, l'obtention de courbes l'efficacité d'ionisation ou simplement de mesure d'intensité et de température. Ces commandes élémentaires sont pilotées à la demande par l'expérimentateur au cours des expériences.

2.1.3 Détermination de la sensibilité/ calibration de l'expérience

La sensibilité ne peut pas être calculée à priori car un certain nombre de paramètres ne sont pas évaluables comme observé précédemment dans la relation (17). Il est donc nécessaire de déterminer expérimentalement la sensibilité, au moins pour une espèce donnée et à chaque expérience. Ainsi, l'étalonnage du spectromètre de masse ou calibration (passage de I_i à p_i) se fait en combinant la relation spectrométrique (18) avec la perte de masse de l'échantillon Δm (8), pour obtenir la sensibilité :

$$S = \frac{sC\sqrt{M}}{\Delta m\sqrt{2\pi R}} \sum_{i=1}^n (I\sqrt{T})_i \delta t_i \quad (20)$$

s est la section de l'orifice, C son coefficient de Clausing, t le temps et $i=1$ à n correspondant aux différents paliers de température. $I\sqrt{T}\delta t$ est obtenu par intégration de l'observation spectrométrique tout au long de l'expérience.

Pour plusieurs espèces gazeuses j en présence, l'expression devient :

$$\Delta m = \frac{sC}{\sqrt{2\pi R}} \left[\sum_{i=1}^n \frac{(I_1\sqrt{T})_i \sqrt{M_1}}{S_1} \delta t_i + \sum_{i=1}^n \frac{(I_2\sqrt{T})_i \sqrt{M_2}}{S_2} \delta t_i + \dots + \sum_{i=1}^n \frac{(I_j\sqrt{T})_i \sqrt{M_j}}{S_j} \delta t_i \right] \quad (21)$$

En factorisant cette relation on obtient :

$$S_1 = \frac{sC\sqrt{M_1}}{\Delta m\sqrt{2\pi R}} \sum_{j=1}^p \left(\sum_{i=1}^n \frac{S_1}{S_j} \sqrt{\frac{M_j}{M_1}} (I_j\sqrt{T})_i \delta t_i \right) \quad (22)$$

Il suffit alors d'évaluer indépendamment les rapports de sensibilité S_1/S_j rapporté à une sensibilité de référence S_1 . Ce rapport est déduit des rapports des sections efficaces d'ionisation selon l'équation suivante :

$$S_j = \frac{\sigma_j f_j}{\sigma_1 f_1} S_1 \quad (23)$$

σ est la section efficace totale d'ionisation et f est l'abondance isotopique des molécules 1 ou j . Le rapport des sections efficaces des atomes au potentiel de travail est estimé en se basant sur une loi d'additivité des sections efficaces des atomes issues de tables répertoriées par Drowart et al. [32].

2.1.4 Exploitation des résultats: 2^{nde} loi de la thermodynamique

La mesure spectrométrique conduit à l'obtention des pressions partielles et donc à la détermination de la constante d'équilibre K_p d'une réaction (vaporisation du TEMAZ liquide en TEMAZ gazeux dans notre cas) par la détermination des activités. La constante d'équilibre K_p est directement liée à l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ_T$ par la relation:

$$\Delta_r G^\circ_T = -RT \ln K_p \quad (24)$$

L'enthalpie libre standard est elle-même reliée à l'enthalpie et l'entropie de réaction,

$$\Delta_r G^\circ_T = -RT \ln K_p = \Delta_r H^\circ_T - T\Delta_r S^\circ_T \quad (25)$$

La 2nde loi de la thermodynamique, ou relation de Clausius Clapeyron [50], est basée sur la variation de la constante d'équilibre en fonction de l'inverse de la température :

$$\ln K_p = \frac{-\Delta_r G^\circ_T}{RT} = \frac{-\Delta_r H^\circ_T}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ_T}{R} \quad (26)$$

Et par dérivation :

$$\frac{d(\ln K_p)}{d(1/T)} = \frac{-\Delta_r H^\circ_T}{R} \quad (27)$$

Comme K_p peut être décomposé à partir de la relation spectrométrique $p=IT/S$ en $K_p = K_{IT} \cdot K_S$ puisque l'on a des produits gazeux, la relation (27) devient:

$$\frac{d(\ln K_p)}{d(1/T)} = \frac{d \ln K_{IT}}{d(1/T)} = \frac{-\Delta_r H^\circ_T}{R} \quad (28)$$

à condition que la mesure spectrométrique soit menée de façon à ce que la sensibilité reste bien constante à l'intérieur d'une même expérience (K_S constante).

Le $\Delta_r H^\circ_T$ à T moyen (déterminé à partir de la moyenne des $1/T$) de l'expérience est obtenu à partir de la pente par régression linéaire. Une seule valeur de l'enthalpie de réaction est obtenue pour l'ensemble des données expérimentales. Cette façon de déterminer l'enthalpie de réaction est surtout utilisée lorsque l'on ne connaît pas l'entropie (aucune valeur connue pour le TEMAZ dans les tables thermodynamiques), si l'on ne peut pas l'évaluer avec une précision suffisante ou lorsque la calibration du spectromètre ne peut être effectuée.

2.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet de définir les propriétés cristallines d'un matériau telles que la structure cristalline, le paramètre de maille, les distances interplanaires ou l'orientation cristalline. La technique est basée sur l'interaction rayonnement/matière. Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau des atomes. La structure interne de l'atome n'est pas modifiée. Les oscillations induites provoquent alors une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence. L'interaction est donc élastique. Si la longueur d'onde λ des rayons X incidents est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques Angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible. Ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X. Pour avoir condition de diffraction, il faut que les nœuds du

réseau cristallin diffusent un rayonnement en phase dans cette direction. La différence de marche entre deux rayons diffusés par deux points quelconques O et O' situés sur deux plans consécutifs (Figure 14) doit donc être égale à $n\lambda$ où λ est la longueur d'onde du rayonnement incident et n un entier correspondant à l'ordre de la diffraction. La différence de marche qui correspond à la distance HO' plus O'K est égale à $2d_{h,k,l}\sin\theta$. On retrouve la théorie élaborée par W. L. Bragg et G. Wulff qui montre que le faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plan (hkl) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle θ , dit angle de Bragg, tel que:

$$2d_{h,k,l} \sin \theta = n\lambda$$

Avec: $d_{h,k,l}$ la distance interplanaire,
 θ l'angle entre le faisceau incident et le plan cristallographique,
n l'ordre de la diffraction,
 λ la longueur d'onde des rayons X incidents

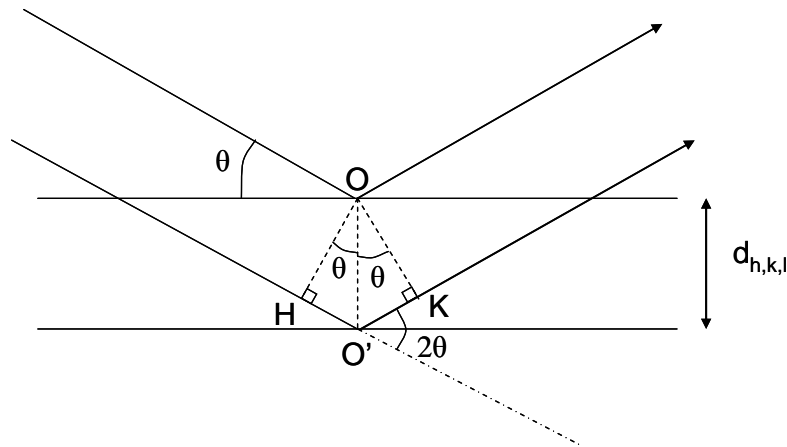


Figure 14: Diffraction sur une famille de plans cristallins (hkl)

Les mesures de diffraction des rayons X peuvent être entreprises selon deux configurations différentes, en configuration dite "Bragg Brentano" ou en configuration rasante.

2.2.1 Mesure en géométrie Bragg Brentano

Dans cette géométrie, seuls les plans cristallins parallèles à la surface de l'échantillon sont sondés (Figure 15). On définit un vecteur de diffraction perpendiculaire aux plans cristallins, aussi appelés plans de diffraction, qui est donc de même perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Ce vecteur de diffraction est toujours situé à la bissectrice de l'angle formé par le faisceau de Rayons X incident et le faisceau diffracté. Dans ce mode de mesure, l'échantillon est placé sur une plateforme. La source de Rayons X ainsi que le détecteur sont mobiles et se déplacent symétriquement de manière à ce que le vecteur de diffraction reste perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Le diagramme de Rayons X est obtenu en faisant varier l'angle d'incidence par pas de quelques centièmes de degrés (0.05° en général) et en faisant une mesure de quelques secondes pour chaque pas. Dans cette configuration, la profondeur de pénétration des Rayons X est élevée et est bien adaptée pour la mesure d'échantillons massifs ou de poudres. La lecture du diagramme de Rayons X peut permettre d'obtenir des informations supplémentaires à celles citées plus haut. Ainsi, si l'intensité

mesurée d'un pic, correspondant à une famille de plans, est supérieure à l'intensité moyenne donnée en référence, ceci indique que l'on a une orientation préférentielle de l'échantillon selon cette famille de plans. On parle aussi de texture. D'autre part, si l'on observe le décalage d'un pic de diffraction par rapport à sa position donnée en référence, ceci indique une modification de la distance d entre les plans h,k,l correspondant à ce pic de diffraction. Cette variation de la distance $d_{h,k,l}$ indique une modification du paramètre de maille cristalline qui peut résulter de la déformation du réseau cristallin et peut caractériser la présence de macrodéformations dans l'échantillon.

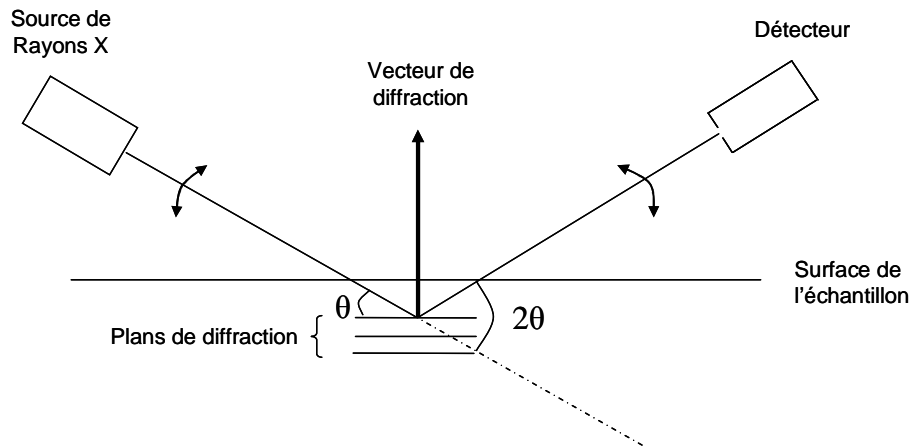


Figure 15: Mesure de diffraction des Rayons X en géométrie Bragg-Brentano

2.2.2 Mesure en incidence rasante

Ce mode de mesure diffère du précédent par le fait que dans ce cas la source de Rayons X est fixe. Sa position est définie telle que l'angle entre le faisceau incident de Rayons X et la surface de l'échantillon est très faible, compris entre 0.25 et 1.5° . On parle d'incidence rasante. Comme dans la géométrie Bragg-Brentano, l'échantillon est positionné sur une plateforme. Le détecteur est mobile et tourne autour de l'échantillon. La position du vecteur de diffraction n'est donc plus fixe et perpendiculaire à la surface de l'échantillon mais tourne avec le détecteur. Tous les plans de diffraction sont sondés et plus seulement ceux parallèles à la surface. Plus l'incidence est rasante, plus la profondeur de pénétration des Rayons X est faible. Cette méthode est donc bien adaptée pour des mesures d'échantillons en couches minces. Cependant, comme tous les plans de diffraction sont analysés et plus seulement ceux parallèles à la surface de l'échantillon, il est beaucoup plus difficile de déduire des informations concernant la texture ou les macrodéformations dans l'échantillon qu'en géométrie Bragg-Brentano.

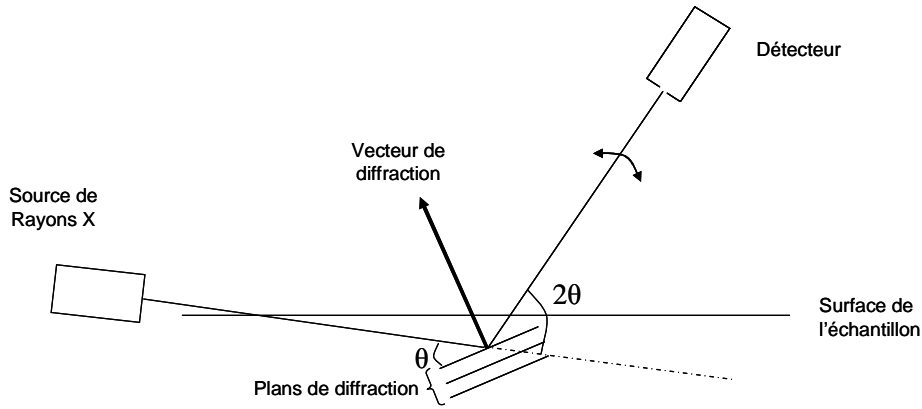


Figure 16: Mesure de diffraction des Rayons X en incidence rasante

Les mesures de diffraction des Rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre de modèle X'PERT PRO MPD commercialisé par la société Panalytical. La source de Rayons X utilise une anode en cuivre qui émet des Rayons X de longueur d'onde $\lambda = 1.54\text{\AA}$. Toutes les mesures faites au cours de ce travail ont été menées en incidence rasante. Lors d'une mesure, quelques cm^3 de l'échantillon sont analysés. Pour indexer les pics de diffraction sur les diagrammes de diffraction X, les fiches ICDD 01-072-2742, 00-050-1089, 04-004-4339 et 01-071-0299 ont été utilisées pour respectivement ZrO_2 cubique, quadratique, monoclinique et TiN cubique.

2.3 Spectroscopie Raman

Comme la diffraction des Rayons X, la spectroscopie Raman est basée sur l'interaction rayonnement/matière. La matière est éclairée à l'aide d'une lumière monochromatique et intense (l'excitatrice), bien souvent un laser. Le champ électrique \vec{E} de la radiation monochromatique de fréquence ν_0 , souvent comprise dans le domaine de fréquence du visible ou de l'ultra-violet, induit dans les molécules de la matière éclairée un moment dipolaire \vec{p} oscillant à la fréquence ν_0 . Lorsqu'une molécule est placée dans un champ électrique d'orientation et d'intensité données, ses électrons tendent à se déplacer dans le sens du champ et les noyaux dans le sens opposé. Cette séparation dépendant nécessairement de la structure électronique des liaisons de la molécule et de leurs orientations, les deux vecteurs \vec{E} et \vec{p} ne sont pas toujours parallèles.

Le moment \vec{p} induit dans la molécule par le champ électrique \vec{E} peut être exprimé, comme présenté dans le chapitre 1, par la relation:

$$\vec{p} = [\alpha] \vec{E} \quad (2)$$

où le moment induit et le champ électrique sont des vecteurs et $[\alpha]$ est le tenseur de polarisabilité.

Lorsque l'on tient compte du caractère oscillant du champ électrique de fréquence ν_0 :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (3)$$

il vient:

$$\vec{p} = [\alpha] \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (4)$$

Par ailleurs, par suite des mouvements de vibration de fréquence ν_R de la molécule, le tenseur de polarisabilité est lui aussi modulé dans le temps suivant une fonction sinusoïdale:

$$[\alpha] = [\alpha]_0 + [\alpha'] \cos 2\pi\nu_R t \quad (5)$$

Dans cette expression, $[\alpha]_0$ est la polarisabilité de la molécule à l'état de repos et $[\alpha']$ est l'amplitude de la partie variable avec le temps. Le moment induit \vec{p} se trouve donc doublement modulé, ce qui se traduit dans l'expression:

$$\vec{p} = [\alpha] \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t = \vec{E}_0 \left([\alpha]_0 + [\alpha'] \cos 2\pi\nu_R t \right) \cos 2\pi\nu_0 t \quad (6)$$

$$\vec{p} = \vec{E}_0 \left([\alpha]_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} [\alpha'] \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_R)t + \frac{1}{2} [\alpha'] \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_R)t \right) \quad (7)$$

qui montre que la modulation du moment dipolaire induit conduit à l'émission des fréquences ν_0 , $\nu_0 + \nu_R$ et $\nu_0 - \nu_R$. La radiation émise à la fréquence ν_0 correspond au phénomène élastique de la diffusion Rayleigh. Les autres radiations correspondent au phénomène inélastique de la diffusion Raman. La radiation émise à la fréquence $\nu_0 - \nu_R$ est désignée sous le terme de raie Stokes et celle émise à la fréquence $\nu_0 + \nu_R$ sous le terme anti-Stokes.

Si l'on considère maintenant le rayonnement électromagnétique de la lumière monochromatique excitatrice sous l'aspect corpusculaire et non plus ondulatoire comme ci-dessus, l'interaction rayonnement/matière peut alors être décrite comme une collision entre particules, à savoir un photon et une molécule. Dans le cas de la spectroscopie Raman, les collisions entre particules sont inélastiques avec transfert partiel d'énergie. L'énergie perdue (ou gagnée) par le photon incident est gagnée (ou perdue) par la molécule qui subit une transition d'absorption (ou d'émission) correspondante. La molécule irradiée réémet des photons dont l'énergie peut être inférieure (raie Stokes) ou supérieure (raie anti-Stokes) à l'énergie des photons de l'excitatrice. Les raies anti-Stokes seront toujours moins intenses que les raies Stokes correspondantes. Ces radiations réémises sont détectées par un spectromètre. Pour la spectroscopie de diffusion Raman, on parle de spectroscopie moléculaire à deux photons, en opposition à la spectroscopie d'absorption infrarouge qui est un processus dit à un photon. Après collision avec le photon incident, les molécules réémettent des radiations à des fréquences particulières (et non aléatoires) caractéristiques du matériau irradié qui respectent des règles de sélection définies par la mécanique quantique [51].

L'observation de la fréquence des raies sur le spectre Raman permet donc de déterminer la nature du matériau et même sa structure cristalline. Comme pour la diffraction des Rayons X, la présence de déformations dans le matériau peut être détectée et mesurée en spectroscopie Raman. La présence de déformations se traduit par un décalage en fréquence des raies.

Il est important de remarquer que les phénomènes de diffusion Rayleigh et Raman sont des processus peu "efficaces". Classiquement l'intensité de la raie Rayleigh est de l'ordre de 10^{-3} fois celle de l'excitatrice tandis que l'intensité des raies Raman est inférieure à 10^{-6} fois cette intensité. De plus, lors de l'interaction rayonnement/matière un autre phénomène

radiatif peut avoir lieu, la fluorescence. Les bandes de fluorescence sont d'intensité plus élevée et peuvent recouvrir les raies Raman, ce qui rend l'observation de ces dernières plus difficile.

Pour notre étude, les mesures de spectroscopie Raman ont été acquises à l'aide d'un spectromètre Jobin Yvon Labram Aramis. L'appareillage comprend une source laser He-Cd émettant à $\lambda = 325$ nm, un réseau de 2400 traits/mm et un détecteur CCD de résolution 1024x256.

2.4 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (ou TEM pour Transmission Electron Microscopy) consiste à envoyer des électrons à la surface d'un échantillon aminci. Ces électrons, de haute énergie (typiquement 200 à 300keV), vont interagir avec la matière en la traversant. L'épaisseur de l'échantillon aminci observé ne doit pas dépasser 200 à 300 nanomètres. A la sortie de la lame mince, les électrons transmis et diffusés élastiquement par les plans cristallins de l'échantillon placés dans les conditions de diffraction de la théorie de Bragg sont observés. La longueur d'onde du faisceau incident d'électron est très faible comparée à celle utilisée en diffraction des Rayons X et de l'ordre du millième de nanomètres.

La microscopie électronique en transmission est une technique d'analyse qui permet d'obtenir des images des échantillons étudiés avec une résolution très élevée (jusqu'à ~ 0.1 nm). Elle permet d'évaluer les épaisseurs de couches et d'observer les interfaces entre les différentes couches. Pour cette étude, nous avons donc déterminé l'épaisseur des couches de ZrO₂ et de TiN et la nature des interfaces TiN/ZrO₂ (présence d'une couche interfaciale). Il est aussi possible d'obtenir des informations sur la structure cristalline de l'échantillon en faisant des clichés de diffraction. En mesurant les distances entre les tâches de diffraction ou le diamètre des anneaux de diffraction dans le cas d'un échantillon polycristallin, on peut en déduire les distances interplanaires $d_{h,k,l}$. Cependant le volume de matière sondée est très faible, de l'ordre de quelques nm³, et l'analyse de la structure du matériau reste très locale.

Au cours de ce travail, deux microscopes électroniques en transmission ont été utilisés. Le premier est un microscope JEOL, modèle 3010. Les électrons sont produits en mettant un filament de LaB₆ sous une tension de 300 kV. La résolution est de 0.25 nm. Le deuxième microscope, qui permet de faire des images haute résolution (HRTEM), est un JEOL 2010. Les électrons sont produits en mettant un filament de LaB₆ sous une tension de 200 kV et la résolution est de 0.19 nm.

2.5 Spectroscopie de photoélectrons X

Le principe de la spectroscopie des photoélectrons X (ou XPS pour X-Ray Photoelectron Spectroscopy) repose sur l'interaction d'un rayonnement X avec la matière. L'échantillon est excité par une onde électromagnétique d'énergie $h\nu$ suffisante pour pouvoir extraire les électrons du matériau. L'absorption de l'énergie du Rayon X incident par l'échantillon induit l'émission d'un électron (Figure 17). C'est l'effet photoélectrique. Les électrons sont éjectés avec une énergie cinétique E_{cin} qui dépend de l'énergie des Rayons X, $h\nu$, et de l'énergie de liaison des électrons E_l tel que:

$$E_{cin} = h\nu - E_l \quad (8)$$

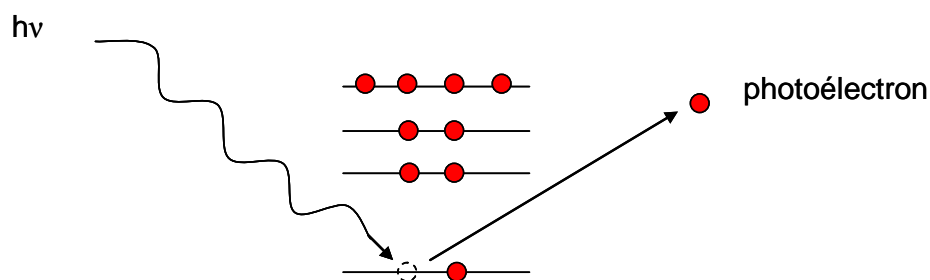


Figure 17 : Principe de la génération de photoélectrons

Cette énergie cinétique reste faible. Les électrons proviennent d'une couche superficielle dont l'épaisseur correspond à leur libre parcours moyen (≈ 10 nm). Le libre parcours moyen des électrons est la distance moyenne qu'ils peuvent parcourir dans la matière sans perdre d'énergie. Les électrons sont donc issus de l'extrême surface de l'échantillon. Un détecteur compte les électrons en fonction de leur énergie. On obtient un spectre des distributions en énergie des photoélectrons. Les mesures XPS sont menées dans une enceinte sous vide secondaire afin que les électrons ne perdent pas d'énergie pendant leur trajet entre l'échantillon et le détecteur par collision avec des molécules gazeuses. La position énergétique et l'intensité des pics enregistrés nous informent sur la nature des liaisons chimiques et sur la concentration des éléments à la surface du matériau.

Dans un montage classique d'XPS, la source des Rayons X utilisée pour l'analyse provient de la transition de la raie $K\alpha$ du magnésium ou de l'aluminium leur conférant une énergie de 1253.6 et 1486.6 eV respectivement. En utilisant ces deux radiations, tous les éléments sont détectables sauf l'hydrogène et l'hélium car les énergies de liaison de leurs électrons sont très faibles et nécessitent une grande sensibilité.

Dans notre cas, les mesures XPS ont été faites sur la ligne ID32 du Synchrotron de l'ESRF. La source de Rayons X a une énergie de 2595.9 eV et une résolution de 0.5 eV. Les mesures ont été réalisées en faisant varier l'angle d'incidence θ de 0 à 60° par rapport à la normale de la surface de l'échantillon. L'intérêt d'une mesure XPS sur Synchrotron est d'avoir une source de Rayons X d'énergie variable et plus élevée que sur celle d'équipement de laboratoire. Ceci permet d'avoir une profondeur d'analyse plus élevée. La résolution en détection est aussi généralement meilleure.

2.6 Mesure de contraintes mécaniques dans un film mince

Comme cela sera exposé au chapitre 5, le dépôt de films minces de nitrure de silicium sur les substrats de silicium conduit à la génération de contraintes à la fois dans le film et dans le substrat. Ces contraintes sont dites résiduelles puisqu'elles subsistent en l'absence de forces extérieures. Parmi les contraintes résiduelles, on distingue deux composantes : les contraintes intrinsèques et les contraintes thermoélastiques.

Les contraintes intrinsèques sont définies comme les contraintes du matériau pendant sa fabrication, à la température de dépôt. Elles apparaissent au cours du dépôt pendant la croissance du film sur le substrat. Elles peuvent se manifester par des forces de traction ou de compression internes selon les conditions de dépôt. Par exemple, lors de la désorption de produits pendant la croissance d'un film les atomes tendent à combler les lacunes formées ce qui entraîne une contrainte en compression dans le film. Les mécanismes liés à ce type de contraintes dépendent de la nature du matériau déposé et des conditions de dépôt comme la température, la vitesse de dépôt ou la pression partielle des gaz réactifs. Les contraintes intrinsèques peuvent évoluer après le dépôt. Un recuit ou une oxydation peut entraîner un

changement de phase cristalline, une densification ou une désorption. Des contraintes supplémentaires peuvent apparaître ou bien être relaxées.

Les contraintes thermoélastiques dans les couches minces déposées sur un substrat à une température supérieure à la température ambiante sont dues à la différence des coefficients de dilatation thermique entre le substrat et le film. Les contraintes thermoélastiques seront donc d'autant plus élevées que l'écart entre le coefficient de dilatation thermique de la couche et celui du substrat est important.

La somme des contraintes thermoélastiques et intrinsèques constitue donc les contraintes résiduelles que nous mesurerons à l'aide de la méthode de la mesure du rayon de courbure du système (substrat plus film). Cette méthode est simple à mettre en oeuvre, rapide, non destructive et valable aussi bien pour des matériaux amorphes que cristallins. L'appareillage (Figure 18) utilisé comporte un faisceau laser, continu, monochromatique ($\lambda = 780 \text{ nm}$), fixe qui est dirigé à la surface de l'échantillon par l'intermédiaire d'un miroir pivotant, permettant ainsi le balayage de l'échantillon. La lumière réfléchie par l'échantillon est ensuite collectée sur un détecteur. Le système de détection est mobile et se déplace de manière à collecter le signal toujours au centre du détecteur. A l'aide de la mesure du déplacement du détecteur, on en déduit l'angle de réflexion du faisceau laser et ensuite le rayon de courbure de l'échantillon. Un programme d'acquisition et de traitement des données permet d'obtenir la valeur moyenne du rayon de courbure à partir des angles de réflexion mesurés. Afin d'éviter les effets de bord, le laser ne parcourt que les neuf dixièmes de la plaque de silicium.

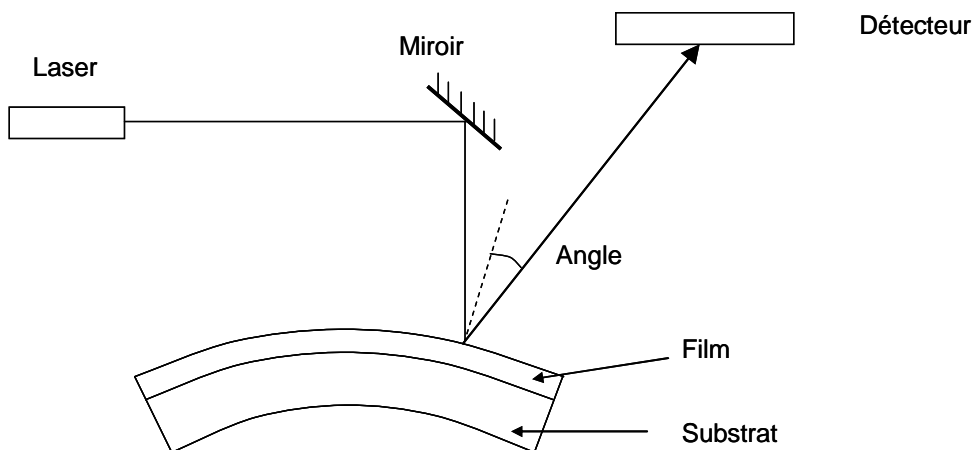


Figure 18 : Schéma du principe de la mesure du rayon de courbure dans le cas d'un système déformé.

Les substrats utilisés pour réaliser les dépôts ayant une contrainte initiale, le rayon de courbure des plaques est mesuré avant et après dépôt du film pour déterminer la contrainte dans le film. Les contraintes résiduelles dans le film peuvent alors être calculées en introduisant les valeurs du rayon de courbure initial R_i (m) et final R_f (m) dans la formule simplifiée de Stoney [52]:

$$\sigma = \frac{1}{6} \frac{t_s^2}{t_f} \left[\frac{E_s}{(1-\nu_s)} \right] \left(\frac{1}{R_f} - \frac{1}{R_i} \right) \quad (9)$$

où E_s et ν_s sont le module d'Young et le coefficient de Poisson du substrat, t_s l'épaisseur du substrat et t_f l'épaisseur du film.

Par convention, lorsque le film est en tension, sa contrainte résiduelle est positive et le rayon de courbure est compté positivement (concavité du côté du film pour un substrat plan avant dépôt) et inversement lorsque le film est en compression (Figure 19).

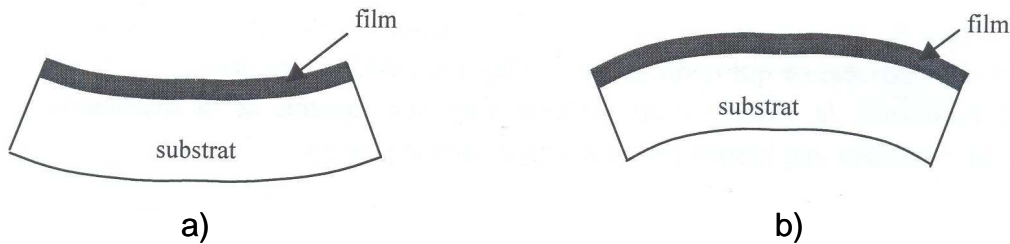


Figure 19: Représentation schématique de la courbure d'un système film + substrat en présence de contraintes résiduelles dans le film (substrat plan avant dépôt). a) film en tension, b) film en compression.

L'équipement utilisé pour mesurer les rayons de courbure est produit par Frontier Semiconductor sous le nom FSM128 pour les échantillons Front-End et FSM128-900 pour les échantillons Back-End. Les incertitudes sur la précision de la mesure de l'arc de courbure du système (Bow Height) sont de $\pm 1 \mu\text{m}$ pour l'équipement Front-End et $\pm 1.5 \mu\text{m}$ pour l'équipement Back-End.

2.7 Spectrométrie de masse des ions secondaires

En profilométrie SIMS, la surface de l'échantillon est pulvérisée par un faisceau d'ions primaires d'énergie de quelques centaines d'eV. Une partie des atomes ionisés sont éjectés. Ces ions dits secondaires sont analysés par un spectromètre de masse. Leur rapport masse / charge permet de déterminer la nature des espèces de la surface, ainsi que leur concentration. L'abrasion ionique permet d'obtenir les profils des concentrations en profondeur de chaque élément. La technique SIMS a été utilisée pour les profils en profondeur des éléments Zr, O, Ti, N et C dans les films de ZrO_2 .

Les profils SIMS ont été effectués avec des ions primaires Cs^+ d'énergie 1 keV à un angle d'incidence de 60° par rapport à la normale à la surface de l'échantillon. Les mesures ont été faites sur un spectromètre de modèle IMSWF fourni par la société CAMECA.

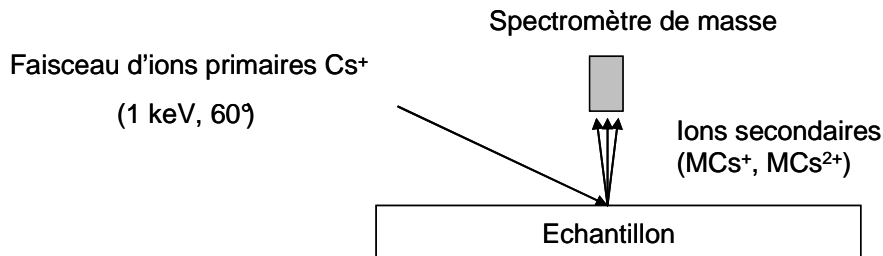


Figure 20: Principe de la technique SIMS (M: ion détecté).

2.8 Caractérisation électrique

Les caractérisations électriques ont été réalisées à l'aide de test sous pointes. La capacité a été mesurée en fonction de la tension appliquée avec un capacimètre AGILENT HP 4284A. Les courants de fuite ont été mesurés avec un ampèremètre AGILENT HP 4156. Ces mesures ont été conduites à différentes température, 298K et 398K. Pour ces mesures, les plaquettes de silicium sont mises en température avec une plaque chauffante.

Par la suite la convention suivante sera utilisée: la polarisation positive correspond à l'injection des électrons par l'électrode inférieure et la polarisation négative à l'injection des électrons par l'électrode supérieure.

3 Conclusion

La technique PEALD a été choisie pour le dépôt du diélectrique ZrO_2 . Cette méthode permet l'élaboration de films minces avec un contrôle précis de l'épaisseur et une bonne uniformité. Pour la fabrication des électrodes, les procédés ALD et PVD sont employés.

Plusieurs techniques expérimentales ont été sélectionnées pour l'analyse du procédé de dépôt de ZrO_2 et de la structure des films. La spectrométrie de masse sur cellule d'effusion nous renseigne sur la volatilité des précurseurs organométalliques, leur stabilité thermique et la composition de la phase gazeuse issue de leur vaporisation. La diffraction des Rayons X, la spectroscopie Raman et la microscopie électronique en transmission donnent des informations concernant la cristallographie et la topographique des films synthétisés. Les interfaces électrodes-diélectriques sont étudiées à l'aide de la spectroscopie des photoélectrons X et de la microscopie électronique en transmission. Les contraintes résiduelles dans les films minces sont évaluées par mesure du rayon de courbure des plaquettes de silicium. La capacité des condensateurs MIM et leurs performances électriques sont mesurées à l'aide de structure de test sous pointes.

Bibliographie

- [1] I. A. El-Shanshoury, V. A. Rudenko, I. A. Ibrahim, *Journal of the American Ceramic Society*, **53**, p. 264-268, 1970.
- [2] N. L. Zhang, Z. T. Song, Q. Wan, Q. W. Shen, C. L. Lin, *Applied Surface Science*, **202**, p. 126-130, 2002.
- [3] S. W. Yeh, T. Y. Hsieh, H. L. Huang, D. Gan, P. Shen, *Materials Science and Engineering A*, **452-453**, p. 313-320, 2007.
- [4] J. D. Deloach, J. J. Shibilski, C. R. Crape, C. R. Aita, *Journal of Vacuum Science and Technology Part A*, **18**, p. 2922-2927, 2000.
- [5] L. Q. Zhu, Q. Fang, G. He, M. Liu, L. D. Zhang, *Materials Letters*, **60**, p. 888-891, 2006.
- [6] S. Zhao, F. Ma, Z. Song, K. Xu, *Optical Materials*, **30**, p. 910-915, 2008.
- [7] W. Li, X. Liu, A. Huang, P. K. Chu, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **40**, p. 2293-2299, 2007.
- [8] S. Stemmer, Z. Chen, R. Keding, J.-P. Maria, D. Wicaksana, A. I. Kingon, *Journal of Applied Physics*, **92**, p. 82-86, 2002.
- [9] J. Li, X. Bai, D. Zhang, H. Li, *Applied Surface Science*, **252**, p. 7436-7441, 2006.
- [10] T. H. Hsu, H. C. You, F. H. Ko, T. F. Lei, *Journal of the Electrochemical Society*, **153**, G934-G937, 2006.
- [11] W.-C. Liu, D. Wu, A.-D. Li, H.-Q. Ling, Y.-F. Tang, N.-B. Ming, *Applied Surface Science*, **191**, p. 181-187, 2002.
- [12] S. Harasek, H. D. Wanzenboeck, B. Basnar, J. Smoliner, J. Brenner, H. Stoeri, E. Gornik, E. Bertagnolli, *Thin Solid Films*, **414**, p. 199-204, 2002.
- [13] X. Wu, D. Landheer, M. J. Graham, H.-W. Chen, T.-Y. Huang, T.-S. Chao, *Journal of Crystal Growth*, **250**, p. 479-485, 2003.
- [14] B. Benali, M. Herbst Ghysel, I. Gallet, A.M. Huntz, M. Andrieux, *Applied Surface Science*, **253**, p. 1222-1226, 2006.
- [15] O. Bernard, A. M. Huntz, M. Andrieux, W. Seiler, V. Ji, S. Poissonnet, *Applied Surface Science*, **253**, p. 4626-4640, 2007.
- [16] M. Pessa, R. Mäkelä, T. Suntola, *Applied Physics Letters*, **38**, p. 131-132, 1981.
- [17] M. Copel, M. Gribelyuk, E. Gusev, *Applied Physics Letters*, **76**, p. 436-438, 2000.
- [18] J. Aarik, A. Aidla, H. Mändar, T. Uustare, V. Sammelselg, *Thin Solid Films*, **408**, p. 97-103, 2002.

