HAL
open science

Modélisation et simulation du dépôt des oxydes à forte permittivité par la technique du Monte-Carlo cinétique

Cédric Mastail

To cite this version:

Cédric Mastail. Modélisation et simulation du dépôt des oxydes à forte permittivité par la technique du Monte-Carlo cinétique. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2009. Français. NNT : . tel-00541993

HAL Id: tel-00541993

https://theses.hal.science/tel-00541993v1

Submitted on 1 Dec 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.

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III – Paul Sabatier
Discipline : Science de la Matière

Présentée et soutenue par Cédric MASTAIL
Le mercredi 09 Décembre 2010

Titre : Modélisation et simulation du dépôt des oxydes à forte permittivité par la technique du Monte–Carlo cinétique

---

Jury

Mr LERAY Jean Luc
Mr TREGLIA Guy
Mr ELLIOT Simon
Mr JOLLET François
Mr PAKFAR Ardechir
Mr MORILLO Joseph
Mr ESTEVE Alain
Mr DJAFARI ROUHANI Mehdi

Ecole doctorale : Science de la Matière ED 482
Unité de recherche : LAAS-CNRS – UPR 8001
Directeur de Thèse : Professeur Mehdi DJAFARI ROUHANI

Sa ki taw la riviè pa ka chawiéw

Ce qui est a toi, la rivière ne l'emportera pas

Proverbe créole

Le crayon de Dieu lui-même n'est pas sans gomme

Citation d'Aimé Césaire,
Extrait de « Une saison au Congo »

À mes parents

Remerciements

Le travail de thèse présenté dans ce mémoire a été effectué au sein du groupe Nano Ingénierie et Intégration des Systèmes (N2IS) au Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes du Centre National de la Recherche Scientifique (LAAS-CNRS).

Je voudrais donc remercier en premier lieu Monsieur Raja Chatila, directeurs successifs du LAAS, de m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire. Je pense sincèrement que l'existence d'un tel établissement ouvert et actif, mêlant tant d'acteurs et de sujets de recherches différents, est une chance qui a contribué à mon épanouissement scientifique et humain, m'offrant un cadre de travail idéal.

Je remercie également Anne-Marie Gué et Jean-Yves Fourniols, les responsables successifs du groupe MIS/N2IS, et à travers eux je voudrais remercier tous les membres de ce groupe qui constitue un environnement de recherche et d'émulation à la fois performant et convivial.

Maintenant, je voudrais prendre quelques lignes pour remercier ceux qui m'ont encadré : Mehdi, Alain et aussi Georges, car par votre soutien et vos conseils vous m'avez permis de me dépasser et d'accomplir quelque chose que dans d'autres conditions, j'en suis convaincu, je n'aurais pas su mener à bien. Vous m'avez également donné des bases suffisamment solides pour me sentir capable d'affronter le vaste monde de la recherche.

Je voudrais dire un immense merci à Mehdi Djafari Rouhani, mon directeur de thèse : à chacune de nos discussions, sa patience, que j'ai souvent mise à l'épreuve, sa gentillesse, son humour et son immense sagesse, mêlée d'une grande modestie, ont suscité en moi une certaine confusion, faite d'admiration et de respect et m'ont souvent fait me sentir tout petit.
Je dirais de lui, comme l'a dit une de mes amies, qu'il est le genre d'homme qui donne envie de faire des sciences.

Je remercie aussi chaleureusement Alain Estève, mon co-directeur de thèse : sa grande disponibilité, sa vivacité d'esprit, son impétuosité et sa grande maîtrise du sujet m'ont permis de prendre les bonnes directions dans ce labyrinthe qu'est la thèse. Associé à Mehdi, ils sont une machine à idées qui, je pense, est capable de s'attaquer à n'importe quel problème.

Mais ce trépied sur lequel je me suis reposé durant cette thèse ne serait pas complet sans Monsieur Georges Landa. Cet homme, d'une profonde gentillesse (un peu particulière, certes, mais tellement revigorante), a développé la capacité hors du commun de parler à l'oreille des ordinateurs. Sa capacité à faire plier cette machine, qui peut se montrer ô combien revêche, à sa volonté, m'a été une aide plus que précieuse.

Je souhaiterais par ailleurs remercier Ahmed Dkhissi, Jean Marie Ducéré, Stéfane Oliver, Marie Brut, Anne hémeryck, Illies Zahie et Marine Pétrantoni, les membres non permanents de notre groupe de recherche, pour nos discussions scientifiques et l'ambiance générale qui, mine de rien, aide beaucoup.

Je voudrais aussi remercier les personnes du labo qui ont participé au bon déroulement de cette thèse, ces personnes de l'ombre qui font que cette aventure est possible et qu'elle est une réussite.

J’adresse également mes remerciements au conseil régional de la Martinique qui m’a permis de réaliser cette thèse en m’accordant une bourse durant ces années.

Enfin je voudrais remercier mes amis.
Ceux qui étaient là avant mes débuts de thésard et qui m’ont encouragé à tenter cette expérience.
Ceux qui étaient là à mes débuts et qui m’ont soutenu, avec les sorties danse du mercredi et du vendredi soir par exemple.
Et j’ai une pensée toute particulière pour ceux qui sont restés avec moi jusqu’au bout de cette aventure.

Je voudrais refermer ce petit paragraphe en remerciant une personne spéciale à mon cœur qui a été un soutien, un réconfort et sans qui j’en suis sûr je n’en serais pas la, Magali :
Merci mon ange, Ou sé tjè mwen, é foss mwen, la vi en mwen.

Introduction générale *13*

Chapitre 1 : État de l'art *17*

I. Silicium **19**
1. Technologie planaire 19
a) Invention du transistor 19
b) Technologie planaire et silicium 20
c) Le MOSFET 21
d) Le rôle de la simulation dans la micro-électronique 23
2. Les oxydes de grille 24
a) Technologie basée sur les oxydes de grille 24
b) Miniaturisation de l'épaisseur de l'oxyde 25

II. Les high-k **27**
1. Pourquoi 27
a) Limite de la miniaturisation avec du silicium 27
b) Comment les high-k peuvent aider 28
2. Cahier des charges 28
3. Candidats pour la première génération de puces 30

III. Technologies de dépôt **32**
1. Technologies classiques 33
a) Le procédé sol-gel 33
b) Le procédé PVD 33
c) Le procédé CVD 34
d) Le procédé MOCVD 36
2. ALD méthode de choix 37

IV. Méthodes de caractérisation **39**
1. Méthodes optiques 39
a) L'ellipsométrie 39
b) La Diffraction des Rayons X (XRD) 40
c) La Réflectivité des Rayons X (XRR) 40
2. Méthodes de microscopie à champ proche 41
a) Microscopie à Force Atomique AFM 41
3. Méthodes de microscopie électronique 42
4. Méthodes de spectroscopie 43
a) La spectroscopie infrarouge 43
b) La spectroscopie de photoélectrons XPS 43
c) La rétrodiffusion d'ions lents LEIS 44

V. Conclusion **45**

Références bibliographiques du chapitre 1 ..... **47**

Chapitre 2 : Méthodologies de simulation *51*

I. Méthodes de simulation à l'échelle atomique **55**
1. Principe des méthodes *ab initio* 55
2. Méthodes type Hartree Fock 56
3. Méthode type Fonctionnelle de la Densité 58
4. Conclusion 60

II. Méthode de simulation à l'échelle nanoscopique **60**
1. La Dynamique Moléculaire 60

III. Méthodes de simulation vers l'échelle microscopique **62**
1. Algorithme Monte-Carlo 62
2. Monte-Carlo Cinétique 64
3. Stratégie de simulation multi-échelle 65

IV. Conclusion **68**

Références bibliographiques du chapitre 2 ..... **69**

Chapitre 3 : Liste des mécanismes élémentaires intégrés ***73***

I. Hikad - *Première version* **77**
1. Mécanismes implémentés 77
2. Résultats et limites 79
3. Bilan 80

II. HIKAD - *Deuxième version* **81**
1. Adsorption du précurseur 81
   a) Adsorption sur deux brins Si−OH vicinaux 82
   b) Adsorption sur un brin Hf−OH 84
2. Mécanisme de densification 85
   a) Nucléation 87
   b) Densification de brins vicinaux : dimérisation 88
   c) Densification d'arbre 90
   d) Bilan 94

III. Conclusion **96**

Références bibliographiques du chapitre 3 ..... **97**

Chapitre 4 : Résultats ***101***

I. Monte-Carlo Cinétique **105**
1. Monte-Carlo Cinétique HIKAD ***:*** *mécanismes élémentaires et événements* 105
2. Monte-Carlo Cinétique HIKAD : *un modèle basé sur réseau* 105
3. Monte-Carlo Cinétique HIKAD : *dynamique temporelle* 106
4. Monte-Carlo Cinétique HIKAD *: filtrage des mécanismes et sites à probabilités modifiées* 109

II. Le réseau HfO2 sur SiO2 ..... **111**
1. Monte-Carlo Cinétique HIKAD : *gestion du réseau* 111
2. Monte-Carlo Cinétique HIKAD : *écriture des configurations* 114
3. Monte-Carlo Cinétique HIKAD : *gestion du substrat* 116

III. Résultats **119**
1. Logiciel 119
   a) Module de simulation du dépôt Hikad_kmc 119
   b) Module d'analyse Hikad_anl 122
2. Paramètres de simulation 125
   a) Evaluation de l'énergie d'activation des mécanismes de densification d'arbre. 125
   b) Evaluation de l'énergie d'activation des mécanismes de dimérisation de brins 128
   c) Bilan 129
3. Analyse du dépôt sur 10 cycles. Régimes initial et transitoire 129
   a) Couverture 129
   b) Coordination moyenne des atomes d'hafnium du dépôt 131
   c) Rugosité 133
   d) Evolution de la composition du dépôt 134
   e) Vitesse de croissance 137
   f) Bilan 137
4. HIKAD logiciel prédictif 138
   a) Influence de la température 138
   b) Influence de la durée d'injection des précurseurs 139
   c) Influence de la préparation du substrat 140
   d) Migration de surface des atomes d'hafnium 143
   e) Bilan 149

IV. Conclusion et perspective **150**

Conclusion générale ***151***

Références bibliographiques du chapitre 4 ..... **155**

Introduction générale

Cela fait près d'un demi-siècle que l'industrie de la micro-électronique, née pour ainsi dire avec l'invention du transistor, porte une grande part de la croissance économique mondiale. De progrès scientifique en avancée technologique, elle a su surmonter toutes les difficultés auxquelles elle a été confrontée.

Mais aujourd'hui, pour la première fois de son histoire, l'industrie de la microélectronique doit faire face à la remise en question de l'oxyde de grille utilisé comme diélectrique dans les composants MOS (Metal Oxide Semicondutor), le SiO_2, qui a fait son succès depuis les origines des composants au silicium.

En effet, depuis sa formation, elle s'est engagée dans une course à la miniaturisation, si bien qu'aujourd'hui, la taille des composants électroniques a été réduite d'un facteur 10 000. C'est le résultat d'un long processus qui a été possible grâce aux caractéristiques intrinsèques extraordinaires du silicium et de son oxyde, le SiO_2.

À un rythme dicté par la loi de Moore, la réduction des dimensions des composants, notamment l'épaisseur de l'oxyde de grille, a permis de rendre possible l'intégration d'un nombre toujours plus grand de composants sur une même puce de silicium mais également de réduire leurs tensions de commande, leurs coûts de fabrication et d'augmenter leur rapidité de fonctionnement.

Le facteur limitant la poursuite de cette miniaturisation se manifeste alors. La couche de SiO_2 requise pour les futures générations de transistors, d'une épaisseur inférieure au nanomètre, devient trop sensible aux phénomènes de courant de fuite, par effet tunnel ou encore à cause de défauts à l'interface. Elle perd alors son caractère d'isolant, ce qui altère fortement le fonctionnement du dispositif.

Face à ce verrou technologique, une des solutions, déjà adoptée par INTEL, consiste à remplacer le SiO_2 par un oxyde ayant une permittivité plus élevée, les « high-k ». L'utilisation de ces matériaux alternatifs devrait permettre d'augmenter la capacité tout en conservant des épaisseurs d'oxyde suffisantes pour qu'elles puissent remplir leur rôle d'isolant.

Suivant les spécifications de l'International Technology for Roadmap Semiconductor (ITRS), le matériau retenu, en plus d'avoir une permittivité plus élevée que celle du SiO_2, doit présenter une largeur de bande interdite suffisante et un bon alignement de bande avec le silicium. Au delà de ces caractéristiques électroniques, il doit aussi permettre d'obtenir une couche peu rugueuse, présentant une densité de défauts aussi faible que le SiO_2, autant dans le volume qu'aux interfaces.

De plus le candidat doit former une interface de très bonne qualité avec le substrat, avoir une bonne résistance à la diffusion des dopants et enfin présenter une bonne stabilité thermodynamique sur le silicium pour supporter toutes les étapes du procédé de fabrication des puces.

Parmi l'ensemble des matériaux high-k, l'oxyde d'hafnium HfO_2 est actuellement l'un des matériaux ayant le plus fort potentiel pour être retenu à ce poste. La question est maintenant de trouver une méthode de fabrication permettant d'obtenir des couches minces d'épaisseur contrôlée et de façon reproductible, en vue d'une production industrielle.

Récemment, la méthode de dépôt par ALD (dépôt par monocouche atomique, en anglais, Atomic Layer Deposition) a reçu une grande part de l'attention de la communauté scientifique à ce sujet. Cette méthode, très prometteuse, conduit à un dépôt uniforme sur de grandes surfaces avec un contrôle très précis de l'épaisseur.

Dans le cadre de ce qui vient d'être dit, la modélisation a toujours joué un rôle de premier plan pour accompagner le processus de conception des composants. On devine qu'elle va constituer un enjeu stratégique majeur là où les essais expérimentaux nécessitent de très lourds investissements.

En effet, dans un contexte où la méthode de dépôt a une grande influence sur les propriétés de croissance de la couche, il est crucial de comprendre la relation entre structuration d'une interface à l'échelle atomique et procédé d'élaboration. Nos objectifs ici sont de comprendre les phénomènes qui dirigent la croissance, et de fournir aux ingénieurs un logiciel de simulation fiable et performant capable d'assumer la prise en charge de ces différentes échelles : l'échelle macroscopique, liée de façon étroite au procédé de fabrication, l'échelle mésoscopique à laquelle nous pouvons accéder au travers des observations expérimentales et l'échelle atomique propre aux réactions chimiques durant le dépôt.

Mes travaux de thèse ont donc pour but de montrer comment une stratégie de modélisation multi-échelle peut aider au développement des nanotechnologies au travers de calculs intensifs. Ils s'intègrent dans un projet de recherche « Logiciels Nouvelle génération pour la Modélisation Multi-échelle des Matériaux (LN3M) », financé par l'Agence Nationale pour la Recherche (ANR) avec huit partenaires français. De plus ces travaux ont bénéficié de plusieurs collaborations :

- *avec les universités Rutgers et Indiana, aux Etats-Unis, dans le cadre d'un projet CNRS/NSF (National Science Foundation)*
- *avec le CEA-DAM dans le cadre d'une Equipe de Recherche Commune « Modélisation Prédictive à l'Echelle Atomique (PREA) ».*

Le premier chapitre de ce manuscrit commence par un état de l'art retraçant le contexte historico-technologique qui a conduit au remplacement de l'oxyde de silicium par HfO_2 ainsi que les principaux critères qui ont mené au choix des matériaux high-k. Puis, après une étude comparative, destinée à identifier la méthode de dépôt la plus appropriée, nous réalisons un inventaire des différentes techniques expérimentales de caractérisation des couches, fournissant le support nécessaire à toute étude théorique.

Le deuxième chapitre, lui, est consacré à la description comparative des différentes approches possibles pour une simulation de la croissance à chacune des échelles citées plus haut. Leurs avantages ainsi que leurs faiblesses face à notre problème ont orienté notre stratégie de simulation vers une méthode de simulation multi-échelle. Cette méthode combine des calculs ab initio *à un algorithme Monte-Carlo Cinétique à temps continu basé sur réseau. Cet algorithme est décrit dans le quatrième chapitre ainsi que le logiciel qui en découle.*

Une première version de ce logiciel baptisé HIKAD avait déjà vu le jour suite aux travaux de recherches effectués par notre prédécesseur, Guillaume Mazaleyrat, durant sa thèse. Cette version de la plateforme de calcul avait permis de reproduire l'étape initiale de la croissance, i.e. le premier cycle de dépôt ALD, mais était limitée pour la description des cycles suivants. Les principaux résultats obtenus sont présentés en introduction du troisième chapitre.

C'est en quelque sorte l'amélioration de ce logiciel ainsi que sa confrontation avec des résultats expérimentaux qui ont constitué la majorité de ce travail en vue d'une meilleure compréhension de la croissance par ALD.

La suite du troisième chapitre fait place à une étude détaillée des réactions chimiques rajoutées à celles déjà présentes dans la première version. Cette étude préalable fait apparaître deux types de réactions :

- *les réactions liées à l'apport de matière par le processus de dépôt ALD (les adsorptions de précurseurs et leur dissociation sur la surface), en plus de celles déjà implantées dans la première version,*
- *les réactions de densification, élément clé assurant la transition vers une couche ayant la structure du matériau massif et permettant également de comprendre comment s'effectue la croissance de la couche en termes de couverture liée à la cinétique de croissance.*

Le quatrième chapitre rappelle les différents ingrédients ainsi que les innovations concernant l'algorithme Monte-Carlo, qui ont permis l'amélioration de la plateforme de simulation « HIKAD ». Ce dernier chapitre présente également l'ensemble des résultats de simulation que nous avons obtenus. Après quelques tests préliminaires, afin d'évaluer la robustesse de notre logiciel et d'étalonner les paramètres grâce aux données expérimentales, nous présentons les premiers cycles de la croissance. Nous terminons par quelques exemples des capacités prédictives de notre logiciel.

Chapitre 1 : État de l'art

I. Silicium

Depuis les années 1960, les dimensions des briques élémentaires qui composent les puces électroniques, à la base de notre technologie "moderne", n'ont cessé d'être diminuées afin de permettre à un nombre toujours plus important de ces éléments d'être intégrés dans un même dispositif. Cette réduction, permise grâce à des avancées scientifiques et technologiques majeures durant le siècle passé, a été le déclencheur d'une révolution, certes tranquille mais décisive, qui devait devenir la pierre angulaire sur laquelle repose tout un pan de l'histoire socio-économique mondiale.

1. Technologie planaire

a) Invention du transistor

L'électronique s'est aujourd'hui introduite dans tous les aspects de notre quotidien et une grande partie de notre mode de vie dépend d'elle. Elle repose entièrement sur les produits issus de la micro-électrique qui est, pour ainsi dire, née le 23 décembre 1947, avec l'invention du premier transistor par trois ingénieurs américains des laboratoires Bell, John Bardeen, Walter Brattain et Willian Schockley, ce qui leur rapporta le prix Nobel de physique en 1956. Cette découverte, qu'ils baptisèrent *"transconductance varistor"* (résistance variable de transconductance), bientôt abrégé « transistor », allait changer la face du monde car elle allait devenir la mère de la technologie du futur.

Illustration 1 : réplique du premier transistor [wikipedia]

Le transistor est maintenant omniprésent dans notre vie, car il est l'élément de base de multiples produits qui ont créé autant d'usages nouveaux [Frank 2001] tant en matière de confort que dans des domaines de nécessité plus importante. Depuis notre radio réveil, en passant par l'ordinateur, jusqu'à l'extinction des lumières, nous sommes environnés d'objets dont les fonctionnalités n'existent que grâce à ce composant électronique.

Il est devenu en l'espace de quelques années l'un des produits manufacturés les plus vendus sur la planète, si bien que le nombre de transistors consommés annuellement par habitant en 2005 est de l'ordre de 200 millions et devrait passer à plus d'un milliard en 2010.
Pourrait-on continuer à poursuivre notre mode de vie sans lui ?!

Bien qu'ayant aujourd'hui une place décisive dans nos vies, le transistor, durant ses jeunes années, ne semblait pas destiné à avoir ce grand avenir. Les premiers transistors, en germanium, étaient peu stables, encombrants et beaucoup moins performants que les tubes à vide utilisés à cette époque, et donc, durant quelques années, leur utilisation demeura quasi anecdotique.

Ce n'est qu'après le remplacement du germanium par le silicium comme matériau semi-conducteur, que l'utilisation du transistor commença à se démocratiser, notamment avec l'introduction en 1948 et 1954 du transistor bipolaire, en germanium et silicium respectivement, qui s'est rapidement imposé dans les domaines de l'électronique de puissance, de la télécommunication et de l'électronique analogique et logique.

Son principe de fonctionnement est basé sur deux jonctions PN, une en direct et une en inverse. La polarisation de la jonction Emetteur-Base en direct abaisse la barrière de potentiel et favorise le passage de porteurs majoritaires. Dans le cas de l'Illustration 2, il s'agira d'injection de trous dans la Base. La jonction Collecteur-Base polarisée en inverse ne peut qu'accélérer ces trous qui sont des porteurs minoritaires dans la Base.
C'est le principe de l'amplification de courant.