- [19] A. Niilisk, J. Aarik, T. Uustare, H. Mandar, S. Tkachev, M. Manghnani, *Optical Materials and Applications, Proceedings of SPIE*, vol **5946**, p. 59460E-1 59460E-8, 2005.
- [20] Y. Kim, J. Koo, J. Han, S. Choi, H. Jeon, C.-G. Park, *Journal of Applied Physics*, **92**, p. 5443-5447, 2002.
- [21] J. Koo, Y. Kim, H. Jeon, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1*, **41**, p. 3043-3046, 2002.
- [22] S. J. Yun, J. W. Lim, J. H. Lee, *Electrochemical an Solid-State Letters*, **7**, F81-F84, 2004.
- [23] T. Suntola, "Atomic layer epitaxy", Handbook of Crystal Growth, vol. 3, p. 601-663, Ed. D. T. J. Hurle, Elsevier, Amsterdam, 1994.
- [24] M. Leskelä, M. Ritala, *Angewandte Chemie International Edition*, **42**, p. 5548-5554, 2003.
- [25] E. Deloffre, Thèse INPG, "*Fabrication et caractérisation physico-chimique et électrique d'empilement TiN/Ta₂O₅/TiN. Application aux capacités MIM pour les circuits intégrés analogiques et radiofréquences*", 2005.
- [26] K. Kukli, M. Ritala, T. Uustare, J. Aarik, K. Forsgren, T. Sajavaara, M. Leskelä, A. Harsta, *Thin Solid Films*, **410**, p. 53-60, 2002.
- [27] S. X. Lao, R. M. Martin, J. P. Chang, *Journal of Vacuum Science Technology A*, **23**, p. 488-496, 2005.
- [28] D. Benoît, Thèse Ecole Polytechnique, "*Etude des propriétés du nitrure de silicium PECVD et de sa stabilité thermique. Influence sur les dispositifs de la microélectronique*", 2006.
- [29] M. Putkonen, L. Niinistö, *Journal of Materials Chemistry*, **11**, p. 3141-3147, 2001.
- [30] D. M. Hausmann, E. Kim, J. Becker, and R. G. Gordon, *Chemistry of Materials*, **14**, p. 4350-4358, 2002.
- [31] K. Kukli, J. Niinistö, A. Tamm, J. Lu, M. Ritala, M. Leskelä, M. Putkonen, L. Niinistö, F. Song, P. Williams, P. N. Heys, *Microelectronic Engineering*, **84**, p. 2010-2013, 2007.
- [32] J. Drowart, C. Chatillon, J. Hastie, D. Bonnell, *Pure and Applied Chemistry*, **77**, p. 683-737, 2005.
- [33] H. Hertz, *Annalen der Physik*, **17**, p.177-193, 1882.
- [34] C. Chatillon, M. Allibert, A. Pattoret, "Thermodynamic and physico-chemical behavior of the interactions between Knudsen-effusion cells and the systems under investigation: analysis by high temperature mass spectrometry", in "Characterization of High Temperature Vapors and Gases", Ed. J. Hastie, NBS Sp. pub. 561/1 (Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology, USA), p.181-210, 1979.

- [35] C. Chatillon et J. Massies, *Materials Science Forum*, **59-60**, p. 229-286, 1990.
- [36] E.D. Cater, "The effusion method at age 69: current state of the art", in "Characterization of High Temperature Vapors and Gases", Ed. J. Hastie, NBS Sp. pub. 561/1(Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology, USA), p 3-38, 1979.
- [37] J. Delafossé, G. Mongodin, "Les calculs de la technique du vide", Ed. Société Française des Ingénieurs et Techniciens du Vide, Nogent sur Marne, 1961.
- [38] P. Clausing, *Journal of Vacuum Science and Technology*, **8**, p. 636-646, 1971.
- [39] P. G. Wahlbeck, *Journal of Chemical Physics*, **55**, p. 1709-1715, 1971.
- [40] D. Santeler, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **4**, p. 338-343, 1986.
- [41] S. F. DeMuth, J. S. Watson, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **4**, p. 344-347, 1986.
- [42] P. Violet, Thèse INPG, "Etude thermodynamique et expérimentale du dépôt ALD (Atomic Layer Deposition) de TaN et de son précurseur organométallique PDMAT, Ta[N(CH₃)₂]₅, utilisé en microélectronique", 2008.
- [43] P. Violet, I. Nuta, L. Artaud, H. Collas, E. Blanquet, C. Chatillon, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **23**, p.793-800, 2009.
- [44] K. Motzfeldt, *Journal of Physical Chemistry*, **59**, p.139-147, 1955.
- [45] C. Chatillon, M. Allibert et A. Pattoret, *High Temperature Science*, **8**, p. 233-255, 1976.
- [46] P. Morland, C. Chatillon et P Rocabois, *High Temperature and Materials Science*, **37**, p. 167-187, 1997.
- [47] M. Heyrman, C. Chatillon, H. Collas and J.-L. Chemin, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **18**, p. 163-174, 2004.
- [48] M. Heyrman, Thèse INPG, "Etude par spectrométrie de masse haute température du système Al₂O₃-C : application aux fours d'élaboration sous vide", 2004.
- [49] J. Roboz, "Introduction to mass spectrometry – Instrumentation and techniques", Ed. John Wiley and sons, New York, 1968.
- [50] M.W.Chase, "NIST JANAF Thermochemical Tables", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, monograph 9, 4ème édition, Ed. American Institute of Physics, New York, 1998.
- [51] R. Poilblanc, F. Crasnier, Spectroscopies infrarouge et Raman, EDP Sciences, Les Ulis, 2006.
- [52] G.G. Stoney, *Proceeding of the Royal Society A*, **82**, p. 172-175, 1909.

Chapitre 3

Croissance de films de ZrO_2 par PEALD avec le précurseur TEMAZ

1	Analyse de la phase gazeuse du précurseur TEMAZ.....	71
1.1	Mesure de la pression de vapeur du TEMAZ	72
1.2	Analyse de la composition de la phase gazeuse du TEMAZ	74
1.3	Conclusion.....	80
2	Etude du procédé de dépôt de ZrO_2 avec le précurseur TEMAZ.....	81
3	Mécanismes de croissance	84
3.1	Influence du substrat sur la structure des films	84
3.2	Caractérisation de l'interface TiN / ZrO_2	86
3.3	Simulation thermodynamique de la croissance du film de ZrO_2	93
3.4	Conclusion.....	95
4	Variation de la structure cristalline en fonction de l'épaisseur	96
5	Caractérisation électrique d'une capacité MIM de $10 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$	99
5.1	Etude des courants de fuites	99
5.2	Linéarité en tension	101
5.3	Conclusion.....	102
6	Conclusion.....	102

Au début de cette thèse, Tetrakis(ethylmethylamino)zirconium, TEMAZ, était le seul précurseur organométallique permettant un procédé de dépôt PEALD mature. Nous avons donc démarré notre étude des films de ZrO₂ avec le TEMAZ.

Ce chapitre traite du procédé de dépôt des films de ZrO₂ et de leurs mécanismes de croissance. Nous avons vu au chapitre 2 que les propriétés des précurseurs ont une forte influence sur le procédé de dépôt et la nature des films déposés. Le précurseur TEMAZ a donc été étudié en détail par spectrométrie de masse afin de mieux connaître sa volatilité et sa stabilité thermique. L'influence du plasma lors du procédé PEALD est aussi évoquée.

Comme discuté au chapitre 1, la taille des grains constituant le film de ZrO₂ est un paramètre clé pour la stabilisation de la phase quadratique. Lorsque les grains sont petits et de taille inférieure à une taille critique (< 20 à 50 nm), les phases quadratique et cubique sont prédominantes. Pour stabiliser la phase quadratique, il est donc important de maîtriser la taille des grains. Pour ce faire, les mécanismes de croissance des couches de ZrO₂ sur des substrats de Si et de TiN ont été étudiés. Des calculs thermodynamiques, des caractérisations TEM et XPS ont été mises en œuvre sur des films minces pour comprendre les mécanismes entrant en jeu lors des premiers cycles du dépôt PEALD. La formation et la nature de l'interface ZrO₂/TiN sont ainsi analysées.

Des films de différentes épaisseurs ont été fabriqués pour pouvoir observer l'évolution de la structure des films au cours de la croissance. Des mesures par XRD en incidence rasante et par spectroscopie Raman ont été menées afin de déterminer la phase cristalline de chaque film.

Enfin des mesures électriques ont été réalisées afin d'établir une corrélation entre les propriétés physiques et électriques des films.

1 Analyse de la phase gazeuse du précurseur TEMAZ

Pour être utilisés dans un procédé ALD, les précurseurs doivent répondre à plusieurs critères comme une bonne réactivité avec la surface du substrat, une volatilité suffisante et une bonne stabilité thermique. Afin de comprendre les mécanismes de croissance des films de ZrO₂, il est nécessaire de connaître le comportement thermodynamique du précurseur de zirconium ainsi que les espèces gazeuses issues de la vaporisation du précurseur et introduites dans le réacteur ALD.

Pour étudier la vaporisation du TEMAZ par spectrométrie de masse, un échantillon de TEMAZ commercialisé par Air Liquide a été utilisé. La masse volumique du TEMAZ est de 1,049 g/cm³. L'échantillon fourni n'est pas de grade électronique et peut contenir des impuretés. Le certificat d'analyse montre que le TEMAZ contient du Zn: 85 ppbw ; Li: 33 ppbw ; Pb: 6 ppbw; Na, Cu et Mn: 3 ppbw. Ces impuretés métalliques peuvent provenir des équipements utilisés pour la fabrication du TEMAZ (Zn, Pb, Na,...) ou des produits de base rentrant dans la fabrication du TEMAZ lui-même (Li...). La quantité de ces impuretés métalliques reste néanmoins assez faible. Des composés contenant de l'hafnium peuvent aussi être présents. L'hafnium métallique est en effet difficilement séparable du zirconium. Cependant, aucune indication sur la quantité d'hafnium dans l'échantillon de TEMAZ n'est mentionnée sur le certificat d'analyse. La quantité d'oxygène ainsi que le rapport C/H ne sont pas non plus spécifiés. De ce fait, il est possible d'envisager la présence de composés alkoxyde et d'autres organométalliques comme le tetrakis(diethylamino)zirconium (TDEAZ),

le tetrakis(diméthylamino)zirconium (TDMAZ) ... dans la solution de TEMAZ. Ces données seront prises en compte lors de l'étude de la composition de la phase vapeur du TEMAZ. Le TEMAZ est liquide à température ambiante et incolore.

1.1 Mesure de la pression de vapeur du TEMAZ

Pour déterminer la pression de vapeur du TEMAZ, la cellule d'effusion a été remplie avec 5 ml de TEMAZ soit environ 5 mg sous boîte à gants. La boîte à gants fonctionne sous flux d'argon recyclé et avec un taux d'humidité de moins de 1 ppm. Après avoir été extraite de la boîte à gants, la cellule est pesée. Elle est ensuite vissée dans l'enveloppe thermostatée. L'ensemble est monté sur le spectromètre de masse. La mise sous vide et en température sont enclenchées. L'ouverture de la cellule se fait toujours au moins 90 minutes après la mise en température pour s'assurer que l'équilibre thermique a bien été atteint. Le temps d'ouverture de la cellule a été estimé pour chaque température de manière à ce que la perte de masse soit significative et de l'ordre de 300 mg pour chaque expérience de vaporisation. La cellule est ensuite fermée puis démontée et pesée à nouveau. Les incertitudes concernant les mesures du temps d'évaporation, de la perte de masse et de la température sont respectivement évaluées à 30s, 1mg et 3K.

La perte de masse de l'échantillon est déterminée par la pesée de la cellule avant et après chaque expérience. Le chargement de la cellule s'effectuant sous boîte à gants, c'est-à-dire sous argon, la cellule contient lors de la première expérience de l'argon. Lors des mesures de vaporisation, la cellule est sous vide secondaire. Il est nécessaire de peser la cellule dans les mêmes conditions, même atmosphère régnant dans la cellule avant et après l'expérience. Compte tenu du changement d'atmosphère, la mesure de la première expérience lors de la première ouverture de la cellule après remplissage n'est pas prise en compte pour établir la pression de vapeur du TEMAZ.

Entre deux expériences, la cellule est maintenue fermée à température ambiante.

Neuf expériences de vaporisation du TEMAZ ont été menées. Les pertes de masse, temps de vaporisation et les pressions obtenues pour les différentes températures sont reportés dans le Tableau 1. Les expériences ont été réalisées en augmentant la température de la cellule de 278K à 333K. Des expériences à plus hautes températures n'ont pas pu être conduites. En effet, à ces températures, la pression de vapeur du TEMAZ est trop élevée pour pouvoir obtenir un vide satisfaisant avec les capacités de pompage du spectromètre et rester en régime moléculaire. Les mesures à 293 et 313K ont été répétées afin d'étudier la stabilité thermique du TEMAZ.

Tableau 1: Pression de vapeur du TEMAZ, temps de vaporisation et perte de masse en fonction de la température.

	Température / K	Temps de vaporisation / s	Perte de masse/ mg	Pression / Pa
1	278	244500	131	0.10
2	283	152280	115	0.14
3	293	82680	170	0.40
4	303	25620	155	1.20
5	313	10800	245	4.57
6	323	3600	171	9.73
7	333	2820	335	24.70
8	293	53580	111	0.40
9	313	8820	165	3.77

La variation de la pression de vapeur du TEMAZ en fonction de la température est tracée sur la Figure 1. Les valeurs mesurées sont alignées et leur évolution peut être décrite en utilisant la seconde loi de la thermodynamique selon l'équation :

$$\text{Log}_{10} p(\text{Pa}) = (A \pm \delta A) / T (\text{K}) + (B \pm \delta B) \quad (1)$$

où A est l'enthalpie de vaporisation du TEMAZ. La méthode de calcul des écarts-types sur les coefficients A et B et les incertitudes générées sur les données thermodynamiques issues de la seconde loi thermodynamique sont détaillées par Drowart et al. [1]. L'alignement des valeurs montre que la vaporisation du TEMAZ se comporte comme celle d'une solution pure ou azéotropique c'est-à-dire, pour ce dernier cas, que la composition de la solution reste identique. Les mesures effectuées à 293 et 313K ont été répétées et montrent les mêmes résultats que lors de la première expérience. Ceci indique que le TEMAZ est stable sur cette gamme de température et qu'aucune décomposition en phase liquide n'a eu lieu.

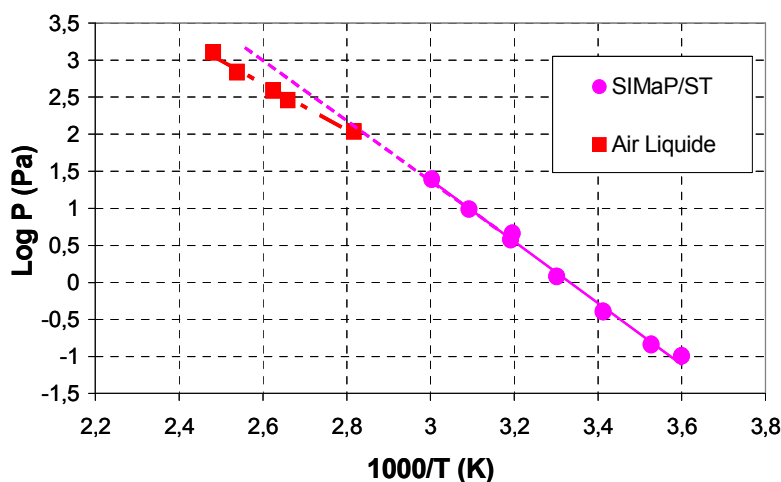


Figure 1: Pression de vapeur du TEMAZ en fonction de la température.

Les valeurs de pression fournies par Air Liquide sont aussi reportées sur le graphe de la Figure 1. Ces valeurs ont été établies pour des températures plus élevées. La température de vaporisation du TEMAZ dans la machine PEALD utilisée chez STMicronics est comprise dans la gamme des températures des mesures d'Air Liquide. Si on extrapole la courbe de pression obtenue à l'aide de nos mesures aux températures des mesures d'Air

Liquide (ligne en pointillés), on remarque que les valeurs de pression d'Air Liquide sont légèrement inférieures. Cette différence peut s'expliquer par le fait qu'une légère décomposition du TEMAZ à ces températures plus élevées a pu se produire. En ce qui concerne le procédé, cette étude suggère que le TEMAZ est partiellement décomposé lorsqu'il est introduit dans le réacteur PEALD. Les produits de décomposition du TEMAZ peuvent alors réagir avec l'oxygène résiduel présent dans le réacteur et former par nucléation homogène des particules qui viennent se déposer sur le substrat de silicium au cours du procédé d'élaboration de la couche de ZrO₂ et détruire les circuits en cours de fabrication.

Ces mesures sont en accord avec les observations faites chez STMicroelectronics. En effet, lors du dépôt des films de ZrO₂ avec le précurseur TEMAZ, que nous présentons plus loin dans ce chapitre, nous avons observé la formation de nombreuses particules qui se sont déposées sur la plaque de Si. Une cartographie de la répartition de ces particules de taille supérieure à 0.16 μm sur la plaque de silicium est montrée sur la Figure 2. Le nombre de particules est supérieur à 500 par plaque de 300 mm.

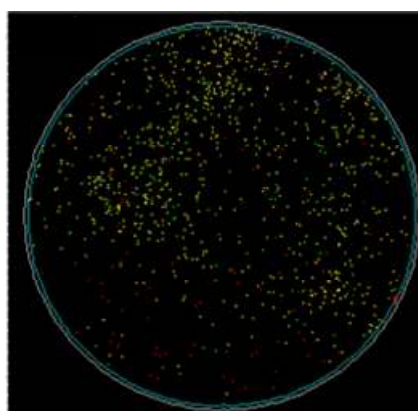


Figure 2: Cartographie de la répartition des particules à la surface d'une plaque de Si après le dépôt d'un film de 60 nm de ZrO₂ à 250°C avec TEMAZ.

En utilisant la seconde loi de la thermodynamique (Equation 27, chapitre 2), l'enthalpie de vaporisation du TEMAZ est déduite et égale à 84.4 ± 11.4 kJ/mol. L'équation de vaporisation du TEMAZ est

$$\text{Log}_{10} p(\text{Pa}) = (4410.8 \pm 598)/ T (\text{K}) + (14.792 \pm 1.973) \quad (2)$$

Le même calcul entrepris à partir des données d'Air Liquide donne une valeur d'enthalpie de 59.4 ± 3.5 kJ/mol.

1.2 Analyse de la composition de la phase gazeuse du TEMAZ

1.2.1 Analyse qualitative

La particularité du spectromètre de masse utilisé au laboratoire SIMAP est son excellente sensibilité (cf chapitre 2, paragraphe 2.1.2.2 b). Par contre sa faible vitesse de balayage empêche de réaliser en une seule étape un spectre complet des masses contrairement à ce qui est couramment pratiqué avec les spectromètres quadripolaires. Préalablement à la réalisation des expériences, il est donc nécessaire de mener une analyse qualitative afin de

dresser une liste des ions qui ont la plus grande probabilité d'être observés et de calculer leur abondance isotopique. Pour cela, nous avons imaginé les processus d'ionisation possibles et estimé les énergies des différentes liaisons du TEMAZ. L'objectif est d'identifier les liaisons de plus faibles énergies susceptibles de se rompre lors du bombardement électronique. Pour le TEMAZ, la liaison Zr-N peut être facilement rompue car l'azote est un élément très électronégatif ce qui affaiblit la liaison. La rupture de la liaison Zr-N permet la formation d'un ion Zr⁺:



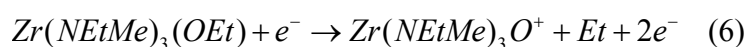
Parmi les autres liaisons du TEMAZ, la liaison N-C est aussi identifiée comme pouvant se rompre selon :



Le TEMAZ liquide ou gazeux étudié contient des impuretés provenant des équipements et des produits utilisés pour sa fabrication. La présence de composés contenant de l'hafnium est prise en compte:



Comme le zirconium est très réactif avec l'oxygène, des composés alkoxydes peuvent aussi être détectés:



Parmi les ions supposés être présents dans la phase gazeuse, certains ont déjà été observés [2]. D'autre part, comme le TEMAZ est une molécule de masse molaire élevée, constituée d'atomes ayant chacun plusieurs isotopes, deux ions distincts de même masse molaire peuvent être formés pendant le processus d'ionisation. Pour pouvoir distinguer les ions entre eux, un programme informatique a été utilisé pour calculer les abondances isotopiques de chaque ion. Lors de l'expérience de spectrométrie, des mesures d'intensités sont faites pour chaque isotope de l'ion supposé présent. Si les rapports des abondances isotopiques de chaque isotope de l'ion sont égaux aux rapports des intensités mesurées pour chaque isotope, alors l'ion est identifié. Finalement, 50 ions ont été sélectionnés pour être étudiés lors des expériences de spectrométrie.

1.2.2 Mesure spectrométrique

La manipulation de spectrométrie a été conduite à une température de 313K compte-tenu des expériences de mesures de pression de vapeur réalisées au préalable. Parmi les ions sélectionnés pour être observés, seuls neuf ont finalement été détectés. La liste de ces ions est présentée dans le Tableau 2.

Tableau 2: Liste des ions détectés par spectrométrie de masse à 313K lors de la vaporisation du TEMAZ.

Ions détectés	Masse molaire /g	Potentiel d'ionisation /V (ref N2)	Intensité total des ions /A
$Zr(NEtMe)_4^+$	322	10	1,55E-14
$Zr(NEtMe)_3^+$	264	14,5	2,05E-14
$Zr(NEtMe)_2^+$	206	20,5	1,03E-14
$Zr(NEtMe)_1^+$	148	22,5	4,43E-15
$NEtMe^+$	58	13	7,46E-16
$Zr(NEt_2)_4^+$	378	12,5	4,28E-16
$Zr(NEtMe)_2(NEt_2)_2^+$	350	14	4,88E-16
$Zr(NEtMe)_3(NEt_2)^+$	336	15	3,66E-16
$Zr(NEtMe)_3OH^+$	281	16	5,49E-16

Pour connaître l'origine moléculaire des ions observés, il est utile d'examiner les potentiels d'ionisation de chacun. L'énergie cinétique des ions formés par ionisation dissociative est supposée faible car aucun décalage en masse ou élargissement des pics n'a été observé. Les ions détectés ont été séparés en 2 groupes. Le premier groupe comprend les ions issus de l'ionisation du TEMAZ et le second comprend des ions formés à partir d'impuretés présentes dans la solution de TEMAZ.

1.2.3 Ionisation du TEMAZ

Le premier groupe est constitué des ions $Zr(NEtMe)_4^+$, $Zr(NEtMe)_3^+$, $Zr(NEtMe)_2^+$, $ZrNEtMe^+$ et $NEtMe^+$. Les courbes d'efficacité d'ionisation de ces ions sont tracées sur le graphe de la Figure 3.

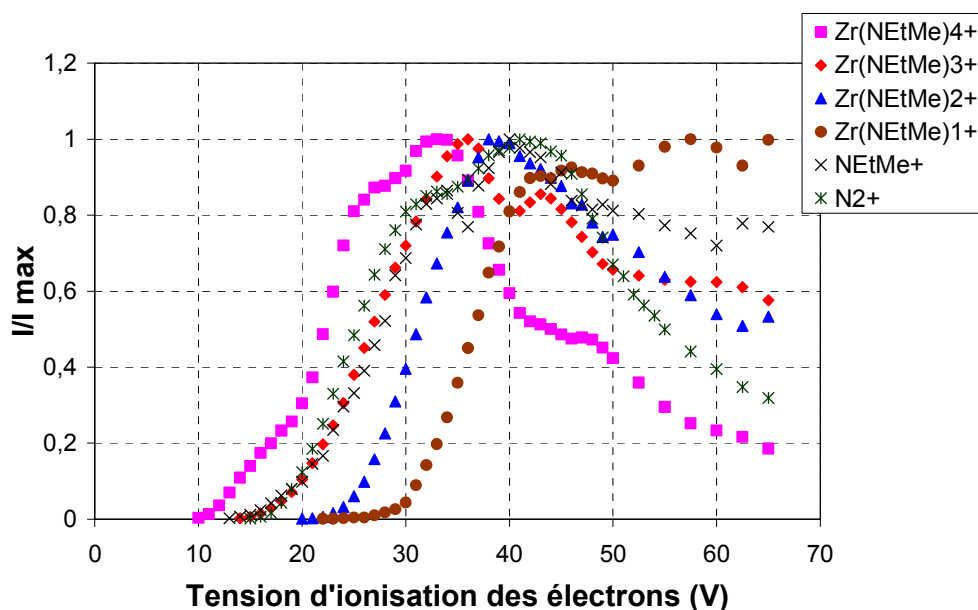
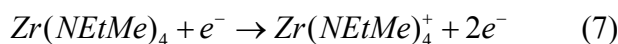


Figure 3: Courbes d'efficacité d'ionisation des ions $Zr(NEtMe)_4^+$, $Zr(NEtMe)_3^+$, $Zr(NEtMe)_2^+$, $ZrNEtMe^+$, $NEtMe^+$ et N_2^+ à 313K. N_2^+ est pris comme référence et provient du vide résiduel de la source.

Les potentiels d'ionisation des ions Zr(NEtMe)₄⁺, Zr(NEtMe)₃⁺, Zr(NEtMe)₂⁺, ZrNEtMe⁺ and NEtMe⁺ apparaissent respectivement à 10, 14.5, 20.5, 22.5 et 13eV. Zr(NEtMe)₄⁺ est l'ion parent de la molécule de TEMAZ tandis que les ions Zr(NEtMe)₃⁺, Zr(NEtMe)₂⁺, ZrNEtMe⁺ et NEtMe⁺ sont des ions fragments. Les processus d'ionisation de chacun de ces ions peuvent être décrits de la manière suivante:



L'écart entre le potentiel d'ionisation de l'ion Zr(NEtMe)₄⁺ et de l'ion Zr(NEtMe)₃⁺ est de 4.5 eV (434 kJ/mol). Cette différence d'énergie correspond à l'énergie requise pour rompre l'une des liaisons Zr-NEtMe du TEMAZ. Si cet ion était formé à partir de l'ionisation adiabatique d'une molécule Zr(NEtMe)₃ existant en quantité significative dans l'échantillon gazeux, le potentiel d'ionisation de Zr(NEtMe)₃⁺ serait beaucoup plus faible et proche de celui de l'ion Zr(NEtMe)₄⁺. Cependant, aucune intensité ionique de l'ion Zr(NEtMe)₃⁺ n'est mesuré à des énergies correspondant au potentiel d'ionisation de Zr(NEtMe)₄⁺. L'ion Zr(NEtMe)₃⁺ provient donc d'une ionisation dissociative du TEMAZ. Cette différence d'énergie de 4,5 eV n'est cependant pas l'énergie de la liaison Zr-N au sens défini dans l'Equation 3 du chapitre 2. Pour calculer l'énergie de liaison, il faudrait déterminer au préalable le potentiel d'ionisation de l'ion Zr(NEtMe)₃⁺ issu de la molécule Zr(NEtMe)₃. Pour obtenir ce potentiel d'ionisation, il est nécessaire de réaliser le craquage du TEMAZ comme décrit par Violet pour le cas de la molécule PDMAT [3, 4].

L'écart entre les potentiels d'ionisation des ions Zr(NEtMe)₃⁺ et Zr(NEtMe)₂⁺ est de 6 eV (578 kJ/mol). Une énergie encore plus importante doit être fournie pour pouvoir rompre une 2^{ème} liaison Zr-NEtMe du TEMAZ. De même, seul 2 eV (193 kJ/mol) supplémentaires sont nécessaires pour pouvoir casser une 3^{ème} liaison Zr-NEtMe. Ainsi, selon le même raisonnement que celui développé ci-dessus, on peut dire que les ions Zr(NEtMe)₂⁺ et ZrNEtMe⁺ sont aussi des ions fragments provenant de l'ionisation dissociative du TEMAZ.

NEtMe⁺ est aussi un ion formé à partir de l'ionisation dissociative du TEMAZ. L'intensité de l'ion NEtMe⁺ est beaucoup plus faible que celle des autres ions fragments du TEMAZ. Lors de la rupture de la première liaison Zr-NEtMe, les ions Zr(NEtMe)₃⁺ et NEtMe⁺ sont formés en parallèle selon les Equations 8 et 11. Ces deux ions sont produits avec des rendements différents selon leur section efficace d'ionisation partielle. Comme le zirconium est électropositif, la probabilité de perte de l'électron lors de la rupture de la liaison Zr-NEtMe provient principalement de l'atome de zirconium, les autres électrons restant localisés autour de l'atome d'azote. L'ion Zr(NEtMe)₃⁺ est donc formé avec un meilleur rendement que l'ion NEtMe⁺.

Finalement, 5 ions sont produits par ionisation du TEMAZ. Aucun ion parent ou fragment d'espèces issues de la décomposition du TEMAZ comme Zr(NEtMe)₃ n'est observé ce qui signifie que le TEMAZ est stable à cette température et qu'aucune décomposition thermique n'a eu lieu.

Comme cela a été exposé plus haut, la rupture de liaisons de type N-C dans le TEMAZ a été envisagée. La présence d'ions comme le CH₄⁺, CH₃⁺, C₂H₅⁺, NC₂H₅⁺, NCH₃⁺, Zr[N(CH₃)(C₂H₅)₃(NCH₃)⁺... qui pourraient provenir d'une ionisation dissociative a été recherchée. Des mesures ont été effectuées à chacune des masses correspondant à ces ions.

Aucun de ces ions n'a été détecté et leurs intensités restent inférieures au seuil de détection du spectromètre de masse.

1.2.4 Ionisations parallèles

Le second groupe d'ions détectés est composé de $Zr(NEt_2)_4^+$, $Zr(NEtMe)_2(NEt_2)_2^+$, $Zr(NEtMe)_3(NEt_2)^+$ et $Zr(NEtMe)_3OH^+$. Leurs courbes d'efficacité d'ionisation sont montrées sur la Figure 4. La courbe d'efficacité d'ionisation de l'ion $Zr(NEtMe)_4^+$ est aussi affichée sur la Figure 4 en guise de comparaison. Les potentiels d'ionisation des ions $Zr(NEt_2)_4^+$, $Zr(NEtMe)_2(NEt_2)_2^+$ et $Zr(NEtMe)_3(NEt_2)^+$ apparaissent respectivement à 12.5, 14 et 15 eV. Contrairement aux ions du premier groupe, les potentiels d'ionisation de ces ions sont relativement proches et faibles. On peut donc en déduire que tous ces ions sont des ions parents. Les ions $Zr(NEt_2)_4^+$, $Zr(NEtMe)_2(NEt_2)_2^+$, et $Zr(NEtMe)_3(NEt_2)^+$ viennent de l'ionisation adiabatique des molécules $Zr(NEt_2)_4$, $Zr(NEtMe)_2(NEt_2)_2$ et $Zr(NEtMe)_3(NEt_2)$ respectivement. Ces 3 molécules présentent des structures similaires à celle du TEMAZ mais où des groupements méthyls ont été remplacés par des groupements éthyls. Ces molécules organométalliques sont des impuretés contenues dans la solution de TEMAZ. Néanmoins, les intensités de ces molécules sont 100 fois plus faibles que celles des ions issus du TEMAZ. La présence de ces impuretés dans la solution de TEMAZ peut être expliquée en examinant la synthèse du TEMAZ. Les organolithiens de type $Li(NEtMe)$ utilisés dans la fabrication du TEMAZ peuvent contenir des espèces de type $Li(NEt_2)$. Ces composés réagissent avec le $ZrCl_4$ pour former des molécules organométalliques comme celles mentionnées au-dessus.

L'ion $Zr(NEtMe)_3OH^+$ possède une structure proche de celle du TEMAZ mais où l'un des ligands amino est remplacé par un groupement OH. Le potentiel d'ionisation de $Zr(NEtMe)_3OH^+$ est de 16 eV et est légèrement plus élevé que celui des ions $Zr(NEt_2)_4^+$, $Zr(NEtMe)_2(NEt_2)_2^+$ et $Zr(NEtMe)_3(NEt_2)^+$. $Zr(NEtMe)_3OH^+$ est l'ion parent formé par ionisation adiabatique de la molécule $Zr(NEtMe)_3OH$ qui est aussi une impureté et pourrait être un résidu de la fabrication du TEMAZ. $Zr(NEtMe)_3OH^+$ n'est pas un ion fragment d'un composé alkoxyde de masse molaire plus élevé car aucun ion parent d'une molécule, dont l'ion $Zr(NEtMe)_3OH^+$ pourrait être un ion fragment, n'a été détecté. Une autre possibilité est que lors du remplissage de la cellule, le TEMAZ ait réagi avec l'humidité de l'atmosphère de la boîte à gants pour former la molécule $Zr(NEtMe)_3OH$.

Comme exposé précédemment, la solution de TEMAZ contient des impuretés métalliques de type Pb, Zn, Na, Li... La présence de composé contenant de l'hafnium dans la solution de TEMAZ a aussi été considérée. Cependant, aucun composé contenant ces impuretés métalliques n'a été observé. Leurs intensités doivent être inférieures au seuil de détection du spectromètre et leurs quantités dans la phase gazeuse faibles.

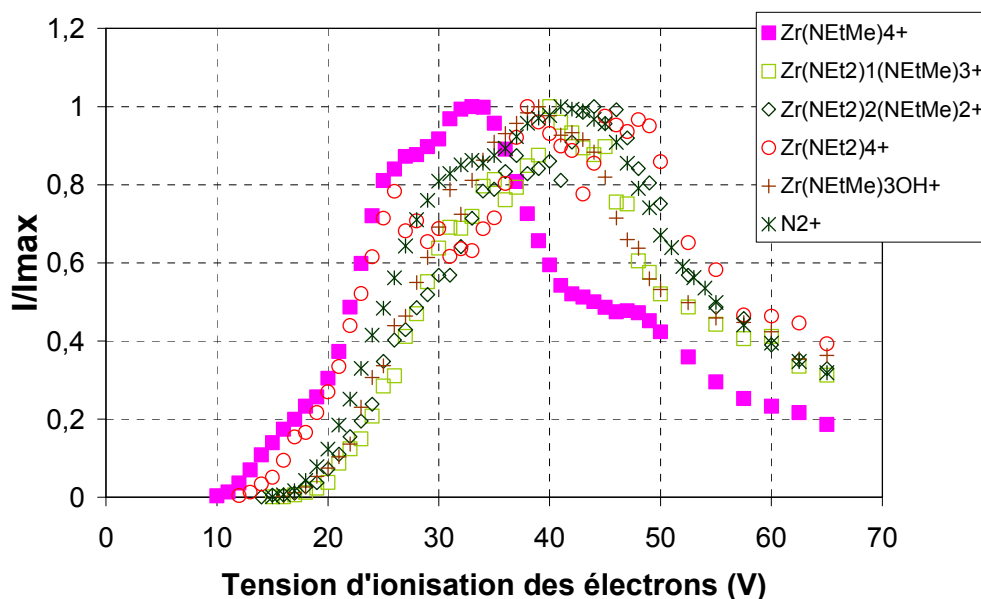


Figure 4: Courbes d'efficacité d'ionisation des ions $Zr(NEt_2)_4^+$, $Zr(NEtMe)_2(NEt_2)_2^+$, $Zr(NEtMe)_3(NEt_2)^+$, $Zr(NEtMe)_3OH^+$ et N_2^+ à 313K. N_2^+ est pris comme référence et provient du vide résiduel de la source.

1.2.5 Analyse quantitative

Les résultats obtenus montrent que la phase gazeuse est un mélange de 5 espèces différentes. La pression partielle de chaque espèce est évaluée selon l'Equation 18 du chapitre 2. L'intensité I_j de l'espèce j donnée dans cette équation est la somme des intensités des ions parents et fragments multipliées par leurs abondances isotopiques f_j . Pour simplifier l'écriture, on note les pressions partielles $p[Zr(NEtMe)_4]$, $p[Zr(NEt_2)_4]$, $p[Zr(NEtMe)_2(NEt_2)_2]$, $p[Zr(NEtMe)_3(NEt_2)]$ et $p[Zr(NEtMe)_3OH]$ par p_1, \dots, p_5 . En utilisant cette équation et avec $j = 2, \dots, 5$, on peut écrire:

$$\frac{p_j}{p_1} = \frac{I_j S_1}{I_1 S_j} \quad (12)$$

En considérant l'intensité totale de chaque ion, et donc $f_j = 1$, le rapport p_j/p_1 peut s'exprimer tel que (cf chapitre 2, équations 18 et 23):

$$\frac{p_j}{p_1} = X_j = \frac{I_j \sigma_1}{I_1 \sigma_j} \quad (13)$$

Où X_j est le rapport de la pression partielle de l'espèce j avec la pression partielle p_1 du TEMAZ choisi comme référence. Les sections efficaces d'ionisation de chaque espèce ont été calculées en utilisant la loi d'additivité pour les sections efficaces d'ionisation atomiques [1]. La pression totale est ainsi définie :

$$p_{tot} = p_1 + X_2 p_1 + X_3 p_1 + X_4 p_1 + X_5 p_1 \quad (14)$$

A l'aide de l'Equation 14, il est possible de déterminer les valeurs de X_j pour chaque espèce contenue dans la phase gazeuse.