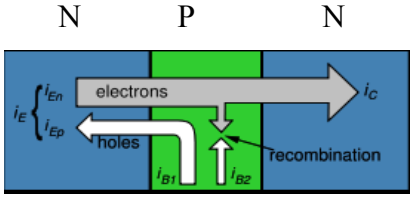


Illustration 2 : schéma de principe d'un transistor NPN

L'utilisation du silicium, plus abondant, mais aussi plus facile à manier dans la fabrication des transistors, marque un important progrès en matière de fiabilité technique et réoriente définitivement la course vers la miniaturisation.

b) Technologie planaire et silicium

Pendant plusieurs années, des recherches sont conduites dans le but de construire des dispositifs plus petits et moins dispendieux. Le transistor de forme plane est lancé avec son « impressionnante » longueur d'environ un millimètre (1959).

Cette idée sera reprise par Robert NOYCE la même année dans un nouveau procédé, le « planar process », qui permet de relier en un même bloc, appelé circuit intégré, des dizaines de composants électroniques notamment des transistors.
La petite plaquette de silicium qui en résulte est rebaptisée du nom magique de *puce* (chip). L'apparition des circuits intégrés engendre une véritable frénésie de la miniaturisation. L'ère de « l'intégration système » commence. On parle alors de SSI *(Small Scale Integration).* En six ans, on réalise une compression d'un facteur 100, *MSI (Medium Scale Integration).*

Cette augmentation de la densité des composants est à mettre en relation avec une augmentation de la vitesse et de la performance des dispositifs micro-électroniques ainsi qu'avec une réduction des coûts de fabrication. Elle a été illustrée dès 1965 par Gordon Moore, ingénieur de Fairchip Semiconductor, dans la célèbre loi qui porte son nom, la « loi de Moore ».

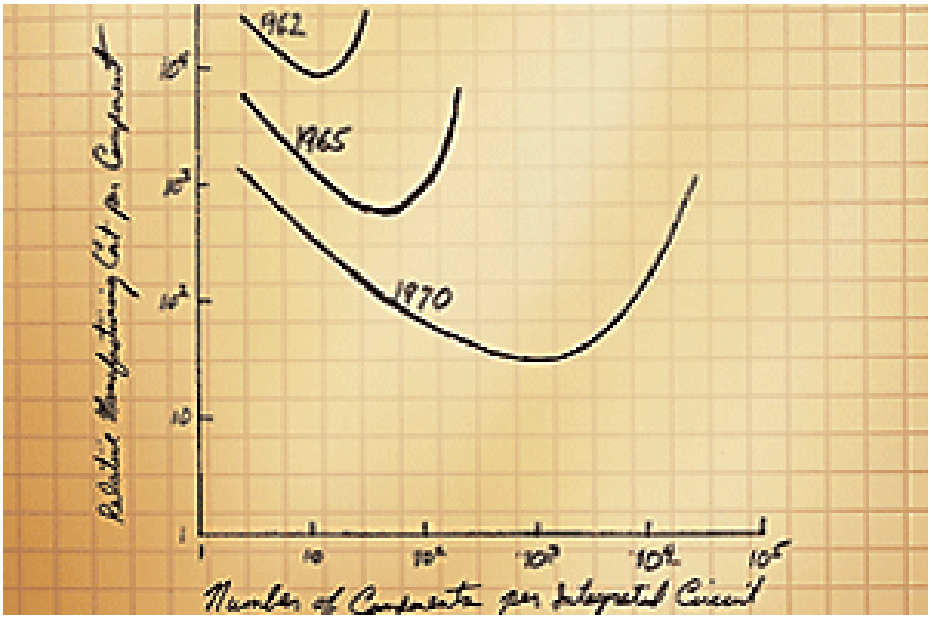


Illustration 3 : Graphique original de la loi de Moore [Intel]

Cette loi énonce que la densité des composants, ainsi que la complexité des dispositifs, devait doubler tous les ans. En 1975, (illustration 3) Moore réévalue le rythme de croissance : « la densité des composants devait doubler tous les 18 mois » [Moore 1975]. Cette évolution prévue par la loi de Moore régit encore aujourd'hui la ligne directrice des objectifs fixés par les différentes industries de la micro-électronique [ITRS].

c) Le MOSFET

Ces progrès technologiques, à la base de cette évolution vers la micro-électronique, ont été possibles grâce aux qualités intrinsèques du silicium et de son oxyde. De plus, cette fulgurante progression n'aurait sans doute pas pu se réaliser sans l'appui d'avancées technologiques en matière de conception et de fabrication de ces composants.

Le procédé de diffusion pour les transistors, le développement de masques, les techniques de photolithographies sont autant d'innovations qui ont permis au transistor de sortir de l'ombre.

Mais c'est réellement l'arrivée de la technologie MOS (Metal Oxyde Semi-conducteur) qui a permis au transistor de trouver ses lettres de noblesse et de s'imposer dans le monde de l'électronique. Elle consiste, en quelques mots, en un empilement sur une surface de silicium (semi-conducteur), d'une couche d'isolant (oxyde) surmonté d'une grille métallique ou « porte ».

L'ensemble de toutes ces améliorations donna naissance aux transistors dits de « deuxième génération », les transistors MOS à effet de champ, qui sont encore fabriqués suivant la même géométrie aujourd'hui.

Le transistor issu de cette technologie, appelé transistor à effet de champ (MOSFET) - du fait que c'est un champ électrique qui contrôle son fonctionnement - a été élaboré pour la première fois en 1960 par D. Kahn et M. Attala.

Son principe de fonctionnement peut se rapprocher de celui d'un interrupteur : un « fil » par lequel le courant va entrer (la source) et un autre par lequel il va ressortir (le « drain »). La différence avec l'interrupteur est qu'au lieu d'un bouton, nous avons un autre fil (la grille, « gate » en anglais) qui joue le rôle du commutateur (Illustration 4).

En fonction de la tension appliquée sur la grille, il va se créer un champ électrique qui va agir comme le bouton de l'interrupteur, c'est-à-dire laisser passer ou non le courant entre la source et le « drain ».

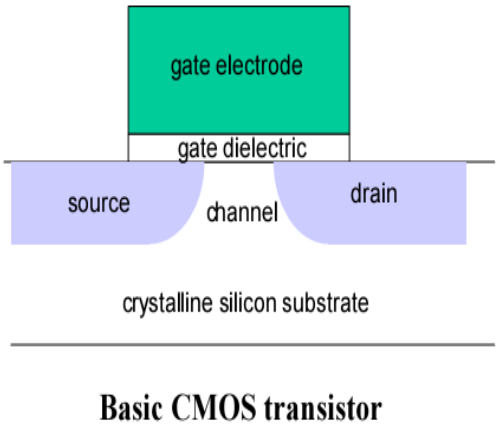


Illustration 4 : Schéma d'un transistor MOS

Grâce à cette nouvelle technologie, une intégration massive est possible : on parle de VLSI (*Very Large Scale Integration*). Le transistor MOS connaît alors un large succès du fait de sa faible consommation statique (faible dissipation de puissance), de son potentiel de réduction à des dimensions très petites (forte densité) et de ses bonnes performances en fréquence (rapidité).

La technologie CMOS (Complémentaire MOS) permet la réalisation de fonctions logiques par l'association de transistors NMOS (conduction de type N assurée par les électrons) et PMOS (conduction de type P assurée par les trous).

d) Le rôle de la simulation dans la micro-électronique

Tout au long de cette évolution, la simulation a toujours été un outil précieux pour comprendre, appréhender et aider les expérimentateurs dans le choix de nouveaux matériaux, de nouveaux procédés, de nouveaux designs. Cette compréhension par la simulation a permis de diminuer de façon importante le nombre d'essais expérimentaux qui ont souvent des coûts assez élevés.

La simulation permet aussi d'anticiper sur l'évolution d'une pièce, d'un matériau, d'une tendance, et donc de toujours « avoir une longueur d'avance ». L'impact de la simulation est si grand qu'il s'est installé dans toutes les étapes de la conception des transistors comme nous pouvons le voir dans le tableau suivant (Tableau 1).

Year of Production	*2007*	*2008*	*2009*	*2010*	*2011*	*2012*	*2013*	*2014*	*2015*
DRAM ½ Pitch (nm) (contacted)	*65*	*57*	*50*	*45*	*40*	*36*	*32*	*28*	*25*
MPU/ASIC Metal 1 (M1) ½ Pitch (nm)(contacted)	*68*	*59*	*52*	*45*	*40*	*36*	*32*	*28*	*25*
MPU Physical Gate Length (nm)	*25*	*23*	*20*	*18*	*16*	*14*	*13*	*11*	*10*
Lithography									
Exposure	Simulation of immersion lithography for high NA liquids (NA about 1.5) [1]		Simulation of EUV including optical flare, optical lithography for very high NA (about 1.7), ML2, imprint lithography options; models bridging OPC and predictive feature scale simulation [2]			NGL models and modeling of materials and components (immersion, EUV, ML2 lithographic processes, imprint)			
Resist models	Predictive chemically amplified resist models including LER and immersion (liquid-solid interface), and methods to easily calibrate parameters		Multiple exposure; EUV resists; finite polymer-size effects; line collapsing; lithography on topography; coupling with etch models			Meso-scale resist models with finite molecule effects; resist flare		Non-conventional photoresist models and coupling with etch models	
Large area lithography simulation*	TCAD-based methods to detect weak spots in lithography and etching across whole exposure field *				TCAD-based inverse lithography modeling				
Front End Process Modeling									
Gate stack*	◆ High-κ dielectrics and gate materials (interfaces, impurity diffusion, electrical barrier) [3]		Model material properties and electrical behavior of prioritized alternative dielectrics (e.g., Hf-based) and gates (interfaces, defects, impurities, work function and band gap offset, mobility, leakage - including metal gates and FUSI) [4]					Modeling of new process steps / processing and properties of alternative materials	
Continuum diffusion and activation models	Calibration of present models for Si based materials including stress/strain, silicidation and new annealing steps (e.g., millisecond anneal)		Refined and predictive models with better accuracy for upcoming process steps and applications						
Atomistic modeling for activation and diffusion*	◆ Speedup of Kinetic Monte-Carlo		Inclusion of stress, extension to other materials used in active device, calibration of atomistic modeling on first-principle calculations and experiments, integration with continuum process simulation						

Tableau 1 : Calendrier prévisionnel établi par l'ITRS concernant les modèles numériques et les logiciels de simulations des procédés de fabrication attendus dans les différentes étapes de la conception des transistors [ITRS 2007]

2. Les oxydes de grille

a) Technologie basée sur les oxydes de grille

Comme nous l'avons dit plus tôt, la réduction de la taille des composants a été possible grâce aux propriétés physico-chimiques et diélectriques intrinsèques du silicium, mais surtout grâce à son association avec son oxyde, le SiO_2, utilisé pour isoler la grille du canal :

- une bonne permittivité relative : 3,9 [Feldman 2001]

qui lui donne une bonne capacité à induire des porteurs de charge dans le canal

- une largeur de bande interdite importante : 8,9 eV

qui lui confère une excellente qualité d'isolation électrique entre la grille et la région du canal.

De plus l'interface Si/SiO_2 est de grande qualité ;

- peu de défaut d'interface ($<10^{11}$ cm^{-2}) ou dans le volume ($<10^{16}cm^{-3}$)
- bonne stabilité thermodynamique pour supporter les étapes du « process »

[Green 2000] [Gusev 2001].

L'augmentation de la densité des transistors sur un même dispositif n'a pas été la seule motivation à un tel effort pour la miniaturisation.

L'illustration 5 nous en donne un exemple en montrant les courbes de tendance pour les tensions d'alimentation, les tensions seuil et les épaisseurs d'oxyde en fonction de la largeur du canal pour des technologies MOS [Taur 1995]. Cette étude montre qu'une réduction concertée des dimensions géométriques de toutes les parties du transistor a pour effet d'augmenter ses performances.

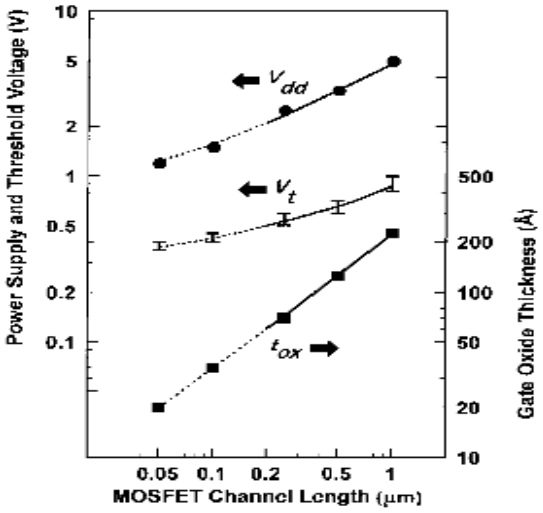


Illustration 5 : Tensions seuil d'alimentation et épaisseurs d'oxyde en fonction de la largeur du canal [Taur 1995]

b) Miniaturisation de l'épaisseur de l'oxyde

C'est particulièrement le cas de l'oxyde de grille, le plus petit élément d'un transistor (« gate dielectric » dans l'illustration 4), qui durant les 40 dernières années a constamment vu réduire ses dimensions. Son épaisseur, en diminution constante, est devenue l'une des limites les plus critiques de la miniaturisation. L'illustration 6 exprime la loi de Moore en fonction du nombre de transistors par circuit intégré et les épaisseurs de SiO_2 équivalentes. En effet, on peut voir que pour poursuivre cette évolution, les générations futures de dispositifs intégrés devront avoir des épaisseurs d'oxyde de grille inférieures au nanomètre.

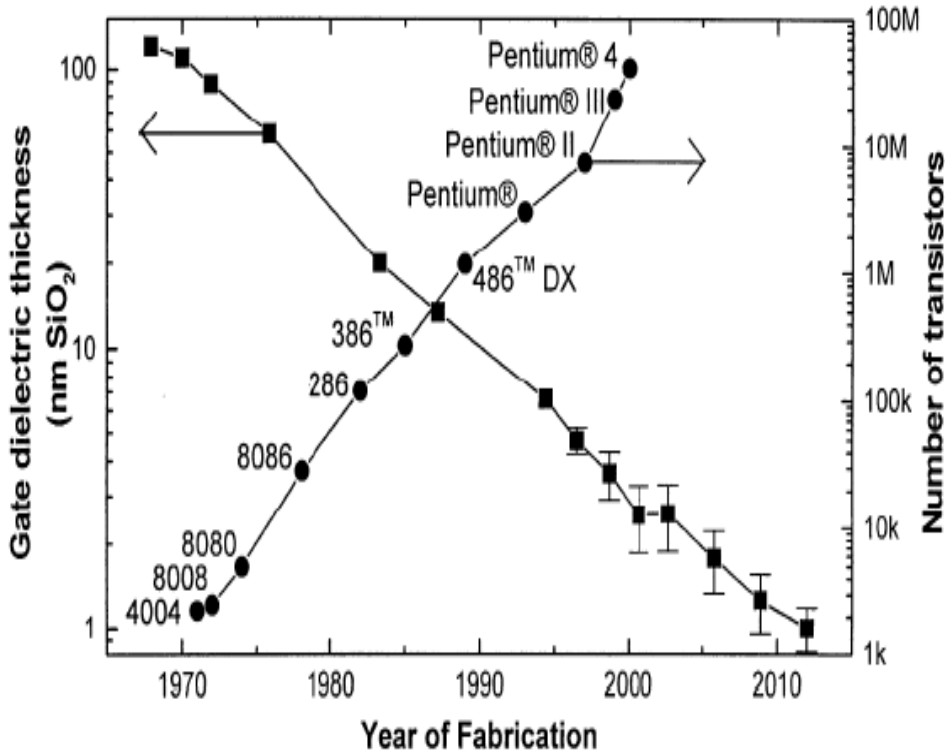


Illustration 6 : Loi de Moore exprimée par le nombre de transistors par circuit intégré et l'épaisseur de SiO2 équivalente [Almeida 2003]

Mais à ces épaisseurs, le SiO_2, qui avait été jusqu'alors l'un des moteurs de cette évolution, en devient l'un des freins majeurs. Un courant de fuite par effet tunnel [Buchanan 1999] [Robertson 2004] [Wallace 2002] [Wallace 2003] [Wilk 2001] devient alors suffisamment important à travers la grille pour masquer son caractère isolant [Lo 1997] et rendre le dispositif incapable de distinguer l'état ON de l'état OFF.

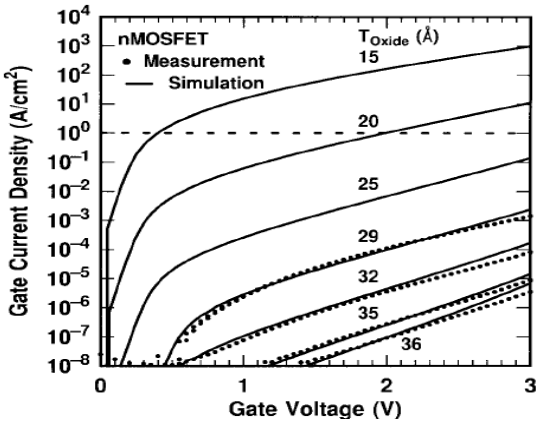


Illustration 7 : Mesure & simulation du courant de fuite à travers différentes épaisseurs d'oxyde de grille en fonction de la tension [LO 1997]

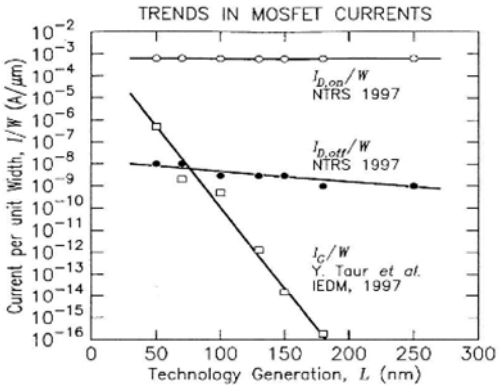


Illustration 8 : Courant de drain pour les états ON/OFF & courant de grille en fonction de la finesse de gravure [Massoud 1999]

De plus, à ce niveau de précision, l'épaisseur de la couche de SiO_2 requise par les règles de miniaturisation concertée, environ 5 couches atomiques, est particulièrement difficile à atteindre. En effet, durant le procédé de fabrication, on assiste à une recroissance d'une couche de SiO_2 sous-stoechiométrique à l'interface qui rend le transistor moins performant car la mobilité des porteurs y est diminuée [Buchanan 1999].

A ces problèmes physiques s'ajoute un problème de faisabilité économique, car bien qu'il soit possible de réaliser une couche ultra mince de bonne qualité de façon expérimentale, les procédés industriels actuels sont inadaptés pour réaliser de façon reproductible et de bonne qualité des couches de SiO_2 aussi fines [Rim 2002].

Ces difficultés ne sont pas nouvelles et jusqu'à maintenant des solutions ont déjà été adoptées. La diminution de l'épaisseur de SiO_2 guidée par les règles de miniaturisation concertée, « scaling », a été possible jusqu'au noeud technologique de 90 nm (longueur dessinée) ce qui correspond à une longueur de grille (physiquement réalisée) de 45 nm et à une épaisseur de SiO_2 de 2 nm (voir illustration 5 et tableau 2).

Mais pour les noeuds de 65 nm et 45 nm, le SiO_2 atteint ses limites et l'intégration de diélectriques de type SiO_xN_y, les oxynitrures, où des atomes d'azote sont incorporés dans une matrice SiO_2, est alors adoptée. Bien que les oxynitrures n'augmentent que légèrement la permittivité relative de la couche de SiO_2 [Bor 2005], ils résistent mieux à la diffusion du bore [Ellis 1999] et donc améliorent les performances du composant [Guo 1998] [Yang 1999].

Cette solution ne permet pas d'aller au delà du noeud de 45 nm car les épaisseurs de l'oxyde redeviennent faibles, à cause de la permittivité pas assez élevée de l'oxynitrure, entrainant une augmentation des courants de fuite.

II. Les high-k

Plusieurs solutions, que nous énumérerons ci-après, permettent de contourner les difficultés évoquées ci-avant. L'utilisation des matériaux à fortes permittivités, dénommés « high-k » en anglais, constitue la solution la plus évidente.

1. Pourquoi

a) Limite de la miniaturisation avec du silicium

Les premières solutions exposées ci-dessus consistaient à jouer sur les dimensions physiques de l'épaisseur de la couche d'oxyde ou à en modifier la composition afin d'en améliorer les propriétés. Mais ces solutions restent limitées du fait de l'utilisation de l'oxyde de silicium comme oxyde de grille.

De nombreuses autres pistes de recherche sont activement explorées afin d'assurer la relève.
Le transistor CMOS pourrait alors se voir remplacé par de nouveaux concepts "post-CMOS", au rang desquels figurent : la spintronique, l'électronique moléculaire, la nano-électronique quantique et l'information quantique. Mais ces transistors du futur sont basés sur des technologies qui n'en sont encore qu'aux essais expérimentaux, et leurs transpositions au monde industriel risquent de prendre encore quelques années.

Cependant, en se penchant sur la fonction de la couche d'oxyde de grille dans un transistor on voit apparaître une autre solution qui pourrait permettre de jouer l'intérim durant la période d'attente de ces technologies nouvelles. Cette couche joue le rôle d'un condensateur permettant d'accumuler les porteurs de charge créant un courant qui circulera entre la source et le drain, sous l'impulsion du champ électrique. La capacité de ce condensateur est donnée par la relation :

$$C = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 S}{e}$$

avec C la capacité
ε_r la permittivité relative du diélectrique de grille
ε_0 la permittivité relative du vide
S la surface du diélectrique (proportionnelle à la largeur de la grille)
e l'épaisseur du diélectrique de grille

Une autre alternative à la simple diminution de l'épaisseur de la couche de SiO_2 se dégage de l'analyse de cette formule : augmenter la constante diélectrique k de l'oxyde de grille en utilisant de nouveaux matériaux ayant une permittivité relative ε_r plus grande que celle de l'oxyde de silicium.

b) Comment les high-k peuvent aider

Le but est donc de trouver un matériau qui permettrait de diminuer le courant de fuite : un oxyde de grille dont l'épaisseur permet d'éviter le courant tunnel. En d'autres mots, un matériau physiquement épais, mais électriquement fin, un matériau à forte permittivité, un matériau « high-k ».

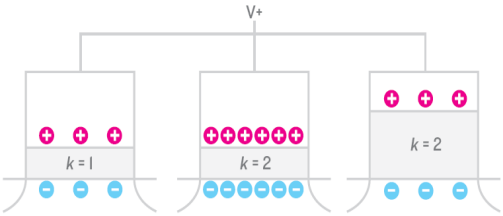


Illustration 9 : INTEL high-k solution [SPECTRUM]

Comme le montre l'illustration 9, l'utilisation des matériaux « high-k » permet de déposer une épaisseur physique d'oxyde à forte permittivité e_{HK} plus importante comparée à celle d'oxyde de silicium e_{Ox}, tout en conservant la même capacité [Wilk 2001] [Buchaman 1999] [Schenk 1997].

$$\frac{e_{Ox}}{e_{HK}} = \frac{\varepsilon_{SiO2}}{\varepsilon_{HK}}$$

avec $e_{ox} = e_{SiO_2}$ épaisseur équivalente d'oxyde de silicium
e_{hk} épaisseur du matériau high-k déposé
ε_{SiO_2} permittivité relative de l'oxyde de silicium
ε_{hk} permittivité relative du matériau high-k déposé

2. Cahier des charges

Avoir une bonne permittivité relative n'est pas le seul critère de sélection du candidat au rôle de remplaçant de l'oxyde de silicium et le cahier des charges auquel doit répondre ce matériau afin d'être sélectionné est difficile à satisfaire.

Ces critères sont directement liés aux performances requises par L'ITRS (*International Technology Roadmap for Semiconductors)* pour les transistors des générations futures. En voici un exemple dans le tableau 2.

Année de mise en production		2003	2005	2007	2010	2013	2016
Nœud technologique (nm)	DRAM	100	80	65	45	32	22
	MPU	107	80	65	45	32	22
Applications haute performance (HP)	L_g (nm)	45	32	25	18	13	9
	EOT (nm)	1,1 - 1,6	0,8 - 1,3	0,6 - 1,1	0,5 - 0,8	0,4 - 0,6	0,4 - 0,5
	V_{dd} (V)	1	0,9	0,7	0,6	0,5	0,4
	I_L (nA/µm) à 100°C	70	300	1000	3000	7000	10000
Applications faible puissance en fonctionnement (LOP)	L_g (nm)	65	45	32	22	16	11
	EOT (nm)	1,6 - 2,0	1,2 - 1,6	1,0 - 1,4	0,8 - 1,2	0,7 - 1,1	0,6 - 1,0
	V_{dd} (V)	1,1	1	0,9	0,8	0,7	0,6
	I_L (pA/µm)	100	300	700	1000	3000	10000
Applications faible puissance en mode veille (LSTP)	L_g (nm)	75	53	37	22	16	11
	EOT (nm)	2,0 - 24	1,6 - 2,0	1,2 - 1,6	0,9 - 1,3	0,8 - 1,2	0,7 - 1,1
	V_{dd} (V)	1,2	1,2	1,1	1	0,9	0,9
	I_L (pA/µm)	1	1	3	3	7	10

Tableau 2 : Exemple de critères requis par l'ITRS en 2005 [ITRS 2005]

Paramètres : L_g, longueur de grille ; V_{dd}, tension d'alimentation ; I_L, courant de fuite du diélectrique de grille.
Sigles: *DRAM : Dynamic Random Access Memory ; MPU : Micro Processor Unit*. Les zones gris clair correspondent aux points bloquants où les propriétés du SiO_2 seront à leurs limites pour répondre aux spécifications requises. Les zones gris foncés représentent les noeuds technologiques pour lesquels des solutions doivent être trouvées.

Ce postulant devra répondre au moins aux mêmes critères physico-chimiques intrinsèques que le SiO_2 :

- une bonne permittivité relative, au moins supérieure à 15, comme nous l'avons déjà cité précédemment, est le tout premier critère de sélection.
- une bande interdite suffisamment large, au moins égale à 8,9 eV, pour assurer à la couche un bon caractère d'isolant.
- un bon décalage des bandes avec le silicium, supérieur à 1,1 eV, afin de limiter les courants parasites dus à des effets thermiques ou par courant tunnel.

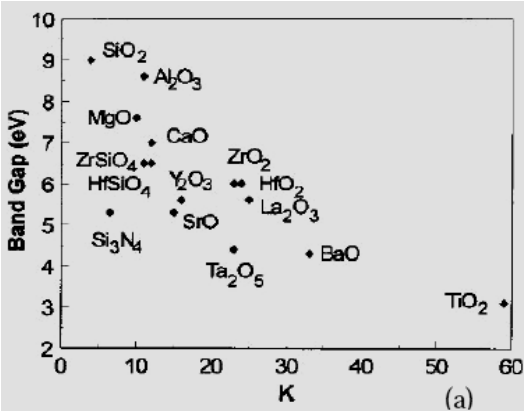
Au delà de ses caractéristiques diélectriques, il doit aussi, tout comme le SiO_2, présenter une faible densité de défauts, autant dans le volume qu'à l'interface, assurant une mobilité des porteurs au moins équivalente à 90%, de celle de l'oxyde qu'il doit remplacer. La rugosité ainsi que les défauts à l'interface nuisent fortement à la mobilité des porteurs [Cheng 1973]. Le matériau doit présenter une bonne stabilité thermodynamique sur le silicium pour supporter toutes les étapes du procédé de fabrication des puces [Hubbard 1996].

En effet, les réactions chimiques à l'interface avec le substrat, mais aussi dans le volume, et la cristallisation du film high-k déposé qui pourrait augmenter le courant de fuite par conduction à travers les joints de grains, sont à éviter. De plus, il doit former une interface de très bonne qualité avec le substrat. Enfin, le matériau doit aussi avoir une bonne résistance à la diffusion des dopants pour éviter les mécanismes d'inter-diffusion.

A cette liste d'exigences techniques viennent s'ajouter quelques critères plus économiques. Ce matériau high-k doit être disponible en abondance et de faible coût, pour une fabrication industrielle, avec un contrôle sur la qualité poussé jusqu'à l'échelle microscopique. Pour finir, ce candidat doit présenter une compatibilité avec les matériaux et les procédés déjà utilisés.

3. Candidats pour la première génération de puces

Parmi les matériaux semi-conducteurs qui ont des constantes diélectriques plus élevées que l'oxyde de silicium, seuls quelques-uns peuvent être sélectionnés. Le tableau de l'illustration 10 (b) en regroupe un certain nombre parmi les plus représentatifs.



Material	Dielectric constant (κ)	Band gap E_G (eV)	ΔE_C (eV) to Si	Crystal structure(s)
SiO_2	3.9	8.9	3.2	Amorphous
Si_3N_4	7	5.1	2	Amorphous
Al_2O_3	9	8.7	2.8[a]	Amorphous
Y_2O_3	15	5.6	2.3[a]	Cubic
La_2O_3	30	4.3	2.3[a]	Hexagonal, cubic
Ta_2O_5	26	4.5	1–1.5	Orthorhombic
TiO_2	80	3.5	1.2	Tetrag.[c] (rutile, anatase)
HfO_2	25	5.7	1.5[a]	Mono.[b], tetrag.[c], cubic
ZrO_2	25	7.8	1.4[a]	Mono.[b], tetrag.[c], cubic

[a]Calculated by Robertson (See Ref. 153).
[b]Mono.=monoclinic.
[c]Tetrag.=tetragonal.
(b)

Illustration 10 : L'énergie de bande interdite est représentée en fonction de la constante diélectrique pour les matériaux envisageables en tant qu'oxydes de grille.
(a) issue de Peacock et Robertson [Peacock 2002]
(b) issue de Wilk, Wallace et Anthony [Wilk 2001]

Commençons par les composés ayant une permittivité très élevée.

Une très forte permittivité serait intéressante, mais, comme le montre le tableau, plus la permittivité est élevée et plus la largeur de leur bande interdite est faible et donc plus leurs propriétés d'isolants face au courant de fuite sont médiocres [Cheng 1999]. De plus, ces matériaux présentent une instabilité thermodynamique avec le silicium.

Examinons alors le haut du tableau et considérons les matériaux qui ont une permittivité juste supérieure à celle du SiO_2.

Les Si_3N_4, déjà utilisés, ont permis de diminuer le courant de fuite d'un facteur 10, mais leurs constantes diélectriques restent encore trop faibles au vu des exigences requises par l'ITRS pour les futures générations de transistor. Il en est de même pour Al_2O_3 et Y_2O_3.

Les diélectriques HfO_2, ZrO_2 et La_2O_3 avec une permittivité moyennement forte, semblent être les candidats les plus prometteurs, Ta_2O_5 étant à écarter du fait de son instabilité thermodynamique sur le silicium.

La_2O_3 semble être un bon candidat, il forme une interface stable et de bonne qualité avec le silicium sous les conditions du procédé, avec une permittivité relative entre 25 et 30 [Kang 2002] et une énergie de bande interdite de 5,5 eV. Il peut être obtenu sous forme amorphe [Ohmi 2003] ou polycristalline dans une phase cubique, hexagonale, ou composé d'un mélange des deux phases [Wilk 2001] [Kang 2002]. De plus, il est compatible avec les technologies de dépôt [Kang 2002], mais son utilisation reste tout de même difficile à cause de la sous-stoechiométrie du film ou sa sensibilité à l'eau [Guha 2000].

L'oxyde de zirconium ZrO_2, quant à lui, possède une permittivité relative moyenne de l'ordre de 25 [Wilk 2001]. Celle-ci dépend de sa structure cristalline qui peut se décliner sous 3 phases : cubique, tétragonale et monoclinique, cette dernière étant thermiquement la plus stable [Zhao 2002].

La phase cristalline du dépôt dépend des conditions de température et de pression mais aussi de la technique de dépôt utilisée. Avec une largeur de bande interdite assez grande pour répondre aux critères de sélection [Hou 2000], un décalage de bande suffisant avec le silicium, et une stabilité thermodynamique acceptable avec le silicium [Gutowski 2002], ZrO_2 se place en bonne position dans la liste des candidats.

Enfin, l'oxyde d'hafnium HfO_2 est un matériau qui présente de nombreuses similitudes avec l'oxyde de zirconium. On retrouve d'ailleurs les mêmes phases cristallines. La permittivité de HfO_2 massif peut toutefois être plus élevée (entre 25 et 40) [Hsu 1992] [Kukli 1997] et dépend là aussi de la structure cristalline de la couche déposée.

Les tableaux 3 et 4 rapportent les valeurs calculées par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), de permittivité relative et de largeur de bande interdite pour les différentes phases de l'oxyde d'hafnium et de l'oxyde de zirconium [Zhao 2002].

Les tableaux 3 et 4 rapportent les valeurs calculées par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), de permittivité relative et de largeur de bande interdite pour les différentes phases de l'oxyde d'hafnium et de l'oxyde de zirconium [Zhao 2002].

Nous notons bien, sur les tableaux 3 et 4, que ces grandeurs peuvent largement varier d'une phase cristalline à une autre. En comparant ces résultats avec les données de l'Illustration 10, qui ont été déduites à partir des mesures expérimentales, nous constatons une concordance entre les valeurs moyennes des permittivités, mais un désaccord en ce qui concerne les largeurs de bandes interdites.

Ce désaccord est principalement dû à ce que la DFT, dans sa version la plus courante qui ne tient pas compte des états excités, n'est pas bien adaptée au calcul des largeurs de bandes interdites. Les valeurs rapportées dans ces tableaux ne peuvent donc servir qu'à titre indicatif pour comparer les trois phases cristallines entre elles.

On peut noter que bien que la dépendance de la permittivité relative à la phase cristalline soit plus forte pour l'oxyde d'hafnium, la valeur moyenne de cette permittivité est supérieure à celle calculée pour ZrO_2.

Phase	ε_r	E_g(eV)
Cubique	37	2,63
Tétragognale	38	3,31
Monoclinique	20	2,98

Tableau 3 : Caractéristiques diélectriques calculées (largeur de bande & permittivité relative) des trois phases cristallines de ZrO_2

Phase	ε_r	E_g(eV)
Cubique	29	3,15
Tétragognale	70	3,84
Monoclinique	16 - 18	3,45

Tableau 4 : Caractéristiques diélectriques calculées (largeur de bande et permittivité relative) des trois phases cristallines de HfO_2 [Zhao 2002].

De plus, la valeur moyenne de la largeur de sa bande interdite est relativement grande, de l'ordre de 3,48 eV, et enfin, HfO_2 présente une meilleure stabilité thermodynamique sur le silicium que ZrO_2. Par ailleurs, il cristallise à des températures plus élevées que ce dernier. HfO_2 semble être le meilleur candidat pour remplacer l'oxyde de silicium.

Nous pouvons là encore souligner le rôle majeur joué par la simulation. En effet, la simulation s'est avérée être un outil de choix pour déterminer les propriétés physico-chimiques des oxydes et nous aider à compléter la liste des caractéristiques des différents matériaux candidats, nous permettant ainsi de faire le choix le plus juste possible.

III. Technologies de dépôt

Comme nous l'avons vu, le choix d'une technologie adéquate de dépôt est indispensable car elle a une très grande influence sur les qualités structurales et diélectriques du film déposé et donc sur les performances du futur dispositif.

Depuis l'avènement de la micro-électronique, de nombreuses méthodes de croissance de films minces ont été développées, chacune ayant ses avantages et ses inconvénients liés à l'application envisagée pour la couche. Il s'agit donc de trouver la technologie de dépôt offrant le meilleur compromis entre qualité du dépôt, rendement et prix de revient industriel pour une production de masse.

1. Technologies classiques

a) Le procédé sol-gel

Parmi les différentes familles de méthodes utilisées pour la synthèse de matériaux, on trouve le procédé sol-gel particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films. Lors d'une synthèse par voie sol-gel, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ (« le sol ») polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes « le gel ». Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique (Illustration 11).

Cette technique présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs, citons la très grande pureté et l'homogénéité des solutions liées au fait que les différents constituants sont mélangés à l'échelle moléculaire en solution. Citons aussi le contrôle de la porosité des matériaux et de la taille des nano-particules obtenues, les traitements thermiques requis à basses températures ainsi que la synthèse de matériaux inaccessibles par d'autres techniques. Nous pouvons aussi ajouter les performances optiques élevées des films réalisés [Livage1988]. Mais ces qualités ne permettent pas d'obtenir des films ayant les spécifications d'épaisseur requises pour les transistors MOS. Notons également que ce procédé nécessite l'utilisation de certains précurseurs relativement coûteux et il ne peut donc pas être retenu pour des applications industrielles à grande échelle.

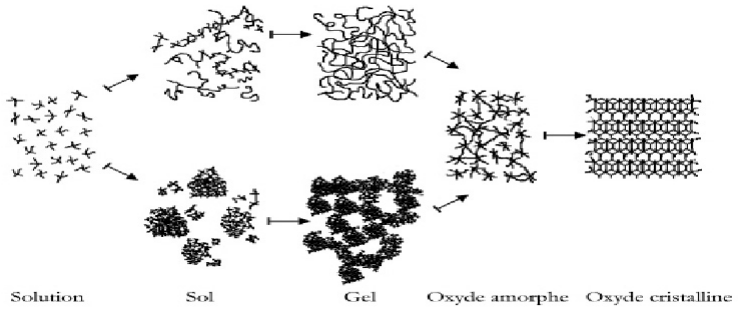


Illustration 11 : Schéma de principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin [Westin 1994]

Une autre famille que l'on retrouve fréquemment dans la littérature est celle des techniques de dépôt de type épitaxie. Il en existe deux formes principales.

b) Le procédé PVD

Le dépôt physique en phase vapeur (ou PVD pour l'anglais *Physical Vapor Deposition*) est une méthode de dépôt sous vide poussé et sous basse pression (10^{-2} à 10^{-4} mbar). La production de la phase vapeur y est assurée par deux mécanismes basés sur des phénomènes physiques : la pulvérisation cathodique et la vaporisation.

C'est de ce principe que cette méthode tire son nom « dépôt physique en phase vapeur ». Elle permet de déposer des matériaux sous la forme monocristalline (croissance épitaxiale) ou poly-cristalline. La pulvérisation cathodique consiste en un bombardement d'une surface cible par des particules énergétiques qui sont généralement des ions positifs (argon, néon) accélérés par un champ électrique. La cible est dans ce cas portée à un potentiel négatif (la cathode), d'où son nom « pulvérisation cathodique ».

La vaporisation des substances à déposer peut aussi être obtenue à partir d'un matériau que l'on peut chauffer par effet Joule, induction, faisceau laser, arc électrique, faisceau d'électrons, plasma, électrodes, rayonnement, résistance, ou décharge au gaz. C'est la méthode par vaporisation.

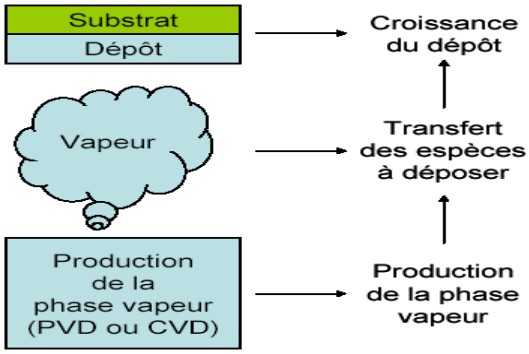


Illustration 12 : Principe du dépôt par PVD ou CVD

c) Le procédé CVD

Le procédé CVD (pour l'anglais *Chemical Vapor Deposition*) est, quant à lui, une technique utilisée depuis plus d'un siècle dans l'industrie céramique. Il consiste à mettre un ou plusieurs composés volatils, précurseurs du matériau à déposer, en contact soit avec la surface à recouvrir, soit avec un autre gaz au voisinage de cette surface, de façon à provoquer, directement sur le substrat, une réaction chimique donnant au moins un produit solide. Puis les sous-produits de la réaction sont entraînés et éliminés du réacteur. Ce procédé nécessite systématiquement un apport d'énergie pour activer la réaction chimique et favoriser l'adhérence du dépôt.

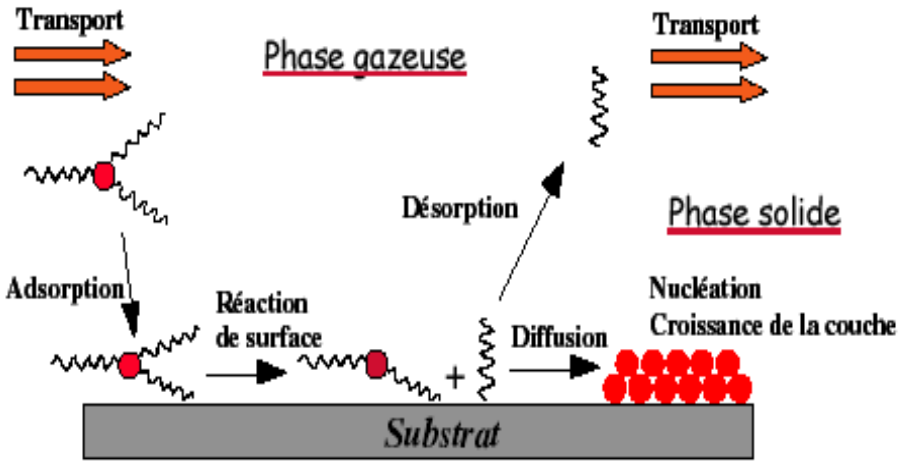


Illustration 13 : Principe du dépôt par CVD

C'est la température du substrat qui fournit l'énergie nécessaire à l'activation de la réaction ainsi qu'à la diffusion des atomes apportés à sa surface. Leur vitesse V de réaction est donnée par :

$$V = A.\exp\left(\frac{-Ea}{kT}\right)$$

où : A est le facteur de fréquence. E_a est l'énergie d'activation.
T la température. k la constante de Boltzmann.