Lors de cette mesure spectrométrique, la température était de 313K, la perte de masse était de 868 mg et le temps d'ouverture de la cellule était de 44820 s. A l'aide de la relation de Hertz-Knudsen, on trouve une pression totale de 3,89 Pa. Le Tableau 3 donne pour chacune des espèces de la phase gazeuse la section efficace d'ionisation σ_j , l'intensité ionique I_j , le rapport X_j , la pression partielle de l'espèce p_j et le rapport de la pression partielle sur la pression totale p_j/p_{tot} pour chaque espèce en pourcentage.

Dans notre cas, la phase gazeuse est un mélange contenant du TEMAZ, 2% d'autres molécules organométalliques comme $Zr(NEt_2)_4$, $Zr(NEtMe)_2(NEt_2)_2$ et $Zr(NEtMe)_3(NEt_2)$ et de 1% de $Zr(NEtMe)_3OH$.

Tableau 3: Section efficace d'ionisation σ_j , intensité ionique I_j , rapport X_j , pression partielle p_j et le rapport de la pression partielle sur la pression totale p_j/p_{tot} en pourcentage pour chaque espèce de la phase gazeuse.

Espèces	σ_j	I_j / A	X_j	p_j / Pa	$p_j/p_{tot} / \%$
$Zr(NEtMe)_4$	38,8	1,11E-13	-	3,77	97
$Zr(NEt_2)_4$	56	1,02E-15	6,30E-03	0,024	0,6
$Zr(NEtMe)_2(NEt_2)_2$	51,3	1,13E-15	7,70E-03	0,029	0,7
$Zr(NEtMe)_3(NEt_2)$	48,9	8,39E-16	6,00E-03	0,023	0,6
$Zr(NEtMe)_3OH$	38,9	1,20E-15	1,07E-02	0,04	1

1.3 Conclusion

La phase gazeuse issue de la vaporisation du TEMAZ a été étudiée en utilisant une cellule d'effusion de Knudsen spécifique couplée à un spectromètre de masse mise au point au laboratoire SIMaP. La solution liquide de TEMAZ testée contient d'autres espèces organométalliques comme $Zr(NEt_2)_4$, $Zr(NEtMe)_2(NEt_2)_2$ et $Zr(NEtMe)_3(NEt_2)$. Ces composés peuvent s'être formés lors de la synthèse du TEMAZ. Une autre molécule, $Zr(NEtMe)_3OH$ est présente dans la solution de TEMAZ. Cette dernière peut aussi être apparue lors de la formation du TEMAZ et être le produit d'une réaction parallèle. Cette molécule peut aussi être le produit de la réaction du TEMAZ avec l'humidité de l'atmosphère de la boîte à gant où le TEMAZ est introduit dans la cellule d'effusion. Malgré la présence d'impuretés, la phase vapeur est constituée de 97% de TEMAZ gazeux.

La pression de vapeur du TEMAZ a été établie sur une gamme de température de 278 à 333K. Sur cet intervalle de température, il n'a pas été observé de décomposition thermique du TEMAZ. La vaporisation du TEMAZ se comporte comme celle d'un mélange azéotropique sur la gamme de température étudiée. A plus hautes températures, correspondant à la température de vaporisation du TEMAZ dans la machine PEALD utilisée chez STMicroelectronics, en extrapolant la courbe de pression obtenue à l'aide de nos mesures, on remarque que l'on obtient des valeurs de pressions supérieures à celles proposées par Air Liquide. Cette différence peut s'expliquer par le fait qu'une légère décomposition du TEMAZ à ces températures plus élevées a pu se produire. Le TEMAZ est donc partiellement décomposé lorsqu'il est introduit dans le réacteur PEALD. Les produits de décomposition du TEMAZ peuvent alors réagir avec l'oxygène résiduel présent dans le réacteur et former par nucléation homogène des particules qui viennent se déposer sur le substrat de silicium au cours du procédé d'élaboration de la couche de ZrO_2 et détruire les circuits en cours de fabrication.

2 Etude du procédé de dépôt de ZrO_2 avec le précurseur TEMAZ

La première phase de cette étude a été menée avec le précurseur de zirconium TEMAZ et le précurseur d'oxygène O_2 . Trois films ont été déposés selon le cycle de dépôt présenté sur la Figure 5. Afin d'étudier l'impact du plasma sur la nature des films, le premier film est déposé sans déclencher le plasma de la même manière que pour un dépôt par ALD. Pour ce film, le précurseur d'oxygène O_2 est remplacé par de l'ozone car celui-ci est plus réactif qu' O_2 . Le second film est élaboré avec un plasma O_2 dont la puissance RF est de 75 W et le dernier à une puissance de 200W. Les films sont déposés à 250°C, 2 Torr sur un film de 10 nm de TiN ALD sur une plaque de Si(100).

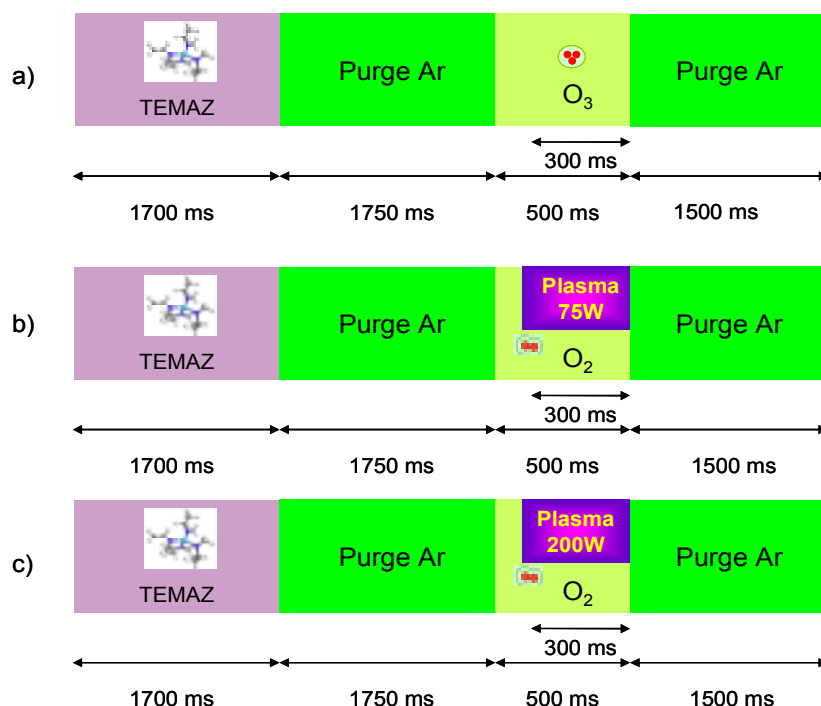


Figure 5: Description des cycles PEALD utilisés pour le dépôt des films de ZrO_2 de 60 nm d'épaisseur sur un empilement Si/TiN(ALD) par a) ALD, b) PEALD 75 W et c) PEALD 200 W.

La Figure 6 représente les diagrammes de diffraction des Rayons X enregistrés en incidence rasante ($\theta = 1.5^\circ$) sur les films de ZrO_2 produits à différentes puissances plasma. Les diagrammes de diffraction montrent que les films sont bien cristallisés car les pics de diffraction sont intenses. Ces pics sont assez larges ce qui indique que la zircone a probablement une structure sous forme de petits grains de taille nanométrique. La structure de la zircone est la phase cubique ou quadratique (fiches ICDD 01-072-2742 et 00-050-1089 pour respectivement les phases cubique et quadratique). Deux épaulements de faibles intensités sont visibles à $2\theta = 28.5$ et 31.5° notamment sur le diagramme de l'échantillon déposé par PEALD à 200W. Ces épaulements sont situés aux positions des pics de diffraction (-111) et (111) de la zircone monoclinique (fiches ICDD 04-004-4339). Cependant, aucun autre pic de diffraction de la phase monoclinique n'est détecté. Le film de TiN présente une structure cubique (fiche ICDD 01-071-0299). Il n'est pas possible de trancher définitivement sur la phase cristallographique de ZrO_2 . Les structures des phases cubique et quadratique étant proches, les

positions de leurs pics de diffraction sont voisines. Les pics de diffraction sont trop larges pour pouvoir affirmer si l'une des deux phases prédomine dans le film.

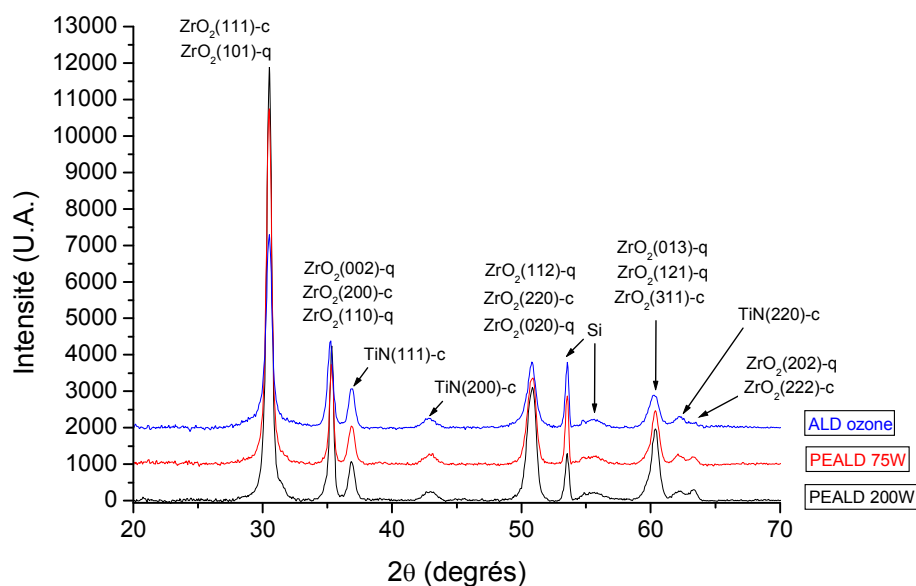


Figure 6: Diagrammes de diffraction X de films de ZrO_2 de 60 nm d'épaisseur déposés sur un empilement Si/TiN(ALD) à différentes puissance plasma.

Pour compléter l'analyse de la structure des films de ZrO_2 , nous avons effectué des mesures de spectroscopie Raman. La phase quadratique de ZrO_2 présente six bandes caractéristiques en spectroscopie Raman à 149, 269, 319, 461, 602 et 648 cm^{-1} alors que la zircone cubique ne présente qu'une bande à 620 cm^{-1} [5, 6]. La phase monoclinique se caractérise par 15 bandes situées à 78, 103, 180, 190, 224, 307, 335, 348, 384, 476, 500, 538, 562, 617 et 641 cm^{-1} [6]. Les positions des bandes de la zircone quadratique sont proches de celles de la phase monoclinique sauf celle de la bande à 269 cm^{-1} qui est bien séparée des raies des autres phases [6]. Cette raie est la plus intense des raies de la phase quadratique et son observation permet de s'assurer de la présence de la phase quadratique dans l'échantillon analysé.

La Figure 7 représente les spectres Raman des films de ZrO_2 déposés à différentes puissances plasma. Les spectres obtenus pour le substrat de Si vierge et pour l'échantillon constitué de l'empilement Si/TiN(ALD) sont aussi tracés sur la Figure 7 afin de distinguer dans chaque spectre les contributions de Si et de TiN(ALD). Sur le spectre du substrat de silicium, on observe une bande à 322 cm^{-1} et une autre très intense à 521 cm^{-1} typique du silicium [7]. Ces bandes sont encore présentes sur le spectre de l'empilement Si/TiN(ALD) et d'intensité similaire. On ne détecte pas de bandes caractéristiques du TiN car l'épaisseur du film est trop faible pour qu'un signal provenant de ce film soit détecté. La bande typique de la phase quadratique à 269 cm^{-1} n'est pas visible sur le spectre Raman du film déposé par ALD mais est détectée sur les spectres des films déposés par PEALD à 75 et 200 W. L'intensité de cette bande est similaire sur ces deux spectres mais reste peu élevée. Les autres bandes de la zircone quadratique ne sont pas détectées. La bande caractéristique de la phase cubique n'est pas non plus observée mais cette bande est difficile à repérer car elle est très peu intense. Aucune bande de la zircone monoclinique, facilement détectable par spectroscopie Raman [6], n'est observée sur aucun spectre. Les analyses de diffraction des Rayons X et de spectroscopie nous permettent donc de dire que la microstructure des films de ZrO_2 déposés par PEALD à 75 et 200 W est identique et est probablement constituée d'un mélange des phases cubique et quadratique. En effet, les diagrammes de diffraction X de ces films montrent qu'ils sont

crystallins et les spectres Raman indiquent qu'ils contiennent peu de zircon quadratique. Ces films sont donc constitués d'une majorité de zircon cubique et d'un peu de zircon quadratique. Le film de ZrO_2 déposé par ALD a quant à lui uniquement une structure cubique.

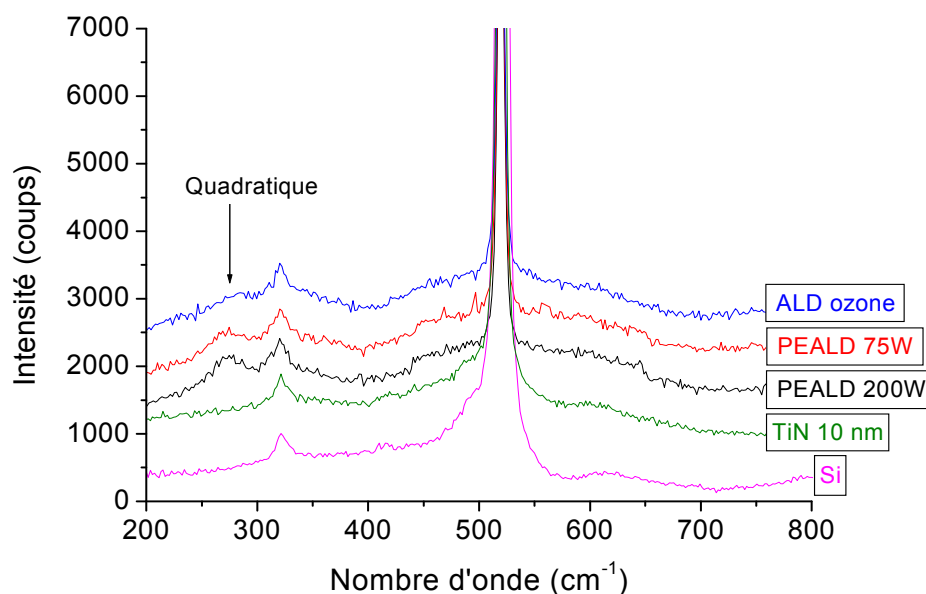


Figure 7: Spectres Raman de films de ZrO_2 de 60 nm d'épaisseur déposés sur un empilement Si/TiN(ALD) à différentes puissance plasma.

La méthode PEALD semble donc être la plus favorable à la fabrication de films de microstructure quadratique que la technique ALD. Le traitement plasma est à l'origine de cette formation de la phase quadratique. Le plasma augmente la réactivité des sites de germination (Figure 8a et b). L'énergie apportée par le plasma permet d'activer les sites de germination et ainsi entraîner l'apparition des germes (Figure 8c et d). Le plasma permet aussi la formation à la surface du substrat d'espèces oxygénées plus réactives comme des radicaux. On peut penser que ces espèces étant plus réactives, un plus grand nombre de germes sont formés à la surface du substrat à partir des sites de germination. La croissance d'un nombre plus important de ces germes (Figure 8e et f) au fur et à mesure du dépôt entraîne la formation de plus petits grains dans le film (Figure 8g et h). Cette structure en petits grains est favorable à la stabilisation de la phase quadratique car son énergie de surface est plus faible que celle de la phase monoclinique mais aussi à la stabilisation de la phase cubique [8] comme affirmé au chapitre 1. En revanche, la puissance du plasma a peu d'influence sur la cristallinité des films puisque la même proportion de zircon quadratique est observée dans les films déposés à 75 W et 200 W. Dans la suite de ce travail, la technique PEALD sera adoptée pour tous les dépôts des couches de ZrO_2 .

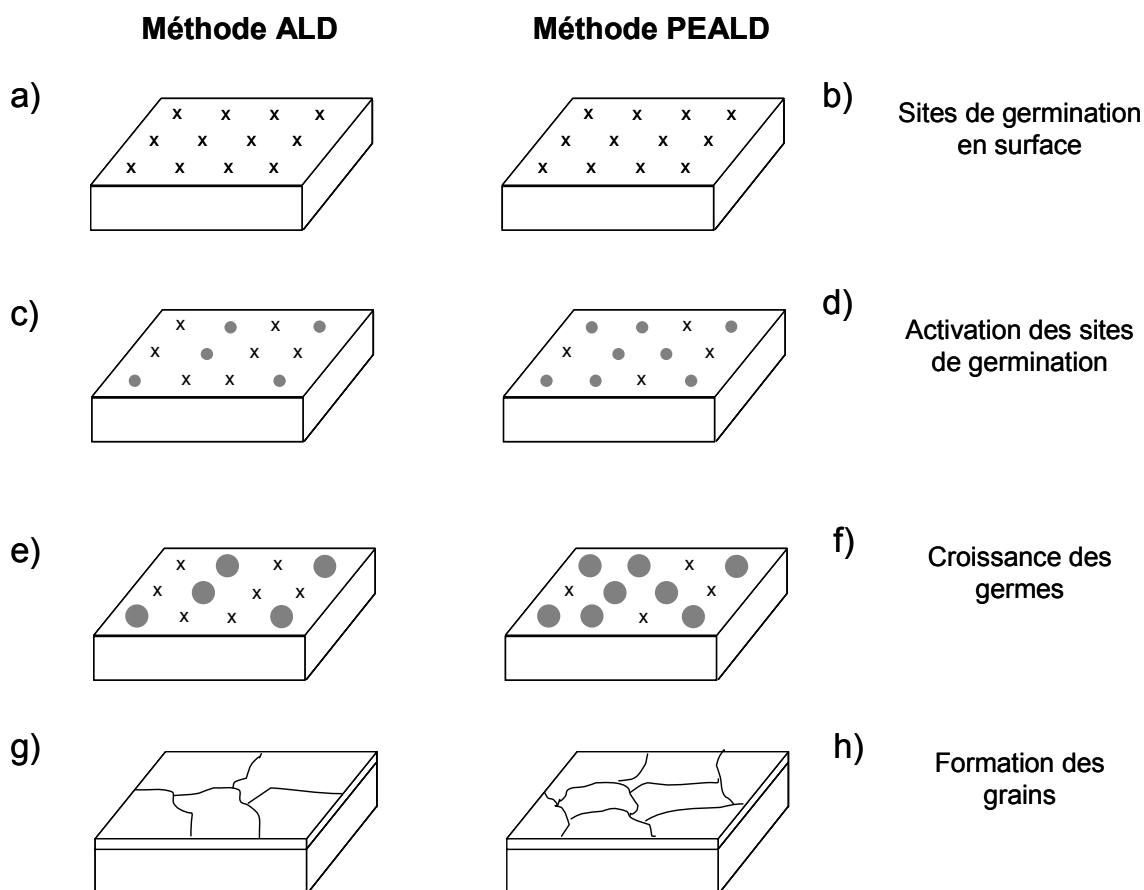


Figure 8: Schéma de croissance des films de ZrO_2 déposés par ALD et PEALD. Les sites de germination sont représentés par une croix, les sites de germinations activés par un point gris et les germes en croissance par un rond gris.

3 Mécanismes de croissance

Après avoir étudié le procédé de dépôt de ZrO_2 , nous nous intéressons maintenant aux mécanismes de croissance des films. Le substrat pouvant avoir une forte influence sur la cristallinité de ZrO_2 [9], des couches de ZrO_2 ont été déposées sur différents matériaux afin d'étudier leur structure. De plus la croissance du film de ZrO_2 au cours des premiers cycles PEALD est examinée à l'aide d'analyses XPS et TEM couplées à des simulations thermodynamiques. Ces analyses donnent des informations sur la nature de l'interface entre le film et le substrat.

3.1 Influence du substrat sur la structure des films

Des films de 60 nm d'épaisseur de ZrO_2 ont été déposés sur trois substrats différents :

- une plaque de Si(100).
- un film de 10 nm de TiN déposé par ALD sur une plaque de Si(100).
- un film de 45 nm de TiN déposé par PVD sur une plaque de Si(100).

Les films ont été produits par PEALD à 250°C, 2 Torr et une puissance plasma de 75 W selon le cycle PEALD décrit dans la Figure 5.

Les diagrammes de diffraction des Rayons X enregistrés en incidence rasante ($\theta = 1.5^\circ$) sur les différents films sont tracés sur la Figure 9. Quel que soit le substrat sur lequel le film est déposé, ZrO_2 est cristallin et se trouve dans les phases cubique ou quadratique. Les positions des pics de diffraction se superposent bien avec les positions des pics données dans la littérature (fiches ICDD 01-072-2742, 00-050-1089 pour respectivement les phases cubique et quadratique) ce qui indique que les films ne sont pas ou sont peu contraints.

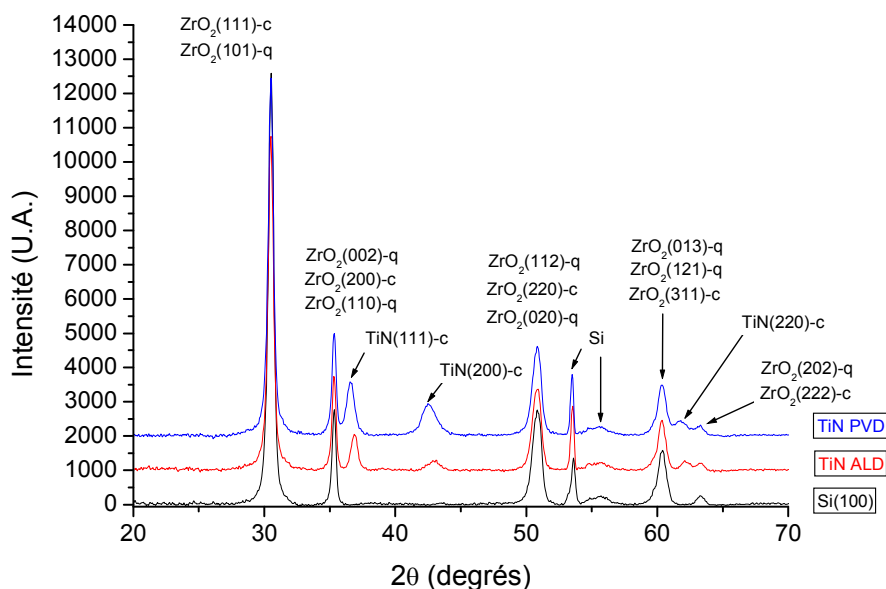


Figure 9: Diagrammes de diffraction X de films de ZrO_2 de 60 nm d'épaisseur déposés sur différents substrats.

Deux bandes situées à 266 et 642 cm^{-1} sont visibles sur les spectres Raman enregistrés sur les films déposés sur les substrats de Si(100) et de TiN ALD (Figure 10). Ces deux bandes sont caractéristiques de la phase quadratique. Ces bandes sont moins intenses sur le spectre du film déposé sur TiN ALD notamment la bande à 642 cm^{-1} qui ne correspond plus qu'à un épaulement du spectre. Une bande de faible intensité est aussi mesurée à 615 cm^{-1} et peut être attribuée à la zircone cubique. Ces films sont probablement composés d'un mélange de zircone cubique et quadratique. Le film déposé sur le TiN ALD contient moins de zircone quadratique. Pour l'échantillon déposé sur le film de TiN PVD, la bande à 642 cm^{-1} n'est plus détectée et l'intensité de la bande à 266 cm^{-1} est encore plus faible que pour le film déposé sur TiN ALD. Le film produit sur TiN PVD contient très peu de zircone quadratique et se trouve essentiellement sous la phase cubique.

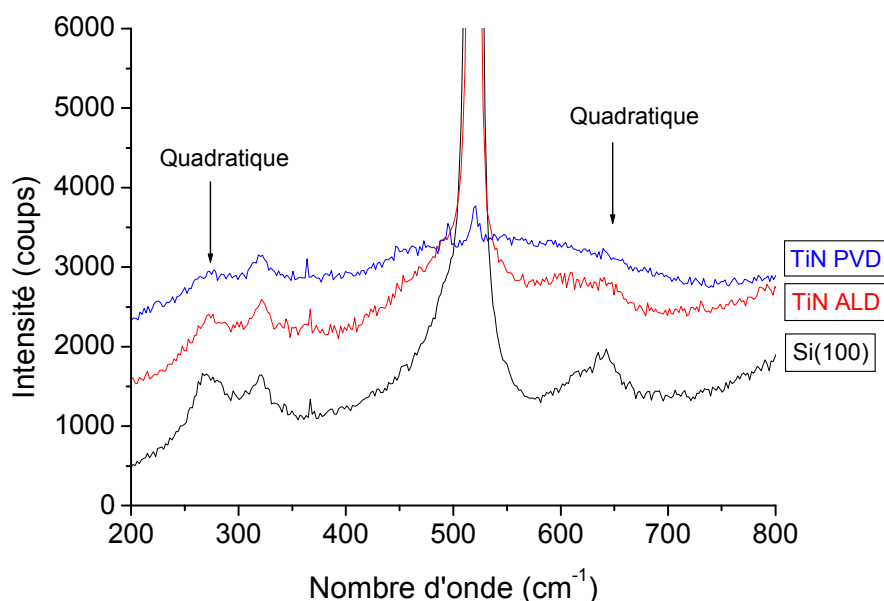


Figure 10: Spectres Raman de films de ZrO_2 de 60 nm d'épaisseur déposés sur différents substrats.

La nature du substrat a donc une influence sur la structure cristallographique de ZrO_2 . Lorsque ZrO_2 est déposé sur un film de TiN, sa structure est composée des phases cubique et quadratique. Cependant, ce film contient beaucoup moins de zircone quadratique que le film déposé sur Si(100). Les analyses XRD ont montré que les films ne sont pas ou sont peu contraints. La formation de la phase quadratique n'est pas liée à l'application de contraintes locales dues à un désaccord de paramètres de maille entre les structures du substrat et de ZrO_2 . De même que cela a été mentionné au paragraphe précédent, la formation plus importante de zircone quadratique sur le substrat de Si(100) peut être induite par un nombre de sites de germination plus important sur cette surface que sur celles des films de TiN. En effet, le nombre de liaisons pendantes offertes par la surface du Si(100) peut être plus en accord avec la valence des atomes Zr et O des liaisons Zr-O de la zircone quadratique. Karlsson a rapporté des observations similaires pour des films déposés sur Si(100) et Si (111) [9].

3.2 Caractérisation de l'interface TiN / ZrO_2

Bien que nous ayons montré que la croissance de zircone quadratique soit plus favorable sur un substrat de Si(100) que sur TiN, la suite de ce travail se focalise sur l'étude de la croissance de ZrO_2 sur TiN car c'est ce matériau qui est utilisé comme électrode de la capacité MIM. De plus, la croissance de ZrO_2 sur Si a été étudiée par ailleurs [10, 11].

3.2.1 Images TEM de l'interface TiN / ZrO_2

L'interface ZrO_2 /TiN a été observée par microscopie électronique en transmission (Figure 11). Un film de ZrO_2 de 60 nm d'épaisseur a été déposé sur un substrat de TiN fabriqué par PVD. On remarque la présence d'une fine couche entre TiN et ZrO_2 (dans le cadre en pointillé). Une couche interfaciale, aussi observée par Kim [12], s'est formée lors du dépôt de ZrO_2 .

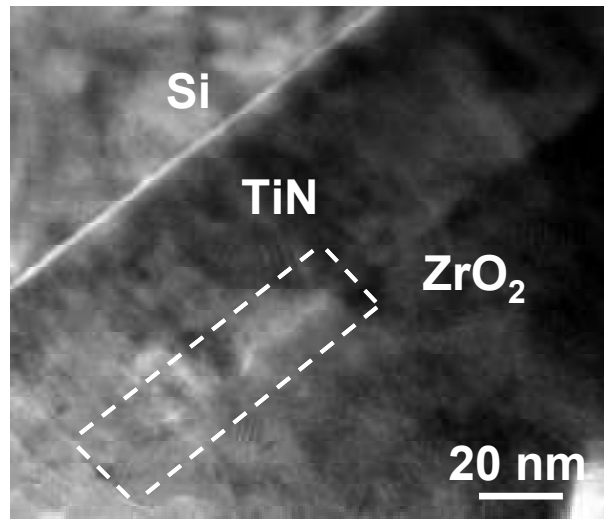


Figure 11: Vue en coupe de l'empilement Si/TiN/ ZrO_2 au microscope électronique en transmission.

3.2.2 Analyse XPS

Des expériences XPS ont été menées pour étudier la croissance de ZrO_2 dans les premiers cycles de PEALD et éventuellement identifier la nature de la couche interfaciale. Trois films de 4 nm d'épaisseur ont été déposés sur une couche de TiN de 45 nm d'épaisseur fabriquée par PVD à 250°C. Les cycles PEALD pour le dépôt de chacun des trois films sont détaillés dans la Figure 12. L'échantillon 1 est déposé selon un cycle de PEALD standard. Pour l'échantillon 2, le temps de pulse de O_2 et du plasma est prolongé afin de produire le film de ZrO_2 sous une atmosphère plus oxydante. A l'inverse, le temps de pulse de O_2 dans le cycle de l'échantillon 3 est réduit pour fabriquer un film sous atmosphère peu oxydante. Le temps de pulse de TEMAZ est aussi raccourci pour examiner son influence sur la croissance du film de ZrO_2 . Un échantillon formé seulement d'une couche de TiN déposée par PVD sur du Si a été utilisé comme référence afin d'identifier les contributions de la couche de TiN dans les spectres XPS.

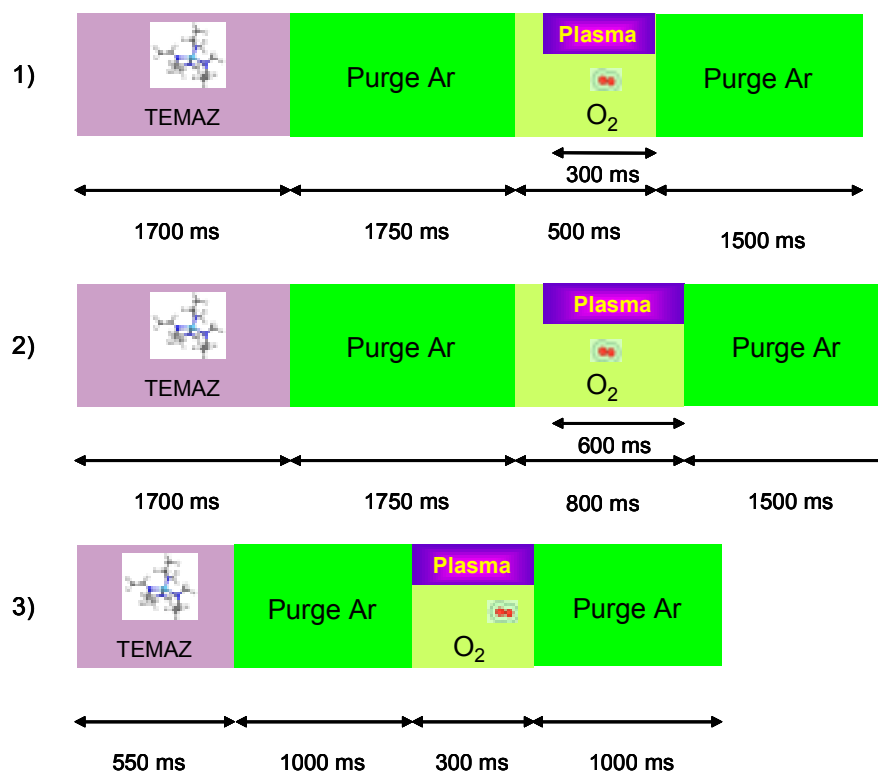


Figure 12: Cycle PEALD de trois films de ZrO_2 de 4 nm d'épaisseur déposés sur un empilement Si/TiN(PVD).

3.2.2.1 Analyse de surface de l'échantillon référence

La Figure 13 présente les spectres XPS pour un empilement Si/TiN dans la gamme d'énergie correspondant aux niveaux de cœur Ti-3p et O-1s obtenus avec un faisceau de Rayons X incident normal à la surface de l'échantillon. La déconvolution du pic Ti-3p montre que trois contributions sont contenues dans le pic. Le premier pic à 37.4 eV est attribué aux liaisons Ti-O caractéristiques de TiO_2 [13, 14]. Le pic à 34.3 eV correspond aux liaisons Ti-N du nitrure de titane [14]. La troisième contribution présente un pic situé à 36.0 eV. La position de ce pic, entre celui des liaisons Ti-N et Ti-O, nous permet de suggérer que cette contribution est due à des liaisons Ti-O présentes dans un composé de type $Ti_xO_yN_z$. La présence d'un tel composé est rendue possible par le fait que la surface de la couche de TiN a pu être spontanément oxydée lors de son exposition à l'air avant les analyses XPS. Une fine couche de $Ti_xO_yN_z$ puis de TiO_2 a ainsi pu se former à la surface du film de TiN.

Le pic O-1s peut lui aussi être déconvolué en trois contributions localisées à 529.8, 531.6 et 533.7 eV. La première bande qui est aussi la plus importante correspond aux liaisons O-Ti provenant de TiO_2 . La troisième peut être attribuée à des liaisons O-N ou O-C [15] et traduit une certaine contamination de la couche TiN par des espèces présentes dans l'atmosphère. Nous attribuons le pic à 531.6 eV aux liaisons O-Ti provenant du composé $Ti_xO_yN_z$ ce qui est en accord avec la déconvolution effectuée pour le pic Ti-3p.

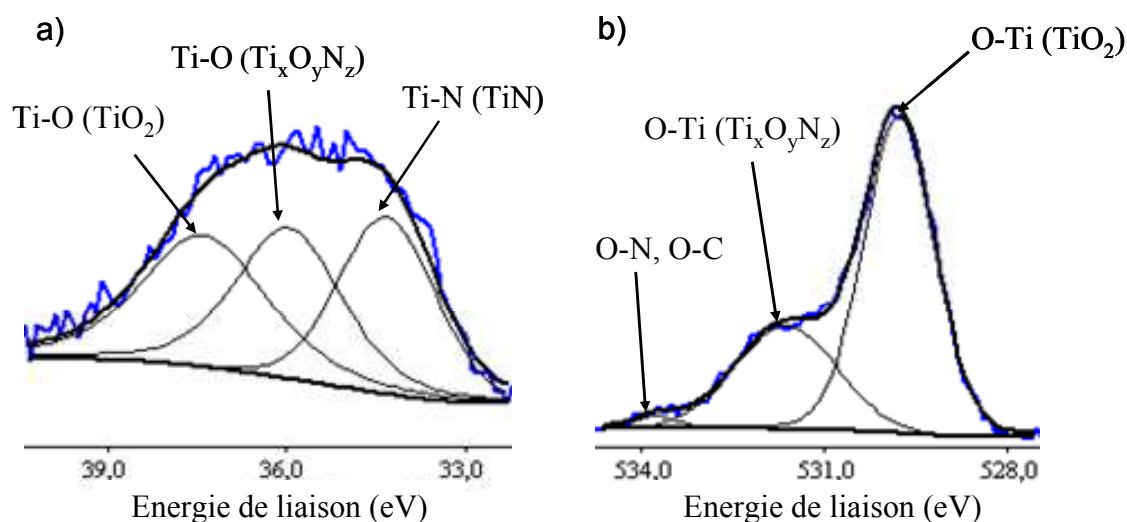


Figure 13: Spectres XPS et profils de déconvolution des niveaux de cœur a) Ti-3p et b) O-1s pour un empilement Si/TiN à $\theta = 0^\circ$.

3.2.2.2 Analyse des films de ZrO_2 déposés sous atmosphère oxydante

Les Figure 14a et 13b représentent les spectres XPS de l'échantillon 1 dans la gamme d'énergie des niveaux de cœur Zr-4p et Ti-3p à respectivement $\theta = 0^\circ$ et $\theta = 60^\circ$. Ces deux spectres XPS révèlent la présence de deux contributions attribuées aux niveaux de cœur Zr-4p. Le pic localisé à 30.8 eV est caractéristique des liaisons Zr-O de ZrO_2 [16]. La contribution qui apparaît à 33.0 eV peut être attribuée à la liaison Zr-O d'un composé du type $Zr_xTi_yO_z$. L'analyse de l'échantillon référence a montré qu'un film de TiO_2 était présent sur la couche TiN. Il est donc possible que lors du dépôt par PEALD du film de ZrO_2 , un composé du type $Zr_xTi_yO_z$ ait pu se former avant la croissance complète de la couche de ZrO_2 . Les liaisons Zr-O du composé $Zr_xTi_yO_z$ peuvent être distinguées de celles de ZrO_2 en examinant la nature du second plus proche voisin de l'atome de zirconium impliqué dans cette liaison. Pour les liaisons Zr-O issues de ZrO_2 , le second plus proche voisin de Zr est un autre atome de zirconium et il existe des liaisons du type Zr-O-Zr. Par contre pour l'atome de zirconium mis en jeu dans la liaison Zr-O du $Zr_xTi_yO_z$, le second plus proche voisin est un atome de titane, ce qui se traduit par la présence de liaison Zr-O-Ti [17]. Le rapport de l'aire du pic des liaisons Zr-O provenant de $Zr_xTi_yO_z$ sur celle du pic des liaisons provenant de ZrO_2 est plus faible à $\theta = 60^\circ$ qu'à $\theta = 0^\circ$ ce qui confirme que le composé $Zr_xTi_yO_z$ est bien un composé interfacial situé entre ZrO_2 et TiN.

Sur le spectre XPS à $\theta = 0^\circ$, on remarque deux bandes situées à 36.0 eV et 37.1 eV qui sont liées au niveau de cœur Ti-3p. Ces pics correspondent respectivement aux liaisons Ti-O des composés $Ti_xO_yN_z$ et TiO_2 comme observé sur le spectre de l'échantillon de référence. Ces pics ne sont plus visibles sur le spectre à $\theta = 60^\circ$ car à cet angle d'incidence, la pénétration en profondeur des rayons X est plus faible.

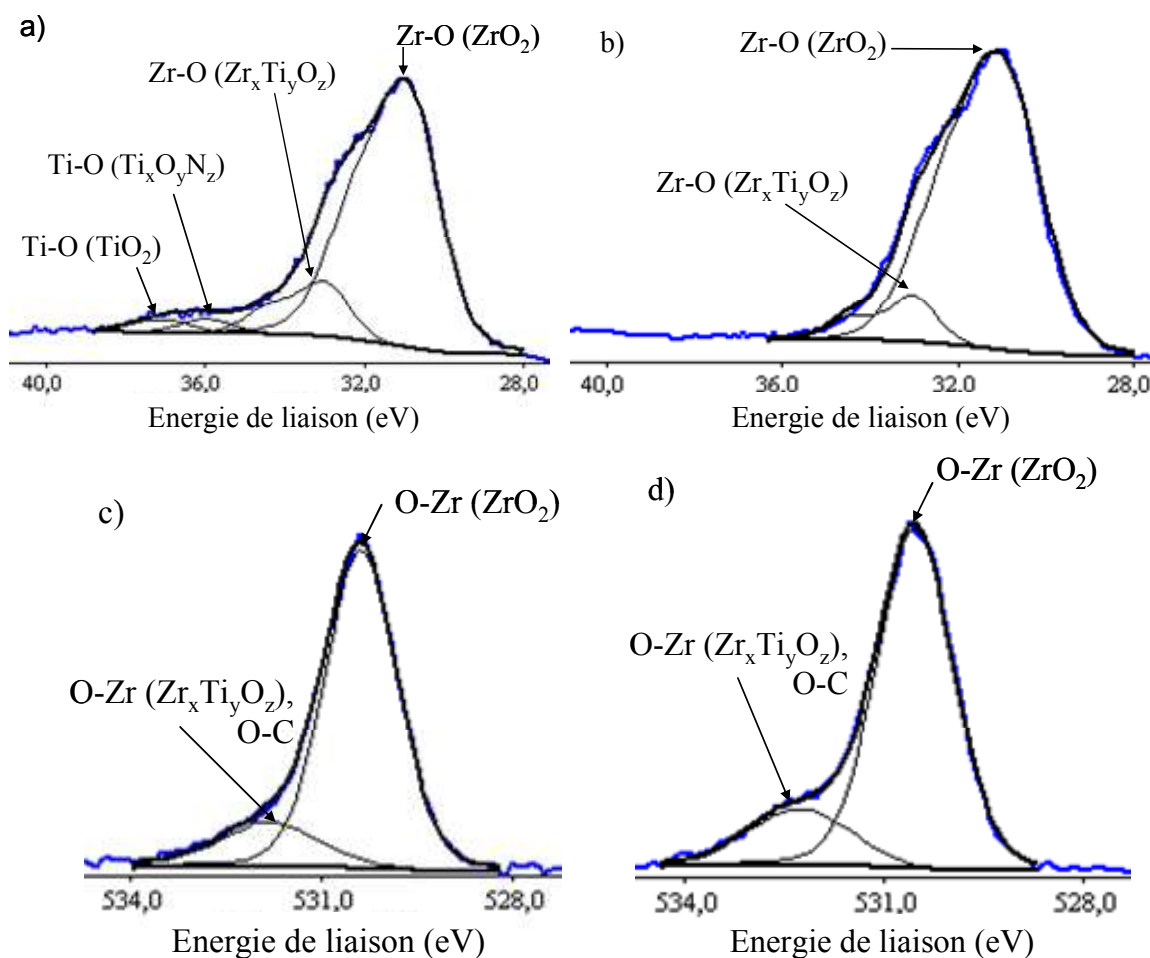


Figure 14: Spectres XPS et profils de déconvolution des niveaux de cœur Zr-4p, Ti-3p à a) $\theta = 0^\circ$ et b) $\theta = 60^\circ$ et O-1s à c) $\theta = 0^\circ$ et d) $\theta = 60^\circ$ pour l'échantillon 1.

Les spectres XPS enregistrés dans la gamme d'énergie du niveau de cœur O-1s à $\theta = 0^\circ$ et $\theta = 60^\circ$ sont montrés sur les Figure 14c et 13d. Sur les deux spectres, le pic O-1s contient deux contributions positionnées à 530.4 et 532.0 eV. La première est désignée comme celle des liaisons O-Zr de la zircone [16] et la deuxième comme celle des liaisons O-Zr du composé $Zr_xTi_yO_z$. Le rapport des aires des pics des liaisons O-Zr provenant de $Zr_xTi_yO_z$ et de ZrO_2 reste constant quel que soit l'angle d'incidence et ne diminue pas à $\theta = 60^\circ$. La contribution des liaisons O-Zr de $Zr_xTi_yO_z$ devrait diminuer d'intensité car la profondeur d'analyse est plus faible à $\theta = 60^\circ$ qu'à $\theta = 0^\circ$. Cependant, la surface de l'échantillon peut être polluée par des espèces provenant de l'atmosphère ou de l'humidité de l'air. L'apport des liaisons O-C et O-H peut compenser la diminution de la contribution des liaisons O-Zr de $Zr_xTi_yO_z$. Le rapport des aires des liaisons O-Zr provenant de $Zr_xTi_yO_z$ et de ZrO_2 reste donc constant.

Les spectres XPS obtenus pour l'échantillon 2, qui ne sont pas montrés ici, sont très similaires à ceux de l'échantillon 1. Les mêmes tendances sont observées et les mêmes analyses peuvent en être déduites.

3.2.2.3 Analyse du film de ZrO_2 déposé sous atmosphère peu oxydante

Les spectres XPS complets obtenus à $\theta = 0^\circ$ et $\theta = 60^\circ$ pour l'échantillon 3 sont montrés sur la Figure 15. Sur le spectre réalisé à $\theta = 0^\circ$, on peut observer un pic à 394.9 eV qui correspond au niveau de cœur N-1s et un pic à 563 eV qui correspond au niveau de cœur Ti-2s. Ces pics ne sont pas présents sur le spectre enregistré à $\theta = 60^\circ$. Ils ne sont pas non plus observés sur aucun des spectres des échantillons 1 et 2 (non représentés ici). Les pics N-1s et Ti-2s correspondent à une contribution de la couche de TiN située sous le film de ZrO_2 . Ces pics ne sont observés qu'à $\theta = 0^\circ$ et pas à $\theta = 60^\circ$ car pour cet angle d'incidence, la profondeur de pénétration des Rayons X est plus forte. L'absence de ces pics sur les courbes des échantillons 1 et 2 indique que l'épaisseur de la couche de ZrO_2 est plus faible sur l'échantillon 3 que sur les deux autres échantillons. Sur les deux spectres, un pic est mesuré à 285 eV qui correspond au niveau de cœur C-1s. La présence de ce pic traduit la contamination de surface du film de ZrO_2 .

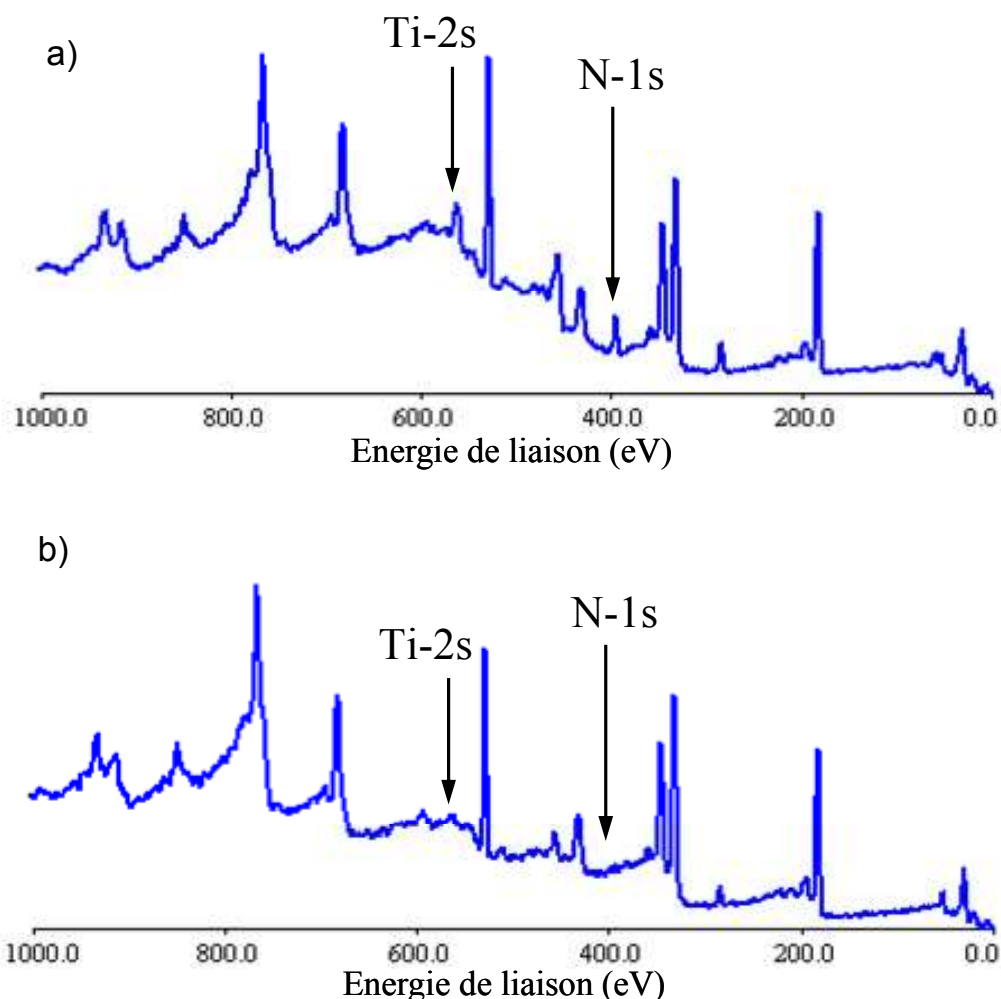


Figure 15: Spectre XPS de l'empilement Si/TiN/ ZrO_2 pour l'échantillon 3 à a) $\theta = 0^\circ$ et b) $\theta = 60^\circ$.

Les Figure 16a et 15b représentent le spectre XPS de l'échantillon 3 dans la gamme d'énergie des niveaux de cœur Zr-4p et Ti-3p à $\theta = 0^\circ$ et $\theta = 60^\circ$. A $\theta = 0^\circ$, le spectre peut être déconvolué en cinq contributions. Les quatre bandes observées sur le spectre enregistré dans

les mêmes conditions sur l'échantillon 1 sont aussi présentes sur celui de l'échantillon 3 et aux mêmes positions. La contribution supplémentaire par rapport à l'échantillon 1 est localisée à 34.1 eV et correspond aux liaisons Ti-N de la couche de TiN. A $\theta = 60^\circ$, les contributions des liaisons Ti-N de TiN et Ti-O de $Ti_xO_yN_z$ à 34.1 et 35.9 eV ne sont plus détectés mais le pic de la liaison Ti-O de TiO_2 est toujours présent. D'autre part, le rapport de l'aire du pic des liaisons Zr-O provenant de $Zr_xTi_yO_z$ sur celle du pic des liaisons provenant de ZrO_2 est le même à cet angle d'incidence qu'à $\theta = 0^\circ$. Ces observations confirment que la couche de ZrO_2 est de plus faible épaisseur sur l'échantillon 3 que sur l'échantillon 1. Le rapport de l'aire du pic des liaisons Zr-O provenant de $Zr_xTi_yO_z$ sur celle provenant de ZrO_2 est plus important pour l'échantillon 1 que pour l'échantillon 3. L'épaisseur de la couche du composé $Zr_xTi_yO_z$ est donc plus faible pour l'échantillon 3.

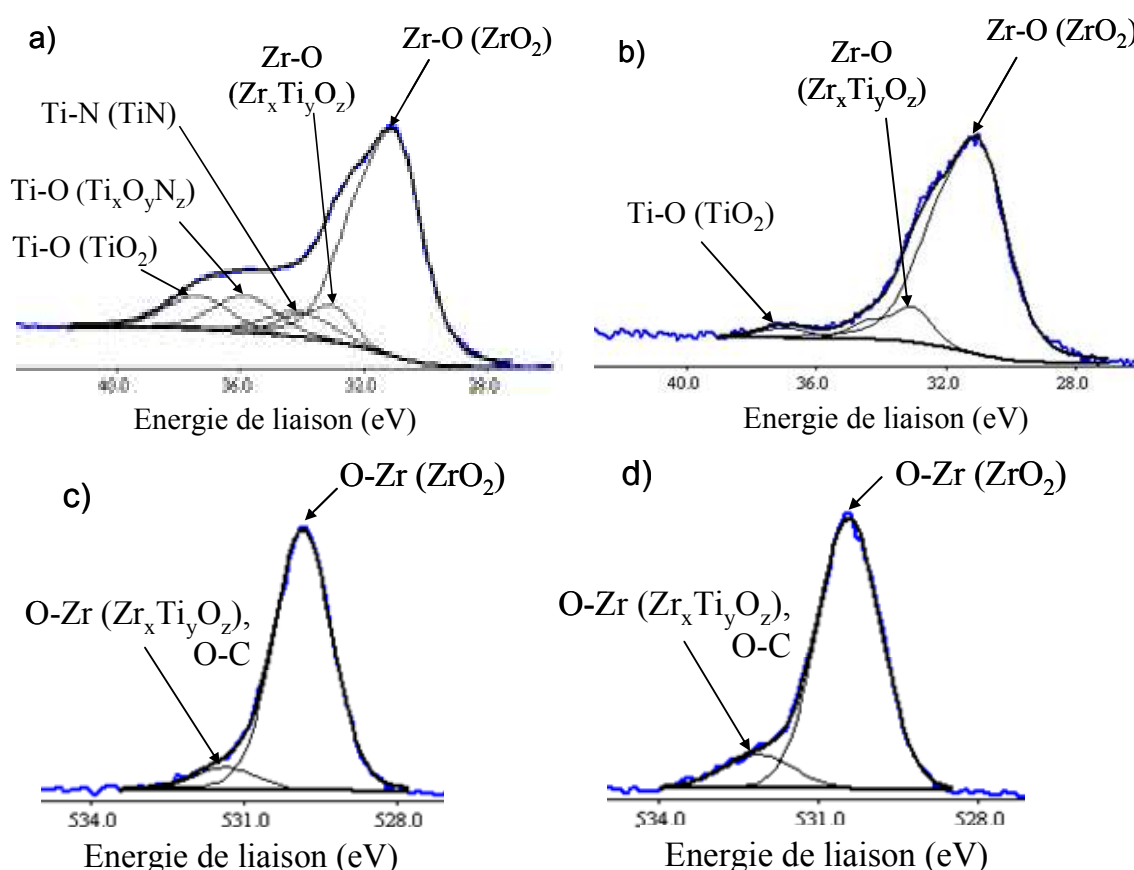


Figure 16: Spectres XPS et profils de déconvolution des niveaux de cœur Zr-4p, Ti-3p à a) $\theta = 0^\circ$ et b) $\theta = 60^\circ$ et O-1s à c) $\theta = 0^\circ$ et d) $\theta = 60^\circ$ pour l'échantillon 3.

Les spectres enregistrés pour le niveau de cœur O-1s à $\theta = 0^\circ$ et $\theta = 60^\circ$ sont exposés sur les Figure 16c et 15d. Les contributions des liaisons O-Zr du composé $Zr_xTi_yO_z$ et de ZrO_2 sont détectées comme sur l'échantillon 1. Par contre à $\theta = 0^\circ$, les positions de ces contributions sont décalées par rapport à celles observées pour l'échantillon 1. Les contributions des liaisons O-Zr de ZrO_2 et du composé $Zr_xTi_yO_z$ sont mesurées respectivement à 529.8 et 531.4 eV soit un décalage de 0.6 eV aux plus faibles énergies de liaison. Ce décalage indique que le film de ZrO_2 est sous-stœchiométrique en oxygène. Lors du cycle PEALD de l'échantillon 3, le plasma est déclenché dès l'introduction du dioxygène dans le réacteur. Le dioxygène n'a pas le temps de diffuser jusqu'à la surface de l'échantillon et de la saturer avant que le plasma soit déclenché ce qui explique la sous-stœchiométrie en oxygène des films de ZrO_2 .

D'autre part, comme le plasma est initié dès l'introduction du dioxygène dans le réacteur, un plasma d'argon est d'abord formé avant le plasma d'oxygène. Ce plasma va réagir avec les composés de zirconium se trouvant à la surface et les décomposer ou même les éliminer de la surface. Lorsque le dioxygène arrive à la surface de l'échantillon, le substrat n'est plus saturé par une monocouche de TEMAZ. Cette insaturation explique une croissance plus lente du film de ZrO_2 et qu'il soit plus fin pour cet échantillon que pour les échantillons 1 et 2. De plus, le temps du pulse de TEMAZ du cycle PEALD de l'échantillon 3 est plus court que pour les deux autres échantillons. Le temps du pulse est peut être trop court pour permettre une bonne saturation de tous les sites réactifs de la surface par le précurseur de zirconium. Ceci peut aussi expliquer que le film de ZrO_2 de l'échantillon 3 soit plus fin.

À $\theta = 60^\circ$, le décalage des liaisons O-Zr du composé $Zr_xTi_yO_z$ et de ZrO_2 n'est plus observé. Le film de ZrO_2 ne semble plus être sous-stœchiométrique dans sa partie supérieure la plus proche de la surface. La mise en contact à l'atmosphère a pu permettre à l'oxygène ambiant de réagir à la surface de l'échantillon pour venir combler la sous stœchiométrie du film de ZrO_2 .

Le rapport de l'aire du pic des liaisons O-Zr provenant de $Zr_xTi_yO_z$ sur celle du pic des liaisons provenant de ZrO_2 augmente à $\theta = 60^\circ$ par rapport à $\theta = 0^\circ$. Cette augmentation peut, comme pour l'échantillon 1, être due à la présence de liaisons O-C et O-H ou à l'oxydation de la partie supérieure de la couche de ZrO_2 lors de la mise à l'atmosphère.

3.2.3 Conclusion

Les analyses XPS ont permis de mettre en évidence l'existence d'une couche intermédiaire, probablement d'un composé $Zr_xTi_yO_z$, entre les films de TiN et de ZrO_2 et observée en MET. Ce composé a pu se former lors du dépôt de ZrO_2 car les analyses XPS ont aussi montré qu'une fine couche de TiO_2 recouvrait le film de TiN. Cette couche est présente quel que soit le cycle PEALD employé (atmosphère oxydante ou peu oxydante) pour le dépôt de ZrO_2 . Cependant, la structure des couches évolue en fonction du cycle PEALD. La couche de $Zr_xTi_yO_z$ est plus épaisse lorsque ZrO_2 est déposé dans des conditions plus oxydantes. Pour réaliser un dépôt de ZrO_2 dans une atmosphère oxydante, le plasma doit être déclenché uniquement après que le dioxygène ait été introduit dans le réacteur et non pas simultanément. De cette manière, les couches de ZrO_2 produites sont bien stœchiométriques et la vitesse de croissance est plus importante.

3.3 Simulation thermodynamique de la croissance du film de ZrO_2

Afin de confirmer la présence d'une couche de $Zr_xTi_yO_z$ à l'interface entre TiN et ZrO_2 observée par TEM et XPS, des calculs thermodynamiques ont été entrepris. Ces calculs ont été menés sur le système quaternaire Ti-N-Zr-O. Le diagramme de phase pour ce système quaternaire tracé sur la Figure 17 a été calculé à $250^\circ C$ à l'aide du logiciel Factsage et des bases de données thermodynamiques FTOXID et SGPS 2004. On peut voir sur le diagramme du système ternaire Ti-O-N que TiN est en équilibre avec TiO_2 et d'autres oxydes de titane (TiO , Ti_2O_3 , Ti_4O_7 ...). D'autre part, on peut remarquer que sur le diagramme ternaire Ti-O-Zr que TiO_2 n'est pas en équilibre avec ZrO_2 mais avec un composé intermédiaire de $ZrTi_2O_6$. C'est ce composé qui est en équilibre avec ZrO_2 . $ZrTi_2O_6$ a été observé expérimentalement dans des échantillons de poudres de titanate de zirconium par McHale et Roth [19]. Ces

derniers ont observé que c'est ce composé qui est stable à basse température ($<1100^\circ C$) et non pas $ZrTiO_4$.

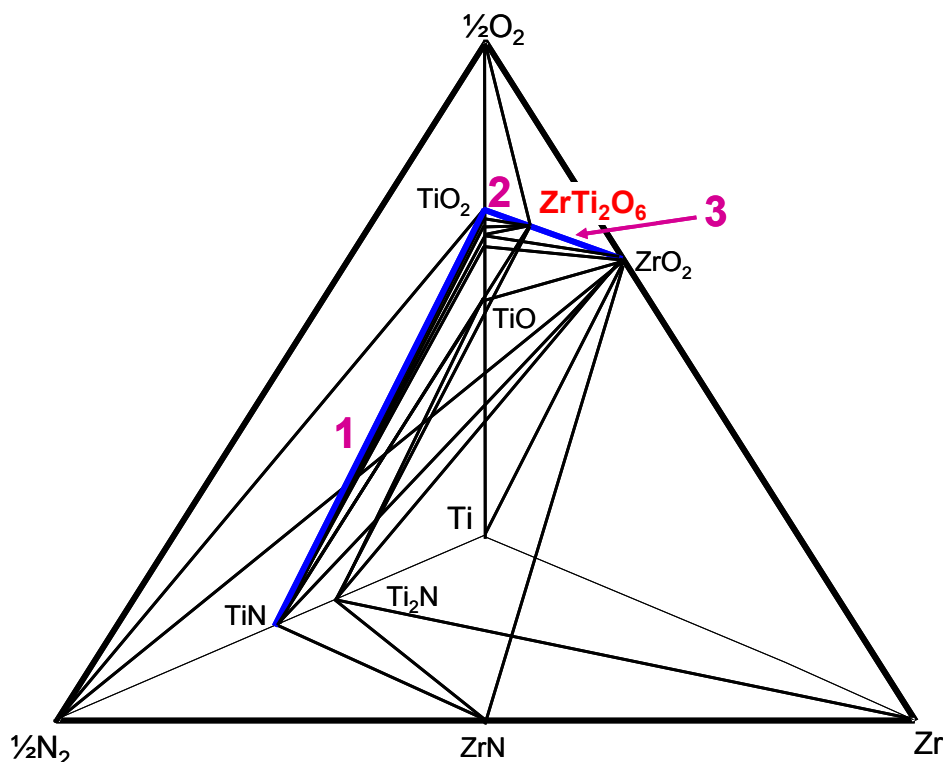


Figure 17: Diagramme de phase du système quaternaire Ti-N-Zr-O calculé à $250^\circ C$.

D'autres calculs thermodynamiques ont été effectués afin de prédire la nature de la couche interfaciale située entre ZrO_2 et TiN . Ces calculs permettent aussi de déterminer les espèces susceptibles de se former à la surface du substrat de TiN lors des différentes étapes du dépôt PEALD. Ces calculs ont été réalisés en utilisant le logiciel Factsage sur le système complexe Ti-Zr-O-N-C-H et les bases de données thermodynamiques FTOXID et SGPS 2004 à une température de $250^\circ C$. Ils ont été menés par la méthode de la minimisation de l'enthalpie libre pour déterminer la composition à l'équilibre. Comme aucune donnée thermodynamique n'existe sur la molécule TEMAZ, les calculs ont été réalisés en considérant la décomposition complète de TEMAZ sous la forme d'un atome de zirconium, 4 atomes d'azote, 12 atomes de carbone et 32 atomes d'hydrogène.

Nous avons tout d'abord calculé l'équilibre entre la couche de TiN , TEMAZ gazeux et de l'argon (sans oxygène) pour simuler le pulse de zirconium lors du cycle de PEALD (Figure 18a). Les calculs sont faits en rajoutant de l'argon pour pouvoir faire une simulation à la pression réelle rencontrée dans le réacteur. Les résultats montrent qu'il n'y a pas de dépôt de zirconium à la surface de l'échantillon et qu'aucun composé comme ZrN par exemple n'est produit (Figure 18b). Les mêmes simulations ont ensuite été faites pour l'équilibre entre le substrat de TiN , le dioxygène et l'argon et en retirant le TEMAZ pour modéliser le pulse du précurseur d'oxygène (Figure 18c). Dans ce cas, une fine couche de TiO_2 est formée accompagnée d'un dégagement de N_2 gazeux (étape 1 sur la Figure 17 et Figure 18d). Le pulse de zirconium suivant du cycle PEALD a été modélisé en étudiant l'équilibre entre le TEMAZ, l'argon et la nouvelle surface de TiO_2 . On suppose que la couche de TiO_2 recouvre complètement le substrat de TiN . On remarque alors la formation d'un composé $ZrTi_2O_6$ (étape 2 sur la Figure 17) qui conduit à l'empilement de $TiN/TiO_2/ZrTi_2O_6$ (Figure 18f). Puis la simulation du pulse d'oxygène est répétée. L'équilibre entre le dioxygène, l'argon et la

nouvelle surface de $ZrTi_2O_6$ est calculé (Figure 18g). On suppose ici aussi que la couche de $ZrTi_2O_6$ recouvre complètement la surface de TiO_2 . ZrO_2 commence à croître sur le film de $ZrTi_2O_6$ (étape 3 sur la Figure 17). En répétant la simulation des cycles de PEALD, une couche épaisse de ZrO_2 est déposée sur l'empilement $TiN/TiO_2/ZrTi_2O_6$ (Figure 18h).

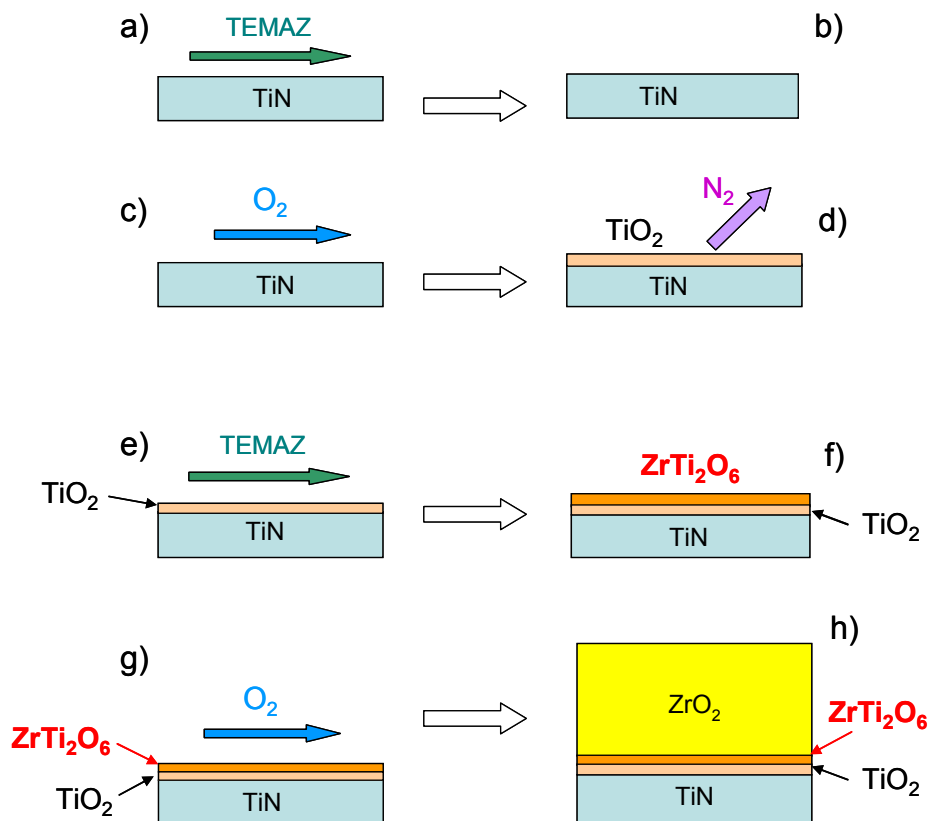


Figure 18: Représentation schématique des étapes successives de la croissance du film de ZrO_2 sur un substrat de TiN .

La présence d'un composé comme $ZrTi_2O_6$ à l'interface entre ZrO_2 et TiN est un paramètre important qui peut influencer la structure cristalline de ZrO_2 . Troitzsch et al. [20] ont étudié la structure de plusieurs alliages de $(Zr,Ti)O_2$ pour des compositions telles que $0.43 < x_{Ti} < 0.67$. Troitzsch a montré que lorsque le taux de zirconium augmente dans les alliages titanates de zirconium, la structure cristallographique de ces alliages évolue vers une structure identique à celle de la phase quadratique de ZrO_2 . Un tel phénomène peut aussi être envisageable lors du dépôt par PEALD de ZrO_2 . En effet, lors du dépôt, ZrO_2 n'est pas directement déposé sur la couche de $ZrTi_2O_6$ mais le film de ZrO_2 croît progressivement par enrichissement de l'oxyde de $ZrTi_2O_6$ en zirconium jusqu'à former ZrO_2 .

3.4 Conclusion

La croissance d'un film de zirconium dépend du substrat sur lequel il est déposé. La formation de ZrO_2 quadratique est plus importante sur un substrat de Si que sur un film de TiN . Cette différence peut s'expliquer par un état de surface différent en fonction du substrat et notamment du nombre de sites de nucléation. Plus le nombre de sites de nucléation est

élevé, plus la taille des grains de zircone formés est petite et ainsi plus la formation de ZrO_2 quadratique est importante.

Les analyses TEM et XPS montrent la formation d'une couche interfaciale d'un oxyde $Zr_xTi_yO_z$ entre TiN et ZrO_2 lors du dépôt de ZrO_2 sur TiN. Les calculs thermodynamiques ont montré que le composé $Zr_xTi_yO_z$ stable à la température de dépôt est $ZrTi_2O_6$ qui est connu pour être favorable à la croissance de ZrO_2 quadratique. Si ce composé est formé à l'interface avec TiN, la quantité de zircone quadratique dans le film de ZrO_2 est plus élevée.

Les analyses XPS révèlent que les temps des pulses des précurseurs dans le cycle de PEALD influencent la nature du film de ZrO_2 . Le temps d'introduction des précurseurs doit être suffisamment long afin que les molécules aient le temps de diffuser à la surface du substrat et de la saturer. Le plasma doit être déclenché dans la chambre quelques millisecondes après l'introduction du précurseur d'oxygène et non pas simultanément. Les couches de ZrO_2 produites sont alors bien stoechiométriques et la vitesse de croissance est plus importante.

4 Variation de la structure cristalline en fonction de l'épaisseur

Après avoir étudié les premières étapes de la croissance du film de ZrO_2 par PEALD ainsi que son interface avec le substrat de TiN, nous nous intéressons maintenant à l'évolution de la structure cristalline du film en fonction de l'épaisseur. Des travaux font état dans la littérature d'une évolution de la structure cristallographique en fonction de l'épaisseur du film déposé. Plusieurs auteurs ont observé que ZrO_2 change de structure et passe de la phase quadratique à la phase monoclinique lorsque l'épaisseur du film déposé augmente. Kukli et al. [21] ont détecté ce phénomène pour des films de 8 à 13 nm et Niilisk [22] l'a mis en évidence pour des films allant de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres. Ce changement de phase avec l'épaisseur est indépendant du procédé de dépôt ou du substrat sur lequel il est déposé. Ce mécanisme est rencontré pour des films déposés par ALD, MOCVD ou pulvérisation sur des substrats de Si et de NaCl [21, 23, 24]. On voit donc qu'il n'existe pas de comportement universel. A notre connaissance, aucun article dans la littérature ne rapporte le résultat d'une telle étude pour des films déposés par PEALD sur un substrat de TiN.

Pour étudier la structure cristalline de ZrO_2 en fonction de son épaisseur, quatre films de 10, 15, 25 et 60 nm ont été déposés par PEALD sur un substrat de Si/TiN. Les films de TiN de 45 nm d'épaisseur ont été fabriqués par PVD. Les films de ZrO_2 ont été produits à 250°C avec une puissance plasma de 100W à une pression de 5 Torr. Le cycle PEALD utilisé est identique à celui de l'échantillon 1 présenté dans le paragraphe 3.2.

Les diagrammes de diffraction des Rayons X enregistrés en incidence rasante ($\theta = 1.5^\circ$) pour ces films sont montrés sur la Figure 19. Pour la couche de 10 nm, aucun pic de diffraction correspondant à ZrO_2 n'est observable. Pour le film de 15 nm d'épaisseur, un léger épaulement est observable à $2\theta = 31^\circ$. Cependant, cet épaulement est trop large et l'intensité est trop faible pour pouvoir déterminer à quelle phase de ZrO_2 il correspond. Bien que l'acquisition des diagrammes soit faite en incidence rasante, l'épaisseur de ces deux films est trop faible pour obtenir une information sur la microstructure de ZrO_2 . Pour le film de 25 nm d'épais, les pics de diffraction de ZrO_2 détectés sont de faible intensité et très larges. ZrO_2 n'est peut être pas complètement cristallisé et peut se trouver en partie sous la forme amorphe. Les films de ZrO_2 plus fins de 10 et 15 nm peuvent donc aussi contenir de la zircone amorphe. La partie cristallisée du film de 25 nm d'épais est cubique ou quadratique. Pour le film d'épaisseur égale à 60 nm, les pics de diffraction sont plus intenses. Le film est bien cristallisé.

Les pics de diffraction sont assez larges ce qui signifie que le film possède probablement une structure en grains nanométriques. La zirconite est cubique ou quadratique.

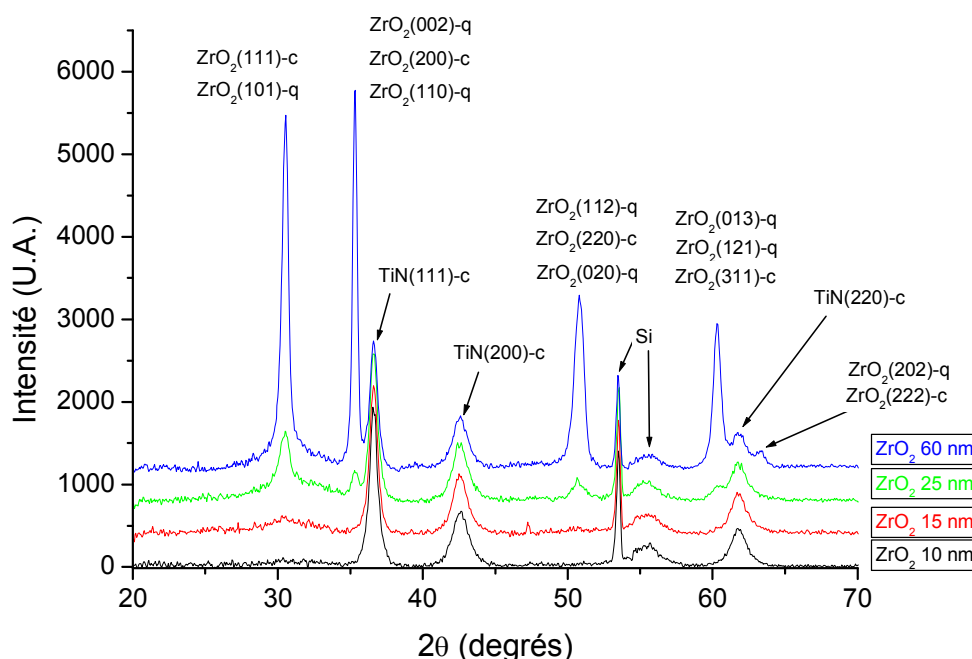


Figure 19: Diagrammes de diffraction X de films de ZrO_2 de différentes épaisseurs déposés sur un empilement Si/TiN(PVD).