Ainsi, à basse température, la vitesse de réaction V est faible et peut être inférieure à la vitesse d'arrivée des réactifs : les réactions de surface limitent donc la vitesse de dépôt. A haute température, c'est le transport de matière qui limite la vitesse de dépôt. La pression des gaz influe aussi énormément sur le dépôt : la diffusivité des gaz augmente fortement lorsque la pression diminue : le dépôt résultant est alors de meilleure qualité.

La technique CVD est largement utilisée pour la réalisation de dépôts car sa mise en œuvre est techniquement simple. Elle permet le dépôt de tous les types de matériaux, sous forme poly-cristalline ou amorphe mais nécessite en contrepartie des températures élevées. Du fait de sa facilité de mise en œuvre et de sa grande diffusion dans le monde industriel, elle semble être la famille de méthodes présentant le meilleur compromis entre critères diélectriques et économiques.

Le tableau 5 présente un rapide résumé de quelques caractéristiques propres aux deux méthodes examinées ici. On se rend compte que, bien que différentes, elles permettent toutes les deux de réaliser des films minces de bonne qualité. Mais il nous faut garder en tête que cette méthode doit pouvoir être transférable à l'industrie pour la fabrication de masse de transistors MOS.

	PVD	***CVD***
Conditions thermodynamiques	Vide poussé, pas (ou peu) de chauffage du substrat	De l'ultra vide à la pression atmosphérique, substrat à haute température (~1000 °C)
Morphologie du matériau	Polycristallin ou amorphe	Monocristallin à polycristallin
Contrôle de l'épaisseur	Correcte	Bon car possible en cours de croissance
Uniformité de l'épaisseur	Moyenne	Bonne
Qualité de la couche	Correcte	Bonne
Coût financier	Correct mais faible rendement	Correct avec fort rendement

Tableau 5 : Tableau de comparaison qualitative du dépôt par PVD et par CVD

Ce simple critère financier élimine le dépôt par PVD. En effet, bien que donnant des films de qualité acceptable, les coûts financiers nécessaires pour atteindre la qualité de couche requise en « micro-électronique » ainsi que le faible rendement de la méthode la rendent inutilisable pour une production de masse.

Le dépôt par CVD semble donner le meilleur compromis entre exigences industrielles et exigences micro-électroniques. De plus, deux de ses variantes permettent d'abaisser la température du dépôt et sont activement discutées dans la littérature : la technique de dépôt par MOCVD et celle par ALD.

d) Le procédé MOCVD

L'utilisation de précurseurs organo-métalliques dans un procédé de dépôt de type CVD, a permis d'abaisser considérablement la température de dépôt. Les précurseurs utilisés dans cette variante, la MOCVD (*Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*) présentent une certaine instabilité thermique du fait que l'atome métallique n'est pas lié directement à un atome de carbone, ce qui permet d'obtenir leur décomposition et leur réaction à température relativement basse, donc d'utiliser des substrats thermiquement sensibles.

L'autre intérêt de cette technique est la grande diversité des précurseurs disponibles. Cependant, des réactions parasites peuvent apparaître, entraînant l'introduction d'impuretés au sein de la couche. De plus, le prix des précurseurs reste encore trop élevé et, dans bon nombre de cas, ils ont une toxicité importante.

Illustration 14 : Représentation schématique d'un précurseur organométallique

2. ALD méthode de choix

Depuis quelques années, une nouvelle technique de dépôt de type CVD reçoit une attention toute particulière. Il s'agit du dépôt par ALD (Atomic Layer Deposition) dit dépôt par monocouche atomique. La principale différence de cette méthode inventée en Finlande par T. Suntola (1970) [Suntola 1977] réside dans le fait que les précurseurs sont injectés dans le réacteur de façon alternée.

Dans les procédés de dépôt CVD standard, les réactifs sont introduits simultanément et réagissent en phase vapeur aussi bien qu'avec la surface du substrat, créant des agrégats qui ajoutent une composante de rugosité indésirable au dépôt [Olivier 2008].

Pour la technique ALD, les réactifs sont introduits de manière alternative apportant chacun un élément du futur matériau. Les phases d'introduction des réactifs sont séparées par des phases de purge à l'aide de gaz inertes. Des réactions d'adsorption et des réactions entre les précurseurs et le substrat se succèdent alors, ce qui génère une croissance autolimitée.

Ce principe interdit donc les réactions en phase gazeuse entre les précurseurs, ce qui limite la formation d'agrégats et supprime la composante de rugosité propre aux réactions de type CVD [Leskelä 2002]. Le mécanisme de formation du film se déroule en plusieurs cycles de quatre phases (Illustration 15) :

Dans la phase (1), les molécules précurseurs du métal, (Hf pour le précurseur $HfCl_4$, sont injectées sous forme gazeuse dans le réacteur. Elles sont alors adsorbées sur la surface, puis réagissent avec les sites d'accroches de la surface du substrat. Cela implique donc une fonctionnalisation correcte du substrat afin d'assurer une couverture optimale de la couche. Dans le même temps, les sous-produits de réaction sont dégazés sous forme hydrogénée (sous forme HCl pour le précurseur $HfCl_4$).

La phase (2) est une étape de purge du réacteur par un gaz servant à éliminer les résidus de réaction ainsi que l'excès de précurseur.

La troisième phase consiste à faire interagir l'eau avec les espèces de la surface. Cela permet d'oxyder l'hafnium et de créer la monocouche de HfO_2. De plus, cette étape permet de refonctionnaliser la surface qui est à nouveau prête pour un nouveau cycle de dépot. En parallèle, les sous-produits sont là aussi dégazés et évacués par la formation de molécules hydrogénées (HCl).

La phase (4) est à nouveau une étape de purge servant à éliminer les résidus de réaction ainsi que l'excès de précurseur.

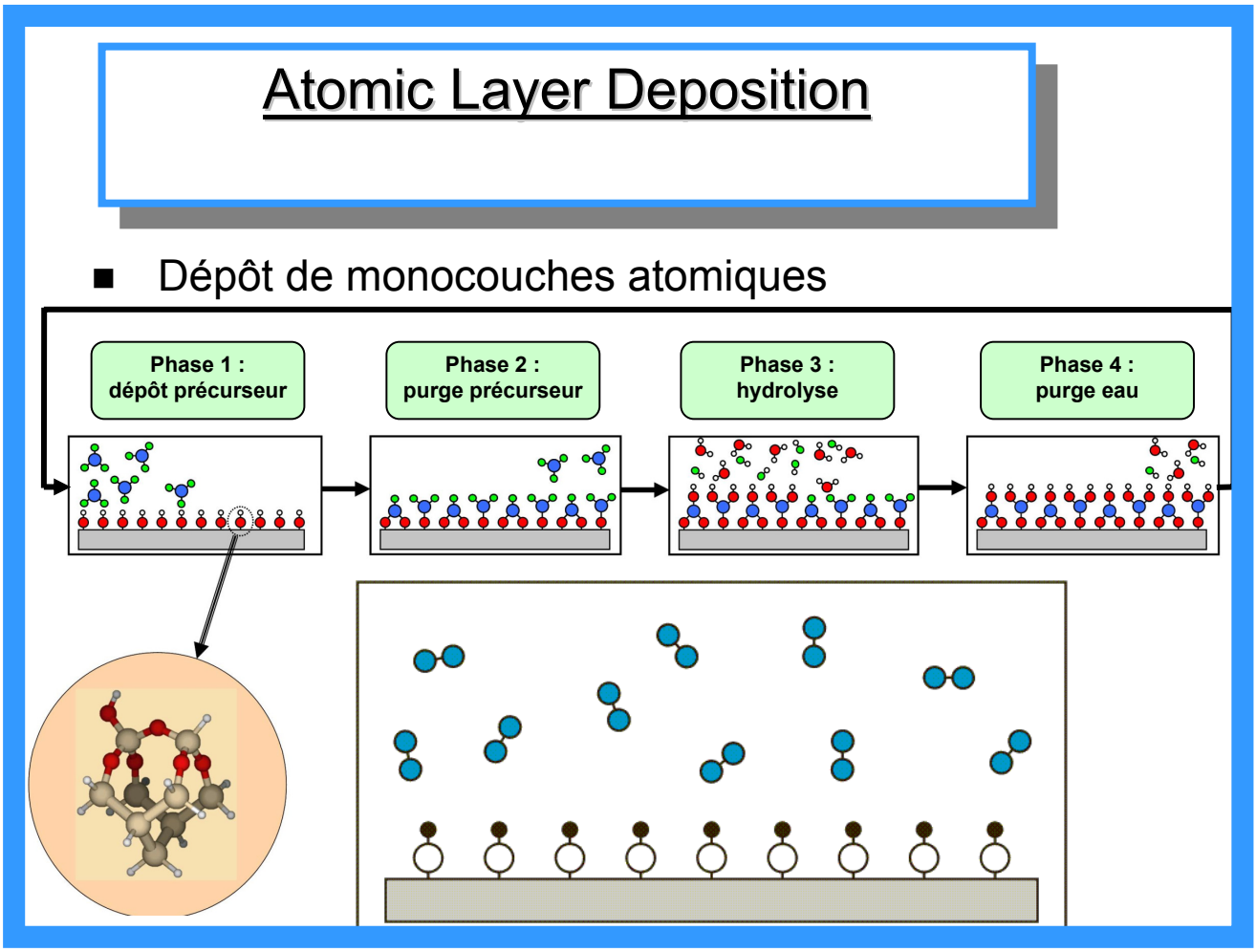


Illustration 15 : Principe du dépôt par ALD

Il suffit de réitérer ce cycle afin d'obtenir un film d'épaisseur voulue.

Le contrôle des réactions s'effectue par la surface et non par la quantité de réactif introduit [Blin 2003]. Une croissance convenable dépend de plusieurs facteurs :

- la concentration des sites d'adsorption réactifs à la surface (groupements hydroxyles) doit être élevée,
- les précurseurs utilisés doivent être des composés volatils,
- la durée de la purge par le gaz inerte entre chaque phase doit être suffisante pour éliminer les molécules de précurseur en excès ainsi que les sous-produits de réaction,
- la température doit favoriser les réactions de chimisorption entre le précurseur et les sites réactifs de la surface, sans que les précurseurs ne se décomposent ou ne se condensent en phase vapeur,
- la température de dépôt, aux alentours des 300°C, ainsi que le type de précurseur, doivent générer une contamination des films (par exemple par le Chlore pour le cas de $HfCl_4$) aussi faible que possible.

De plus, l'utilisation de l'eau dans les cycles ALD engendre l'incorporation de molécules d'eau, piégées dans la couche. Cela pourrait occasionner une recroissance de la couche de SiO_2 interfaciale qui, bien que souhaitée [Copel 2000] afin de conserver les avantages qu'offre naturellement l'interface SiO_2/Si, pourrait dégrader la constante diélectrique globale si elle est non maîtrisée [Gusev 2001].

IV. Méthodes de caractérisation

Nous avons déjà souligné dans les paragraphes précédents l'importance que revêt la structure atomique de la couche. La stœchiométrie, les propriétés cristallines, la rugosité, la structure d'interface, *etc.*, ne sont que quelques exemples de paramètres dont la maîtrise est indispensable pour valider la technique de dépôt. Pour ce faire, nous disposons de nombreuses méthodes de caractérisation des matériaux qui s'étendent de la caractérisation des performances électriques à la composition chimique de la couche.

De plus, ces méthodes s'avèrent être des aides précieuses dans la compréhension des mécanismes gouvernant la croissance, aussi bien que des outils permettant de suivre la croissance des couches. Notre but dans ce paragraphe est de faire une présentation rapide des principes de base de ces méthodes, principalement celles permettant d'obtenir des informations sur les propriétés structurelles et chimiques des films, et qui nous serviront de support expérimental à la validation de notre simulateur.

1. Méthodes optiques

Les méthodes optiques font partie des plus anciennes techniques de caractérisation de surface. L'utilisation croissante des traitements de surface (en optique, en technologie des semi-conducteurs, en métallurgie) a apporté un regain d'intérêt au développement de techniques optiques d'analyse de surface : ellipsométrie, diffraction et réflectométrie.

a) L'ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane (Illustration 16). Une valeur moyenne de la mesure effectuée en plusieurs points de cette surface permet d'obtenir une valeur globale de l'épaisseur de la couche, par exemple.

Les points forts de l'ellipsométrie sont : son caractère non destructif, sa large gamme de mesure (mesure d'épaisseur depuis une fraction de couche mono-atomique jusqu'à quelques micromètres), sa possibilité de contrôle *in situ* permettant la mesure d'épaisseur de couches pendant leur croissance en temps réel. Notons également que l'ellipsométrie spectroscopique permet d'effectuer des mesures sur tout un spectre et d'interpréter des structures complexes : multicouche, rugosité d'interface, homogénéité, *etc*.

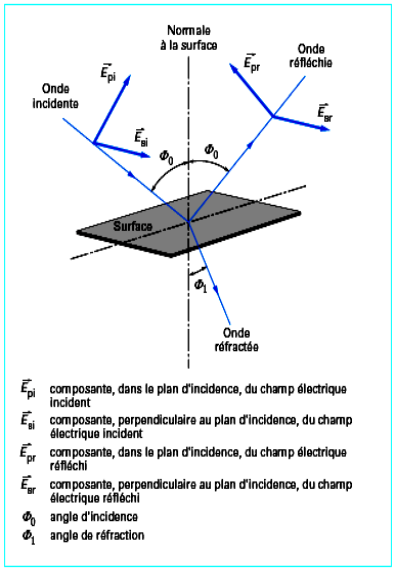


Illustration 16 : Principe de mesure par ellipsométrie [Azzam 1977]

b) La Diffraction des Rayons X (XRD)

La technique XRD est employée pour étudier la structure cristallographique des matériaux. Elle consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ et d'incidence θ sur un échantillon, et à observer la diffraction selon les plans cristallographiques.
La structure cristalline de l'échantillon peut ainsi être identifiée en utilisant la loi de Bragg qui s'exprime par la relation :

$$2\, d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

où : d_{hkl} distance inter-réticulaire. θ l'angle d'incidence des rayons X.
n l'ordre de la diffraction. λ la longueur d'onde des rayons X.

La taille de monocristaux peut être évaluée à partir de la largeur des raies de diffraction.

c) La Réflectivité des Rayons X (XRR)

Le principe de la technique XRR repose sur la mesure de la réflectivité spéculaire d'un faisceau parallèle de rayons X mesurée en incidence rasante. A partir d'un angle critique αc, le faisceau n'est plus totalement réfléchi et une partie de ce dernier pénètre dans l'échantillon. L'intensité du faisceau réfléchi diminue alors et l'interférence entre les rayons réfléchis par la surface et ceux réfléchis par l'interface substrat/film provoque l'apparition de franges lorsque l'angle α augmente (Illustration 17).

Cette technique permet d'évaluer la densité et l'épaisseur de la couche. La rugosité de surface ainsi que celle de l'interface (substrat/film et film/air) sont également accessibles par cette mesure.

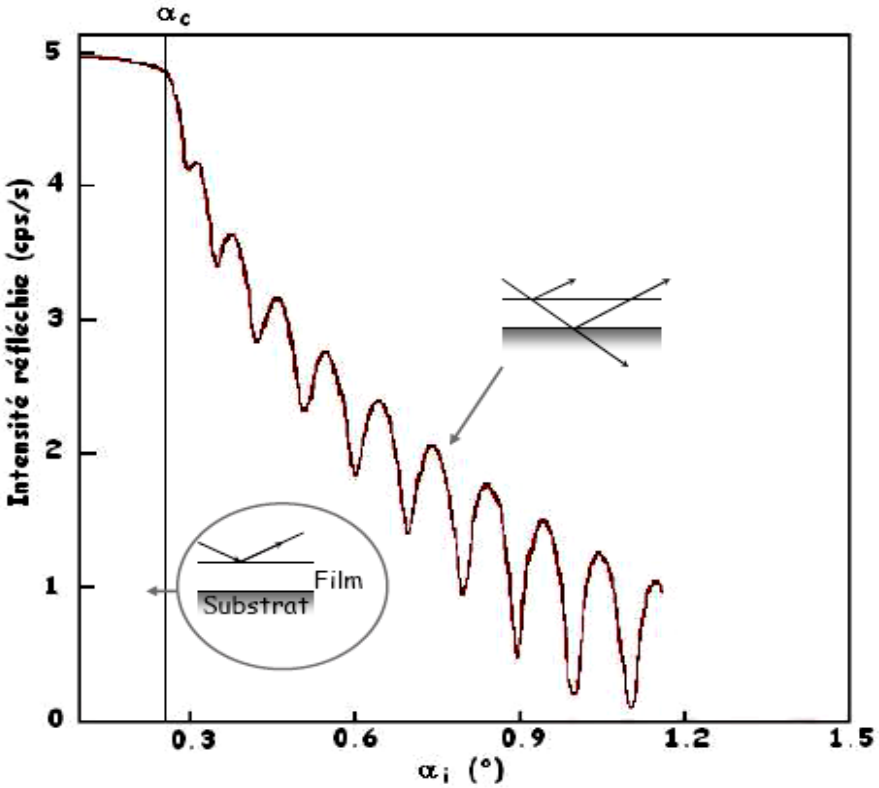


Illustration 17 : Principe de la réflectivité des rayons X [Dabertrand 2006]

2. Méthodes de microscopie à champ proche

a) Microscopie à Force Atomique AFM

La technique de mesure AFM permet de caractériser la morphologie des surfaces. Elle permet d'évaluer et de quantifier les variations de la topographie. Son principe repose sur les forces atomiques d'interaction (Van Der Waals et forces électrostatiques) entre une micro-pointe et l'échantillon. La surface est balayée par une pointe à faible rayon de courbure sensible aux interactions atomiques avec l'échantillon. La pointe est placée au bout d'un levier fixé sur un tube piézoélectrique qui s'étend ou se rétracte afin de conserver le contact avec la surface à analyser (Illustration 18).
Bien qu'il existe une autre méthode de caractérisation de couche par microscopie à champ proche basée sur la conduction par effet tunnel « microscopie par effet tunnel », le caractère isolant de la couche diélectrique déposée ne permet pas d'utiliser cette méthode pour les matériaux high-k.

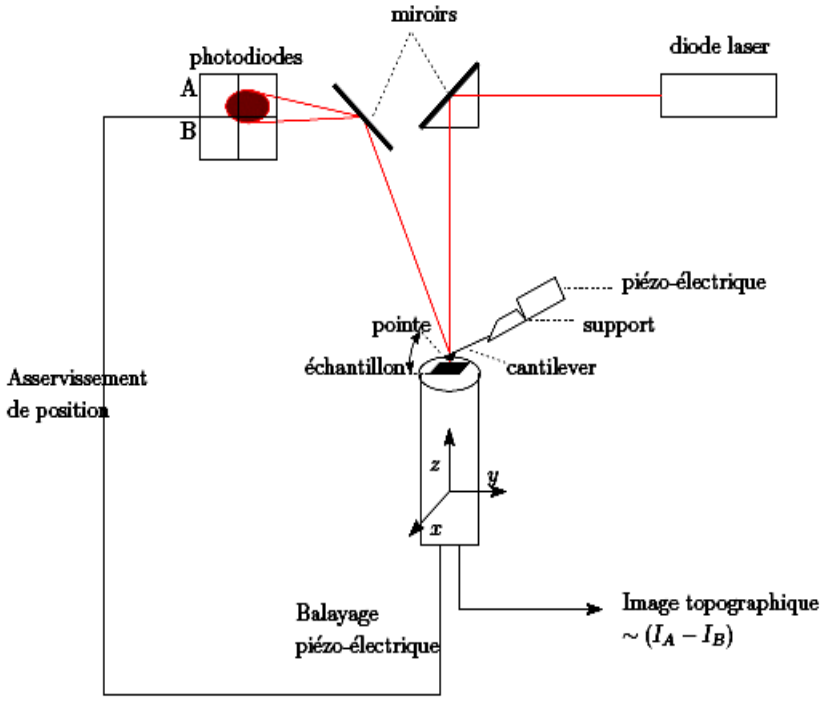


Illustration 18 : Principe de mesure par microscopie à force atomique

3. Méthodes de microscopie électronique

La microscopie électronique en transmission est bien adaptée à l'étude structurale et morphologique des couches minces. Cette méthode d'analyse, bien que destructive, fournit une information locale et renseigne notamment sur la taille et la forme des nanocristallites constituant les films.

En mode diffraction, elle permet d'accéder à la nature et à la structure cristalline du matériau et, couplée à un dispositif de microanalyse X, elle renseigne sur la composition élémentaire de l'échantillon (surface analysée = 1µm^2). Cette méthode d'analyse est très couramment utilisée pour la caractérisation de couches minces, permettant d'atteindre une résolution nanométrique (METC) et même de quelques angstrœms en mode de haute résolution (METHR).