La Figure 20 représente les spectres Raman des films de ZrO_2 de différentes épaisseurs. Les spectres du substrat de Si et de l'échantillon constitué de l'empilement Si/TiN(PVD) sont aussi reportés afin de distinguer dans chaque spectre les contributions de Si et de TiN(PVD). Sur le spectre de l'empilement Si/TiN, on remarque une raie à 322 cm^{-1} , une raie à 521 cm^{-1} de faible intensité et une bande très large centrée à 560 cm^{-1} . La raie à 521 cm^{-1} provient du substrat de silicium mais son intensité est très faible par rapport à celle observée sur l'échantillon de silicium seul du fait de la présence de la couche épaisse de TiN. Les bandes à 322 et 560 cm^{-1} sont attribuées à TiN [25]. Sur les spectres des films de ZrO_2 de 10, 15, 25 nm d'épaisseur, aucun pic attribuable à ZrO_2 n'est détecté. Comme en diffraction des Rayons X, peu de signal provenant de ZrO_2 est détecté pour les films minces. Sur le spectre du film de ZrO_2 de 60 nm, on peut voir un pic à 270 cm^{-1} qui correspond à une bande de vibration caractéristique de la phase quadratique. Les autres bandes de la phase quadratique ne sont pas visibles. Le film de 60 nm contient donc de la zirconite quadratique. Aucun pic représentatif de la phase monoclinique n'est observé ce qui est en accord avec les analyses de diffraction des Rayons X. Bien que la bande de la phase cubique ne soit pas clairement détectée, le film de 60 nm est probablement constitué d'un mélange de phase quadratique et cubique car la bande à 270 cm^{-1} est de faible intensité.

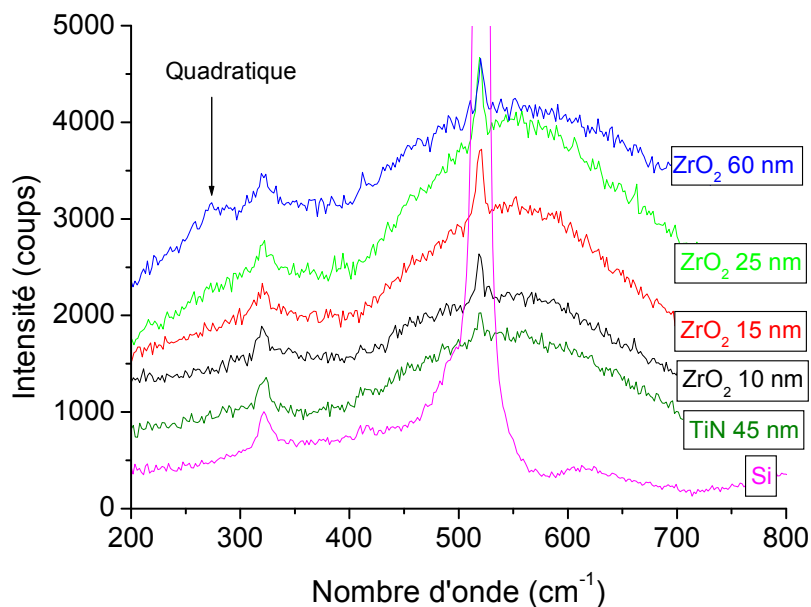


Figure 20: Spectres Raman de films de ZrO_2 de différentes épaisseurs déposés sur un empilement Si/TiN(PVD).

La Figure 21 montre les images MET obtenues sur les films de ZrO_2 de 15 et 60 nm d'épaisseur. Quelle que soit l'épaisseur les échantillons sont complètement cristallins et ont une structure faite de grains nanométriques. Les films de ZrO_2 ne contiennent pas de macles ni de microcraquelures. Les grains de ZrO_2 ont une forme colonnaire qui s'étend sur toute l'épaisseur de la couche soit 60 nm. Le diamètre des grains est de 15 à 20 nm environ. Ces résultats diffèrent de ceux obtenus par DRX pour les films les plus fins car les analyses DRX ont montré que les films les plus fins de ZrO_2 sont probablement en partie cristallins et en partie amorphes. Les grains de ZrO_2 visibles sur les images MET du film de 15 nm d'épaisseur peuvent s'être formés lors de l'exposition du film au faisceau d'électrons du microscope [26] ou aux ions Ar^+ lors de l'abrasion ionique pendant la préparation des lames TEM qui ont ainsi entraînées un changement de la structure du film.

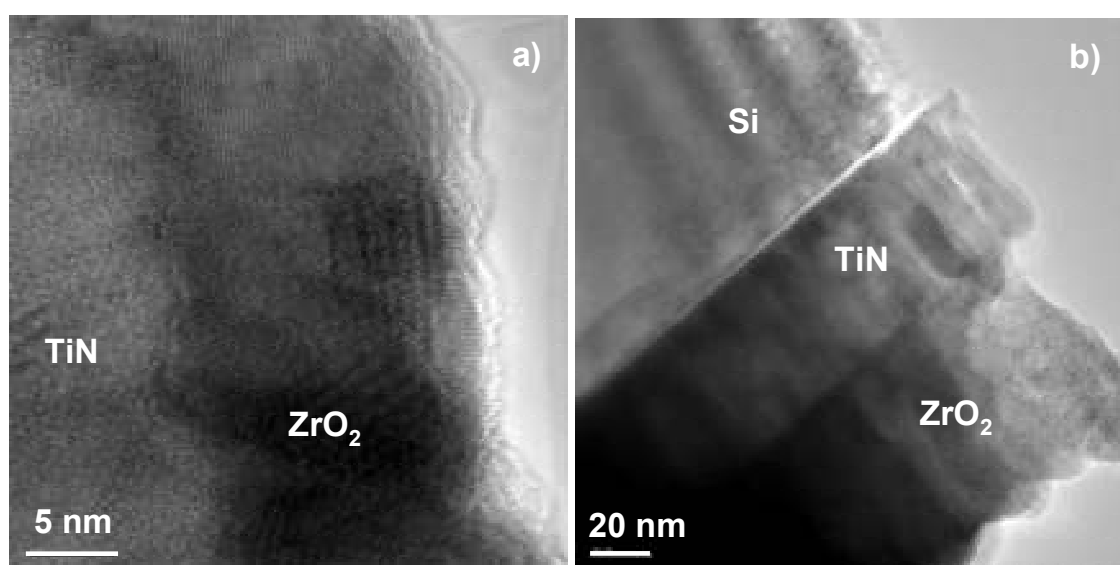


Figure 21: Vue en coupe de l'empilement Si/TiN/ ZrO_2 au microscope électronique en transmission pour des films de ZrO_2 d'épaisseurs: a) 15nm, b) 60nm.

La structure des films de ZrO₂ déposés par PEALD évolue en fonction de l'épaisseur du film. La structure des films les plus fins contient probablement une partie de zircone amorphe et une partie de zircone cristalline. Cette partie cristallisée est constituée d'un mélange de zircone quadratique et cubique. Les films les plus épais sont complètement cristallisés dans les phases cubique et quadratique. La structure des films épais est constituée de grains colonnaires de 15 à 20 nm de diamètre et dont la hauteur est égale à l'épaisseur du film. Les grains ne contiennent pas de macles et les films ne sont pas craquelés.

5 Caractérisation électrique d'une capacité MIM de 10 fF/μm²

Après avoir évalué les propriétés physiques des films de ZrO₂, les performances électriques de la capacité MIM ont été étudiées. Les caractérisations électriques présentées dans ce paragraphe ont été menées sur des capacités MIM dont le diélectrique ZrO₂ a été déposé avec le précurseur TEMAZ selon le cycle de dépôt de l'échantillon 1 décrit dans le paragraphe 3.2. Les électrodes de TiN sont déposées par ALD.

5.1 Etude des courants de fuites

La Figure 22 représente les courants de fuite mesurés à 125°C pour une capacité MIM 3D fabriquée avec ZrO₂ comme diélectrique comparés à ceux pour une capacité MIM 3D avec Ta₂O₅. Nous rappelons que Ta₂O₅ est le diélectrique utilisé antérieurement dans les capacités MIM planaires 5 fF/μm² et que les films de ZrO₂ étudiés dans ce chapitre sont élaborés par PEALD avec le précurseur TEMAZ. Les courants de fuite sont beaucoup plus faibles pour la capacité MIM contenant ZrO₂. La courbe des courants de fuite est asymétrique. Les courants de fuite sont plus faibles en polarisation positive qu'en polarisation négative. Ils sont de 10⁻⁵ A/cm² à -5V et de 10⁻⁶ A/cm² à 5V. Cet écart peut être lié au fait que le sommet du film de ZrO₂ soit dégradé lors du dépôt de l'électrode supérieure de TiN. ZrO₂ peut être soumis l'attaque de résidus chlorés au contact avec TiCl₄. ZrO₂ peut aussi subir une réduction au contact avec l'ammoniac. Les courants de fuite mesurés pour les capacités MIM contenant ZrO₂ à -5V et 5V sont de 4 décades plus faibles que ceux mesurés pour Ta₂O₅. Ces valeurs remplissent les critères de performances exigés pour les capacités MIM 10 fF/μm² puisqu'elles sont inférieures à 10⁻² A/cm².

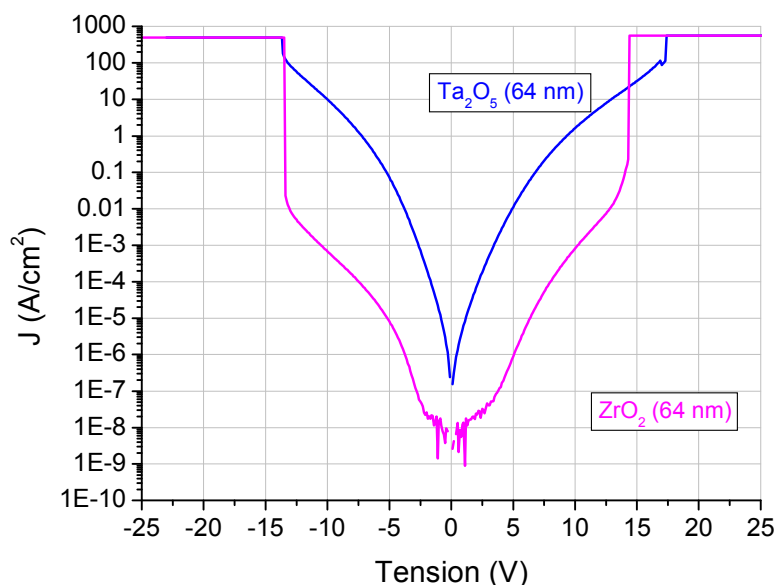


Figure 22: Courants de fuites en fonction de la tension pour des capacités MIM avec des films de 64 nm de ZrO_2 et de Ta_2O_5 comme diélectrique à $125^\circ C$.

La tension de claquage de la capacité MIM avec Ta_2O_5 comme diélectrique est d'environ 17 V en polarisation positive et 14 V en polarisation négative. Pour la capacité MIM comprenant ZrO_2 , la tension de claquage est d'environ 14 V en polarisation positive et 13 V en polarisation négative. Les valeurs de tensions de claquage sont meilleures pour les capacités MIM fabriquées avec Ta_2O_5 mais sont plus élevées que les critères requis dans le cahier des charges des capacités MIM de ZrO_2 .

Des mesures de durée de vie ont été effectuées sur une capacité MIM contenant ZrO_2 comme diélectrique. La Figure 23 présente l'évolution des courants de fuite en fonction du temps pour une couche de ZrO_2 de 64 nm d'épaisseur polarisée à 10V et $125^\circ C$. On remarque que dès 100s, les courants de fuite augmentent fortement. Le film de 64 nm de ZrO_2 est probablement très cristallisé. Pour expliquer cette forte augmentation des courants de fuite, on peut suspecter une dégradation progressive des propriétés des joints de grains conduisant à une augmentation progressive des courants de fuite. La capacité MIM fabriquée avec une couche épaisse de ZrO_2 pure n'est pas stable et possède une mauvaise fiabilité.

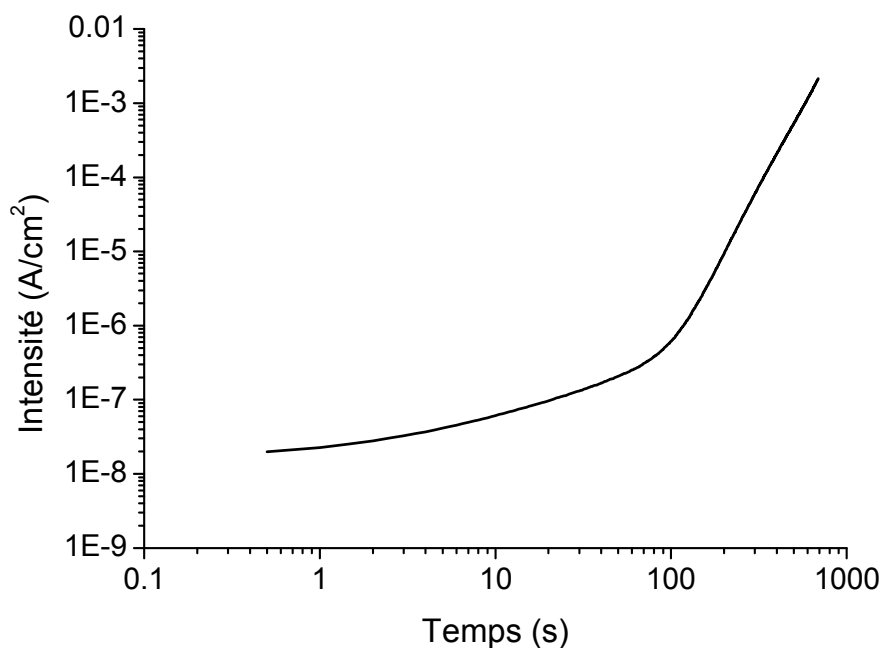


Figure 23: Courbe de durée de vie d'une capacité MIM avec ZrO_2 (64 nm) comme diélectrique polarisée à 10 V à 125°C.

5.2 Linéarité en tension

Des mesures de capacité en fonction de la tension ont été effectuées sur une capacité MIM produite avec ZrO_2 afin d'analyser sa linéarité en tension (Figure 24). Les valeurs extraites pour les coefficients C_1 et C_2 par modélisation polynomiale de la courbe $C(V)$ sont de 1420 ppm/V et de 357 ppm/V² respectivement. Le coefficient C_1 est supérieur au critère de performances requis dans le cahier des charges de la capacité MIM 10 fF/ μm^2 ($C_1 < 150$ ppm/V). La valeur élevée du coefficient C_1 met en évidence la dissymétrie de la courbe $C(V)$. Cette dissymétrie est elle-même liée à la dissymétrie de la capacité MIM. L'oxydation de l'électrode inférieure mise en évidence dans le chapitre 4 ou la dégradation du haut du film de ZrO_2 lors du dépôt de l'électrode supérieure peuvent être à l'origine de cette dissymétrie.

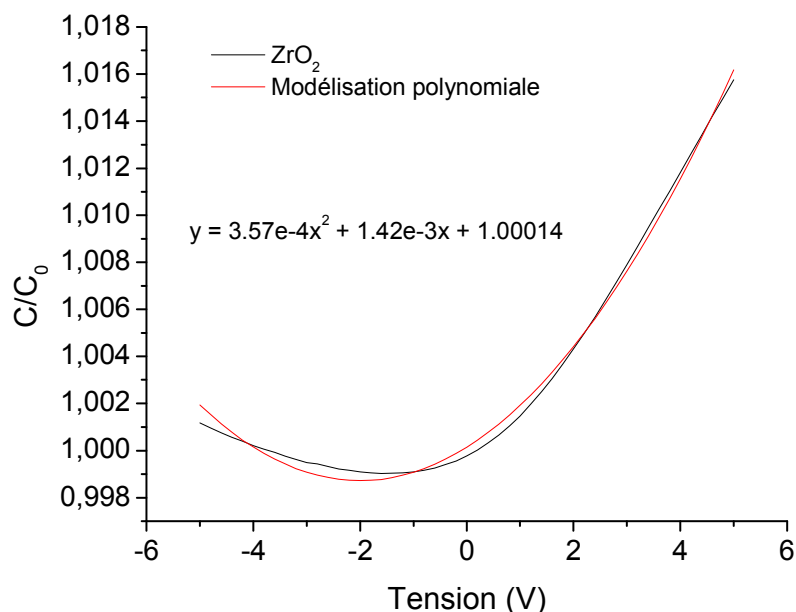


Figure 24: Evolution de la capacité normalisée à 125°C à 100 kHz en fonction de la tension pour une capacité MIM de ZrO_2 .

5.3 Conclusion

Les caractérisations électriques ont montré le bon comportement en termes de courants de fuite des capacités MIM comportant ZrO_2 déposé par PEALD à partir de TEMAZ. Les courants de fuite mesurés sont très inférieurs à ceux enregistrés pour une capacité qui utilise Ta_2O_5 pour diélectrique comme les capacités MIM $5 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$. Les tensions de claquage mesurées sont élevées. En revanche, les capacités MIM de ZrO_2 présentent une instabilité. De même, les performances de linéarité en tension de ces capacités sont insuffisantes pour pouvoir être utilisées dans des applications analogiques pour lesquelles elles sont développées.

6 Conclusion

Les mesures de spectrométrie de masse ont permis de montrer la faible stabilité thermique du TEMAZ. Ce précurseur se décompose à basse température, aux environs de 90°C . Les produits issus de cette décomposition peuvent réagir avec l'oxygène résiduel dans le réacteur de dépôt et former par nucléation homogène des particules qui se déposent sur la plaque de Si. Ces particules peuvent détruire les circuits en cours d'élaboration. Ces mesures ont aussi démontré la forte réactivité du TEMAZ avec l'oxygène et l'humidité de l'air. Un nouveau précurseur de zirconium plus stable doit être utilisé pour remplacer le TEMAZ afin d'améliorer le procédé de dépôt des films de ZrO_2 .

Néanmoins, nous avons réussi à déposer par PEALD à partir de TEMAZ des films minces de ZrO_2 quadratique. Le procédé de dépôt par PEALD semble permettre de synthétiser plus de zircone quadratique que le procédé ALD. Le temps des pulses des précurseurs doit être suffisamment long afin que les molécules aient le temps de diffuser à la surface du substrat et de la saturer. Des analyses XPS ont montré que le plasma doit être déclenché dans la chambre de préférence quelques millisecondes après l'introduction du précurseur d'oxygène et non pas

simultanément. Le plasma permet alors d'obtenir une meilleure réactivité entre les espèces oxygénées et les composés de zirconium présents à la surface. Les couches de ZrO₂ produites sont ainsi stoechiométriques et la vitesse de croissance du film est plus importante. En revanche la puissance plasma n'a pas d'influence sur la synthèse de ZrO₂ quadratique.

ZrO₂ se forme de préférence dans la structure quadratique lorsqu'il est déposé sur Si plutôt que sur TiN. L'influence du substrat est probablement liée au nombre de sites de nucléation offerts par sa surface pour la germination des grains de ZrO₂. Le nombre de sites doit être le plus élevé possible afin de produire ZrO₂ avec une structure en petits grains de diamètre inférieure à environ 20 nm favorable à la formation de la phase quadratique.

Des mesures XPS ont permis de confirmer des observations MET en mettant en évidence la formation d'une couche interfaciale entre ZrO₂ et TiN lors du dépôt des films de ZrO₂. Cette couche est constituée des oxydes Ti_xO_yN_z, TiO₂, et de Zr_xTi_yO_z qui a été détecté pour la première fois. Zr_xTi_yO_z est formé préférentiellement lorsque le dépôt de ZrO₂ est réalisé sous atmosphère très oxydante. Des calculs thermodynamiques ont montré que le composé stable à la température de dépôt est ZrTi₂O₆. Ce composé est connu pour être favorable à la croissance de ZrO₂ quadratique.

La structure de la zircone évolue en fonction de l'épaisseur du film. Les films les plus fins sont vraisemblablement composés d'un mélange de grains de ZrO₂ cristallisés dans la phase cubique ou quadratique et de ZrO₂ amorphe. Les films les plus épais sont complètement cristallisés et sont constitués d'un mélange de grains de ZrO₂ cubique et quadratique. Les films épais sont constitués de grains de ZrO₂ colonnaires qui traversent toute l'épaisseur des films. La structure cristalline des films a été analysée en combinant l'utilisation de la diffraction des rayons X et de la spectroscopie Raman. Cette dernière est la technique de caractérisation la plus adaptée pour détecter la phase quadratique de ZrO₂.

Les caractérisations électriques d'une capacité MIM de 10 fF/μm² contenant des films de ZrO₂ déposés par PEALD à partir du précurseur TEMAZ ont montré que de faibles courants de fuites sont mesurés. Ces courants de fuites sont très inférieurs à ceux obtenus avec Ta₂O₅. Les tensions de claquage sont élevées et de l'ordre de 14 V en polarisation négative et positive. Cependant la stabilité de la capacité MIM n'est pas suffisante car le claquage de ZrO₂ est atteint dès 100 s sous une polarisation à 10 V. La variation de la capacité en fonction de la tension appliquée est trop importante pour pouvoir être utilisée dans des applications analogiques. Une corrélation peut être établie entre la variation de la capacité en fonction de la tension et la dissymétrie de la capacité MIM liée à la formation de l'interface entre ZrO₂ et l'électrode inférieure de TiN.

Afin d'améliorer les performances électriques de la capacité MIM, il est nécessaire d'optimiser le procédé de dépôt de ZrO₂. C'est ce que nous présenterons dans le chapitre suivant.

Bibliographie

- [1] J. Drowart, C. Chatillon, J. Hastie, D. Bonnell, *Pure and Applied Chemistry*, **77**, p. 683-737, 2005.
- [2] S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin and W. G. Mallard, *Journal of physical and chemical reference data*, **17**, Supplement no. 1, p. 127, 1988.
- [3] P. Violet, Thèse INPG, “*Etude thermodynamique et expérimentale du dépôt ALD (Atomic Layer Deposition) de TaN et de son précurseur organométallique PDMAT, Ta[N(CH₃)₂]₅, utilisé en microélectronique*”, 2008.
- [4] P. Violet, E. Blanquet, D. Monnier, I. Nuta, C. Chatillon, “Experimental thermodynamics for the evaluation of ALD growth processes”, *Surface and coatings technology*, à paraître, 2009.
- [5] P. Bouvier, G. Lucazeau, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **61**, p. 569-578, 2000.
- [6] C. Urlacher, J. Mugnier, *Journal of Raman Spectroscopy*, **27**, p. 785-792, 1996.
- [7] P. G. Abramof, N. G. Ferreira, A. F. Beloto, A. Y. Ueta, *Journal of Non Crystalline Solids*, **338-340**, p. 139-142, 2004.
- [8] R. Chaim, A. H. Heuer, D. G. Brandon, *Journal of the American Ceramic Society*, **69**, p. 243-248, 1986.
- [9] P. G. Karlsson, J. H. Richter, J. Blomquist, P. Uvdal, T. M. Grehk, A. Sandell, *Surface Science*, **601**, p. 1008-1018, 2007.
- [10] Y. Kim, J. Koo, J. Han, S. Choi, H. Jeon, C.-G. Park, *Journal of Applied Physics*, **92**, p. 5443-5447, 2002.
- [11] C. Y. Ma and Q. Y. Zhang, *Vacuum*, **82**, p. 847-851, 2008.
- [12] J.-H. Kim, V. Ignatova, P. Kücher, J. Heitmann, L. Oberbeck, U. Schröder, *Thin Solid Films*, **516**, p. 8333-8336, 2008.
- [13] J. Riga, C. Tenret-Noël, J. J. Pireaux, R. Caudano, J. J. Verbist, *Physica Scripta*, **16**, p. 351-354, 1977.
- [14] S. V. Didziulis, J. R. Lince, T. B. Stewart, *Inorganic Chemistry*, **33**, p. 1979-1991, 1994.
- [15] S. Zerkout, S. Achour, A. Mosser, N. Tabet, *Thin Solid Films*, **441**, p. 135-139, 2003.
- [16] S. Ram, A. Mondal, *Applied Surface Science*, **221**, p. 237-247, 2004.
- [17] J.-C. Buhl, A. Willgallis, *Crystal Research and Technology*, **24**, p. 263-268, 1989.

Chapitre 3: Croissance de films de ZrO₂ par PEALD avec le précurseur TEMAZ

- [18] Y. Han, Y. Yan, C. Lu, *Thin Solid Films*, **517**, p. 1577-1581, 2009.
- [19] A. E. McHale, R. S. Roth, *Journal of the American Ceramic Society*, **69**, p. 827-832, 1986.
- [20] U. Troitzsch, A. G. Christy, D. J. Ellis, *Physics and Chemistry of Minerals*, **32**, p. 504-514, 2005.
- [21] K. Kukli, J. Niinistö, A. Tamm, J. LU, M. Ritala, M. Leskelä, M. Putkonen, L. Niinistö, F. Song, P. Williams, P. N. Heys, *Microelectronic Engineering*, **84**, p. 2010-2013, 2007.
- [22] A. Niilisk, J. Aarik, T. Uustare, H. Mandar, S. Tkachev, M. Manghnani, *Proceeding of SPIE*, **5946**, 2005.
- [23] O. Bernard, A. M. Huntz, M. Andrieux, W. Seiler, V. Ji, S. Poissonnet, *Applied Surface Science*, **253**, p. 4626-4640, 2007.
- [24] S. W. Yeh, T. Y. Hsieh, H. L. Huang, D. Gan, P. Shen, *Materials Science and Engineering A*, **452-453**, p. 313-320, 2007.
- [25] H. C. Barshilia, K. S. Rajam, *Journal of Material Research*, **19**, p. 3196-3205, 2004.
- [26] G. Freiman, P. Barboux, J. Perrière, K. Giannakopoulos, *Thin Solid Films*, **517**, p. 2670-2674, 2004.

Chapitre 4

Optimisation du procédé de dépôt par PEALD des films minces de ZrO_2

1	Choix du précurseur de zirconium.....	109
1.1	Analyse de la structure du précurseur.....	109
1.2	Influence du précurseur sur la microstructure des films.....	110
1.3	Conclusion.....	114
2	Impact des paramètres du procédé de dépôt sur la microstructure du film de ZrO_2	114
2.1	Choix des paramètres procédés	114
2.2	Analyse du plan d'expériences.....	115
2.3	Conclusion.....	119
3	Caractérisation électrique d'une capacité MIM de $10 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$	120
3.1	Capacité MIM avec un film de ZrO_2 mince comme diélectrique.....	120
3.2	Capacité MIM avec l'empilement de diélectrique $ZrO_2/Ta_2O_5/ZrO_2$	124
3.3	Conclusion sur les mesures électriques	127
4	Conclusion.....	128

Nous avons vu au chapitre 3 que le TEMAZ est un précurseur instable thermiquement et qu'il peut se décomposer lors de sa vaporisation dans la machine PEALD. Le TEMAZ est aussi réactif avec l'oxygène et peut former par nucléation homogène des particules dans la chambre de dépôt lors de la fabrication des films de ZrO₂. Ces particules se déposent à la surface du substrat de silicium et viennent détruire les circuits.

Afin de surmonter ce problème, différents précurseurs ont été testés pour remplacer le TEMAZ. La structure de films de ZrO₂ déposés avec ces précurseurs a été étudiée par des analyses de diffraction des Rayons X et spectroscopie Raman.

Après avoir identifié un précurseur de zirconium adapté pour le dépôt de films de ZrO₂ en mode industriel, ce chapitre traitera de l'optimisation du procédé de dépôt PEALD. L'influence des principaux paramètres du procédé de dépôt sur les propriétés des films de ZrO₂ déposés a été évaluée à l'aide d'un plan d'expériences. Des mesures de spectroscopie Raman et de diffraction des Rayons X ont été réalisées afin de déterminer les paramètres les plus favorables à la formation de la phase quadratique.

Des mesures électriques ont été effectuées sur des capacités MIM de ZrO₂ élaborées selon le procédé de dépôt mis en place. La fiabilité et les performances électriques des capacités MIM seront examinées.

1 Choix du précurseur de zirconium

1.1 Analyse de la structure du précurseur

Pour pouvoir être utilisé en PEALD, un précurseur doit être volatil, stable thermiquement et réactif à la surface du substrat. Deux précurseurs potentiels ont été évalués pour remplacer le TEMAZ, le bis(méthylcyclopentadiényle)méthylmethoxyzirconium (ZrD-04) et le cyclopentadiényletris(diméthylamino)zirconium (ZyALD) (Figure 1). La structure des précurseurs ZrD-04 et ZyALD se distingue de celle du TEMAZ par la présence de ligands cyclopentadiényle. Ces derniers sont des ligands σ -donneurs et π^* -accepteur. Le ligand cyclopentadiényle apporte cinq électrons au métal, situés de manière délocalisée à l'intérieur du groupe cyclopentadiényle. L'atome de métal est lié aux cinq atomes de carbone du ligand cyclopentadiényle et cette liaison est représentée en reliant l'atome de métal au centre du groupe cyclopentadiényle (Figure 1b). Le ligand amidure est donneur de 1 ou 3 électrons en fonction de l'hybridation de l'atome d'azote (sp^3 ou sp^2). La liaison métal-cyclopentadiényle est moins labile que la liaison métal-amidure. L'effet π^* -accepteur du ligand cyclopentadiényle peut également renforcer les liaisons métal-amidure du fait de l'implication du doublet non-liant de l'azote, en compensation du déficit électronique du zirconium. Cet effet donneur confère une meilleure stabilité thermique au précurseur [1, 2].

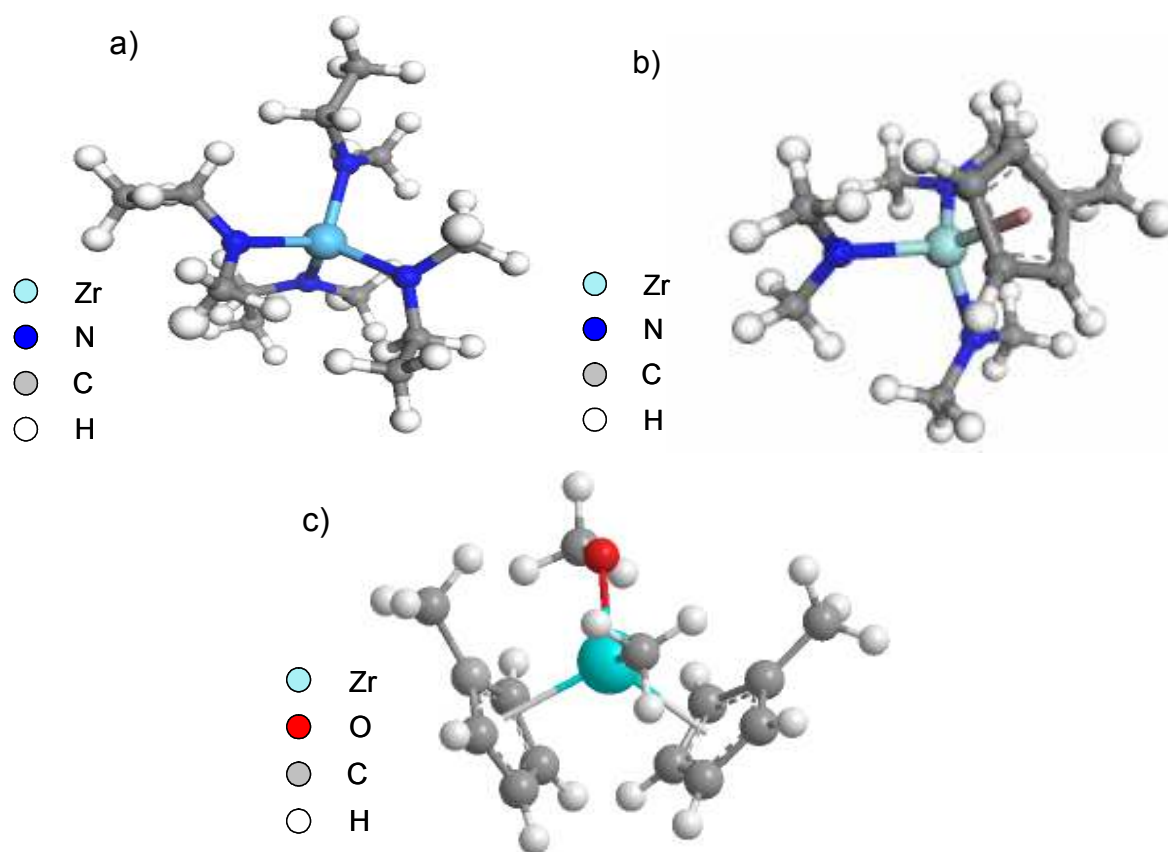


Figure 1 : Représentation en 3 dimensions des molécules utilisées comme précurseurs de zirconium pour le dépôt de films de ZrO_2 en PEALD:
a) tetrakis(ethylmethylamino)zirconium $Zr(NMeEt)_4$ (TEMAZ),
b) cyclopentadienyltris(dimethylamino)zirconium $CpZr(NMe_2)_3$ (ZyALD) et
c) bis(methylcyclopentadienyl)methylmethoxyzirconium ($CpMe)_2Zr(OMe)Me$ (ZrD-04).

Les précurseurs ZrD-04 et ZyALD ont une pression de vapeur et une volatilité comparables à celle du TEMAZ [2] (Tableau 1). De plus, le précurseur ZyALD possède l'avantage de ne pas être réactif avec l'oxygène. Le ZyALD peut donc être utilisé pour le dépôt de films de ZrO_2 par PEALD en faisant des cycles de dépôt avec un flux continu de dioxygène (cf chapitre 1, Figure 2c) ce qui permet d'avoir un temps de cycle réduit puisque les étapes de purge sont éliminées. La vitesse de dépôt des films est beaucoup plus élevée avec le ZyALD qu'avec le TEMAZ, ce qui est recherché dans le cadre de la production de circuits microélectroniques.

Tableau 1 : Pression de vapeur des trois précurseurs de zirconium à 100°C en Torr.

TEMAZ	ZrD-04	ZyALD
2	0.5 - 1	1.5

1.2 Influence du précurseur sur la microstructure des films

Des films de ZrO_2 de 60 nm d'épaisseur ont été élaborés avec les précurseurs TEMAZ, ZrD-04 et ZyALD sur un substrat Si/TiN. Les films de TiN ont été fabriqués par PVD et ont une épaisseur de 45 nm. Les couches de ZrO_2 ont été déposées à 250°C et avec

une puissance plasma de 75W. Le film fabriqué avec le précurseur ZrD-04 a été déposé avec le même cycle PEALD que le TEMAZ (Figure 2a). Le film élaboré avec le précurseur ZyALD a été déposé par PEALD sans étape de purge (Figure 2b). Les vitesses de croissance des films produits avec le ZrD-04 sont de 0.5-0.6 Å/cycle et de 0.9-1 Å/cycle avec le ZyALD et le TEMAZ en accord avec ce qui est observé dans la littérature [2, 3].

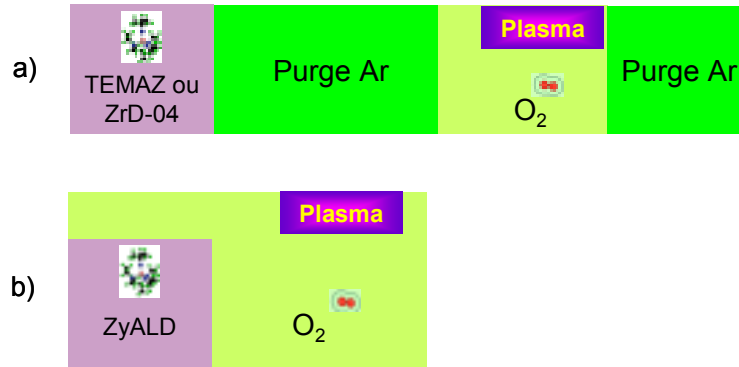


Figure 2 : Cycle de dépôt PEALD de films de ZrO_2 de 60 nm d'épaisseur élaboré sur un empilement Si/TiN (PVD) avec les précurseurs a) TEMAZ et ZrD-04 et b) ZyALD.

Les diagrammes de diffraction des Rayons X mesurés en incidence rasante ($\theta = 1.5^\circ$) sur ces films sont montrés sur la Figure 3. Les films déposés sont bien cristallisés quel que soit le précurseur utilisé. Le film de ZrO_2 produit avec le TEMAZ possède une structure cubique ou quadratique. Les diagrammes de diffraction des films fabriqués avec les précurseurs ZrD-04 et ZyALD présentent un pic supplémentaire par rapport au diagramme de TEMAZ à $2\theta = 34.8^\circ$ (Figure 4). Ce pic correspond au pic de diffraction de la famille de plan (002) de la phase quadratique. Un épaulement est aussi visible à $2\theta = 59.8^\circ$ attribué à la famille de plans (013) de la phase quadratique (Figure 3). Ces deux pics sont légèrement moins intenses sur le diagramme du ZyALD que sur celui du ZrD-04. Les films de ZrO_2 déposés avec les précurseurs ZrD-04 et ZyALD contiennent très probablement de la zircone quadratique. Comme nous l'avons vu au chapitre 3, sur les diagrammes de diffraction de la Figure 6, deux épaulements de faibles intensités sont visibles à $2\theta = 28.5$ et 31.5° sur les diagrammes des films déposés avec ZyALD et ZrD-04. Ces épaulements ne sont pas détectés sur le diagramme de l'échantillon déposé avec le TEMAZ. Ces épaulements sont situés aux positions des pics de diffraction (-111) et (111) de la zircone monoclinique (fiches ICDD 04-004-4339). Cependant, aucun autre pic de diffraction de la phase monoclinique n'est détecté. Le film de ZrO_2 est probablement composé d'un mélange des phases cubique et quadratique et d'une faible quantité de zircone monoclinique.

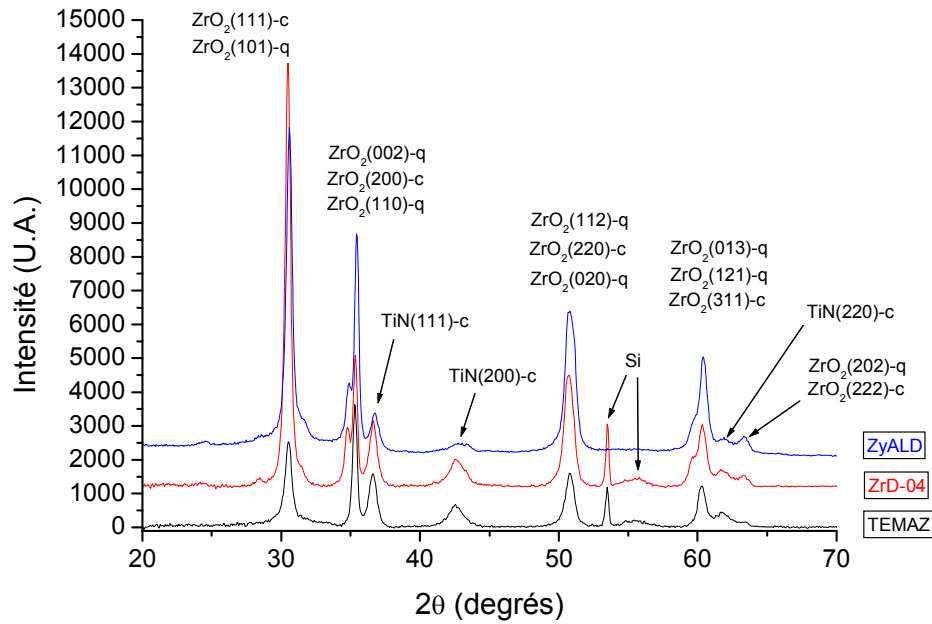


Figure 3: Diagrammes de diffraction X de films de ZrO_2 de 60 nm d'épaisseur déposés avec différents précurseur de zirconium sur un empilement Si/TiN(PVD).

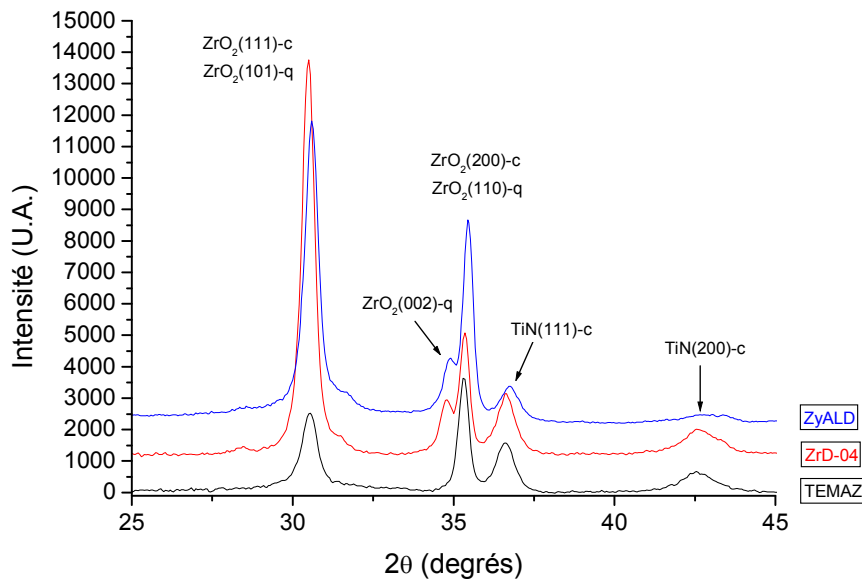


Figure 4 : Diagrammes de diffraction X aux petits angles de films de ZrO_2 de 60 nm d'épaisseur déposés avec différents précurseur de zirconium sur un empilement Si/TiN(PVD).

Afin de confirmer les analyses faites par diffraction des Rayons X, des mesures par spectroscopie Raman ont été mises en œuvre (Figure 5). La bande caractéristique de la phase quadratique à 274 cm^{-1} est visible sur chacun des trois spectres. Les trois films contiennent de la zircone quadratique. La bande est légèrement plus intense sur les spectres des échantillons déposés avec ZrD-04 et ZyALD ce qui est en accord avec les analyses XRD. Les films déposés avec ces précurseurs contiennent un peu plus de zircone quadratique que le film déposé avec TEMAZ. Aucune bande de la zircone monoclinique, facilement détectable par spectroscopie Raman, n'est observée sur aucun spectre. Les analyses de diffraction des Rayons X et de spectroscopie nous permettent donc de dire que la microstructure des films de ZrO_2 est probablement constituée d'un mélange des phases cubique et quadratique quel que

soit le précurseur avec plus de zircone quadratique pour les films déposés avec ZyALD et ZrD-04.

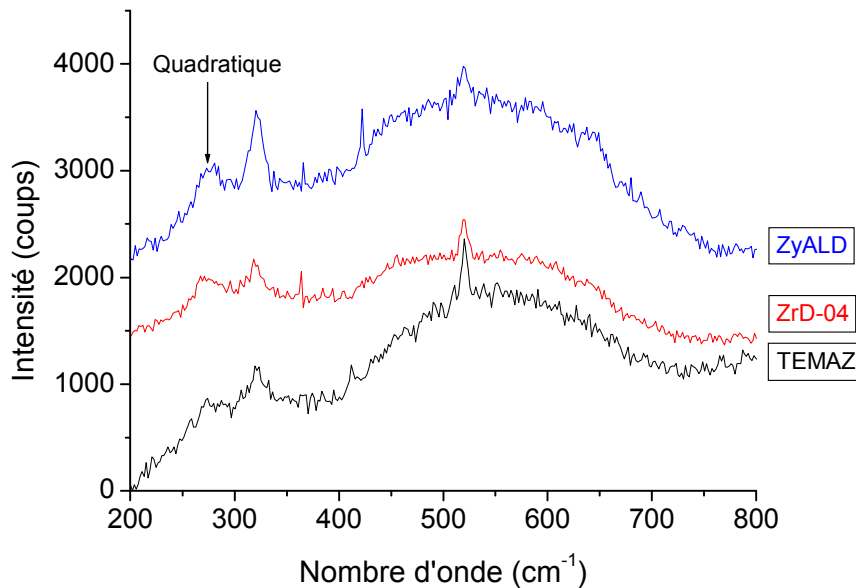


Figure 5: Spectres Raman de films de ZrO_2 de 60 nm d'épaisseur déposés avec différents précurseurs de zirconium sur un empilement Si/TiN(PVD).

Les variations de microstructure observées dans les films de ZrO_2 en fonction du précurseur utilisé pour le dépôt peuvent s'expliquer par la différence de réactivité des précurseurs avec la surface du substrat. Lorsque le précurseur est envoyé à la surface du substrat, il réagit avec les sites actifs de la surface. La croissance du film débute à partir de ces sites que l'on peut aussi appeler sites de germinations [5]. Au fur et à mesure du dépôt, la croissance du film va se poursuivre à partir de ces sites de germinations pour former des îlots de ZrO_2 à la surface du substrat. En continuant le dépôt, ces îlots vont s'étendre jusqu'à rentrer en contact avec les îlots voisins et recouvrir toute la surface du substrat. La croissance du film se prolonge à partir de ces îlots qui définissent la taille des grains du ZrO_2 dans les films. Ainsi, plus le précurseur est réactif avec la surface, plus le nombre de germes formés est important. Si le nombre de germes formés augmente, la distance moyenne entre chaque germe diminue, la taille des grains est plus faible et ZrO_2 est produit dans la structure quadratique. La réactivité des précurseurs dépend fortement de la nature des ligands [6]. Les précurseurs ZyALD et ZrD-04 sont plus stables thermiquement grâce à la présence des ligands cyclopentadiényle. Lorsqu'ils arrivent à la surface du substrat, ils ne sont pas décomposés comme le TEMAZ. Un plus grand nombre de molécules réagissent avec les sites de nucléation à la surface pour permettre la croissance de plus de germes. La stabilité de ces précurseurs permet d'éviter la contamination en carbone des films de ZrO_2 qui est préjudiciable à la formation de la phase quadratique. La combinaison des ligands cyclopentadiényle avec les ligands amidures permet à ces précurseurs de rester très réactifs. Les ligands amidures sont très labiles et sont donc rapidement éliminés ce qui facilite la réaction du précurseur avec les sites de nucléation à la surface du substrat.

Afin de compléter cette étude pour le choix du nouveau précurseur de zirconium, une cartographie de la répartition des particules sur la plaque de silicium après le dépôt d'un film de ZrO_2 avec le précurseur ZyALD a été établie. Cette cartographie est comparée avec celle obtenue avec TEMAZ sur la Figure 6. On peut voir que le nombre de particules produites est largement réduit en utilisant le précurseur ZyALD plutôt que TEMAZ. Une cinquantaine de

particules seulement ont été détectées sur la surface de la plaque de silicium après le dépôt de ZrO_2 avec ZyALD.

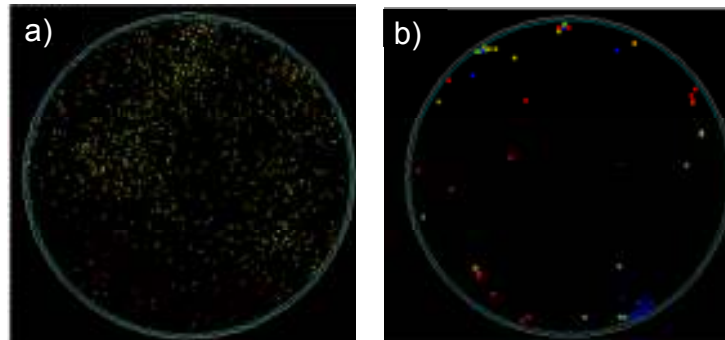


Figure 6: Cartographie de la répartition des particules à la surface d'une plaque de Si après le dépôt d'un film de 60 nm de ZrO_2 à 250°C avec a) TEMAZ et b) ZyALD.

1.3 Conclusion

Les analyses de diffraction des rayons X et de spectroscopie Raman montrent que les films de ZrO_2 contiennent une plus grande proportion de zircone quadratique lorsqu'ils sont déposés avec les précurseurs ZrD-04 et ZyALD qu'avec le TEMAZ. La même proportion de zircone quadratique est observée dans les films déposés avec le ZrD-04 qu'avec le ZyALD. La vitesse de croissance des films est plus importante avec ZyALD qu'avec ZrD-04. Le nombre de particules formées avec ZyALD est très inférieur à celui avec TEMAZ. Le précurseur ZyALD a donc été choisi pour remplacer le TEMAZ. C'est ce précurseur qui sera utilisé pour l'optimisation du procédé de dépôt PEALD. Dans la suite de cette étude, tous les échantillons déposés avec le précurseur ZyALD sont élaborés avec le cycle PEALD présenté sur la Figure 2b.

2 Impact des paramètres du procédé de dépôt sur la microstructure du film de ZrO_2

2.1 Choix des paramètres procédés

Ce paragraphe est consacré à l'influence de différents paramètres du procédé de dépôt PEALD sur la formation de la phase quadratique dans les films de ZrO_2 minces. Nous avons vu au chapitre 1 que des travaux ont suggéré que la présence de lacunes d'oxygène pouvait favoriser la stabilisation de la zircone quadratique. L'influence de la pression partielle d'oxygène sur la microstructure des films de ZrO_2 a donc été étudiée. On se propose aussi de mesurer l'impact d'un budget thermique en évaluant l'effet de la température de dépôt et du temps de purge. En faisant varier le temps de purge dans le cycle PEALD, nous faisons ainsi varier le temps de maintien en température de l'échantillon. Les films étant déposés par PEALD, l'influence de la puissance RF et du temps du pulse de plasma est analysée. Ces cinq paramètres sont étudiés dans deux conditions différentes à l'aide d'un plan d'expériences résumé dans le Tableau 2. La matrice du plan d'expériences est une matrice de type Rechtschaffner [7]. Seize échantillons ont été élaborés pour réaliser ce plan d'expériences (Tableau 3).

Tableau 2: Conditions des paramètres du procédé de dépôt étudiés par plan d'expériences de type Rechtschaffner

Paramètres	Conditions	
Pression partielle d'O ₂ / Torr	0.1	0.5
Température de dépôt / °C	200	250
Temps de purge / ms	500	1000
Puissance plasma / W	75	300
Temps de plasma / ms	200	600

Tableau 3: Conditions de dépôts des échantillons du plan d'expérience

	Temps de purge / ms	Temps de plasma / ms	Puissance plasma / W	Pression partielle d'O ₂ / Torr	Température de dépôt / °C
1	500	200	75	0.1	200
2	500	600	300	0.5	250
3	1000	200	300	0.5	250
4	1000	600	75	0.5	250
5	1000	600	75	0.1	200
6	1000	200	300	0.1	200
7	500	600	300	0.1	200
8	1000	600	300	0.1	250
9	1000	200	75	0.5	200
10	500	600	75	0.5	200
11	500	200	300	0.5	200
12	1000	600	300	0.5	200
13	1000	200	75	0.1	250
14	500	600	75	0.1	250
15	500	200	300	0.1	250
16	500	200	75	0.5	250

Les films de ZrO₂ ont été déposés sur un empilement Si/TiN. Le film de TiN de 10 nm d'épaisseur a été produit par ALD. Les films de ZrO₂ de 40 nm d'épaisseur ont été fabriqués à une pression de 6 Torr et sont déposés avec le précurseur ZyALD. Les films ainsi élaborés ont tous été analysés par spectroscopie Raman. Dans ce plan d'expériences, la proportion de la phase quadratique dans les films est évaluée en mesurant l'intensité des bandes Raman et notamment de la bande à 270 cm⁻¹.

2.2 Analyse du plan d'expériences

Les résultats de ce plan d'expériences sont montrés sous la forme d'un diagramme de Pareto sur la Figure 7. Sur ce diagramme, l'effet de chaque paramètre sur la formation de la phase quadratique est montré sous la forme d'un histogramme. L'unité de l'effet d'un paramètre est arbitraire. Si l'effet du paramètre est inférieur à 10, on considère que cet effet n'est pas significatif. Lorsque dans l'histogramme le rectangle correspondant à un paramètre est de couleur rose, l'effet de ce paramètre sur la formation de la phase quadratique est prépondérant lorsqu'il est dans la condition la plus élevée. Le paramètre qui a le plus d'influence sur la formation de la phase quadratique est la température de dépôt. Une température plus élevée favorise la synthèse de la phase quadratique. Le temps du pulse de

plasma et la pression partielle d'oxygène influencent aussi la structure cristalline du film de ZrO_2 . Un temps de pulse plus long et une pression partielle plus élevée renforcent l'apparition de la zircone quadratique. A l'inverse, la puissance RF n'a pas d'effet. Le temps de purge, sur l'intervalle étudié, n'a pas non plus d'influence.

Pour illustrer les résultats déduits de ce plan d'expériences, nous présentons maintenant les caractérisations de spectroscopie Raman, XRD et SIMS de deux échantillons représentatifs. L'échantillon 1 a été déposé à :

- 200°C
- à une pression partielle d' O_2 de 0.1 Torr
- un temps de plasma de 200 ms

L'échantillon 2 a été élaboré à

- 250°C
- à une pression partielle d' O_2 de 0.5 Torr
- un temps de plasma de 600 ms

Le spectre Raman de l'échantillon 1 est représenté sur la Figure 8, courbe a. Aucune bande de la phase quadratique n'est détectée. On peut supposer que ce film se trouve sous la forme cubique ou amorphe. Le spectre Raman de l'échantillon 2 est aussi représenté sur la Figure 8, courbe b. Sur ce spectre, on détecte les bandes typiques de la zircone quadratique à 268 et 642 cm^{-1} . La bande de la zircone cubique n'est pas détectée mais peut être confondue avec la bande de la quadratique à 642 cm^{-1} . Le film est constitué en partie de zircone quadratique.

Diagramme de Pareto - Composante quadratique

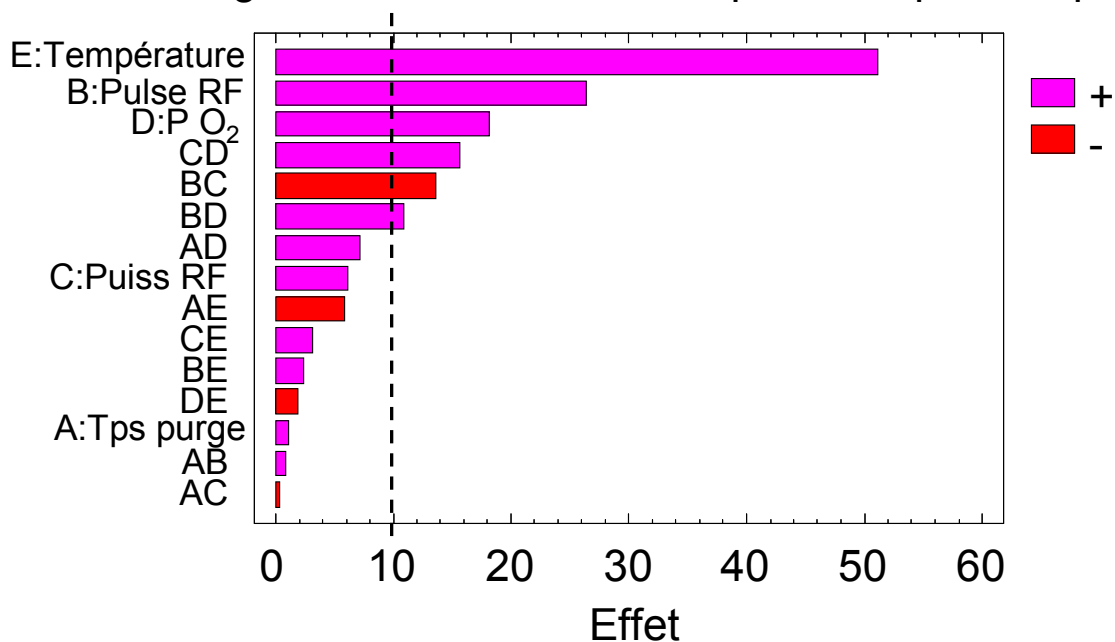


Figure 7: Diagramme de Pareto de l'effet des paramètres procédé sur la formation de la phase quadratique dans les films minces de ZrO_2 .

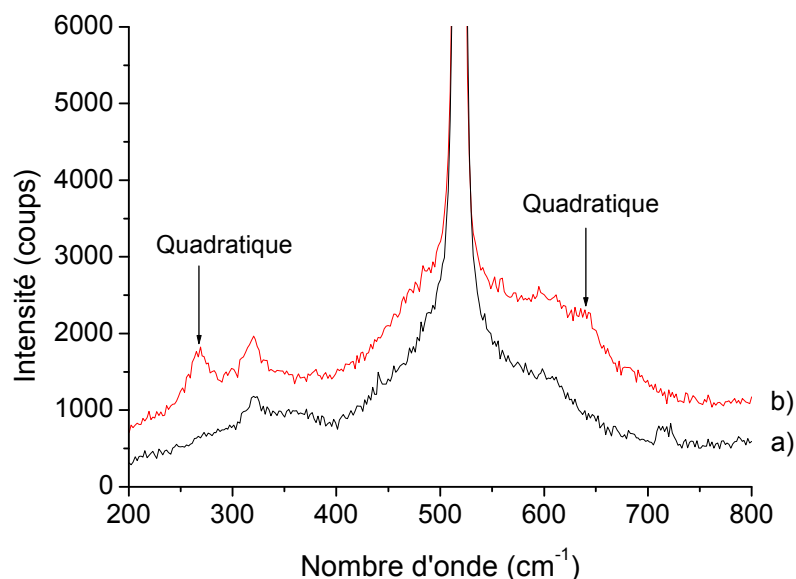


Figure 8 : Spectres Raman de films de ZrO_2 de 40 nm d'épaisseur déposés sur un empilement Si/TiN(ALD): a) échantillon 1 et b) échantillon 2.

Des analyses par diffraction des Rayons X ont aussi été menées sur les échantillons préparés pour le plan d'expériences (Figure 9). Le diagramme de diffraction obtenu sur l'échantillon 1 ($T = 200^\circ C$, $P_{O_2} = 0.1$ Torr et temps de plasma = 200 ms) montre que le film est un mélange de ZrO_2 amorphe et cristallin. Seul un pic très large à $2\theta = 30.6^\circ$ et un pic à $2\theta = 50.6^\circ$ sont détectés. Il est difficile de déterminer à quelle phase correspondent ces deux pics. En revanche l'échantillon 2 ($T = 250^\circ C$, $P_{O_2} = 0.5$ Torr et temps de plasma = 600 ms) est bien cristallisé. ZrO_2 est dans ce cas un mélange des phases quadratique et cubique. Le pic de diffraction des plans (002) à $2\theta = 34.8^\circ$ de la phase quadratique est détecté et parfaitement séparé des pics des plans (200) de la phase cubique et des plans (110) de la phase quadratique. Le pic des plans (013) de la phase quadratique à $2\theta = 59.7^\circ$ est aussi bien séparé des pics des autres plans et plus seulement sous la forme d'un épaulement comme sur la Figure 3. Le film de l'échantillon 2 contient aussi probablement de la zircone monoclinique. Les pics correspondant aux plans (011), (110) et (-111) sont visibles à $2\theta = 24.3^\circ$ et 28.5° . Cependant aucun autre pic de la phase monoclinique n'est détecté sur le diagramme de diffraction de cet échantillon et aucune bande de la phase monoclinique n'a été enregistrée sur le spectre Raman (Figure 8).

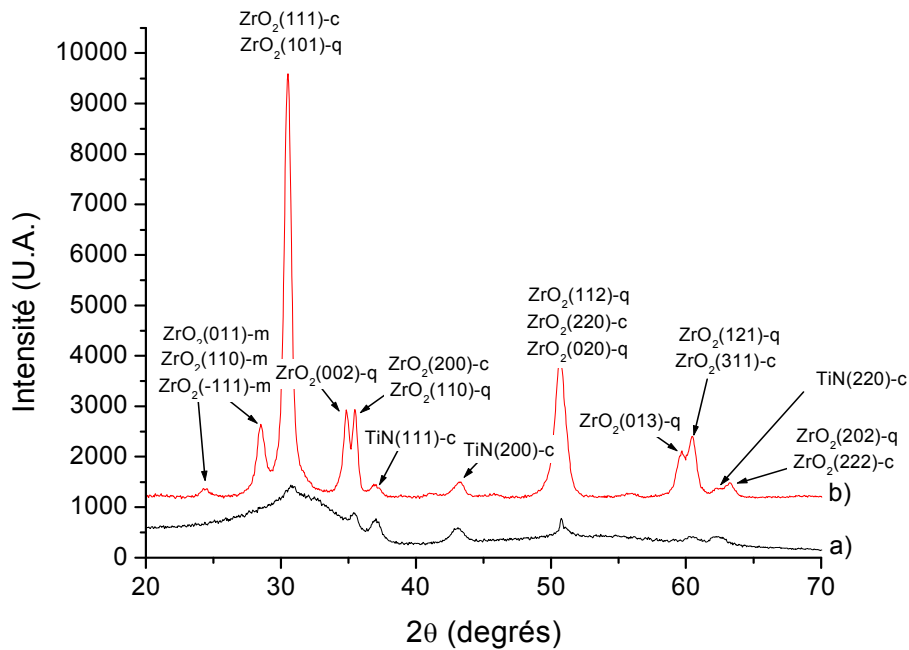


Figure 9: Diagrammes de diffraction X de films de ZrO_2 de 40 nm d'épaisseur déposés sur un empilement Si/TiN(ALD): a) échantillon 1 et b) échantillon 2.

Les profils SIMS obtenus sur les échantillons 1 et 2 sont présentés respectivement sur les Figure 10 et Figure 11. La concentration de carbone mesurée dans le film de ZrO_2 de l'échantillon 1 est supérieure à celle mesurée dans le film de l'échantillon 2. La température de dépôt de l'échantillon 1 est inférieure à celle de l'échantillon 2. On peut supposer que la plus forte concentration en carbone dans le film de l'échantillon 1 est due à une mauvaise désorption des ligands du précurseur de zirconium lors de sa réaction à la surface du substrat. Les ligands restent incorporés dans le film de ZrO_2 lors de sa croissance. D'autre part, on remarque sur le profil SIMS de l'oxygène de l'échantillon 2 une augmentation de la concentration en oxygène à une épaisseur entre 30 et 40 nm. Cette augmentation de la concentration en oxygène est attribuée à une suroxydation à l'interface entre ZrO_2 et TiN. Cette suroxydation peut correspondre à la présence d'une couche d'oxyde à l'interface entre ZrO_2 et TiN. On observe aussi à ces mêmes épaisseurs une diminution de la concentration en zirconium par rapport à la concentration rencontrée dans le film de ZrO_2 . La concentration en zirconium augmente progressivement au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'interface avec TiN et que l'on se rapproche de la surface de l'échantillon. La couche de ZrO_2 se forme progressivement par enrichissement en zirconium de la couche d'oxyde situé à l'interface entre ZrO_2 et TiN. Ces mesures SIMS sont en accord avec les résultats des analyses XPS, les calculs thermodynamiques présentés au chapitre 3 et les résultats obtenus par Troitzsch [8].

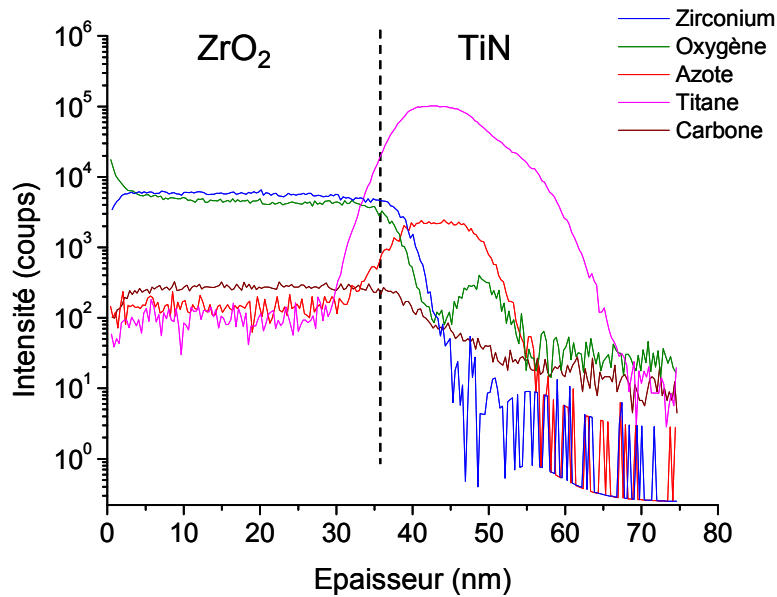


Figure 10: Profils SIMS du zirconium, de l'oxygène, de l'azote, du titane et du carbone obtenus sur l'échantillon 1.

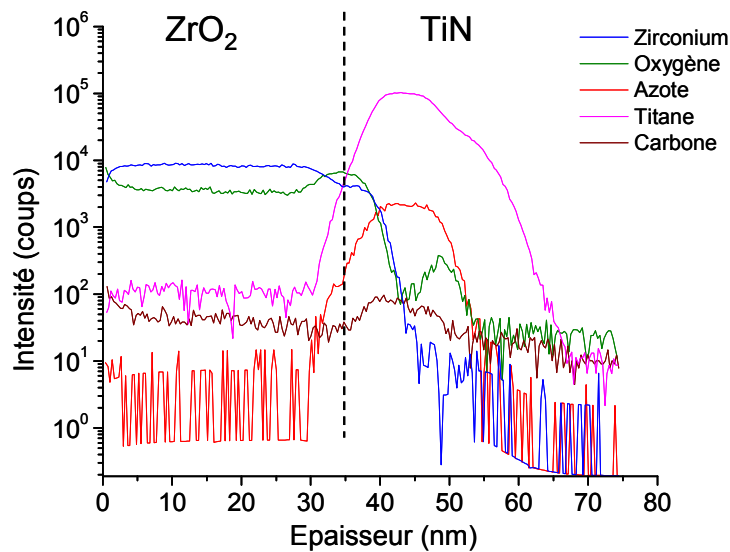


Figure 11 : Profils SIMS du zirconium, de l'oxygène, de l'azote, du titane et du carbone obtenus sur l'échantillon 2.

2.3 Conclusion

La formation de la phase quadratique dans les films de ZrO_2 est liée au budget thermique reçu par le film de ZrO_2 . C'est la température du budget thermique plutôt que la durée du traitement qui semble avoir le plus d'influence sur la microstructure des films. Une température de dépôt plus élevée permet d'éviter la contamination en carbone des films de ZrO_2 . Les conditions de plasma ont aussi un effet important. Un temps de pulse plasma long doit être appliqué afin de prolonger le temps de réaction entre les espèces actives du plasma et la surface du substrat. Dans le cas des capacités MIM en 3 dimensions, il est alors important d'optimiser la pénétration des espèces oxygénées du plasma dans les tranchées afin de

maximiser le temps de contact entre les espèces du plasma et la surface des tranchées. En revanche, la puissance RF a peu d'impact sur la cristallinité du ZrO_2 comme nous l'avons déjà observé pour les films déposés avec le précurseur TEMAZ. De plus, la température plus élevée, une pression partielle plus forte et le temps de pulse de plasma plus long permettent la formation d'une couche d'oxyde interfaciale favorable à la formation de la zircone quadratique.

3 Caractérisation électrique d'une capacité MIM de $10 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$

Après avoir choisi un nouveau précurseur de zirconium et étudié le procédé de dépôt par PEALD de ZrO_2 avec ce précurseur, les performances électriques de la capacité MIM contenant ZrO_2 élaboré avec ZyALD à une pression partielle d'oxygène de 0.5 Torr et une puissance RF de 75 W ont été analysées.

3.1 Capacité MIM avec un film de ZrO_2 mince comme diélectrique

Les caractérisations électriques présentées au chapitre 3 ont démontré que les capacités MIM élaborées avec un film épais de ZrO_2 déposé avec TEMAZ ne sont pas fiables. La microstructure des films de ZrO_2 variant en fonction de l'épaisseur du film, nous étudions dans cette partie les performances d'une capacité MIM dont le diélectrique est un film de ZrO_2 fin de différentes épaisseurs. L'influence sur les performances de la capacité MIM des paramètres favorisant la formation de ZrO_2 quadratique qui ont été identifiés à l'aide du plan d'expériences est analysée.

3.1.1 Courants de fuites

Les courants de fuites mesurés aux bornes d'une capacité MIM fabriquée avec un film diélectrique de ZrO_2 de 6, 7 et 8 nm (épaisseur de film de diélectrique rencontrées dans les mémoires DRAM), déposé à 200°C sont tracés en fonction du champ électrique appliqué sur la Figure 12. Les courants de fuites sont représentés en fonction du champ électrique afin de s'affranchir de l'effet de l'épaisseur. On remarque que les courants de fuites diminuent lorsque l'épaisseur de diélectrique augmente. Lorsque l'épaisseur du diélectrique augmente, l'interface électrode supérieure / diélectrique est plus rugueuse. Cette rugosité augmente localement le champ électrique par effet de pointe ce qui dégrade les courants de fuite [4]. La rugosité de l'interface n'explique donc pas ce résultat.

Le dépôt de l'électrode supérieure de TiN est effectué à 400°C . Le film de ZrO_2 subit un léger recuit lors du dépôt de l'électrode. Ce recuit peut entraîner des transformations structurales différentes dans ZrO_2 en fonction de l'épaisseur des films. Ces transformations peuvent être à l'origine de ce comportement électrique. De plus, lors du dépôt de l'électrode supérieure, le film de ZrO_2 est en contact avec NH_3 qui est réducteur. La partie supérieure du film peut être dégradée à ce contact. La proportion de film dégradé varie en fonction de l'épaisseur totale du film. Elle est plus importante pour les films les plus minces. Ceci peut expliquer que les courants de fuite soient plus élevés pour le film de 6 nm.

La dégradation du film de ZrO_2 au contact avec NH_3 peut aussi être aussi à l'origine de la dissymétrie des courbes de courants de fuites. Quelle que soit l'épaisseur du film, les courants de fuites sont plus élevés en polarisation négative qu'en polarisation positive comme cela a déjà été observé pour la capacité MIM élaborée avec un film épais de ZrO_2 fabriqué avec TEMAZ. Cette dissymétrie peut aussi provenir de la formation d'une couche d'oxyde entre l'électrode inférieure et ZrO_2 comme évoqué au chapitre 3.

D'autre part, le champ de claquage augmente lorsque l'épaisseur diminue. Comme mentionner pour l'interprétation de l'évolution des courants de fuites, le dépôt de l'électrode supérieure de TiN entraîne un recuit de ZrO_2 et peut provoquer des transformations structurales dans le film. Le film le plus épais peut être un peu plus cristallin. La propagation du courant dans les joints de grains est plus importante et peut expliquer un claquage plus rapide.

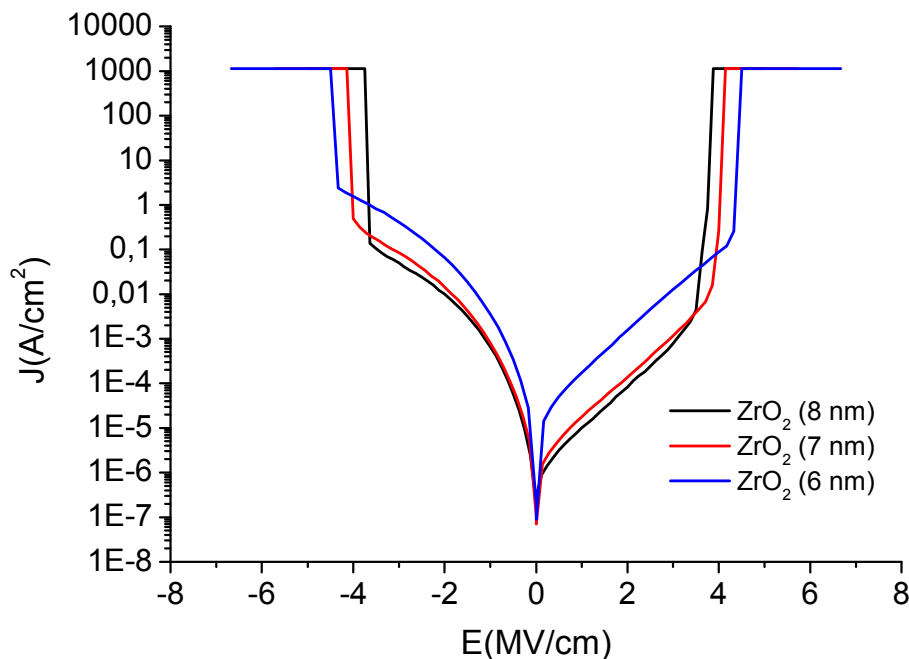


Figure 12: Courants de fuites en fonction du champ électrique appliqué pour une capacité MIM contenant un film de ZrO_2 déposé à $200^\circ C$ de différentes épaisseurs à $125^\circ C$.

La Figure 13 montre les courants de fuites mesurés aux bornes d'une capacité MIM fabriquée avec un film diélectrique de ZrO_2 de 6, 7 et 8 nm déposé à $250^\circ C$ en fonction du champ électrique appliqué. Comme pour les films déposés à $200^\circ C$, les courants de fuites diminuent lorsque l'épaisseur de diélectrique augmente sauf pour le film de 8 nm en polarisation positive. Les mêmes interprétations peuvent être faites sur ces mesures de courants de fuites que sur celles faites à $200^\circ C$. Les courants de fuites mesurés à cette température sont tous plus faibles que ceux enregistrés à $200^\circ C$ quelle que soit l'épaisseur de ZrO_2 . Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Kim [10]. Cependant, nous ne proposons pas encore d'explication pour ce phénomène.

La courbe des courants de fuites mesurés sur une capacité élaborée avec un film de ZrO_2 de 8 nm produit avec un temps de pulse plasma plus long est aussi montrée sur la Figure 13. En polarisation négative, les courants de fuite sont légèrement inférieurs à ceux mesurés pour un film de même épaisseur déposé avec un temps de pulse plasma standard. En polarisation positive, ils sont beaucoup plus faibles. Hors, le plasma favorise l'oxydation de

l'interface électrode inférieure / diélectrique. Cette oxydation accrue peut-être à l'origine de cette variation des courants de fuites.

Le minimum de la courbe des courants de fuites pour les films de 8 nm d'épaisseur n'est pas situé à 0V mais est décalé vers les tensions négatives. Ce décalage est lié à un piégeage de charges dans ZrO_2 ou aux interfaces avec les électrodes. Ce piégeage de charge est peut-être lié à la formation de la couche d'oxyde entre ZrO_2 et l'électrode inférieure.