Dans son principe, la microscopie électronique à transmission ressemble à la microscopie optique en lumière directe. Le faisceau d'électrons est émis par un canon à électrons, focalisé sur la préparation à l'aide de lentilles électromagnétiques et la traverse. Les électrons sont plus ou moins absorbés, l'image se forme derrière la préparation sur un écran fluorescent similaire à ceux qui équipent les téléviseurs noir et blanc.

4. Méthodes de spectroscopie

Les études par Microscopie Electronique en Transmission Conventionnelle (METC) et à Haute Résolution (METHR) sont généralement complétées par les méthodes de spectroscopie.

a) La spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge qui va exciter les modes de vibration des liaisons atomiques du matériau analysé. Elle permet, à travers la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des groupements chimiques présents dans le matériau.

Le spectre obtenu dépendra de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie, de la différence d'électronégativité des atomes et aussi de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure données, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau (Illustration 19).

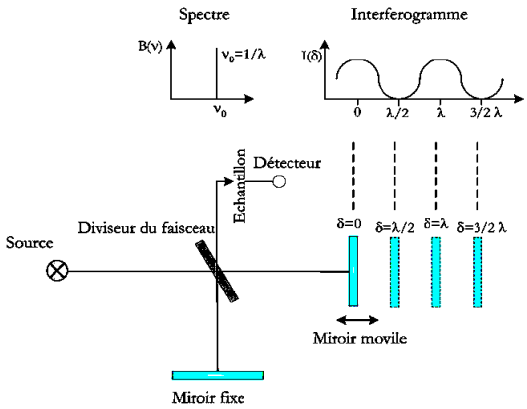


Illustration 19 : Principe de mesure par spectroscopie infrarouge

b) La spectroscopie de photoélectrons XPS

Le principe est basé sur la mesure de l'énergie cinétique des électrons émis par un échantillon sous l'impact d'un faisceau de photons X d'énergie hγ (Illustration 20). Tout électron de cœur ou de valence ayant une énergie de liaison inférieure à hγ peut être éjecté. Cette énergie est alors accessible par la simple relation de conservation de l'énergie :

$$E_{liaison} = h\gamma - E_{cinétique}$$

Le spectre en énergie de liaison des niveaux de cœur est caractéristique d'un atome dans un composé donné, ce qui permet son identification. Tous les éléments peuvent être détectés à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium. La technique s'applique aussi bien aux solides conducteurs qu'aux isolants avec une limite de détection de l'ordre de 0.2 % atomique pour un échantillon homogène.

La profondeur d'analyse est limitée par le libre parcours moyen des électrons dans la matière. Le signal enregistré est donc représentatif de la composition des premières couches atomiques (2 -10 nm).

De l'intensité d'une raie de photoélectrons, on peut déduire la concentration atomique de l'élément considéré. Les énergies de liaison des niveaux de cœur sont sensibles à l'environnement électronique de l'atome. Ce phénomène, appelé déplacement chimique, se traduit par des variations d'énergie de liaison. Les informations accessibles à partir de ce déplacement chimique concernent les états électroniques, la nature des liaisons chimiques, la variation des degrés d'oxydation par exemple.

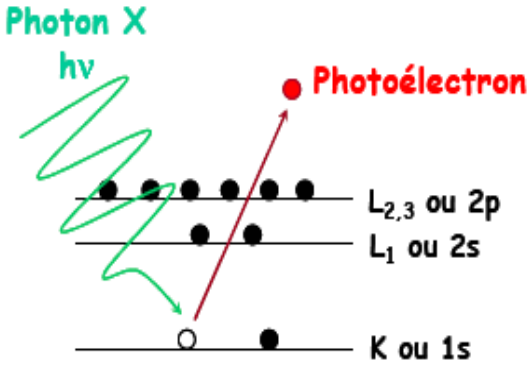


Illustration 20 : Principe de la spectroscopie de photoélectron [Dabertrand 2006]

c) La rétrodiffusion d'ions lents LEIS

La rétrodiffusion d'ions lents (LEIS = Low Energy Ion Scattering Spectroscopy) est une méthode d'analyse élémentaire de la surface externe. Dans une mesure de LEIS, l'échantillon est bombardé par un faisceau mono-énergétique d'ions He+ ou Ne+ de faible énergie cinétique, c'est à dire de l'ordre du keV. Les ions incidents qui rentrent en collision avec les atomes de la cible ont une probabilité d'être rétrodiffusés et de pouvoir être analysés en énergie. Selon la dose choisie (courant cible et temps d'exposition au faisceau), la mesure sera caractéristique du premier plan atomique ou permettra d'effectuer des profils de concentration sur les premières couches (Illustration 21).

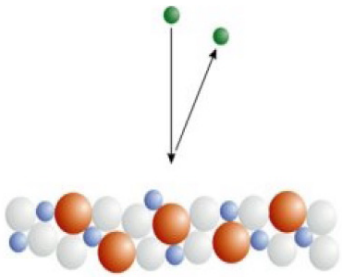


Illustration 21 : Principe de la rétrodiffusion [Blin 2003]

V. Conclusion

La réduction des dimensions des composants impose aujourd'hui des changements radicaux dans la manière d'appréhender l'élaboration des dispositifs micro-électroniques du futur, aussi bien d'un point de vue technologique que théorique.

Dans ce cadre, les oxydes de grilles MOS atteignent aujourd'hui des épaisseurs limites, perméables aux courants de fuite. Une solution, déjà adoptée par Intel, est de remplacer le SiO_2 par un matériau de permittivité plus élevée permettant l'utilisation de couches plus épaisses pour des performances comparables.

Nous avons passé en revue les matériaux à fortes permittivités et avons montré que, dans l'état actuel des technologies, l'oxyde d'hafnium était le meilleur candidat. Nous avons ensuite décrit les diverses méthodes de dépôt des couches minces et avons conclu que la méthode ALD était la plus appropriée pour l'oxyde d'hafnium.

Nous avons enfin donné un aperçu des techniques de caractérisation des couches, aussi bien celles qui sont utilisables au cours du dépôt que celles qui ne conviennent qu'au matériau déjà élaboré. Au-delà de leur intérêt propre, ces techniques vont nous servir dans notre travail pour valider nos modèles et simulations.

Références bibliographiques du chapitre 1

[Azzam 1977] R.M.A. Azzam and N.M. Bashara. − "Ellipsometry and polarized light" − North Holland − (1977).

[Blin 2003] Delphine Blin − Thèse : « Croissance et propriétés de films minces de HfO2 déposés par Atomic Layer Deposition pour des applications microélectroniques » − Université Montpellier II − Sciences et Techniques du Languedoc − (2003).

[Buchanan 1999] D.A. Buchanan, IBM Journal of Research and Development. 43, 245 (1999).

[Cheng 1973] Y.C. Cheng, E.A. Sulllivan, Journal of Applied Physics. 44, 923 (1973).

[Cheng 1999] B. Cheng, M. Cao, R. Rao *et al.*, IEEE Transaction on Electron Devices. 46, 1537 (1999).

[Copel 2000] M. Copel, M.A. Gribelyuk, E. Gusev, Applied Physics Letters. 76, 436 (2000).

[Dabertrand 2006] Karen Dabertrand – Thèse : « Croissance de diélectrique à forte permittivité par la technique MOCVD en phase liquide pulsée : élaboration et caractérisation de films de HfO_2 » – Université Joseph Fourier – (2006).

[Ellis 1999] K.A Ellis, R.A Buhrman, Applied Physics Letters. 74, 7 (1999).

[Feldman 2001] L.C. Feldman, in : E.Y.J. Chabal (Ed.), − "Fundamental Aspects of Silicon Oxidation" − Springer − 1 (2001).

[Frank 2001] D.J. Frank, Proceedings of the IEEE. 89, 3, 259 (2001).

[Green 2001] M.L. Green, E.P. Gusev, R. Degraeve *et al.*, Journal of Applied Physics. 90, 2057 (2001).

[Guha 2000] S. Guha, E. Carter *et al.*, Applied Physics Letter. (2000).

[Guo 1998] X. Guo, T.P. Ma, IEEE Electron Device Letters. 19, 6 (1998).

[Gusev 2000] E.P. Gusev, in : G. Pachionni (Ed.), − "Defects in SiO2 and Related Dielectrics: Science and Technology" − Kluwer Academic Publishers, Dordrecht − 1 (2000).

[Gusev 2001] E.P. Gusev, E. Cartier, D.A. Buchanan, M. Gribelyuk, M. Copel, H. Okorn-Schmidt, C.D'Emic, Microelectronic Engineering. 59, 341 (2001).

[Gutowski 2002] Gutowski, J.E. Jaffe, C.L. Liu *et al.*, Applied Physics Letters. 80, 11, 1897 (2002).

[Henry1982] M.HENRY − Optique ondulatoire. A 191, traité − Sciences fondamentales (1982).

[Henry1991] M. HENRY − Activité optique. R 6 470, traité − Mesures et Contrôle (1991).

[Hubbard 1996] K.J. Hubbard, D.G. Scholom, Journal of Material Research, 11, 11 (1996).

[Hsu 1992] C.T. Hsu, Y.K. Su, and M. Yokoyama, Japanese Journal Applied Physics. 31, 2501 (1992).

[Intel] Intel.com.

[ITRS] Semiconductor Industry Association (SIA), "ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors)," website: http://public.itrs.net, 2003 ed., Austin, TX. Int. SEMATECH, 2003.

[ITRS 2005] "ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors)," website: http://www.itrs.net/Links/2005itrs/FEP2005.pdf.

[ITRS 2007] "ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors)," website: http://www.itrs.net/Links/2007ITRS/2007_Chapters/2007_Modeling.pdf.

[Kang 2002] S.W. Kang and S.W. Rhee, Journal of Electrochemical Society. 149, 6 (2002).

[Kukli 1997] K. Kukli, J. Arik, A. Aidla, H. Simon, M. Ritala, and M. Leskela, Applied Surface Science. 112, 236 (1997).

[Lee 1999] B.H. Lee, L. Kang, W.J. Qi *et al*., IEDM'99 Technical Digest. 556 (1999).

[Leskelä 2002] M. Leskelä, M. Ritala, Thin Solid Films. 409, 138 (2002).

[Livage 1988] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Progress in Solid State Chemistry. 18, 259-341 (1988).

[Lo 1997] S.H. Lo, D.A. Buchanan, Y. Taur *et al*., IEEE Electron Device Letters. 18, 5, 209 (1997).

[Moore 1975] G.E. Moore, IEEE IEDM Technical Digest. 11 (1975).

[Massoud 1975] H.Z. Massoud, J.P. Shiely, A. Shanware, Material Research Society Symposium. Proc. 567, p. 227 (1999).

[Ohmi 2003] Ohmi, C. Kobayashi, I. Kashiwagi *et al*., Journal of Electrochemical Society. 150, 7 (2003).

[Olivier2008] S. Olivier, J-M. Ducere, **C. Mastail**, G. Landa, A. Esteve, and M. Djafari Rouhani, Chemistry of Materials. 20, 1555 (2008).

[Peacock 2002] P.W Peacock and J. Robertson, Journal of Applied Physics. 92, 8 (2002).

[Rim 2002] K. Rim, E.P. Gusev, T, Kanarsky *et al*., VLSI Technology Digest of technical paper. 12 (2002).

[Robertson 2004] J. Robertson, The European Physical Journal Applied Physics. 28, 265 (2004).

[Schenk 1997] A. Schenk and G. Heiser, Journal of Applied Physics. 81, 7900 (1997).

[SPECTRUM] spectrum.ieee.org.

[Suntola 1977] T. Suntola, J. Antson, United States Patent. 4, 058, 430 (1977).

[Taur 1995] Y. Taur *et al.*, IBM Journal of Research and Development. 39, 245 (1995).

[Taur 1997] Y. Taur *et al.*, Proceedings of the IEEE. 85, 486 (1997).

[Wallace 2002] R.M Wallace and G.D Wilk, MRS Bulletin. 27 (2002).

[Wallace 2003] R.M Wallace and G.D Wilk, Critical Review in Solid State and Material Sciences. 28, 231 (2003).

[Westin 1994] G. Westin, Chemical Communications, (Stockholm University). 4 (1994).

[wikipedia] wikipedia.org.

[Wilk 2001] G.D Wilk, R.M Wallace, J.M Anthony, Journal of applied Physics. 89, 10, 5243 (2001).

[Yang 1999] H. Yang, G. Lucovsky, Technical Digest of International Electron Devices Meeting. 245, 8 (1999).

[Zhao 2002] X. Zhao and Vanderbilt, Proceedings of the 2002 MRS Fall Meeting, 745, p.N7, 2, 1 (2002).

Chapitre 2 : Méthodologies de simulation

La connaissance à un niveau atomique des aspects structuraux, dynamiques, et des propriétés des matériaux est particulièrement importante pour mieux comprendre et maîtriser leur fabrication. Dans de nombreux cas, l'obtention du détail microscopique par les techniques expérimentales conventionnelles s'avère extrêmement difficile, s'accompagnant d'un coût souvent conséquent et elle demeure même, dans certains cas, tout simplement inaccessible.

Cependant, la véritable explosion des moyens informatiques amorcée depuis une dizaine d'années, et le développement d'algorithmes performants, rendent possible l'étude de structures atomiques de complexité croissante par les méthodes de la chimie analytique.

L'objectif de ce travail est d'accéder aux détails atomiques d'une couche mince d'oxyde d'hafnium et aussi de comprendre les principaux mécanismes dirigeant la croissance d'une telle couche au travers « d'expériences informatiques ».

Pour ce faire, de nombreuses méthodes sont actuellement disponibles, parmi lesquelles les méthodes ab initio*, la dynamique moléculaire, ou encore les simulations de Monte-Carlo. Ces différentes approches théoriques peuvent être vues à bien des égards comme le pont reliant l'observation expérimentale macroscopique à son pendant microscopique.*

Ce chapitre a pour objectif de faire une présentation de ces différentes techniques de simulation et surtout de mettre en exergue les raisons qui nous auront incités à choisir telle méthode plutôt que telle autre.

I. Méthodes de simulation à l'échelle atomique

Les propriétés physico-chimiques et électroniques des systèmes atomiques ou moléculaires sont maintenant accessibles avec une grande précision. L'évolution sans cesse croissante de la puissance des ordinateurs, l'amélioration permanente des théories ainsi que des méthodes de résolution des équations qui régissent la mécanique quantique, nous permettent aujourd'hui d'obtenir des résultats numériques qualitativement comparables à ceux mesurés de façon expérimentale.
Il est possible d'avoir accès à l'ensemble des propriétés électroniques et chimiques d'un système, ou encore de simuler une réaction chimique et de suivre la trajectoire d'approche des réactifs, leurs transformations, les produits obtenus en fin de réaction et même leurs états de transition. Il est également possible de calculer les énergies des différentes formes moléculaires qui composent le chemin de réaction et donc d'avoir l'énergie des états de transition.

1. Principe des méthodes *ab initio*

Ce sont les méthodes les mieux à même de décrire la matière au niveau atomique car elles ne nécessitent, tout du moins en théorie, aucune introduction de paramètre empirique, seule la nature des atomes (numéro atomique, masse et nombre d'électrons) suffit.

Ces méthodes ont toutes pour objectif la résolution de l'équation de Schrödinger [Schrödinger 1926] qui s'écrit dans sa formulation indépendante du temps dans le cas stationnaire :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r};\vec{R}) = E\Psi(\vec{r};\vec{R}) \qquad \text{équation } 1$$

où : $\hat{H}$ est l'opérateur hamiltonien du système
Ψ est la fonction d'onde du système
E est l'énergie totale du système

Cette équation fait donc apparaître la fonction d'onde Ψ , nous permettant de traiter de façon explicite les électrons. Dans l'équation *1*, également appelée équation aux valeurs propres de l'énergie, l'opérateur observable hamiltonien est appliqué à la fonction d'onde et donne accès à la valeur propre E qui correspond à l'énergie totale du système étudié.

Nous nous placerons dans l'approximation de Born-Oppenheimer [Born 1927].

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\vec{p}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{Ne}(\vec{r};\vec{R}) + \hat{V}_N(\vec{R}) \qquad \text{équation } 2$$

Cette approximation permet dans un premier temps de négliger le terme cinétique lié au déplacement des noyaux atomiques dans le calcul de l'hamiltonien du système et dans un deuxième temps, de décorréler le mouvement des noyaux de ceux des électrons. La fonction d'onde totale peut alors s'écrire comme le produit d'une fonction d'onde électronique $\wp(\vec{r};\vec{R})$ et d'une fonction d'onde nucléaire $\chi(\vec{R})$.

$$\Psi(\vec{r};\vec{R}) = \chi(\vec{R})\wp(\vec{r};\vec{R}) \qquad \text{équation } 3$$

Le problème se résume alors à la résolution de l'équation de Schrödinger pour des électrons se mouvant dans un potentiel créé par les noyaux fixes.

$$\left[\hat{T}_e(\vec{p}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{Ne}(\vec{r};\vec{R}) + \hat{V}_N(\vec{R})\right]\wp(\vec{r};\vec{R}) = E(\vec{r})\,\wp(\vec{r};\vec{R}) \qquad \text{équation } 4$$

Avec : $\hat{T}_e$, opérateur de l'énergie cinétique des électrons

$\hat{V}_{ee}$, opérateur de l'énergie potentielle de répulsion coulombienne électrons-électrons

$\hat{V}_{Ne}$, opérateur de l'énergie potentielle d'attraction coulombienne noyaux-électrons

$\hat{V}_N$, opérateur de l'énergie potentielle de répulsion coulombienne noyaux-noyaux

$\vec{p}$, vecteur des 3n dimensions moments cinétiques électroniques

$\vec{r}$, vecteur des 3n degrés de liberté électroniques

$\vec{R}$, vecteur des 3N degrés de liberté des noyaux

Cependant, la solution n'est pas évidente pour autant. L'équation ainsi formulée ne peut pas encore être résolue de manière exacte, excepté pour les systèmes mono-électroniques simples de type hydrogénoïde.

Pour les systèmes poly-électroniques, la complexité de résolution vient des interactions électrons-électrons, mais aussi du partage des électrons entre tous les noyaux. Il s'agit ici des interactions entre chacun des électrons avec les noyaux autres que son propre noyau. Il s'avère donc nécessaire de faire d'autres hypothèses, d'autres approximations afin de simplifier la description de ces interactions.

Pour résoudre cette équation (équation *4*), deux approches principales se distinguent :

- les méthodes utilisant la fonction d'onde Ψ dites Hartree Fock et post Hartree Fock,
- les méthodes basées sur la densité électronique ρ dites Fonctionnelle de la Densité.

2. Méthodes type Hartree Fock

Ces méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger, dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, introduisent la notion d'orbitales atomiques et moléculaires.

L'approximation introduite par Hartree dans les années 30 [Hartree 1928] consiste à écrire la fonction d'onde poly-électronique $\wp(\vec{r})$ sous la forme d'un produit de fonctions d'onde mono-électroniques $\varphi(\vec{r}_i)$ (équation *5*), connu sous le nom de produit de Hartree ou encore « les orbitales atomiques » pour un système atomique. Il s'en suit pour un système contenant n électrons que,

$$\wp(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\ldots,\vec{r}_n) = \varphi(\vec{r}_1)\varphi(\vec{r}_2)\ldots\varphi(\vec{r}_n) \qquad \text{équation } 5$$

Cette approximation permet de contourner la difficulté provenant de la corrélation électronique, nous ramenant à une vision champ moyen où un électron se déplace dans le potentiel moyen purement coulombien créé par la présence des autres électrons.

$$\left[\sum_i \left(\hat{h}_i + \hat{V}_{ee}(\vec{r}_i)\right)\right]\varphi(\vec{r}_1)...\varphi(\vec{r}_n) = E_{Ha}\varphi(\vec{r}_1)...\varphi(\vec{r}_n) \qquad \text{équation } 6$$

avec $\hat{h}_i = \hat{T}_e(\vec{p}_i) + \hat{V}_{Ne}(\vec{r}_i)$ hamiltonien mono-électronique pour l'électron *i*

Malheureusement, l'énergie E_{Ha} obtenue dans cette approximation est beaucoup trop surestimée car ces orbitales ne satisfont pas au principe d'exclusion de Pauli, selon lequel la fonction d'onde de Hartree doit être antisymétrique par permutation des électrons.

Tirant avantage de la simplification de Hartree, Fock apporta une correction à cette approximation en écrivant la fonction d'onde d'un système moléculaire sous la forme d'une combinaison des fonctions d'onde de chaque électron, tenant compte du spin (α,β) des électrons (les spin orbitales) et du principe d'antisymétrie de Pauli [Pauli 1925].