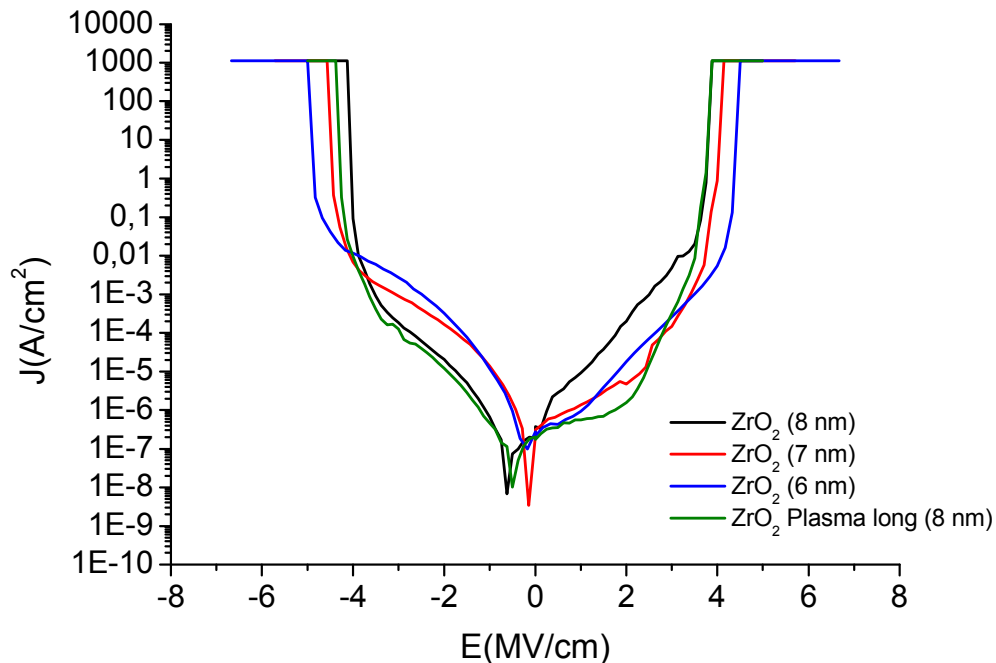


Figure 13 : Courants de fuites en fonction du champ électrique appliqué pour une capacité MIM contenant un film de ZrO_2 déposé à 250°C de différentes épaisseurs à 125°C.

L'évolution des courants de fuite en fonction du temps pour une capacité fabriquée avec un diélectrique de 8 nm de ZrO_2 polarisée à 2.3 V à 125°C est tracée sur la Figure 14. L'intensité reste constante dans le temps. La capacité MIM fabriquée avec une couche fine de ZrO_2 est stable contrairement au cas des couches épaisses.

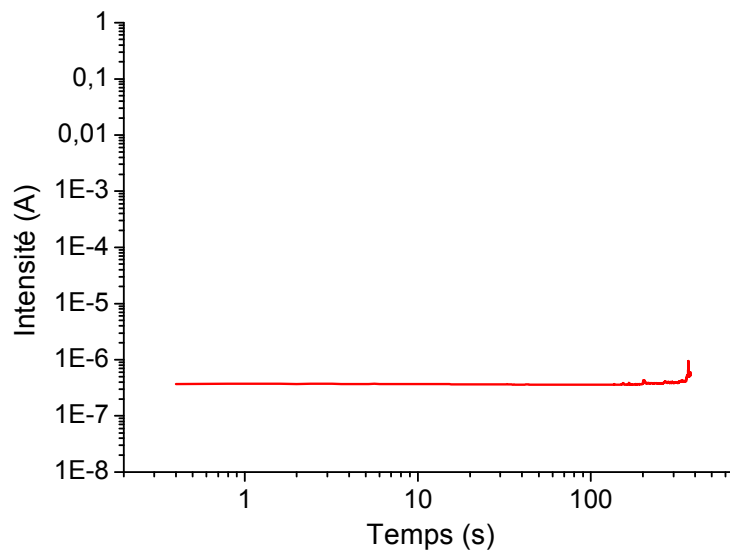


Figure 14 : Courbe de durée de vie pour une capacité MIM avec ZrO_2 (8 nm) comme diélectrique polarisée à 2.3 V à 125°C.

3.1.2 Mesure de capacité

Des mesures de la constante diélectrique des films de ZrO_2 présentés ci-dessus ont été réalisées (Figure 15). La constante diélectrique des films de ZrO_2 déposés à $200^\circ C$ augmente avec l'épaisseur du film et varie de 34 à 35. Cette augmentation est due à une meilleure cristallisation dans le film de 8 nm. Les films de ZrO_2 plus épais contiennent plus de zirconne cubique ou quadratique. Pour les films déposés à $250^\circ C$, la constante diélectrique n'évolue pas avec l'épaisseur du film et a une valeur de 35. L'écart observé pour le film de 6 nm provient du fait que les films déposés à $250^\circ C$ sont plus cristallins que ceux déposés à $200^\circ C$.

La valeur de permittivité mesurée pour ZrO_2 dans le film de 8 nm fabriquée avec une pression partielle d'oxygène plus faible est plus élevée que pour celui fabriqué à une pression standard. Ce film possède probablement une sous stœchiométrie en oxygène et contient plus de lacunes d'oxygène qui permettent une augmentation de la constante diélectrique [9]. Cette valeur plus élevée de permittivité ne peut pour autant pas, avec ces mesures électriques, être directement reliée à une augmentation de la quantité de zirconne quadratique dans le film.

Par opposition, le dépôt avec un temps de pulse plasma long est plus oxydant. Les lacunes d'oxygène éventuellement présentes dans le film déposé avec un pulse plasma standard sont éliminées ce qui entraîne une diminution de la constante diélectrique. D'autre part, le plasma renforce la formation de la couche d'oxyde entre ZrO_2 et TiN. Cette couche d'oxyde génère l'apparition d'une capacité en série avec celle constituée par le film de ZrO_2 . La capacité totale mesurée peut être plus faible et on en déduit alors une valeur de permittivité de ZrO_2 plus petite.

La constante diélectrique mesurée sur les films de ZrO_2 est d'environ 35. Cette valeur de permittivité correspond à celle de la structure cubique de ZrO_2 . Les films étant très fins, ils contiennent probablement de la zirconne amorphe. La microstructure des films peut être un mélange de zirconne amorphe, cubique et même quadratique qui peut alors expliquer cette valeur de permittivité proche de la phase cubique.

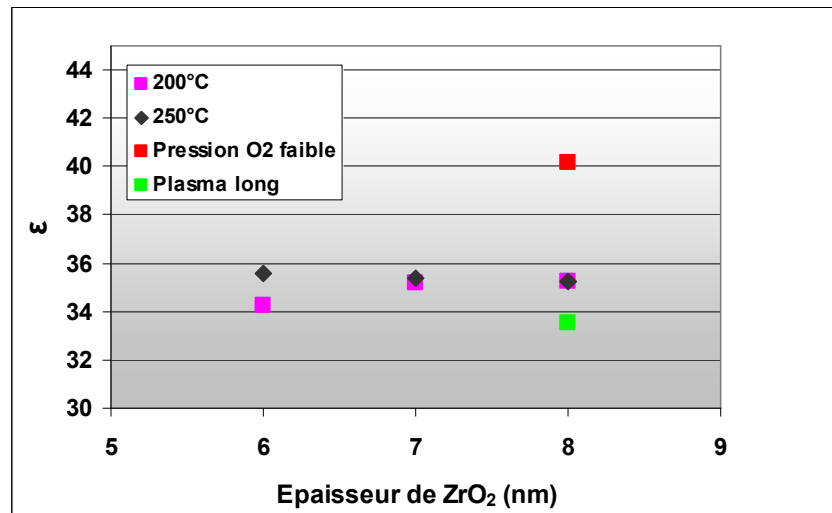


Figure 15 : Mesure de constante diélectrique à $125^\circ C$ sur une capacité MIM contenant un film de ZrO_2 déposé à $200^\circ C$ et $250^\circ C$ en fonction de l'épaisseur.

3.1.3 Conclusion

Les courants de fuites dans les capacités MIM fabriquées avec un film mince de ZrO_2 déposé avec ZyALD diminuent lorsque l'épaisseur et la température de dépôt de ZrO_2 augmentent. Les courants de fuites restent stables dans le temps ce qui montre que les capacités MIM sont fiables. La constante diélectrique des films de ZrO_2 est comprise entre 34 et 36 quelles que soient les conditions de dépôt sauf pour le film déposé avec une pression partielle d'oxygène basse pour lequel la constante diélectrique est de 40.

3.2 Capacité MIM avec l'empilement de diélectrique $ZrO_2/Ta_2O_5/ZrO_2$

Les empilements de plusieurs diélectriques se développent de plus en plus aujourd'hui dans les capacités MIM comme cela a été mentionné dans le chapitre 1. ZrO_2 seul est instable sous polarisation électrique probablement à cause de sa structure cristalline. Sa structure formée de grains et donc de joints de grains constitue un point faible pour sa stabilité. Nous avons donc essayé d'associer ZrO_2 à un matériau amorphe, le Ta_2O_5 , connu pour ses propriétés de fiabilité et de stabilité. La couche de diélectrique ZrO_2 a été remplacée par un empilement $ZrO_2/Ta_2O_5/ZrO_2$. ZrO_2 est placé aux interfaces avec les électrodes de TiN car il possède une hauteur de barrière plus élevée que celle de Ta_2O_5 et un bon comportement en terme de courants de fuite comme nous l'avons vu plus haut. Ta_2O_5 se distingue par une tension de claquage élevée, une bonne linéarité en tension mais une faible résistance aux courants de fuite. Pour cette étude, les épaisseurs des diélectriques de l'empilement seront $ZrO_2(10nm)/Ta_2O_5(40nm)/ZrO_2(10nm)$. Cet empilement sera désigné dans la suite de ce travail par l'expression empilement ZTZ. ZrO_2 est déposé avec le précurseur ZyALD à $250^\circ C$, 75 W et 6 Torr. Ta_2O_5 est déposé par PEALD à $200^\circ C$. Le précurseur de tantale est le Tertiobutyliminotrisdiéthyltantalum (TBTDET) et le précurseur d'oxygène est le dioxygène.

3.2.1 Etude des courants de fuites

La Figure 16 représente les courants de fuite mesurés à $125^\circ C$ pour une capacité MIM fabriquée avec l'empilement $ZrO_2/Ta_2O_5/ZrO_2$. La courbe des courants de fuite à $125^\circ C$ pour une capacité MIM avec uniquement ZrO_2 est aussi tracée pour comparaison. Les courants de fuite enregistrés avec l'empilement ZTZ sont encore plus faibles que ceux mesurés avec ZrO_2 pur qui étaient eux-mêmes plus faibles que ceux mesurés avec Ta_2O_5 (cf chapitre 3). Ils sont de deux décades inférieurs à ceux du ZrO_2 pur à -5 V et égaux à 10^{-7} A/cm². En polarisation positive, à 5 V, ils sont d'une décade inférieurs à ceux du ZrO_2 pur et égaux aussi à 10^{-7} A/cm². La diminution des courants de fuite avec l'empilement ZTZ par rapport au ZrO_2 pur est plus importante en polarisation positive qu'en polarisation négative. La courbe des courants de fuite pour l'empilement ZTZ est asymétrique. Cette asymétrie peut aussi être le résultat d'un état d'interface différent entre le diélectrique et les électrodes supérieure et inférieure de TiN.

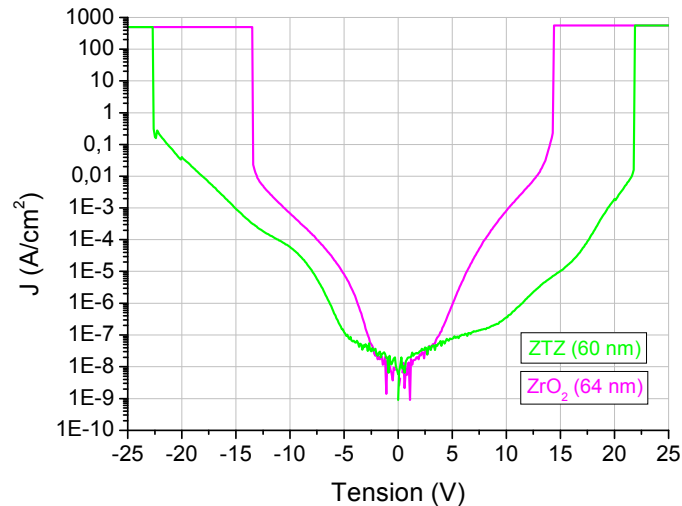


Figure 16: Courants de fuites en fonction de la tension pour un film de ZrO_2 de 64nm et pour un empilement $ZrO_2(10\text{ nm})/Ta_2O_5(40\text{ nm})/ZrO_2(10\text{ nm})$ (ZTZ) à 125°C.

Les tensions de claquage déduites à partir de la mesure des courants de fuite pour l'empilement ZTZ sont de 21.8 V en polarisation positive et de 22.6 V en polarisation négative. Ces valeurs de tension de claquage sont meilleures que celles observées pour ZrO_2 ou Ta_2O_5 seuls et remplissent les critères du cahier des charges.

La Figure 17 représente l'évolution des courants de fuite en fonction du temps pour une capacité MIM avec l'empilement ZTZ. La capacité est polarisée à 22 V à 125°C. On note que l'intensité reste constante en fonction du temps contrairement à ce que l'on a observé à avec ZrO_2 seul. De plus, l'empilement ZTZ est polarisé à une tension plus élevée que la couche de ZrO_2 . La capacité MIM présente donc une bonne stabilité avec l'empilement ZTZ. Ces résultats électriques sont en accord avec les caractérisations physico-chimiques qui ont été menées auparavant. En effet, ces caractérisations ont montré que ZrO_2 est partie amorphe et en partie cristallin (cubique ou quadratique) pour les films les plus fins et dans les structures cristallines cubique et quadratique pour les films les plus épais. Dans l'empilement ZTZ, ZrO_2 se trouve donc sous la forme amorphe plus favorable à la limitation de la propagation des courants de fuite.

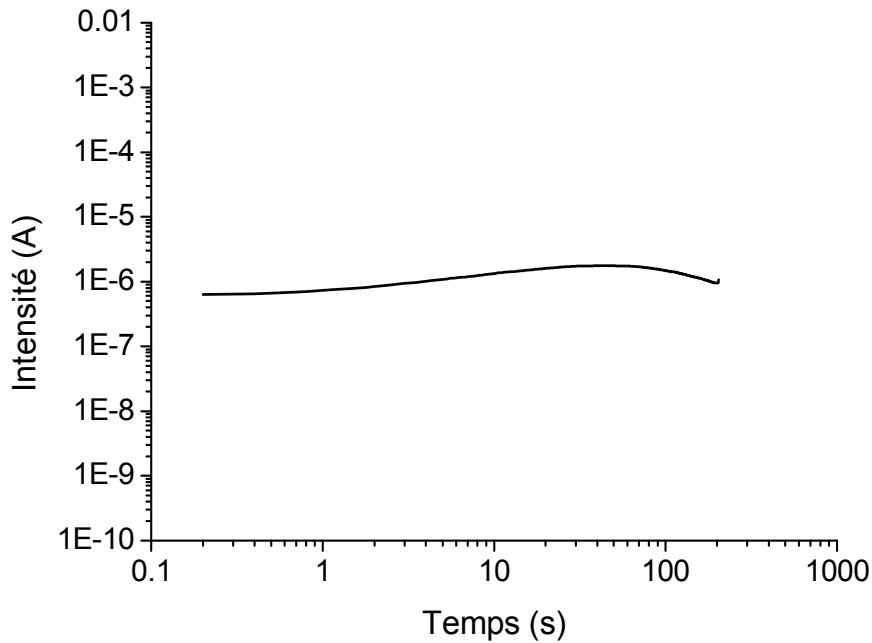


Figure 17: Courbe de durée de vie pour une capacité MIM avec l'empilement $ZrO_2(10\text{ nm})/Ta_2O_5(40\text{ nm})/ZrO_2(10\text{ nm})$ comme diélectrique polarisée à 22 V à 125°C.

3.2.2 Linéarité en tension

Les mesures de capacité en fonction de la tension effectuées sur une capacité MIM construite avec l'empilement ZTZ sont montrées sur la Figure 18. La valeur extraite pour le coefficient C_1 est de 1280 ppm/V et celle pour le coefficient C_2 est égale à 26 ppm/V². Ces valeurs sont pour chacun des coefficients inférieures à celles observées pour la capacité MIM élaborée avec une couche de ZrO_2 pur. L'utilisation de Ta_2O_5 , qui présente de bonnes propriétés de linéarité en tension, permet effectivement d'améliorer la linéarité en tension de l'empilement. Cependant, le coefficient C_1 reste élevé. En effet, l'oxydation de l'électrode inférieure peut dans ce cas aussi être mise en cause pour expliquer la dissymétrie de la courbe $C(V)$ car c'est ZrO_2 qui est déposé aux interfaces avec l'électrode de TiN dans l'empilement ZTZ. On peut noter que le problème d'un fort coefficient C_1 peut être contourné par une conception appropriée des circuits en disposant les capacités en "tête bêche" ce qui permet d'annuler ce coefficient.

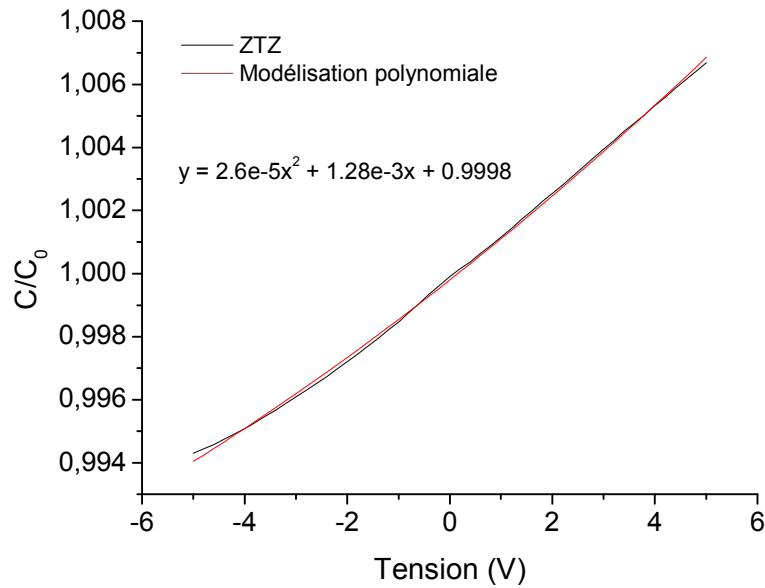


Figure 18 : Evolution de la capacité normalisée à 125°C à 100 kHz en fonction de la tension pour capacité MIM construite avec l'empilement ZrO₂(10 nm)/Ta₂O₅(40 nm)/ZrO₂(10 nm).

3.2.3 Conclusion

Les capacités MIM construites avec l'empilement ZTZ sont caractérisées par des courants de fuites plus faibles que ceux obtenus avec la capacité MIM fabriquée avec ZrO₂ seul. Les tensions de claquage sont aussi plus élevées. Les capacités avec l'empilement ZTZ possèdent une bonne stabilité et une durée de vie améliorée par rapport aux capacités MIM de ZrO₂. Les propriétés de linéarité en tension sont aussi améliorées par rapport à celles obtenues avec ZrO₂ seul.

3.3 Conclusion sur les mesures électriques

Les mesures électriques effectuées sur les capacités MIM contenant ZrO₂ comme diélectrique montrent que les courants de fuite dans ces capacités sont faibles. Ces courants de fuites évoluent en fonction de l'épaisseur de ZrO₂ et de sa température de dépôt. La constante diélectrique mesurée pour ces films de ZrO₂ fin est d'environ 35. La microstructure des films peut être un mélange de zircone amorphe, cubique et quadratique. Pour avoir une capacité MIM fiable, une solution possible est de déposer ZrO₂ en films minces et de remplacer ZrO₂ seul par un empilement ZTZ. Le compromis entre les propriétés électriques de ZrO₂ et de Ta₂O₅ permet de produire une capacité stable dans le temps. Les tensions de claquage mesurées pour ces capacités sont élevées et remplissent les critères de performances du cahier des charges de la capacité 10 fF/μm². Le coefficient de linéarité en tension C₂ répond aussi aux critères fixés dans le cahier des charges. Le coefficient C₁ est trop élevé mais cet effet peut être compensé par une conception adaptée des circuits. Les procédés de dépôt du diélectrique mais aussi des électrodes doivent encore faire l'objet de recherches et être optimisés afin de diminuer la dissymétrie de la capacité MIM.

4 Conclusion

Nous avons choisi un nouveau précurseur de zirconium pour remplacer TEMAZ qui est trop instable thermiquement. Deux précurseurs ont été évalués, ZrD-04 et ZyALD, et leurs propriétés comparées. Ces deux précurseurs sont plus stables thermiquement que le TEMAZ car ils contiennent chacun un groupement cyclopentadienyle comme ligand. Ces deux précurseurs permettent de déposer des films de ZrO_2 composés d'une plus grande proportion de zircone quadratique que ceux déposés avec le TEMAZ. Le ZyALD a finalement été retenu car il est aussi volatil que le TEMAZ; il n'est pas réactif à l'oxygène ce qui permet d'éviter la formation de particules dans le machine de dépôt et permet des vitesses de croissance plus élevée que celle du ZrD-04 et du TEMAZ.

Les paramètres du procédé de dépôt PEALD influençant la structure des films ont été identifiés à l'aide d'un plan d'expériences. La température de dépôt est le paramètre qui semble avoir le plus d'effet sur la formation de la phase quadratique dans les films de ZrO_2 . Le temps du pulse plasma a aussi un fort impact sur la structure des films. Un temps de pulse prolongé doit être utilisé afin de favoriser l'apport des espèces oxygénée réactives à la surface du substrat. Ce paramètre est d'autant plus important pour la fabrication des capacités en trois dimensions car les espèces doivent diffuser à l'intérieur des cavités. De plus, une pression partielle d'oxygène élevée renforce encore la formation de la phase quadratique. Il est préférable de produire les films de ZrO_2 sous une atmosphère oxydante pour maximiser la quantité de zircone quadratique dans les films.

Les caractérisations électriques enregistrées sur les capacités MIM des films minces de ZrO_2 montrent que les courants de fuite diminuent lorsque la température de dépôt et l'épaisseur de diélectrique augmentent. Ce comportement peut s'expliquer par l'évolution de la structure de ZrO_2 ou par l'influence du dépôt de l'électrode supérieure sur ZrO_2 . La permittivité diélectrique des films est d'environ 35 quelles que soient l'épaisseur ou la température de dépôt des films. La permittivité augmente lorsque le film est déposé avec une pression partielle d'oxygène plus faible grâce à l'introduction de lacunes d'oxygène. Elle diminue lorsque le temps de pulse plasma est plus long du fait d'une oxydation plus importante.

Pour produire une capacité MIM fiable, une solution envisageable est d'utiliser un empilement de diélectrique $ZrO_2/Ta_2O_5/ZrO_2$. L'association de Ta_2O_5 et ZrO_2 permet de produire une capacité MIM plus stable. C'est avec cet empilement que les courants de fuite dans la capacité MIM sont les plus faibles. Ces résultats sont accord avec les caractérisations physico-chimiques que nous avons menées. Lorsqu'il est déposé en film mince, ZrO_2 est sous une forme en partie amorphe et cristalline qui limite les courants de fuite. Dans ce cas, la permittivité des films de ZrO_2 est plus faible que pour les films épais mais un compromis entre la permittivité et la bonne tenue en courant de fuite doit être trouvé afin de fabriquer une capacité MIM fiable. Les tensions de claquage répondent aux exigences du cahier des charges. La conception des circuits doit être optimisée afin de compenser la valeur élevée du coefficient C_1 et d'avoir une bonne linéarité en tension.

Bibliographie

- [1] D. Astruc, Chimie organométallique, EDP Sciences, Les Ulis, 2000.
- [2] J. Niinisto, K. Kukli, M. Kariniemi, M. Ritala, M. Leskela, N. Blasco, A. Pinchart, C. Lachaud, N. Laaroussi, Z. Wang, C. Dussarat, *Journal of Materials Chemistry*, **18**, p. 5243-5247, 2008.
- [3] J. Niinisto, K. Kukli, A. Tamm, M. Putkonen, C. L. Dezelah, L. Niinisto, J. Lu, F. Song, P. Williams, P. N. Heys, M. Ritala, M. Leskela, *Journal of Materials Chemistry*, **18**, p. 3385-3390, 2008.
- [4] N. Gaillard, Thèse Université Joseph Fourier, “*Etudes des propriétés morphologiques, électriques et chimiques de l’interface métal/isolant et de leur impact sur les performances des capacités TiN/Ta₂O₅/TiN*”, 2006.
- [5] L. Henn-Lecordier, W. Lei, M. Anderle, G. W. Rubloff, *Journal of Vacuum Science and Technology B*, **25**, p. 130- 139, 2007.
- [6] J. W. Elam, M. J. Pellin, S. D. Elliott, A. Zydor, M. C. Faia, J. T. Hupp, *Applied Physics Letters*, **91**, 253123, 2007.
- [7] R. L. Rechtschaffner, *Technometrics*, **9**, p. 569-575, 1967.
- [8] U. Troitzsch, A. G. Christy, D. J. Ellis, *Physics and Chemistry of Minerals*, **32**, p. 504-514, 2005.
- [9] G. Dutta, K. P. S. S. Hembram, G. Mohan Rao, U. V. Waghmare, *Journal of Applied Physics*, **103**, 016102, 2008.
- [10] J.-H. Kim, V. Ignatova, P. Kücher, J. Heitmann, L. Oberbeck, U. Schröder, *Thin Solid Films*, **516**, p. 8333-8336, 2008.

Chapitre 5

Stabilisation de ZrO_2 dans la phase quadratique

1	Effet des paramètres de dépôt sur la stabilisation de la zircone quadratique	133
1.1	Paramètres de la phase gazeuse	133
1.2	Mécanisme de surface	134
1.3	Conditions de plasma.....	134
2	Influence de post traitements sur la stabilisation de la phase quadratique de ZrO_2	135
2.1	Traitement UV	135
2.2	Application d'une contrainte externe	137
2.3	Effet d'un recuit.....	142
2.4	Conclusion sur l'influence des post traitements	142
3	Conclusion	143

L'objectif de ce chapitre est de montrer comment stabiliser ZrO₂ dans la structure quadratique. Les films de ZrO₂ étant déposés par PEALD, nous présentons comment l'ajustement des paramètres expérimentaux propres à cette technique de dépôt, étudiés dans les chapitres 3 et 4, permet de contrôler la structure des films.

L'impact de post traitements sur la microstructure des films de ZrO₂ sera aussi examiné. Les post traitements étudiés sont:

- un traitement UV
- un recuit
- l'application de contraintes mécaniques imposées par une couche déposée sur le film de ZrO₂

L'évolution des propriétés du ZrO₂ après applications des post traitements sera contrôlée à l'aide de plusieurs méthodes d'analyses physico-chimiques.

1 Effet des paramètres de dépôt sur la stabilisation de la zircone quadratique

Les films de ZrO₂ étudiés sont déposés par PEALD. Comme nous l'avons vu au chapitre 2, cette technique repose sur les principes de séparation des précurseurs gazeux, de la saturation de la surface du substrat et de l'utilisation d'un plasma. La stabilisation de la zircone quadratique est étroitement liée à l'application de ces trois principes obtenue en optimisant les paramètres du procédé de dépôt.

1.1 Paramètres de la phase gazeuse

Le précurseur de zirconium utilisé pour le dépôt de ZrO₂ doit être stable thermiquement. Il ne doit pas se décomposer dans le réacteur pour ne pas polluer le film en cours de croissance (chapitre 3, 1.1). Ce précurseur doit aussi être suffisamment volatil et réactif pour saturer la surface et réagir avec le maximum de sites de germination présents à la surface. Plus la réactivité du précurseur avec les sites de germination est élevée, plus le nombre de germes formés à partir de ces sites est grand et en conséquence la taille des grains est petite. Cette croissance en petits grains est favorable à la stabilisation de la zircone quadratique (chapitre 4, 1.2). En effet, le modèle de Garvie [1] montre que si les grains sont petits, la composante de l'énergie de surface dans l'énergie totale du grain est plus importante. L'énergie de surface de la phase quadratique étant plus faible que l'énergie de surface de la phase monoclinique, les grains tendent à se stabiliser dans la phase quadratique même à température ambiante. TEMAZ est remplacé par le précurseur ZyALD qui est plus stable dans la phase gazeuse grâce à l'influence du ligand cyclopentadiényle.

La pression partielle d'oxygène a un impact sur la formation de la phase quadratique et doit être élevée pour favoriser sa croissance (chapitre 4, 2.2). Dans ce cas, la quantité d'espèces oxygénées formées lors du déclenchement du plasma est plus importante et la réactivité des précurseurs en surface est plus élevée. De plus, l'oxydation de la surface est plus forte et permet la croissance d'une couche d'oxyde Zr_xTi_yO_z à l'interface entre le TiN et le ZrO₂ favorable à la croissance du ZrO₂ dans la structure quadratique (chapitre 4, 2.2).

1.2 Mécanisme de surface

Le contrôle du mécanisme de saturation de la surface du substrat est lié à la température de dépôt (chapitre 4, 2.2). Dans le cas du dépôt de ZrO_2 , la température de dépôt doit être de $250^\circ C$ pour que le film de ZrO_2 cristallise. Une énergie suffisante doit être fournie pour sa cristallisation. Cette énergie correspond dans le modèle de Garvie, à l'énergie libre volumique du grain. Si la température est plus élevée, l'activation des sites de germination à la surface du substrat est plus facile. La formation des germes de croissance des grains de ZrO_2 est alors plus favorable. Le budget thermique à fournir pour la cristallisation de ZrO_2 quadratique dépend de la température de dépôt mais pas de la durée du traitement thermique. En effet, sur l'intervalle étudié, le temps de purge n'a pas d'influence sur la formation de la phase quadratique. Le temps de purge du cycle PEALD peut ainsi être réduit ce qui permet d'augmenter la vitesse de dépôt du film de ZrO_2 . Une température de dépôt plus élevée renforce aussi la formation de la couche d'oxyde interfaciale $Zr_xTi_yO_z$ qui est favorable à la croissance de la zircone quadratique.

Le contrôle de la température de dépôt permet de maîtriser la composition du film. Si la température de dépôt est trop faible, la désorption des ligands du précurseur de zirconium lors du pulse d'oxygène est moins grande. Ces ligands sont incorporés dans le film qui est alors pollué par des espèces carbonées. En effet, nous avons observé au chapitre 4 que lorsque le film de ZrO_2 est déposé avec le précurseur ZyALD à $200^\circ C$, la quantité de carbone contenue dans le film de ZrO_2 est plus importante que lorsque le film est déposé à $250^\circ C$. Cette contamination au carbone peut réduire la formation de zircone quadratique en perturbant les mécanismes de germination dans le film de ZrO_2 .

Le mécanisme de saturation dépend aussi de la nature du substrat. Pour faire croître ZrO_2 en petits grains et ainsi stabiliser la phase quadratique, la surface du substrat doit posséder un nombre de sites de germination élevé. Ce nombre de sites de germination est lié à l'état de surface du substrat (orientation cristalline, défauts, impuretés ...). La zircone quadratique croît plus largement sur un substrat Si(100) que sur un substrat de TiN (chapitre 3, 3.1).

1.3 Conditions de plasma

Le plasma doit être déclenché dans le réacteur quelques millisecondes après l'introduction de l'oxygène. De cette manière, l'oxygène a le temps de diffuser de la zone d'injection jusqu'à la surface du substrat. Le déclenchement du plasma facilite alors la réaction de l'oxygène avec le zirconium en surface. Si le plasma est initié plus tôt, un plasma d'argon est formé qui vient éliminer une partie des composés de zirconium présents à la surface. Les films de ZrO_2 produits sont sous-stœchiométriques et la vitesse de croissance est plus basse (chapitre 3, 3.2.2).

Il est aussi nécessaire de maîtriser le temps de pulse du plasma. Nous avons remarqué au chapitre 4 qu'un temps de pulse plus long implique une meilleure croissance de la zircone quadratique. Dans ce cas, les espèces ont plus de temps pour réagir entre elles et former la couche de ZrO_2 . On peut penser que l'énergie apportée par le plasma permet une meilleure activation des sites de germination et ainsi une croissance en petits grains. Dans le cas des capacités MIM en trois dimensions, il est donc essentiel d'optimiser la pénétration des espèces oxygénées dans les tranchées pour augmenter leur temps de contact avec la surface du substrat.

La puissance RF appliquée ne semble pas avoir d'incidence sur la microstructure de ZrO_2 . La même quantité de zircone quadratique est fabriquée lors d'un dépôt à 75 W qu'à

200 W (chapitre 4, 2.2). Cette observation est valable quel que soit le précurseur de zirconium utilisé puisque la puissance plasma n'a pas d'influence sur la structure d'un film déposé avec le TEMAZ ni avec le ZyALD.

2 Influence de post traitements sur la stabilisation de la phase quadratique de ZrO₂

Lors de son intégration dans les capacités MIM, le film de ZrO₂ va être soumis à des recuits à des températures allant jusqu'à 400°C. Il sera également au contact de plasma lors des étapes suivantes de dépôt. Ces post-traitements peuvent avoir une influence sur la stabilisation de la phase quadratique. Cette partie est consacrée à l'étude de l'effet de trois post-traitements en vue de la stabilisation de la phase quadratique. Pour cette étude, des films de 60 nm de ZrO₂ ont été déposés sur un empilement Si/TiN. Cette étude ayant été réalisée au cours de la thèse avant l'optimisation du procédé de dépôt par PEALD des films minces de ZrO₂ (chapitre 4), les films de ZrO₂ analysés dans cette partie sont déposés avec le précurseur TEMAZ. Dans cet empilement, le film de TiN de 10 nm d'épaisseur est fabriqué par ALD. Les films de ZrO₂ ont été déposés par PEALD à 250°C selon le cycle présenté Chapitre 4, Figure 2a. Le dépôt a été effectué à une pression de 6 Torr et avec une puissance RF de 75 W.

2.1 Traitement UV

Le traitement de films de ZrO₂ par un rayonnement ultra-violet permet d'éliminer des impuretés présentes dans le film comme du carbone ou de l'hydrogène [2]. Ce traitement peut aussi entraîner la rupture de la liaison Zr-O et la formation de lacunes d'oxygène [2, 3]. Comme cela a été vu au chapitre 1, l'introduction de lacunes d'oxygène peut être favorable à la stabilisation de la phase quadratique. Pour étudier l'influence d'un traitement UV, trois films de ZrO₂ ont été irradiés par un rayonnement UV. Ce rayonnement est produit par une lampe au mercure à une puissance de 3000 W qui génère une lumière dans une gamme de longueur d'onde de 200-400 nm. Les films ont été soumis à différentes durées de traitement: 30, 60 et 300 s. Le traitement UV est appliqué à 380 °C. Ce traitement est effectué dans la même machine que celle utilisée pour le dépôt des couches de nitrure de silicium par PECVD. Un échantillon non soumis au traitement UV est utilisé comme échantillon référence.

Les diagrammes de diffraction des Rayons X extraits pour les échantillons irradiés par rayonnement UV montrent que tous les films sont cristallisés dans la phase cubique ou quadratique (Figure 1). Les échantillons irradiés présentent des spectres identiques à celui de l'échantillon référence non traité par UV. De plus, on ne remarque pas de différence sur les spectres des échantillons traités en fonction de la durée du traitement UV.

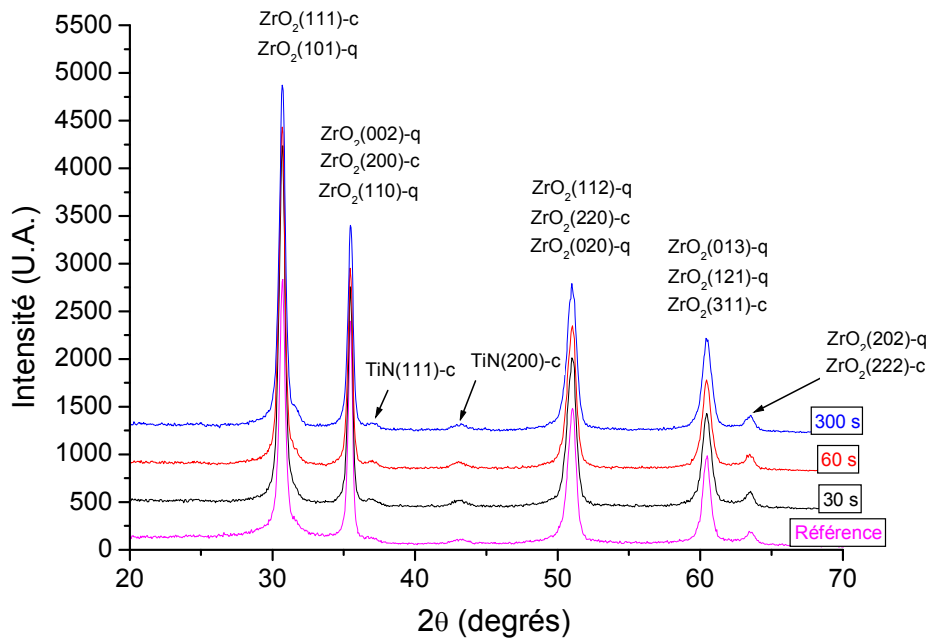


Figure 1: Diagrammes de diffraction X de films de ZrO_2 de 60 nm d'épaisseur déposés sur un empilement Si/TiN(ALD) et traités par rayonnement UV.

Les spectres Raman enregistrés sur les échantillons traités par UV sont tracés sur la Figure 2. La raie intense visible sur chaque spectre à 521 cm^{-1} est une raie typique du silicium. Sur les spectres des échantillons traités par rayonnement UV, on peut noter l'apparition de deux bandes à 272 et 638 cm^{-1} . La présence de ces bandes signifie que les films irradiés par UV contiennent de la zircone quadratique. Ces bandes sont aussi visibles sur le spectre de l'échantillon référence mais elles sont plus intenses dans le cas des échantillons soumis aux rayonnements UV. Le traitement UV favorise la formation de la phase quadratique. Par contre, ces bandes ont la même intensité quelle que soit la durée du traitement UV. Comme on l'a déjà observé par analyse DRX, la durée du traitement UV ne semble pas avoir d'influence majeure sur la microstructure des films de ZrO_2 .

Il est important de rappeler ici que le procédé UV est conduit à 380°C . Le dépôt du film de ZrO_2 est produit à 250°C . La formation de la phase quadratique dans les films soumis à ce traitement peut donc aussi être imputable à un effet thermique. Nous y reviendrons dans la suite de ce chapitre.

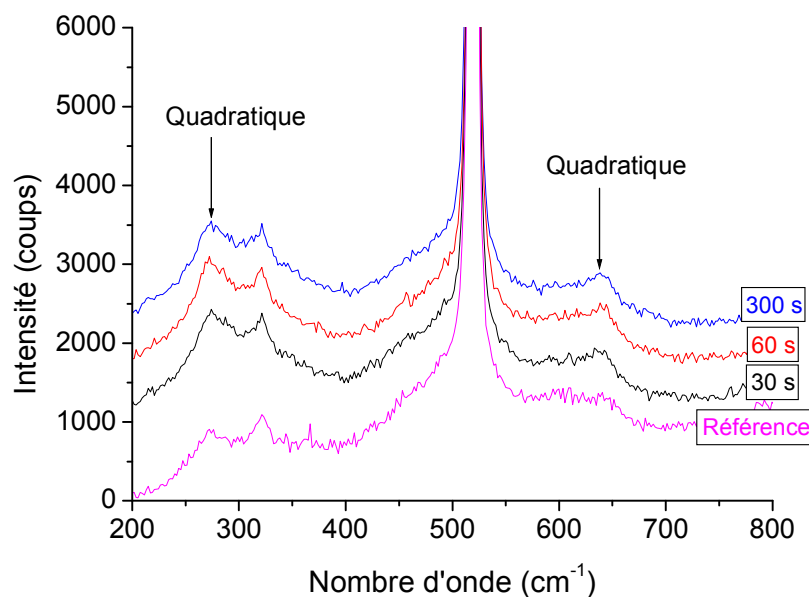


Figure 2: Spectres Raman de films de ZrO_2 de 60 nm d'épaisseur déposés sur un empilement Si/TiN(ALD) et traités par rayonnement UV.

2.2 Application d'une contrainte externe

2.2.1 Description de la méthode

Les contraintes présentes dans le film de ZrO_2 peuvent avoir un effet important sur la stabilisation de la phase quadratique (chapitre 1, paragraphe 5). Pour appliquer une contrainte mécanique, des films de nitrure de silicium ont été déposés par PECVD (chapitre 2) sur les couches de ZrO_2 . Le même type de nitrure de silicium que celui qui est utilisé en microélectronique pour appliquer des contraintes dans le canal des transistors afin d'améliorer la mobilité des porteurs a été utilisé [4-6].

Pour cette étude, quatre échantillons ont été élaborés. Un échantillon composé de l'empilement Si/TiN/ ZrO_2 non recouvert par une couche additionnelle de nitrure de silicium est utilisé comme échantillon référence (Figure 3a). Trois échantillons constitués du même empilement sont contraints en déposant par PECVD une couche de nitrure de silicium de 37 nm d'épaisseur sur les films de ZrO_2 (Figure 3b). Ces films de nitrure de silicium sont amorphes et présentent un rapport Si/N environ égal à 1. Trois types de nitrure de silicium sont utilisés :

- un nitrure en compression: -3GPa
- un nitrure en tension: 0.6 GPa
- un nitrure très en tension: 1.6 GPa

Pour le nitrure très en tension, après avoir déposé le film de SiN par PECVD, un traitement UV est effectué sur le film. Ce traitement UV est identique à celui décrit dans le paragraphe précédent. Le film est irradié pendant 165 s. Ce traitement permet de densifier le nitrure et la désorption de l'hydrogène éventuellement présent dans le film. Le traitement UV rend ainsi le film de nitrure plus tensile [7]. Les valeurs de contraintes attribuées à ces nitrures correspondent aux contraintes mesurées dans des films de nitrure de 37 nm déposés sur un substrat de silicium par la méthode de la mesure du rayon de courbure du système (substrat plus film).

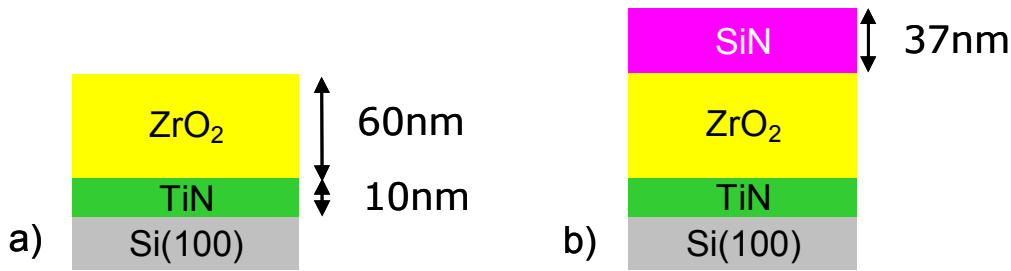


Figure 3: Schéma de l'empilement a) d'un échantillon référence et b) d'un échantillon contraint par une couche de nitrure de silicium.

2.2.2 Mesure des contraintes dans ZrO_2 avant le dépôt d'une couche de nitrure de silicium

Nous avons mesuré les contraintes résiduelles dans les films de ZrO_2 avant qu'ils ne soient recouverts par la couche de nitrure de silicium par la méthode de la mesure des rayons de courbure. Les contraintes dans le film de ZrO_2 de l'échantillon référence ont aussi été mesurées par cette méthode. Pour les quatre échantillons, les contraintes mesurées sont quasi identiques et d'environ 1285 MPa.

La technique de la mesure des rayons de courbure ne permet pas de déterminer la contrainte dans les films de ZrO_2 après le dépôt de la couche de nitrure de silicium. Cette méthode permet de mesurer la contrainte que dans le dernier film déposé. Dans notre cas, la contrainte mesurée est celle dans le film de SiN. Pour évaluer la contrainte dans le film de ZrO_2 après le dépôt de la couche de nitrure de silicium, une autre technique de mesure doit être utilisée.

2.2.3 Mesure des contraintes dans ZrO_2 après le dépôt d'une couche de nitrure de silicium

C'est la méthode des $\sin^2\psi$ qui a été utilisé pour mesurer la contrainte dans les films de ZrO_2 après le dépôt de la couche de nitrure de silicium [8]. Cette méthode permet de mesurer la déformation dans le film de ZrO_2 en mesurant le décalage des positions des pics de diffraction sur le diagramme de diffraction X du film et par calcul de remonter à la contrainte. Dans le cas d'un état de contrainte biaxial, (qui correspond au cas des couches minces), la déformation $\varepsilon_{\varphi\psi}$ dans une direction φ et pour un angle ψ correspondant à l'angle entre la normale à la surface et le vecteur de diffraction (Figure 4) s'exprime tel que :

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \frac{1}{2}S_2\sigma_{\varphi} \sin^2 \psi + S_1Tr(\sigma) \quad (1)$$

$$\text{Où } S_1 = -\frac{\nu}{E},$$

$$\frac{1}{2}S_2 = \frac{1+\nu}{E},$$

E le module d'Young

et ν le coefficient de Poisson du matériau.

Si on trace la déformation $\varepsilon_{\varphi\psi}$ en fonction de $\sin^2\psi$, la pente de la courbe est la contrainte dans la direction φ . Les calculs de contraintes ont été effectués en supposant que ZrO_2 se trouve dans la phase cubique et nous avons utilisé comme valeurs des constantes élastiques pour la phase cubique, les valeurs données par Kandil et al. [9].

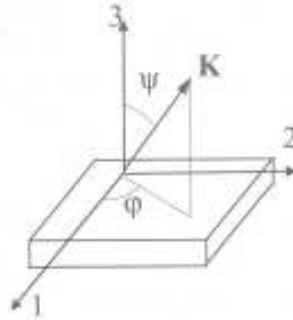


Figure 4: Définition des angles φ et ψ d'orientation du vecteur de diffraction K dans un référentiel lié à l'échantillon.

Les valeurs de contraintes obtenues à l'aide du logiciel X'Pert Stress pour chaque film sont indiquées dans le Tableau 1. Quel que soit le type de nitrure déposé sur les films de ZrO_2 , les contraintes dans les films de ZrO_2 sont semblables. Les contraintes dans ces films sont aussi similaires à celle mesurée dans l'échantillon référence. Le dépôt des couches de nitrure ne permet pas d'appliquer une contrainte sur le film de ZrO_2 .

Pour comprendre ce phénomène, il est nécessaire d'étudier les déformations dans le substrat et dans chaque film de l'empilement. La déformation dans le substrat dépend du rapport des épaisseurs du film sur celle du substrat [10]. Ce rapport étant très faible, la déformation dans le substrat est très faible. La dimension de l'empilement est ainsi déterminée par celle du substrat. La déformation dans un film mince déposé sur un substrat épais est directement proportionnelle à la différence entre la dimension du film relaxé de toutes contraintes et la dimension du substrat. Il est important de noter que chaque film interagit avec le substrat indépendamment de chacun des autres films présents dans l'empilement. Le dépôt d'une couche J+1 entraînant une déformation négligeable dans le substrat, la variation de la dimension du substrat est très faible. Le dépôt de la couche J+1 entraîne une déformation négligeable dans la couche J. La contrainte appliquée par la couche J+1 dans la couche J est donc aussi négligeable.

Tableau 1: Contraintes calculées dans les films de ZrO_2 après dépôt du SiN par la méthode des $\sin^2\psi$.

	Compression	Tension	Très en Tension	Référence
Contraintes (MPa)	3994 (± 317)	3150 (± 170)	3854 (± 213)	3430 (± 179)

La contrainte dans le film de zircon de l'échantillon référence évaluée par cette méthode est de 3410 MPa. La contrainte mesurée dans ce même échantillon par la mesure du rayon de courbure est très différente de celle-ci et de 1285 MPa. La mesure des rayons de courbure donne une mesure de la contrainte moyenne dans le film de ZrO_2 . Les contraintes mesurées par la méthode des $\sin^2\psi$ correspondent uniquement aux contraintes dans le volume diffractant. Les contraintes calculées à partir de ces déformations ne sont donc que les contraintes dans les cristallites qui participent aux pics de diffraction pour une direction φ donnée. Les contraintes calculées par la méthode des $\sin^2\psi$ ne tiennent pas compte des contraintes dans les joints de grains. Cependant, la relaxation des contraintes dans les joints de

grains peut être forte. Nous avons aussi supposé que le film d'oxyde de zirconium était sous la structure cubique uniquement et utilisé les valeurs des constantes élastiques de la phase cubique pour les calculs de contraintes. La structure du film de ZrO_2 est un mélange des phases cubique et quadratique (cf paragraphe 1.1). La méthode des $\sin^2\psi$ ne tient pas compte du biphasage de l'échantillon ce qui perturbe la mesure.

2.2.4 Analyse de structure des films de ZrO_2 contraints

Les diagrammes de diffraction des Rayons X enregistrés sur les échantillons recouverts d'une couche de nitrure de silicium sont tracés sur la Figure 5. Les films de ZrO_2 de chaque échantillon sont bien cristallisés et possèdent la structure cubique ou quadratique. Les diagrammes de diffraction des échantillons contraints sont identiques quel que soit le type de nitrure utilisé pour contraindre le film de ZrO_2 . Ces diagrammes sont aussi identiques à celui de l'échantillon référence. Il n'est pas observé de déplacement des raies de diffraction entre l'échantillon référence et les échantillons contraints qui pourrait témoigner de l'application de déformations dans le film de ZrO_2 .

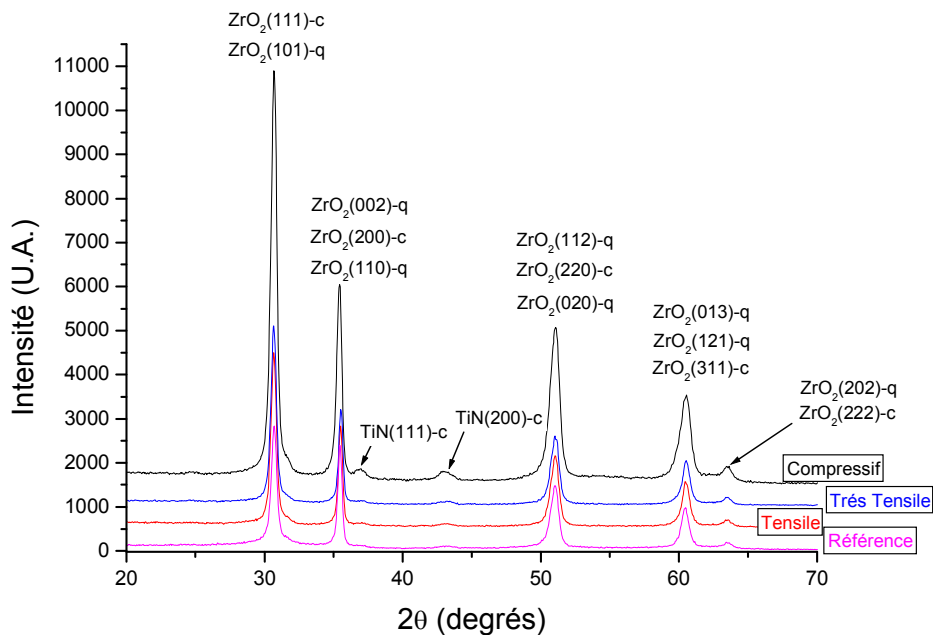


Figure 5: Diagrammes de diffraction X de films de ZrO_2 de 60 nm d'épaisseur déposés sur un empilement Si/TiN(ALD) contraints par une couche de nitrure de silicium.

La Figure 6 montre les spectres Raman des échantillons contraints par une couche de nitrure. Pour chaque échantillon contraint, on détecte les bandes à 272 et 638 cm^{-1} typiques de la phase quadratique. Un épaulement est aussi détecté sur la raie à 521 cm^{-1} provenant du substrat de silicium aux basses fréquences. Cet épaulement peut correspondre à la bande de la phase quadratique située à 461 cm^{-1} . Ces bandes sont plus intenses que sur le spectre de l'échantillon référence. Le dépôt d'une couche de nitrure de silicium sur le film de ZrO_2 favorise l'apparition de la phase quadratique dans la couche de zircon. Les intensités de ces bandes sont identiques quel que soit le type de nitrure. La couche de nitrure de silicium est déposée à 400°C. La formation de la phase quadratique peut donc être due à un effet thermique plutôt qu'à un effet lié aux contraintes appliquées par la couche de nitrure.

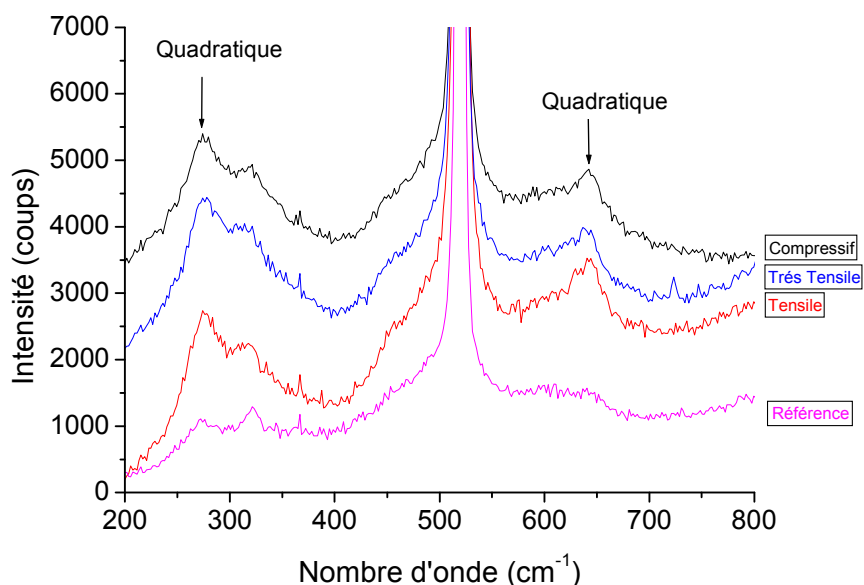


Figure 6: Spectres Raman de films de ZrO_2 de 60 nm d'épaisseur déposés sur un empilement Si/TiN(ALD) contraints par une couche de nitrure de silicium

Une comparaison des spectres Raman des échantillons traités par rayonnement UV ou contraints par une couche de nitrure est montrée sur la Figure 7. Les bandes de la phase quadratique sont plus intenses sur les spectres des échantillons contraints que sur ceux irradiés par UV. La formation de la phase quadratique peut être plus importante dans les échantillons contraints car la température de dépôt du nitrure ($400^\circ C$) est plus élevée que la température du traitement UV ($380^\circ C$).

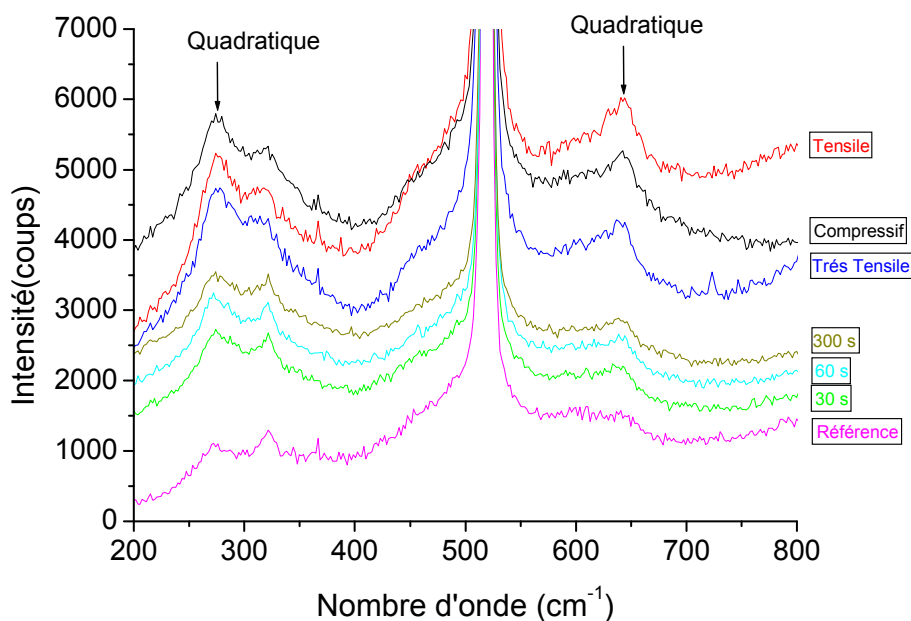


Figure 7: Comparaison des spectres Raman de films de ZrO_2 de 60 nm d'épaisseur déposés sur un empilement Si/TiN(ALD) traités par rayonnement UV ou contraints par une couche de nitrure de silicium

2.3 Effet d'un recuit

Le troisième post-traitement étudié est un recuit. Un recuit a été effectué à 400°C pendant 72 s sur un échantillon constitué de l'empilement Si/TiN/ ZrO_2 . L'échantillon a été traité dans le même équipement que celui utilisé pour la fabrication des couches de SiN avec le même procédé mais en retirant les gaz SiH_4 et NH_3 et en les remplaçant par du N_2 . Le film de ZrO_2 recuit a donc été soumis aux mêmes conditions thermiques que les films de ZrO_2 recouverts par une couche de SiN.

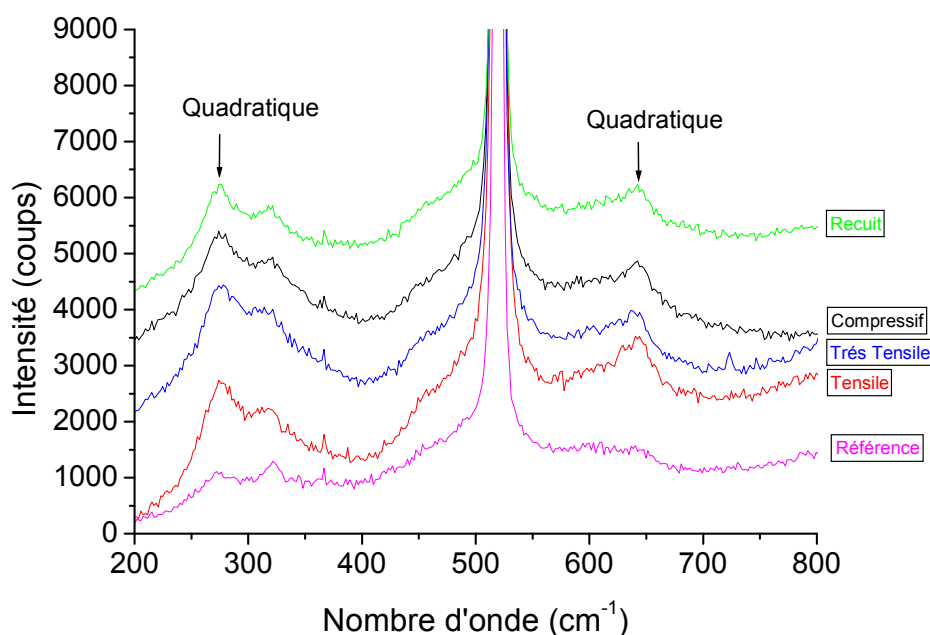


Figure 8: Spectres Raman de films de ZrO_2 de 60 nm d'épaisseur déposés sur un empilement Si/TiN(ALD) recuit ou contraints par une couche de nitrure de silicium.

Le spectre Raman de l'échantillon recuit est tracé sur la Figure 8. Les bandes enregistrées à 274 et 642 cm^{-1} ainsi que l'épaulement à 461 cm^{-1} caractéristiques de la phase quadratique sont présents dans le spectre de l'échantillon recuit. La formation de la phase quadratique dans les films de ZrO_2 est favorisée par le recuit. Les spectres des échantillons contraints sont aussi tracés sur la Figure 8 et comparés avec celui de l'échantillon recuit. L'intensité des bandes de la phase quadratique sur le spectre du film recuit est similaire à celle de ces mêmes bandes sur les spectres des films contraints.

2.4 Conclusion sur l'influence des post traitements

Les trois post traitements provoquent tous l'apparition de la phase quadratique dans les films minces de ZrO_2 . Le recuit à 400°C pendant 72 s est le procédé le plus favorable. Le dépôt d'une couche de nitrure de silicium sur les films de ZrO_2 induit la formation de la phase quadratique dans les mêmes proportions que le recuit. L'addition de films de nitrure de silicium n'applique ici aucune contrainte aux films de ZrO_2 car les films sont déposés en deux dimensions. L'introduction de contrainte dans le canal du transistor par une couche de SiN encapsulant le transistor est liée au fait que le nitrure de silicium est déposé en trois dimensions. Il serait intéressant de répéter notre expérience en faisant le dépôt de nitrure de silicium dans une architecture MIM en trois dimensions. L'apparition de la phase quadratique

dans les films de ZrO₂ recouverts de nitrure de silicium est très probablement liée à un effet thermique. La synthèse de la phase quadratique est moins importante avec le traitement UV qu'avec les autres post-traitements et ne semble pas dépendre du temps de traitement UV. Pour ce post-traitement aussi, la formation de la phase quadratique est liée à un effet thermique plutôt qu'à l'influence des radiations UV en elles-mêmes.

3 Conclusion

L'étude des paramètres du procédé de dépôt a permis de mettre en évidence l'importance du choix des précurseurs gazeux pour la stabilisation de la phase quadratique. Ces précurseurs doivent être notamment stables thermiquement et réactifs à la surface du substrat. La pression partielle d'oxygène doit être élevée pour produire le dépôt sous une atmosphère oxydante et ainsi faire croître une couche d'oxyde à l'interface entre TiN et ZrO₂ favorable à la formation de la phase quadratique. La température doit être suffisamment élevée pour permettre la nucléation d'un grand nombre de germes et une croissance d'un film de ZrO₂ cristallin sous une structure en petits grains. L'application d'un plasma améliore encore la synthèse de zircone quadratique en augmentant la réactivité des précurseurs à la surface du substrat.

L'influence de trois post-traitements a été étudiée. Le recuit est celui qui contribue le plus à l'apparition de la phase quadratique dans les films de ZrO₂. Le contrôle de la formation de la phase quadratique est étroitement lié au budget thermique reçu par le ZrO₂. L'effet des contraintes sur la structure de la zircone n'a pu être démontré car le dépôt en deux dimensions d'une couche de nitrure de silicium ne permet pas d'appliquer une contrainte suffisante au film de ZrO₂. De même, il faudrait mener le traitement UV à une température inférieure ou égale à celle du dépôt du ZrO₂ pour pouvoir observer le réel impact des radiations UV et s'affranchir de l'effet thermique, ce qui n'a pas été possible au cours de cette thèse.

Bibliographie

- [1] R. C. Garvie, *The Journal of Physical Chemistry*, **69**, p. 1238-1243, 1965.
- [2] Y. Han, Y. Yan, C. Lu, *Thin Solid Films*, **517**, p. 1577-1581, 2009.
- [3] M. Tsuchiya, S. Ramanathan, *Philosophical Magazine*, **88**, p. 2519-2528, 2008.
- [4] G. Eneman, M. Jurczak, P. Verheyen, T. Hoffmann, A. De Keersgieter, K. De Meyer, *IEEE Proceedings of ESSDERC*, p. 449-452, 2005.
- [5] S. Pidin, T. Mori, R. Nakamura, T. Saiki, R. Tanabe, S. Satoh, M. Kase, K. Hashimoto, T. Sugii, *IEEE Symposium on VLSI Technology*, p. 54-55, 2004.
- [6] C. Torregiani, J. Liu, B. Vandeveld, D. Degryse, M. J. Van Dal, A. Benedetti, A. Lauwers, K. Maex, *IEEE Thermal and Mechanical Simulation and Experiments in Microelectronics and Microsystems EuroSimE*, p. 61-68, 2004.
- [7] D. Benoît, Thèse Ecole Polytechnique, “*Etude des propriétés du nitrure de silicium PECVD et de sa stabilité thermique. Influence sur les dispositifs de la microélectronique*”, 2006.
- [8] P. Goudeau, R. Guinebretière, *Rayons X et matière*, Ed. Lavoisier, Paris, 2006.
- [9] H. M. Kandil, J. D. Greiner, J. F. Smith, *Journal of the American Ceramic Society*, **67**, p. 341-346, 1984.
- [10] P. H. Townsend, D. M. Barnet, T. A. Brunner, *Journal of Applied Physics*, **62**, p. 4438-4444, 1987.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Ce travail de thèse portait sur l'élaboration et l'étude des propriétés de films minces de ZrO_2 déposés par PEALD pour des applications comme les capacités MIM. L'objectif de la thèse était de développer le procédé de dépôt du diélectrique d'un condensateur MIM de $10 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$ pour des applications analogiques et radiofréquence.

Les capacités MIM sont des dispositifs utilisés dans des applications comme les mémoires DRAM, des applications de filtrage RF ou comme convertisseur analogique – digital. Afin d'augmenter les performances des circuits et de diminuer les coûts de fabrication, l'augmentation de la densité de capacité des capacités MIM est continuellement recherchée. Pour la capacité MIM 3D de $10 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$, le diélectrique qui a été choisi est ZrO_2 car il présente une permittivité diélectrique élevée pouvant aller jusqu'à 47 lorsqu'il se trouve dans la structure quadratique. Les électrodes métalliques de la capacité sont en TiN. Le diélectrique et les électrodes de la capacité MIM sont déposés en films de plus en plus minces et dans une architecture en trois dimensions ce qui nécessite d'avoir recours à des techniques de dépôt de plus en plus complexes. Les films de ZrO_2 ont été déposés par PEALD qui est une méthode de dépôt chimique en phase gazeuse. Notre étude s'est focalisée sur la recherche d'un optimum performances matériau / performances procédé.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'analyse de la phase gazeuse issue de la vaporisation du précurseur de zirconium TEMAZ utilisé pour le dépôt PEALD des films de ZrO_2 . Cette analyse a été réalisée à l'aide d'un spectromètre de masse couplé à une cellule d'effusion. Elle a permis de mettre en évidence que la solution de TEMAZ peut contenir d'autres composés organométalliques tels que $Zr(\text{NEt}_2)_4$, $Zr(\text{NEtMe})_2(\text{NEt}_2)_2$ et $Zr(\text{NEtMe})_3(\text{NEt}_2)$ qui peuvent s'être formés lors de la synthèse du TEMAZ. La solution de TEMAZ peut aussi contenir des composés tels que $Zr(\text{NEtMe})_3\text{OH}$. Ce composé peut notamment être le produit d'une réaction entre le TEMAZ et l'oxygène.

La pression de vapeur du TEMAZ a pu être établie entre 278 et 333K. Sur cette gamme de température, TEMAZ est stable thermiquement. Pour des températures plus élevées, proche de celles rencontrées lors de sa vaporisation pendant le dépôt PEALD, TEMAZ se décompose. Lors de son introduction dans le réacteur PEALD, TEMAZ est déjà probablement partiellement décomposé. Ces produits de décomposition peuvent réagir avec l'oxygène résiduel présent dans le réacteur et former des particules qui se déposent sur la plaque de silicium et viennent détruire les circuits en cours de fabrication.

Puis, le procédé de dépôt de ZrO_2 avec TEMAZ a été étudié. Le procédé le plus efficace pour la synthèse de la zircone quadratique est la méthode PEALD. Le plasma permet probablement d'activer les sites de germination et de les rendre plus réactifs. Un plus grand nombre de germes sont alors formés à partir de ces sites de germination. Les films de ZrO_2 ainsi élaborés possèdent une microstructure en petits grains favorable à la stabilisation de la phase quadratique.

Nous avons ensuite cherché à identifier les mécanismes de croissance des films de ZrO_2 . Bien que nous ayons montré que la zircone croît de manière préférentielle dans la structure quadratique lorsqu'elle est déposée sur un substrat de silicium, le dépôt de films de ZrO_2 sur substrat de TiN a été étudié plus en détail car TiN est le matériau choisi pour les électrodes de la capacité MIM. Notre travail s'est notamment concentré sur l'interface TiN/ ZrO_2 . Les mesures XPS ont révélé l'existence d'une couche interfaciale d'un composé $Zr_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ entre ZrO_2 et TiN. Les calculs thermodynamiques entrepris montrent que le composé stable à la température de dépôt est $Zr\text{Ti}_2\text{O}_6$. La présence de cette couche interfaciale entre ZrO_2 et TiN est primordiale car elle est favorable à la croissance de la zircone quadratique.

Conclusion générale

Pour compléter l'étude sur les mécanismes de croissance des couches de zircon, l'évolution de la structure des films de ZrO_2 en fonction de leur épaisseur a été observée. Les films les plus fins (≈ 10 nm) sont probablement en partie amorphes et en partie cristallins. La partie cristalline est elle-même vraisemblablement un mélange des phases cubique et quadratique. Les films les plus épais (≈ 60 nm) sont quant à eux complètement cristallins et sont constitués des phases cubique et quadratique.

L'analyse de la phase gazeuse du TEMAZ a montré que celui-ci est instable thermiquement. Un autre précurseur de zirconium a été recherché pour le remplacer. Le précurseur ZyALD a été retenu. ZyALD est un composé dont la structure se distingue de celle du TEMAZ par la présence d'un groupement cyclopentadiényle à la place d'un groupement alkylamide. Ce précurseur est aussi volatil que le TEMAZ, plus stable thermiquement et permet de déposer des films de ZrO_2 contenant une plus grande proportion de phase quadratique. Il serait aussi intéressant, comme pour le TEMAZ, d'analyser la phase gazeuse de ZyALD par spectrométrie de masse pour vérifier si la solution de ZyALD contient aussi des impuretés et d'établir sa pression de vapeur.

Le procédé de dépôt des films de ZrO_2 sur un substrat de TiN en utilisant le nouveau précurseur ZyALD a ensuite été optimisé. La température du substrat est le paramètre procédé qui a le plus d'influence sur la formation de la phase quadratique. Une température plus élevée permet de limiter la contamination en carbone des films. De plus, lorsque la température est plus élevée, les sites de germination à la surface du substrat sont plus réactifs et un plus grand nombre de germes sont formés. Un temps de pulse plasma prolongé et une pression partielle d'oxygène élevée renforcent aussi la formation de la zircon quadratique.

Pour maximiser la quantité de phase quadratique dans les films minces de ZrO_2 élaborés sur un substrat TiN, il faut :

- déposer les films par PEALD,
- en utilisant le précurseur ZyLAD,
- à une température de 250°C ,
- une pression partielle d'oxygène à 0.5 Torr
- et pour un temps de pulse plasma de 600 ms déclenché 200 ms après l'introduction de l'oxygène dans le réacteur.

D'autre part, la combinaison des facteurs mentionnés ci-dessus, peut aussi contribuer à la synthèse d'une couche interfaciale de $Zr_xTi_yO_z$ entre TiN et ZrO_2 . Les analyses XRD, Raman et SIMS ont confirmé que lorsque cette couche est présente entre ZrO_2 et TiN, les films de ZrO_2 contiennent plus de phase quadratique.

Nous avons en outre caractérisé électriquement les capacités MIM. Lorsque ZrO_2 est déposé en films épais, les courants de fuite mesurés sont inférieurs à ceux obtenus avec la même capacité mais avec Ta_2O_5 comme diélectrique. Les tensions de claquage enregistrées d'environ 14V remplissent les critères du cahier des charges. En revanche, la capacité MIM produite avec un film épais de ZrO_2 n'est pas stable dans le temps. La variation de la capacité avec la tension est aussi trop importante. Cette variation est liée à la dissymétrie de la capacité MIM notamment à cause de la présence de la couche de $Zr_xTi_yO_z$ entre l'électrode inférieure et ZrO_2 .

Afin d'améliorer les performances électriques de la capacité MIM, une solution est de déposer ZrO_2 en films minces (<10 nm) et de l'associer à Ta_2O_5 pour former un empilement de diélectriques $ZrO_2/Ta_2O_5/ZrO_2$. Dans ce cas, les caractérisations électriques ont montré que :

- les courants de fuites sont encore plus faibles que ceux enregistrés pour une capacité avec ZrO_2 seul et égaux à 10^{-7} A/cm² à -5 V et 5 V
- les tensions de claquages sont plus élevées et de l'ordre de 22 V

Conclusion générale

- la capacité avec l'empilement ZTZ est stable
- la variation de la capacité avec la tension est meilleure.

Ces résultats électriques sont en accord avec les caractérisations physico-chimiques qui ont été menées. Lorsque ZrO_2 est déposé en film fin, il se trouve sous la forme amorphe et cristalline, ce qui limite les courants de fuite par les joints de grains et favorise la stabilité de la capacité MIM. Dans ce cas, la permittivité des films de ZrO_2 est plus faible mais un compromis entre la valeur de la permittivité et la stabilité de la capacité doit être trouvé afin de produire une capacité MIM fiable. Enfin, pour compléter ces caractérisations électriques, il serait utile de faire des mesures de durée de vie calculée à partir du modèle de Weibull.

La fin de ce travail a été consacrée à l'étude de l'influence de trois post-traitements sur la structure de ZrO_2 : un recuit, un traitement UV et l'application de contraintes aux films de ZrO_2 en déposant un film de nitrure de silicium. Le recuit à $400^\circ C$ est le post-traitement qui améliore le plus la formation de la phase quadratique dans les films de ZrO_2 . Le traitement UV étant produit à $380^\circ C$, l'apparition de zircone quadratique dans les films irradiés est due à un effet thermique et nous n'avons pas pu observer réellement l'impact des radiations UV. Pour comprendre l'influence du traitement UV, il est nécessaire d'effectuer ce traitement à une température inférieure à la température de dépôt du film de ZrO_2 ($< 250^\circ C$). L'influence des contraintes sur les couches de ZrO_2 n'a pas non plus pu être vérifiée car les films de nitrure de silicium sont déposés en deux dimensions ce qui ne permet pas d'appliquer une contrainte suffisante dans les films de ZrO_2 . L'apparition de la phase quadratique dans les films recouverts de nitrure de silicium est probablement dans ce cas aussi imputable à un effet thermique car le dépôt des films de nitrure de silicium est réalisé à $400^\circ C$. Il serait intéressant de reproduire cette étude sur une capacité MIM 3D car c'est lorsque le nitrure de silicium est déposé en trois dimensions qu'il applique une contrainte importante au dispositif qu'il recouvre.

Ce travail de recherche a nécessité l'utilisation de plusieurs techniques de caractérisation physico-chimique. Parmi toutes ces techniques, la spectroscopie Raman est la seule méthode qui permet de distinguer la présence de chaque phase dans les films de ZrO_2 . C'est la méthode de choix pour l'analyse de la structure des films de ZrO_2 . Cette technique nous a permis de comprendre les propriétés physiques de ZrO_2 et d'optimiser son procédé de dépôt par PEALD.

Pour approfondir ce travail de recherche, il serait intéressant d'établir un nouveau modèle thermodynamique inspiré de celui décrit au chapitre 1 adapté au cas des films minces de ZrO_2 rencontrés dans les capacités MIM. Nous proposerons un tel modèle dans une prochaine publication.