La fonction d'onde poly-électronique résultante, appelée fonction d'onde de Hartree Fock Restreinte, se présente alors sous la forme d'un simple déterminant, « déterminant de Slater » [Slater 1925] (équation *7*).

$$\wp^{RHF}(r_1, r_2, ..., r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{vmatrix} \varphi_1\alpha(1) & \varphi_1\beta(1) & ... & \varphi_{(n/2)}\alpha(1) & \varphi_{(n/2)}\beta(1) \\ ... & ... & ... & ... & ... \\ ... & ... & ... & ... & ... \\ \varphi_1\alpha(n) & \varphi_1\beta(n) & ... & \varphi_{(n/2)}\alpha(n) & \varphi_{(n/2)}\beta(n) \end{vmatrix} \qquad \text{équation } 7$$

Le problème revient dans ce cas à résoudre un système d'équations mono-électroniques appelées équations de Hartree Fock (équation *8*)

$$F\varphi_i(\alpha_i) = \varepsilon_i\varphi_i(\alpha_i) \qquad \text{équation } 8$$

où F est l'opérateur de Fock $\hat{F} = \hat{h}_i + \sum_j \left(\hat{J}_j - \hat{K}_j\right)$ et se compose de la somme de deux termes que l'on peut associer au champ moyen que voit un électron dû à la présence des autres électrons. Le premier terme appelé opérateur de coulomb J traduit le potentiel moyen créé par la présence des autres électrons et le second, opérateur d'échange K, la correction à ce potentiel due à l'antisymétrie.

Dans cette approximation, en plus du champ moyen électrostatique, on retrouve l'interaction d'échange qui empêche deux électrons de même spin de se retrouver au même endroit. L'interaction d'échange contribue à diminuer largement l'énergie totale du système. La méthode de résolution numérique la plus utilisée pour déterminer l'énergie d'un système dans le cadre de la méthode Hartree-Fock est la méthode de champ auto-cohérent.

Il s'agit d'une méthode variationnelle [Szabo 1982] où, à chaque nouvelle itération, l'opérateur de Fock est mis à jour avec la fonction d'onde calculée à l'itération précédente. Le calcul s'arrête lorsque la convergence est obtenue.

Bien que formellement solubles, les équations de Hartree-Fock sont encore trop complexes pour permettre une résolution numérique, et une transformation supplémentaire est nécessaire. Les orbitales moléculaires Hartree-Fock (OM) sont définies comme une combinaison linéaire des fonctions d'onde mono-électronique (Linear Combinaison of Atomic Orbital) centrées sur le noyau des atomes de la molécule appelées fonctions de base.

Il existe deux types principaux de fonctions de base, celles utilisant des fonctions de Slater [Slater 1929] pour décrire les fonctions d'onde mono-électronique, et celles utilisant des fonctions de type Gaussienne [Boys 1950]. Le choix du type de fonction d'onde utilisé provient encore une fois d'un compromis entre la qualité des résultats attendus et la rapidité du calcul.

Malgré les résultats très convaincants obtenus grâce à cette méthode, l'énergie demeure surestimée. Cette surestimation est en fait due à l'absence de prise en compte des effets de la corrélation électronique.

Ces interactions, bien qu'en général petites par rapport aux autres termes de l'hamiltonien sont si nombreuses qu'elles ne sont pas négligeables. Des méthodes non décrites ici, appelées Méthodes Post Hartree-Fock ont permis d'améliorer les résultats des méthodes Hartree-Fock comme par exemple :

- la méthode d'Interaction de Configuration (CI) qui est une méthode post Hartree-Fock permettant d'inclure les corrélations électroniques [Boys* 1950]
- la méthode de perturbation de Moller-Plesset (MP) qui inclut un terme d'excitation dans l'hamiltonien [Pople 1976] [Moller 1934].

Ces méthodes sont cependant très coûteuses en temps et en puissance de calculs, et ne sont donc applicables qu'à de petits systèmes.

3. Méthode type Fonctionnelle de la Densité

Cette méthode tire son nom du principe fondamental sur lequel elle s'appuie et qui est énoncé dans le théorème d'Hohenberg et Kohn publié en 1964 [Hohenberg 1964] : « l'énergie d'un système à N électrons, dans son état fondamental, et toutes ses autres propriétés, sont totalement définies par la densité électronique $\rho(\vec{r})$ du système de l'état fondamental», associée à la fonction d'onde du système par la relation suivante (équation *9*) :

$$\rho(\vec{r}) = 2\sum_{i=1}^{N} \left| \Psi_i(\vec{r})^2 \right| \qquad \text{équation } 9$$

En d'autres mots, l'énergie totale d'un système dans son état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique (équation 10).

$$E[\rho(\vec{r})] = \int V_{ext}[\rho(\vec{r})] d^3r + F[\rho(\vec{r})] \qquad \text{équation } 10$$

$F[\rho(\vec{r})]$ est cette fonctionnelle universelle de la densité.

Elle contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie. Le terme $V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r}$ quant à lui prend en compte les interactions noyaux-électrons.

De plus, dans leur théorie, Hohenberg et Kohn tirent avantage de l'utilisation du principe variationnel et démontrent que le minimum de l'énergie est obtenu pour la valeur exacte de la densité $E_o = \min_{\sigma} E\,\rho(\vec{r})$.

La seule difficulté reste à déterminer $F[\rho(\vec{r})]$.
Kohn et Sham proposent à cet effet en 1965 [Kohn 1999] la formalisation suivante : écrire la fonctionnelle sous la forme d'une contribution cinétique et une contribution d'interaction électronique (équation *11*).

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] \qquad \text{équation } 11$$

$T[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du système électronique et $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$ est le terme d'interaction électrons-électrons.

Bien que l'expression de $T[\rho(\vec{r})]$ et celle de $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$ ne soient pas connues, leur idée a été d'écrire ces deux termes en fonction de $T[\rho(\vec{r})]_S$ (énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction et de même densité électronique) et de $E_H[\rho(\vec{r})]$ (énergie d'interaction coulombienne d'une distribution de charge classique) qui présente l'avantage d'être facilement calculable.

Finalement on aboutit à l'expression suivante (équation *12*) :

$$E[\rho(\vec{r})] = \int V_{ext}[\rho(\vec{r})]d^3\vec{r} + T_S[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \qquad \text{équation } 12$$

où l'on voit apparaître explicitement un terme $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ qui correspond à la fonctionnelle d'échange et de corrélation qui prend en compte l'énergie d'échange provenant de l'antisymétrie de la fonction d'onde et la corrélation dynamique résultant du mouvement instantané des électrons.

La seule inconnue de notre problème devient ce terme d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ qui malheureusement n'est pas plus facile à calculer que $F[\rho(\vec{r})]$ mais qui présente l'avantage d'être, en général, très petit devant les autres termes de l'énergie et c'est sur lui que l'on réalise les seules approximations de cette méthode.

Ce sont ces approximations qui définissent le type de fonctionnelle que l'on utilise.
Il en existe trois familles :

- les fonctionnelles dites locales (LDA) où la fonctionnelle ne dépend que de la densité électronique en chaque point du système $\rho(\vec{r})$. Cette approximation nous place donc dans le cas d'un gaz homogène d'électrons et est efficace pour des systèmes où la densité électronique varie lentement [Garcia 1992] [Gunnarsson 1977] [Jones 1989] [Kutzler 1992]. Les fonctionnelles LDA récentes donnent également de bons résultats même quand la densité varie de façon importante.

- les fonctionnelles dites non locales, ou du « gradient généralisé » qui sont reliées à la fois à la densité électronique en chaque point du système $\rho(\vec{r})$ et à son gradient, ce qui permet de mieux rendre compte des variations de la distribution électronique dans le nuage d'électrons induites par les effets de la corrélation électronique [Juan 1993].
- les fonctionnelles dites hybrides qui incluent une partie Hartree Fock et une partie DFT dans la description de l'énergie d'échange et de corrélation. Ces fonctionnelles introduites par Becke [Becke 1993] [Becke* 1993] [Becke 1994] sont principalement utilisées dans le cas de systèmes contenant des métaux de transition.

Le choix d'une fonctionnelle est orienté par le système étudié : nombre et nature des atomes, géométrie, symétries, invariances. C'est un exercice délicat et il n'existe pas de méthode systématique d'amélioration des résultats. Il s'ensuit une impossibilité d'évaluer les erreurs de calcul sans recourir à une comparaison avec d'autres méthodes ou avec l'expérience.

4. Conclusion

Pour beaucoup de phénomènes, la résolution des équations de la mécanique quantique, plus proche de la réalité physique, nécessite un volume de calculs trop important, même pour des ordinateurs parallélisés. De ce fait, les équations de la mécanique quantique sont surtout utilisées pour étudier des réactions chimiques faisant intervenir un petit nombre d'atomes (de l'ordre de 100 atomes).

II. Méthode de simulation à l'échelle nanoscopique

1. La Dynamique Moléculaire

La Dynamique Moléculaire est à l'origine une simulation du mouvement des atomes et des molécules d'un système donné [Rooks 1983]. Cette technique est largement utilisée pour accéder aux propriétés des solides, des liquides et des gaz. Elle est utilisée en microélectronique, pour étudier par exemple la diffusion d'éléments dopant dans un substrat [Sakib-Khan 1998] ou encore la formation d'interfaces [Pasquarello 1998]. En biologie, elle est employée pour étudier les conformations des macromolécules, et pour la compréhension des mécanismes réactionnels des protéines dans les structures biologiques.

Le principe de la dynamique moléculaire, particulièrement simple, consiste à générer les trajectoires d'un ensemble fini de particules. On simule le mouvement des atomes en calculant au cours du temps les différentes positions des atomes d'un système donné.

Ces atomes sont considérés comme des points matériels auxquels on assortit des données statiques (une masse, une charge électrique et un type), et des données dépendantes du temps (une position dans l'espace et un vecteur vitesse). Le mouvement de ces atomes est régi par l'équation du mouvement de Newton ou par l'équation du mouvement de Langevin suivant le type de simulation que l'on désire effectuer.

Cette approche, a priori discutable, se trouve justifiée par le fait que l'approximation de Born Oppenheimer nous permet de dissocier le mouvement des électrons de celui des noyaux.

Pour calculer le mouvement des atomes d'un système, on effectue itérativement une intégration numérique des équations du mouvement [Rünger 1992]. Et ainsi, de proche en proche, à partir des positions et des vitesses initiales des atomes, on calcule la suite au cours du temps des positions et des vitesses des atomes du système.

Pour intégrer l'équation du mouvement, il faut donc, à chaque pas d'intégration, calculer les forces qui s'exercent entre les atomes du système et qui les font « bouger ».

Cette méthode nécessite donc l'emploi d'un pas de temps δt extrêmement petit ; on doit en effet pouvoir négliger les éventuelles variations des forces pendant cet intervalle de temps. Les intervalles utilisés sont de l'ordre de 10^{-15} s.

Dans le modèle classique utilisé traditionnellement, on considère trois types de forces :

- les forces d'interactions classiques (forces électrostatiques de Coulomb et des forces de Van Der Waals), qui s'exercent entre chacune des paires d'atomes du système.
- les forces de liaisons (dérivées de plusieurs fonctions d'énergie empiriques) qui s'exercent entre les atomes d'une même molécule. Elles rendent compte des déformations des liaisons entre ces atomes.
- les forces de contraintes qui sont principalement utilisées pour maintenir les atomes dans l'espace de simulation et éventuellement simuler l'influence du milieu extérieur sur le système étudié.

Mais bien que nous permettant de réaliser des simulations de 1 à 100 nanosecondes, sur des systèmes relativement étendus (jusqu'à un million d'atomes), ce modèle n'est suffisamment précis que dans des cas où l'on étudie des phénomènes sans réaction chimique. C'est-à-dire quand il n'y a pas de rupture de liaison entre les atomes du système.

L'utilisation d'un modèle quantique ou semi-quantique permet de pallier à cette limitation. Ici, les mécanismes réactionnels, mal décrits par la mécanique classique, seraient traités par des méthodes quantiques. Seuls les mouvements des noyaux resteraient du ressort de la Dynamique Moléculaire.

Mais on se retrouve bien vite avec des temps de calcul plus importants que ceux rencontrés lors des calculs *ab initio* limitant à nouveau le nombre d'atomes ainsi que la durée des phénomènes simulés. De plus, pour obtenir une précision de l'ordre des calculs *ab initio* le pas de temps doit être extrêmement petit, et on se trouve devant des temps de calcul extrêmement longs.

La dynamique moléculaire se retrouve affublée d'un troisième défaut : le temps de calcul ainsi que la précision des résultats obtenus en fin de simulation dépendent directement des forces utilisées pour décrire les interactions. Ces forces doivent être suffisamment simples pour ne pas trop pénaliser le temps de calcul, mais décrire convenablement toutes les interactions du système pour ne pas conduire à des résultats purement irréalistes.

De plus, générer des potentiels inter-atomiques permettant de travailler sur les structures hétérogènes et complexes, tels que les systèmes atomiques que nous voulons étudier est un sujet délicat et non résolu en pratique. En effet, il n'existe pas de banque de données pour ces potentiels et un travail supplémentaire extrêmement long et fastidieux nous attend alors.

III. Méthodes de simulation vers l'échelle microscopique

Parmi les modèles de simulation permettant de traiter les systèmes atomiques de grande taille, on retrouve les méthodes de simulation de type Monte-Carlo. Ces méthodes sont toutes basées sur le principe du tirage aléatoire : « si on réalise un grand nombre de fois un tirage aléatoire dans les mêmes conditions, la solution statistique tend vers la prévision probabiliste ».

Depuis l'expérience réalisée par Buffon en 1777, qui détermina le nombre Π dans la toute première expérience stochastique connue dans l'histoire, les algorithmes Monte-Carlo ont su s'imposer comme un outil de simulation fiable et prédictif dans de nombreux domaines comme la physique, la biologie, la finance, la métallurgie

1. Algorithme Monte-Carlo

Une simulation de Monte-Carlo est une simulation itérative. À chaque pas, on cherche à passer d'une configuration à une autre. Le type de mouvement effectué, appelé « événement », conditionne l'information physique que pourra apporter le Monte-Carlo :

- Soit les deux configurations n'ont pas de lien physique simple entre elles. Le coût énergétique n'est pas dans ce cas le coût énergétique physique permettant de réaliser le mouvement, mais la simple différence d'énergie entre les configurations initiale et finale. Dans ce cas une simulation de type Monte-Carlo Métropolis permet d'aller vers les états thermodynamiques d'équilibre du système.

- Soit les deux configurations sont reliées par un chemin physique simple, comme par exemple les mécanismes élémentaires d'une réaction chimique. Le coût énergétique correspond au maximum d'énergie sur le chemin reliant les deux configurations initiale et finale. Dans ce cas, on peut associer une durée physique à chaque événement, permettant ainsi d'avoir une évolution temporelle du système à partir d'un état initial donné.
Ce second type de simulation est appelé Monte-Carlo cinétique.

Mais commençons tout d'abord par décrire le fonctionnement élémentaire d'un algorithme de Monte-Carlo. Nous verrons ensuite les changements à apporter pour effectuer une simulation cinétique.

Pour ce faire, nous prendrons l'exemple d'un réseau bidimensionnel de spins d'Ising. L'objectif est ici de faire évoluer le système via un Monte-Carlo Métropolis jusqu'à l'obtention de sa configuration la plus stable.

Il s'agit sans doute aujourd'hui de l'exemple d'application d'un algorithme Monte-Carlo le plus connu dans le domaine de la physique et la raison en est sûrement qu'il permet une parfaite illustration tant du champ d'action que du mode de fonctionnement de ces méthodes.

Une simulation Monte-Carlo se compose donc d'un modèle énergétique et d'un algorithme d'évolution stochastique. Le modèle énergétique présenté ici est le modèle d'Ising. Il est constitué d'une distribution d'atomes dans un plan et chacun de ces atomes porte un moment magnétique μ_B (magnéton de Bohr) orienté aléatoirement spin up ($+\mu_B$) ou spin down ($-\mu_B$).

Ces spins interagissent entre eux deux à deux, uniquement entre premiers voisins avec une énergie d'interaction J.

L'énergie magnétique totale du système est égale à : $E = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j}^{4} JS_j S_i$ *équation 16*

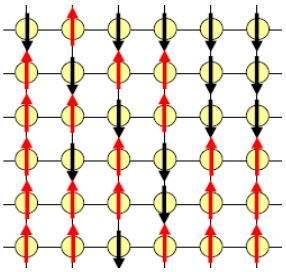


Illustration 22 : Modèle d'Ising

Le cadre énergétique étant posé, il nous reste à décrire l'algorithme stochastique d'évolution qui nous permettra de faire converger l'énergie totale du système suivant des règles préétablies vers sa valeur minimale.

Un spin est choisi aléatoirement dans le réseau de la configuration initiale.

Si le retournement de ce spin (c'est-à-dire « l'événement ») abaisse l'énergie du système, *i.e.* $\Delta E = E_{conf\ init} - E_{nouvelle\ conf} < 0$, alors le spin se retourne (on dit que « l'événement est réalisé »). Ce processus passe pour une évolution spontanée du système.

Dans le cas contraire, si $\Delta E > 0$, le Monte-Carlo Métropolis, plutôt que de refuser tout simplement l'événement, le soumet à un critère « d'Acceptance » noté A, c'est-à-dire une probabilité d'être accepté ou non, déterminée de manière statistique, par l'expression de Maxwell-Boltzman :

$$\mathrm{A} = \min(1, \exp(-\beta \Delta E)) \qquad \text{équation } 17$$

où $\beta = 1/k_B \mathrm{T}$

avec : k_B la constante de Boltzmann et T la température.

La forme de la probabilité A, l'« Acceptance », permet donc à un évènement qui augmente l'énergie de ne pas être systématiquement rejeté, mais son rejet sera d'autant plus important que la variation ΔE sera grande devant l'énergie thermique $k_B \mathrm{T}$. Il est important de noter qu'une simulation Monte-Carlo est donc une simulation dépendant de la température.

Avec de telles règles, un échantillonnage de la distribution canonique est réalisé et on calcule correctement des grandeurs moyennes comme l'énergie $\langle E \rangle_{\mathrm{NVT}}$ pour des systèmes de taille très importante sur des durées plus longues que celles permises par la dynamique moléculaire. Mais ces méthodes Métropolis sont prises en défaut lorsqu'il s'agit de rendre compte d'un système en évolution comme dans le cas de croissance de couches sur un substrat.

2. Monte-Carlo Cinétique

Les travaux d'Adam et al. [Adam 1999][Adam* 1999] ont montré qu'il était possible, par une modification légère du pas élémentaire de Métropolis classique, d'introduire l'évolution temporelle dans une simulation Monte-Carlo. Il suffit pour cela d'associer un temps à chaque saut entre deux changements de configurations, qui peut être considéré comme la durée physique requise pour que le mécanisme se réalise. Ainsi, on peut obtenir une évolution du système en fonction du temps.
Dans cette variante, le système est considéré comme vibrant dans un minimum local (i.e une configuration initiale) et les mécanismes élémentaires, comme des mouvements rapides des atomes pour amener le système dans un autre minimum énergétique. Durant un mécanisme *m* le système passe par un maximum d'énergie ou col E_m^{col}. On définit alors l'énergie d'activation de ce mécanisme (quantité toujours positive) comme l'énergie que doit fournir le système, initialement dans la configuration *i,* pour franchir la barrière énergétique que représente ce col (équation *18*).

$$E_m^{\#} = E_m^{col} - E_i \qquad \text{équation } 18$$

La durée de cette transition définit la cinétique de la réaction *m*. Cette cinétique est reliée à une statistique par la loi d'Arrhenius donnant la probabilité λ_m par unité de temps de l'occurrence du mécanisme *m* (équation *19)* :

$$\lambda_m = \nu \ \exp(-\beta E_m^{\#}) \qquad \text{équation } 19$$

et $\beta = 1/k_B \mathrm{T}$

La fréquence ν d'attaque pour franchir ce col peut être vue comme une fréquence de vibrations du système à l'intérieur du bassin d'énergie de l'état initial, chaque vibration pouvant entraîner un saut avec une probabilité *p* égale à (équation *20*) :

$$p = \exp(-\beta E_m^{\#}) \qquad \text{équation } 20$$

Cette probabilité de transition doit être incrémentée d'un nombre aléatoire pour rendre possible des événements intrinsèquement « peu » probables : on se rapproche ainsi des conditions véritables de l'expérience.

Mais le caractère stochastique nécessaire pour la validité du processus Monte-Carlo peut être remis en cause. En effet, le nombre aléatoire nécessaire à la conduite d'une bonne simulation Monte-Carlo est généré par un ordinateur et est par conséquent de manière intrinsèque, déterministe ! On peut voir ce « hasard artificiel » comme un modèle suffisamment acceptable de l'évolution chaotique d'un système complexe. En se sens J.P. Delahaye a écrit : « Le vrai hasard étant hasardeux, contentons-nous d'un pseudo-hasard et adaptons le à nos besoins ». De plus, il existe depuis quelques années des générateurs de nombres aléatoires quantiques qui permettent de pallier à ce défaut.

L'utilisation de ces nombres pseudo-aléatoires présente néanmoins l'avantage de permettre la reproduction à l'infini d'une même simulation à l'identique, à condition que les paramètres d'entrée restent inchangés d'une simulation à l'autre. De plus, ces nombres aléatoires permettent de manière très précise d'étudier l'influence d'un seul paramètre sur un système.

Il est aussi très important de souligner que l'efficacité d'un calcul Monte-Carlo cinétique augmente quand la dimension du problème augmente, ce qui pour une étude à l'échelle mésoscopique, donne un avantage indéniable aux techniques Monte-Carlo cinétique face aux méthodes de dynamique moléculaire.

Le principal avantage de ces méthodes est qu'elles offrent la possibilité de réaliser des simulations de durées de l'ordre de la seconde sur des systèmes de taille plus grande que ceux accessibles par les méthodes quantiques ou de dynamique moléculaire, tout en étant de faibles consommatrices de temps de calcul.

Le principal inconvénient d'une simulation Monte-Carlo est qu'elle nécessite un travail préliminaire de longue haleine. Un recensement exhaustif des mécanismes élémentaires qui se déroulent durant les différentes phases d'un cycle ALD est nécessaire. Mais en contrepartie de cet effort, l'échantillonnage aléatoire sur toutes les configurations, introduit un aspect stochastique dans la simulation qui la rend plus proche de la réalité. Plus le nombre de mécanismes implémentés dans le code est important, meilleure est la capacité du Monte-Carlo à reproduire la réalité.

Pour le cas du Monte-Carlo cinétique, les paramètres cinétiques et les caractéristiques structurales de ces mécanismes peuvent être obtenus par des calculs quantiques, trouvés dans la littérature, ou encore par des méthodes expérimentales.

3. Stratégie de simulation multi-échelle

Notre ambition au terme de ce travail est de proposer aux expérimentateurs un modèle technologique de la croissance par ALD de matériaux high-k.

Afin de bien comprendre notre choix sur le type de simulation, il est important de bien garder en mémoire les caractéristiques de la couche dont nous voulons simuler la croissance ainsi que les propriétés auxquelles nous voulons avoir accès.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la couche d'oxyde d'hafnium en croissance se caractérise par différentes structurations :

- une structuration à l'échelle atomique liée aux réactions chimiques de surface qui se déroulent de façon locale à l'interface entre la phase gazeuse et la surface durant les différentes phases d'apport de matière d'un cycle ALD,
- une structuration à une échelle plus importante en termes d'espace et de temps ou l'on voit une organisation cristalline du dépôt.

De plus, il ne faut pas oublier la forte dépendance entre les propriétés du dépôt et la technique de dépôt utilisée. Il paraît donc important que notre simulateur puisse intégrer ces paramètres.

Chacune de ces structurations, pour être modélisée dans de bonnes conditions, fait appel à un type de simulation différente. Chacune d'elles supporte une échelle de temps et de taille de système et donne accès à des informations bien précises sur la couche comme celles présentées dans le tableau suivant (Tableau 6).

Échelle	Informations accessibles	Type de simulation
Atomique	Mécanismes et cinétique de réaction, barrières d'activation, impuretés et défauts	*Ab initio*, dynamique moléculaire quantique
Nanométrique	Nucléation, profil et cinétique de croissance, impuretés et défauts	Dynamique moléculaire, Monte-Carlo cinétique
Microscopique	Rugosité, morphologie du film, impuretés et défauts	Monte-Carlo cinétique
Réacteur	Contrôle de l'épaisseur et composition du film, rugosité et morphologie du film, impuretés et défauts	Simulation procédé

Tableau 6 : Tableau récapitulatif des différentes méthodes de simulation en fonction de l'échelle observée et informations accessibles en fin de simulation

Utiliser plusieurs des méthodes présentées dans ce chapitre (*ab initio*, Monte-Carlo cinétique et caractérisations expérimentales) devient donc une nécessité. On voit naturellement se profiler l'idée sous-jacente d'une simulation de type multi-échelle si l'on veut étudier l'ensemble de ces propriétés.

Notre approche de simulation multi-échelle combine donc différents modèles afin de couvrir toutes les échelles nécessaires à une description la plus complète possible du système (Illustration 23). Ce concept tire avantage des zones de recouvrement existant entre les différents domaines de validité attribués à chaque échelle de simulation, permettant de ce fait le passage d'un certain nombre d'informations entre elles.

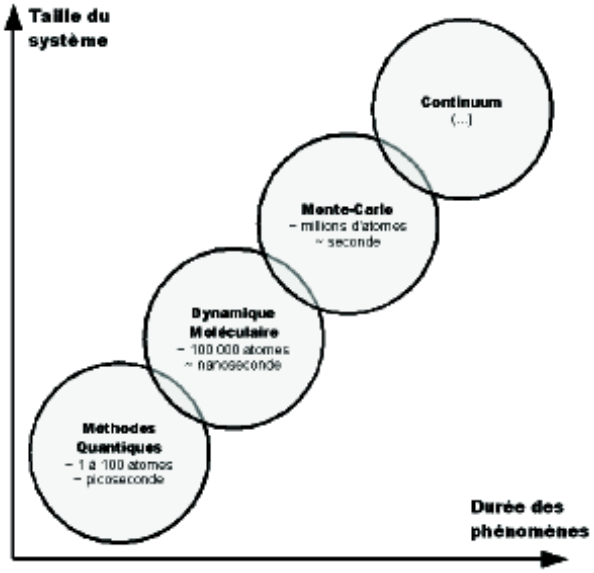


Illustration 23 : Hiérarchisation des domaines de validité des différents modèles de simulation

Notre stratégie multi-niveau combine des mécanismes réactionnels élémentaires avec de la simulation mésoscopique au travers d'une technique de Monte-Carlo cinétique à grande échelle et à temps continu. Ces mécanismes réactionnels élémentaires proviennent de calculs par des méthodes quantiques de type DFT, de la littérature, ou encore d'étalonnage sur des données expérimentales.

En inscrivant le développement de notre simulateur dans une stratégie alliant plusieurs échelles, il paraît possible d'obtenir un outil prédictif puissant, capable d'explorer les configurations interfaciales, de reproduire les différents régimes de croissance observé durant le procédé industriel d' « Atomic Layer Deposition » et, à terme, apporter des pistes pour son optimisation.

Une partie de l'intérêt de ce travail est donc d'illustrer comment l'utilisation de méthodes spécifiques de type multi-échelle permet de relier différents niveaux de simulation.

Le logiciel Monte-Carlo cinétique que nous avons développé, décrit dans le chapitre 3, s'inscrit dans cette stratégie. Il intègre pleinement, comme paramètres, les résultats de calculs *ab initio* qui déterminent les données thermodynamiques et cinétiques des réactions élémentaires qui ont lieu lors du dépôt de HfO_2 sur un substrat de silicium.

Les résultats de simulation par Monte-Carlo sont alors comparés aux données expérimentales. Cette comparaison a un triple objectif :

- valider le modèle et le logiciel,
- ajuster certains paramètres non calculés par la méthode *ab initio*, ou bien affiner les paramètres déjà déterminés,
- suggérer de nouveaux mécanismes élémentaires permettant d'améliorer les résultats de simulation, et relancer éventuellement d'autres calculs *ab initio* pour déterminer leurs paramètres.

L'illustration 24 schématise cette démarche multi-échelle.

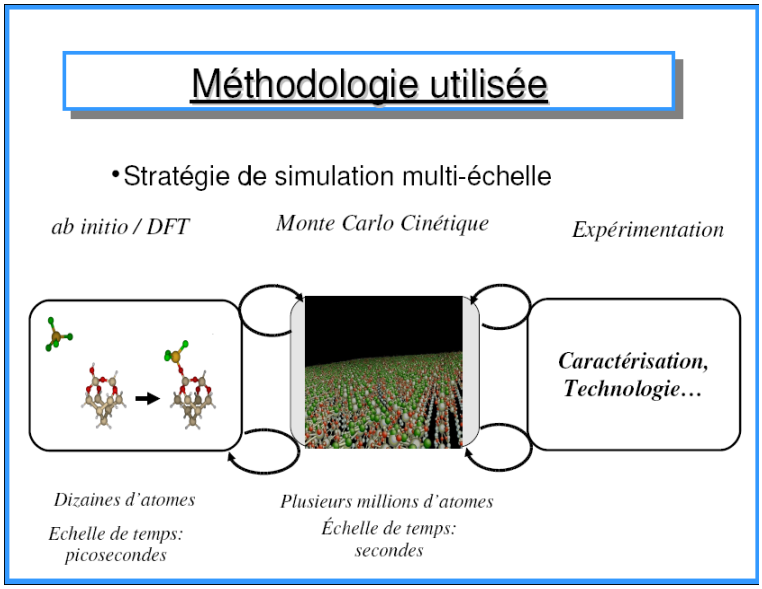


Illustration 24 : Stratégie de simulation multi-échelle

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous venons de passer en revue les principales méthodes de simulation disponibles aujourd'hui :

- méthodes quantiques *ab initio* qui sont les seules à donner accès aux propriétés électroniques, mais aussi aux mécanismes réactionnels qui impliquent des transferts d'électron.
- la Dynamique Moléculaire qui, dans sa version classique, permet d'établir des trajectoires atomiques, tout en négligeant les aspects électroniques, mais qui nécessite la connaissance de potentiels interatomiques empiriques pour dériver les forces.
- la technique de Monte-Carlo qui est la seule à pouvoir traiter des systèmes de tailles mésoscopiques, sur des durées d'expérience longues et dans des conditions expérimentales réalistes, mais qui demande, comme paramètres d'entrée, les probabilités d'occurrence des événements.

Nous avons ensuite montré qu'aucune des méthodes n'était suffisante pour simuler, de façon réaliste, un procédé de dépôt de couche :

- les méthodes *ab initio* n'étant capable de traiter qu'une centaine d'atomes, sur la durée d'une réaction chimique,
- la Dynamique Moléculaire étant limitée sur la durée de l'expérience et ne disposant pas toujours de potentiel d'interaction adéquat,
- la technique de Monte-Carlo cinétique demandant un nombre important de paramètres d'entrée.

Nous avons enfin conclu que seule une simulation multi-échelle associant plusieurs méthodes pourrait convenir. C'est pour cette raison que nous avons choisi d'utiliser une technique de Monte-Carlo cinétique mais de lui associer des calculs quantiques *ab initio*, pour la détermination des probabilités d'occurrence des mécanismes réactionnels, et des données expérimentales, pour une validation des résultats.

Références bibliographiques du chapitre 2

[Adam 1999] Erwan Adam − Thèse : « Études de surfaces et d'interfaces dans le cadre de la physique statistique » − Université Joseph Fourier − (1999).

[Adam* 1999] E. Adam, L. Billard and F. Lançon, Physical Review E. 59, 1212 (1999).

[Becke 1993] A.D. Becke, Journal of Chemical Physics. 98, 1372 (1993).

[Becke* 1993] A.D. Becke, Journal of Chemical Physics. 98, 5648 (1993).

[Becke 1994] A.D. Becke, International Journal of Quantum Chemistry : Symposium. 28, 625 (1994).

[Born 1927] M. Born and R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, dans Annelen der Physik. 84, 457 (1927).

[Boys 1950] S.C. Boys, Proceedings of the Royal Society. 200, 542 (1950).

[Boys* 1950] S.F. Boys, Proceedings of the Royal Society A. 201, 125 (1950).

[Garcia 1992] A. Garcia, C. Elsässer, J. Zhu, S.G. Louie and M.L. Cohen, Physical Review B. 46, 9829 (1992).

[Gunnarsson 1977] O. Gunnarsson, J. Harris and R.O. Jones, Journal of Chemical Physics. 67, 3970 (1977).

[Hartree 1928] D.R. Hartree, Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. 24, 89 (1928).

[Hohenberg 1964] P. Hohenberg and W. Kohn, Physical Review B. 136, 864 (1964).

http://perso.wanadoo.fr/jpq/proba/Montécarlo/buffon.htm.

[Jones 1989] R.O. Jones and O. Gunnarsson, Reviews of Modern Physics. 61, 689 (1989).

[Juan 1993] Y.M. Juan and E. Kaxirsas, Physical Review B. 48, 14944 (1993).

[Kohn 1999] W. Kohn, Reviews of Modern Physics. 71, 1253 (1999).

[Kutzler 1992] F.W. Kutzler and G.S. Painter, Physical Review B. 45, 3236 (1992).

[Moller 1934] C. Moller and M.S. Plesset, Physical Review. 46, 618 (1934).

[Pauli 1925] W.Z. Pauli, Annelen Physik. 31, 765 (1925).

[Pasquarello 1998] A. Pasquarello, M. Hybertsen, R. Car, Nature. 396 (1998).

[Pople 1976] J.A. Pople, J.S. Binkley and R. Seeger, International Journal of Quantum Chemistry : Symposium. 10, 1 (1976).

[Rooks 1983] B.R.B. Rooks, R.E.B. Ruccoleri, Journal of Computational Chemistry. 4, 187 (1983).

[Rünger 1992] A.T.B. Rünger, X-PLOR A System for X-ray Crystallography and NMR, Yale University Press. (1992).

[Sakib-Khan 1998] M. Sakib-Khan, M. Saiful Islam and D.R. Bates, Journal of Materials Chemistry. 8, 10, 2299 (1998).

[Schrödinger 1926] E. Schrödinger, Annelen der Physik. 79, 361 (1926).

[Slater 1929] J.C. Slater, Physical Review. 36, 57 (1929).

[Szabo 1982] A. Szabo, N.S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry, Mc Graw-Hill. (1982).

Chapitre 3 : Liste des mécanismes élémentaires intégrés

Introduction

Ces travaux s'inscrivent dans le prolongement des recherches effectuées par Guillaume Mazaleyrat [Mazaleyrat 2006] durant sa thèse et qui ont abouti à la création de la première version de ce logiciel. La seconde version de cette plateforme de calcul, nommée HIKAD a été développée avec pour ambition de simuler, à l'échelle atomique, la croissance d'oxydes à forte permittivité de type HfO_2, ZrO_2 et Al_2O_3 [Esteve 2008] [Dkhissi] en reproduisant le procédé de dépôt par couche atomique appelé ALD [Wilk 2001] [Suntola 1989].

La première version du logiciel avait permis de reproduire l'étape initiale de la croissance, i.e., le premier cycle de dépôt ALD, mais était limitée pour la description des cycles suivants.

Dans le troisième chapitre nous allons présenter dans un premier temps, la première version du logiciel HIKAD, qui constitue le réel point de départ de notre travail de recherche. C'est l'amélioration de ce logiciel ainsi que sa confrontation avec des résultats expérimentaux qui ont constitué la majorité de ce travail en vue d'une meilleure compréhension de la croissance par ALD.

Puis nous poursuivrons en discutant les différents mécanismes, déterminés par DFT, qui soutiennent le logiciel et sont au cœur de l'approche Monte-Carlo. A ce propos, nous décrirons de façon détaillée les mécanismes élémentaires qui y sont implantés, en particulier les mécanismes de densification qui sont à la base de la croissance de matériaux à forte permittivité.

Nous présenterons aussi en quelques mots les performances de la première version de ce logiciel ainsi que ses limites au travers de quelques résultats, ce qui permettra d'évaluer l'effort qu'il restait à fournir à ce niveau de la modélisation.

I. Hikad - *Première version*

1. Mécanismes implémentés

La première version du code comportait essentiellement 8 mécanismes élémentaires issus des deux chemins réactionnels suivant : la décomposition du tétrachlorure d'hafnium, molécule de précurseur, sur brin OH isolé (Illustration 25), situé sur un pont siloxane en surface ainsi que la réaction d'hydrolyse de ce précurseur (illustration 26) [Widjaja 2002] [Widjaja* 2002].

Ces mécanismes apportent un premier éclairage sur les processus physico-chimiques des réactions les plus attendues durant les différentes phases d'exposition de l'ALD : aux précurseurs métalliques et aux espèces oxydantes, successivement.

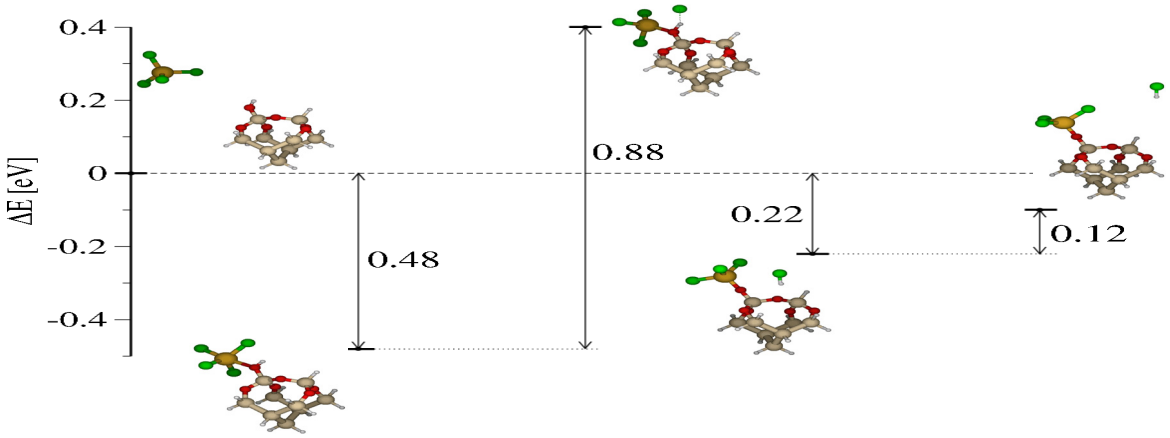


Illustration 25 : Dissociation d'un précurseur sur un brin OH isolé [Esteve 2008] [Dkhissi]

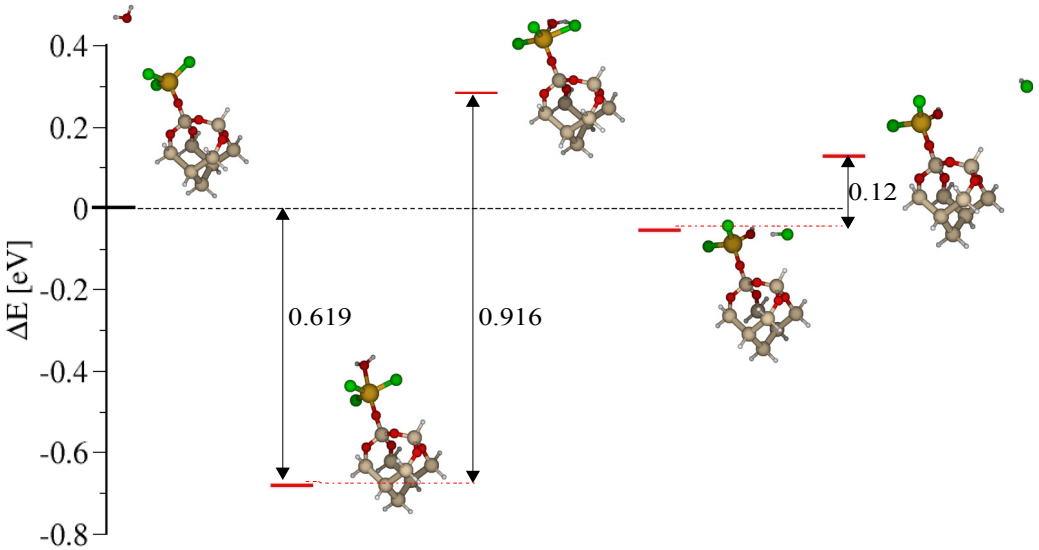


Illustration 26 : Hydrolyse d'un ligand chlore d'une molécule de précurseur [Esteve 2008] [Dkhissi]

Les barrières d'activation des mécanismes élémentaires issus de ces réactions sont regroupées dans le tableau 7. Elles sont accompagnées des principaux critères de filtrage qui autorisent, ou n'autorisent pas, l'occurrence du mécanisme dans le processus de Monte-Carlo.

Mécanismes élémentaires	*Énergie d'activation*	*Critère de filtrage*
Adsorption de $HfCl_4$	*SMB**	*$HfCl_4$ se dépose sur la première couche vide*
Chimisorption de $HfCl_4$ sur un OH isolé	*0,88 eV*	*Le site est occupé par une molécule de précurseur et le site de la couche inférieure possède un brin OH*
Recombinaison de HCl dans $HfCl_3$	*0,62 eV*	*Le site est occupé par un métal non cristallin ayant trois substituants chlore et possédant un HCl physisorbé*
Désorption de HCl	*0,12 eV*	*Le site possède un HCl physisorbé*
Désorption de $HfCl_4$	*0,48 eV*	*Le site possède un $HfCl_4$ physisorbé*
Adsorption de H_2O	*SMB**	*H2O se dépose sur la première couche vide*
Hydrolyses d'un ligand Cl du précurseur	*0,916 eV*	*Le site est occupé par une molécule d'eau et le site de la couche inférieure possède un ligand chlore*
Désorption de H_2O	*0,619 eV*	*Le site est occupé par une molécule d'eau*

Note ; SMB=Statistique de Maxwell Boltzmann*

Tableau 7 : Tableau récapitulatif des mécanismes élémentaires du logiciel HIKAD 1

Ce logiciel comptait également de nombreux mécanismes de surface dit de densification. Ces mécanismes sont indispensables dans la description de la croissance car ils assurent la transition entre les complexes chimisorbés en surface dans un état moléculaire, obtenue à la suite de la décomposition du précurseur, vers les sites cristallins du réseau, ce qui tend à construire la structure dense de l'oxyde. Nous reparlerons plus longuement de ces phénomènes dans la deuxième partie de ce chapitre. Dans la première version, une étude DFT de ces mécanismes n'avait pas pu être réalisée avant leur implémentation dans le logiciel, du fait de la complexité de ces réactions. Une estimation de leurs énergies d'activation grâce à notre logiciel HIKAD avait permis de situer cette dernière aux alentours de 1,5 ev.

Il est à noter également que dans cette vision, la plupart des mécanismes étaient considérés comme réversibles. Certains contribuaient à la formation du système voulu, l'oxyde parfait, alors que d'autres tendaient à ralentir sa formation ou à générer des défauts, rendant plus réaliste cette démarche heuristique. Ainsi nous pouvons prendre l'exemple du mécanisme d'adsorption d'un précurseur métallique auquel est associé un mécanisme de désorption.

2. Résultats et limites

Intéressons-nous maintenant aux résultats obtenus avec ce logiciel suite à une simulation sur dix cycles ALD dans des conditions usuelles de croissance : 300°C, 1.33 mbar de pression pour chacun des précurseurs : $HfCl_4$ et H_2O. Les durées d'injection sont de 50 ms et sont suivies de phases de purge de 4 s.

Expérimentalement, durant un dépôt, plusieurs modes de croissance sont observés [Blin 2003] [Renault 2003]. Après le premier cycle, où sont consommés un grand nombre de précurseurs métalliques sur les sites réactifs OH de la surface, on observe un régime transitoire lent qui permet d'atteindre, après plusieurs cycles, la couverture totale du substrat. Ensuite, c'est un régime permanent de croissance plus rapide qui prend place, où HfO_2 est déposé sur HfO_2.

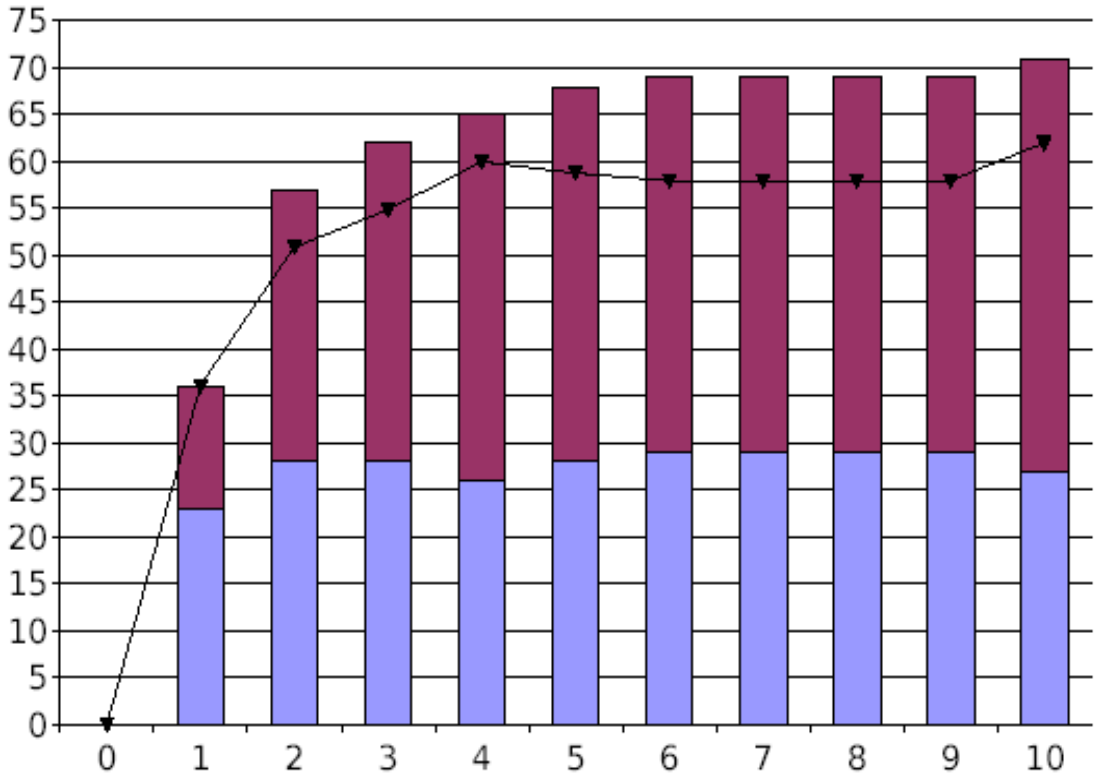


Illustration 27 : Évolution du taux de couverture (violet) de la couche d'oxyde formée et de sa cristallinité (bleu) en fonction du nombre de cycles ALD. La courbe noire représente le taux de cristallinité [Mazaleyrat 2006] [Esteve 2008] [Dkhissi].

Dans l'illustration 27, nous présentons l'évolution temporelle de la couverture et de la cristallinité du dépôt obtenue en fin de simulation. On remarque une cinétique de croissance importante au premier cycle qui conduit à une couverture de la surface du substrat de 36%. Ce taux de croissance est parfaitement en accord avec celui observé expérimentalement (35%) [Blin 2003].

Ce résultat est un des nombreux exemples qui ont permis de valider la méthode ainsi que les mécanismes implémentés, utilisés pour décrire le régime initial de croissance tout du moins en termes de couverture.

Mais les régimes transitoires et permanents sont moins bien reproduits par les simulations. En effet, dès le second cycle jusqu'au cinquième, la couverture augmente graduellement pour atteindre la valeur de 73%. Au-delà du cycle 5, la couverture n'augmente plus dans nos simulations, alors que, après un dépôt ALD de 10 cycles, on a expérimentalement une couverture totale du substrat [Blin 2003].

Deux facteurs expliquent ce décrochage de la croissance par rapport à l'expérience. Il n'existe pas de mécanismes de migrations qui pourraient induire des transferts de matière au sein de la couche. Plus dommageable est le manque d'efficacité des mécanismes de densification introduits dans le Monte-Carlo. On aboutit à la même conclusion si l'on s'attache à analyser la cristallinité de la couche d'oxyde formée qui se stabilise à 62%, ce qui semble peu élevé dans l'optique d'une couche finale à structure ionique.

Là encore les mécanismes de densification ne permettent pas directement d'accroître la coordination qui demeure environ de 4 atomes d'oxygène par atome d'hafnium. De plus, l'analyse des représentations graphiques montre qu'en fin de simulation de larges zones demeuraient non couvertes, des îlots HfOx, ainsi que des états non cristallins situés aux sommets, ce qui traduit là encore un manque d'efficacité des mécanismes de densification.

3. Bilan

Dans ces paragraphes, nous venons de faire une présentation des résultats de simulation des performances du logiciel HIKAD 1. Ces résultats, bien qu'encourageants, nous ont permis de donner un aperçu des performances de ce logiciel (bonne description du régime initial de la croissance), mais aussi de ses limites.

Ces difficultés conduisaient à une saturation prématurée de la couverture aux alentours de 72% ainsi que de la coordination des atomes. Concrètement, un remaniement du logiciel ainsi qu'une modification des phénomènes de densification s'avérait indispensable. En effet, ces mécanismes à la base de la structuration ionique de ces couches d'oxyde étaient mal compris d'un point de vue théorique, et bien que déjà inclus dans la première version du code, ils étaient incomplets et difficiles à manipuler sur le plan algorithmique. C'est donc sur cette base que se situe le travail de thèse que nous avons effectué et que nous présentons dans la suite.

II. HIKAD - *Deuxième version*

1. Adsorption du précurseur

C'est avec la conviction que cette approche était prometteuse et poussé par les résultats encourageants obtenus avec l'ancienne version du code que nous avons conçu cette deuxième version.

La suite de ce chapitre est consacrée à la description des mécanismes déterminés par calculs quantiques et implémentés dans le code. Les valeurs d'énergies obtenues, essentiellement des énergies d'activation des mécanismes, sont les paramètres d'entrée de la simulation Monte-Carlo et seront présentées de ce point de vue : réactifs, produits, barrière d'activation des réactions.

Tous ces mécanismes ont bénéficié d'une étude *ab initio*, même si pour certains, il s'agissait d'une approche qualitative.

Ces calculs quantiques sont basés sur la théorie de la Fonctionnelle de la Densité Electronique (DFT) au travers de codes de type chimie quantique. Les ingrédients de ces calculs incluent : l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3-LYP, qui combine la fonctionnelle d'échange de Becke (B3) [Becke 1993] avec la fonctionnelle de corrélation de Lee–Yang–Parr (LYP) [Lee 1988]. Tous les électrons sont décrits par des fonctions TZVP (triple zeta valence plus polarization). Pour les électrons de cœur des atomes d'hafnium, nous utilisons un pseudo potentiel ecp-60-mwb développé par le groupe de Stuttgart–Dresden–Bonn (SDB) [Bergner 1993] [Schaefer 1992] [Schaefer 1994].

Commençons par décrire les mécanismes des réactions gaz/surface qui ont été rajoutés au logiciel. Ces rajouts ont été effectués afin d'avoir une vision la plus juste possible des réactions pouvant se produire durant le dépôt. Dans cette optique, d'autres modèles de surface ont été considérés dans cette seconde version du logiciel que nous avons développée. En effet, afin de raffiner notre logiciel HIKAD, une étude de ces différentes variantes est indispensable, car rappelons-le, plus la diversité des mécanismes intégrés au code est importante, meilleure est la capacité du logiciel à reproduire la réalité.

Tout d'abord, détaillons le modèle de surface. Les calculs *ab initio* effectués dans ce travail ont été réalisés sur une surface construite sur la base d'un élément de la face (100) de silicium reconstruite (2x1) et contenant un dimère. Les bords du cluster, censés être connectés au volume du silicium, voient leurs liaisons pendantes systématiquement saturées par des atomes d'hydrogène. Nous commençons par minimiser l'énergie totale du système par rapport aux positions atomiques, en maintenant fixes les directions des liaisons Si-H. Nous fixons ensuite tous les atomes du cluster exceptés les atomes de silicium du dimère de surface afin de mimer la contrainte imposée par le volume absent ici et d'éviter des changements structuraux inappropriés de la surface. Enfin, les liaisons de surfaces sont systématiquement oxydées : nous incorporons un atome d'oxygène par liaison Si-Si soit 5 atomes d'oxygène (1 dans la liaison dimère, les 4 autres dans les liaisons Si-Si qui connectent le dimère de surface à la sub-surface) [Weldon 1997] [Helgaker 1991]. Nous procédons à une nouvelle minimisation de l'énergie totale, pour bien relaxer la surface légèrement oxydée. Une fois relaxée (cluster $Si_9O_6H_{13}$), la surface présente 2 liaisons pendantes qui peuvent être fonctionnalisées à souhait, en fonction des réactions à étudier.

a) Adsorption sur deux brins Si−OH vicinaux

Dans les premiers calculs, ces deux liaisons pendantes étaient fonctionnalisées avec un groupement OH pour l'un et un atome d'hydrogène pour l'autre. Ce cas d'étude n'est pas la seule configuration de site d'accrochage que peut présenter le substrat [Blin 2003].

Dans la plupart des cas, l'étape de fonctionnalisation de la surface fait apparaître des groupements OH vicinaux. C'est dans le but d'étudier l'influence de telles configurations des sites d'accrochages que ces mécanismes complémentaires ont été examinés.

Dans les mécanismes qui suivent, l'atome d'hydrogène a été remplacé par un deuxième groupement OH. La surface présente alors deux sites réactifs vicinaux. Le mécanisme présenté sur l'illustration 28 correspond à la décomposition de $HfCl_4$ sur un cluster possédant deux fonctions hydroxyles voisines.

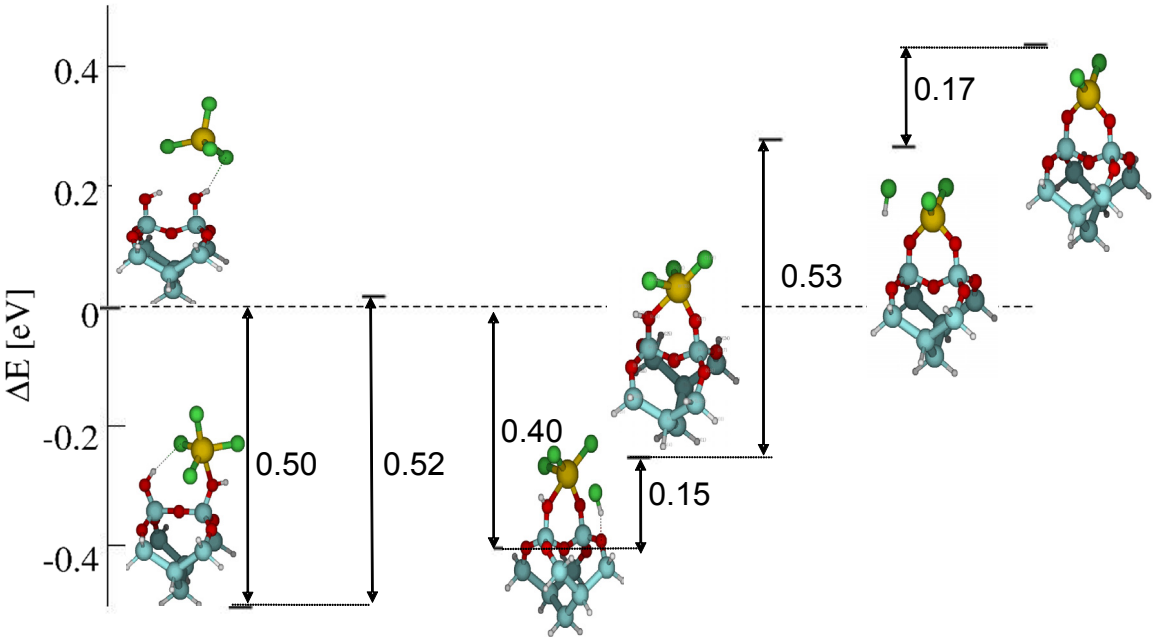


Illustration 28 : Dissociation d'un précurseur $HfCl_4$ sur deux OH vicinaux de part et d'autre d'un pont siloxane

La formation effective des produits finaux dans cette réaction ne se fait pas directement mais en passant par deux états de transition. Ce mécanisme est donc décomposé en deux réactions élémentaires menant chacune à la formation d'une liaison [||Si-]0-Hf.

La première peut être qualitativement assimilée, en termes de configuration atomique, à la décomposition du précurseur sur un brin OH unique isolé. Dans un premier temps le précurseur se physisorbe sur la surface, au voisinage direct des fonctions OH du substrat sans modification notable de son intégrité. Suite à cette adsorption exothermique, la formation du premier résidu se réalise avec la formation d'une liaison surface-oxygène-métal [||Si-]0-$HfCl_3$ et en relâchant une molécule de HCl physisorbée au niveau de la surface.

Cette demi-réaction nous conduit à un groupement métallique non cristallin entouré de trois chlores, complexe équivalent à celui implémenté dans la première version du logiciel HIKAD. Bien sûr les énergies d'activation pour les mécanismes élémentaires qui en sont issus ainsi que les critères pour les autoriser à se dérouler durant une simulation sont différents. En particulier, la barrière d'activation pour la formation de la liaison Si-O-Hf est nettement réduite, de 0,88 eV à 0,52 eV, favorisant largement la réaction. De même, la réaction est légèrement moins endothermique, l'enthalpie de réaction passant de 0,2 eV à 0,1 eV.

Dans une deuxième étape, une autre liaison se forme entre le noyau métallique et la surface via l'atome d'oxygène du second groupement hydroxyle. Cette réaction se termine par la libération d'une autre molécule de HCl.

Ces résidus de réaction (molécule HCl) ne sont pas immédiatement éliminés puisqu'ils restent physisorbés au niveau du substrat. Ceci peut être une explication de la contamination au chlore expérimentalement observée.

En outre, ces deux mécanismes sont endothermiques : cela signifie que les mécanismes opposés (recombinaison des molécules HCl respectivement dans $HfCl_3$ et $HfCl_2$) seront favorisés. Ces réincorporations des molécules de HCl sont *a priori* favorables du point de vue thermodynamique ; le complexe de surface issu de la dissociation du précurseur peut ainsi se recombiner pour former à nouveau $HfCl_4$. Cependant, la faible barrière du mécanisme de désorption de HCl peut inverser cette tendance naturelle et stabiliser l'incorporation du métal. De ce fait, le produit de réaction, une fois créé, est très vite désorbé et évacué, en particulier si le pompage est efficace. C'est pourquoi une ré-adsorption de HCl est statistiquement exclue : nous considérons donc la désorption de HCl comme définitive.

Les deux barrières de chimisorption obtenues dans cette réaction sont peu élevées, rendant la dissociation du précurseur plus facile et donc statistiquement plus importante que pour un OH isolé.

Il est à noter que cette réaction est la première à permettre à un atome métallique de passer d'une position en brin moléculaire vers un arrangement cristallin tendant à reproduire la structuration dense de l'oxyde, nous parlerons plus longuement de cette transition dans le chapitre suivant.

L'effet de la présence du pont siloxane sur la deuxième étape de la réaction de décomposition du précurseur sur deux fonctions hydroxyle vicinal été étudié en détail. En plus de la réaction décrite ci-dessus, nous nous sommes aussi intéressés à la décomposition du précurseur sur deux OH vicinaux répartis de part et d'autre du canal. Le chemin réactionnel est représenté sur l'illustration 29.

Ce profil énergétique ne montre aucune différence qualitative, surtout en termes de configuration atomistique, avec la réaction sur un pont siloxane. Les faibles écarts énergétiques entre ces deux réactions, notamment avec une barrière d'activation globale de 0,53 eV, sous-entendent que la décomposition d'un précurseur sur deux fonctions OH voisines peut se dérouler indifféremment sur un rail de dimère siloxane ou dans le canal.

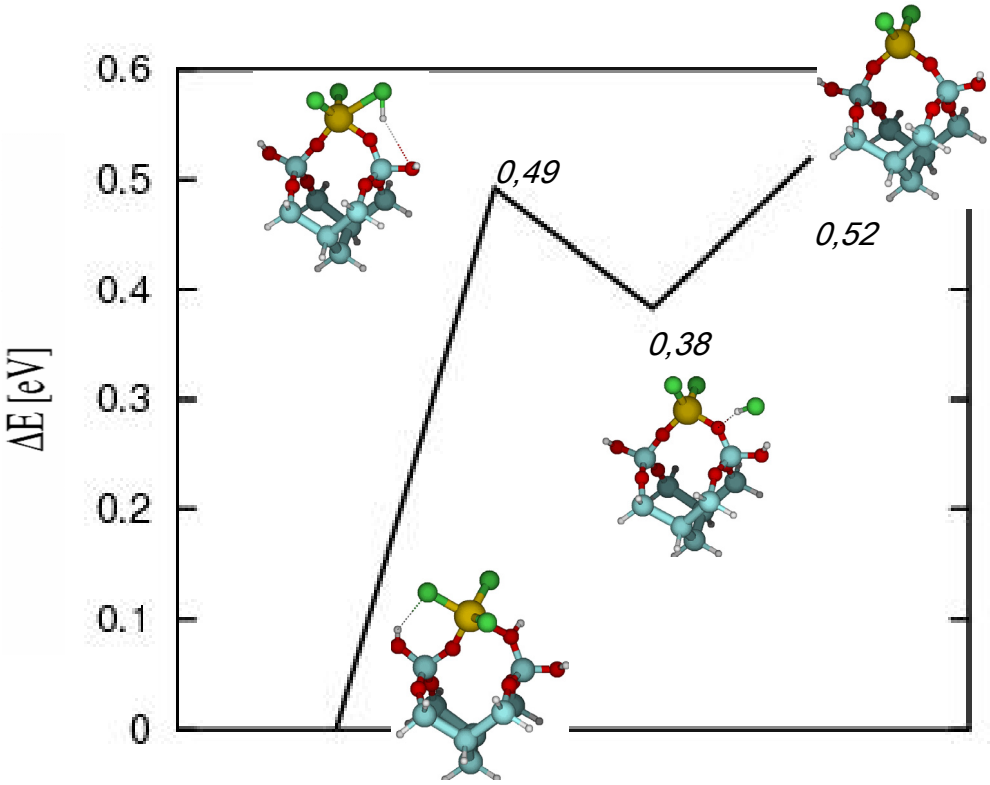


Illustration 29 : Profil énergétique de la décomposition du précurseur sur deux OH vicinaux dans le canal

b) Adsorption sur un brin Hf−OH

Après cette exploration des mécanismes de décomposition des molécules de précurseur sur les divers types de site d'accrochage que peut présenter la surface du substrat, une donnée manque afin de simuler sereinement la croissance au-delà du premier cycle : la décomposition d'une molécule de précurseur sur un atome d'hafnium déjà chimisorbé et re-fonctionnalisé sur la surface.

Encore une fois l'étude *ab initio* de ce mécanisme montre que le scénario de la dissociation du précurseur est le même. Une adsorption non dissociative est suivie de la production d'une molécule de HCl qui reste physisorbée au niveau du substrat. Mais le profil énergétique, quant à lui, est totalement différent (Illustration 30).

Le bilan énergétique de l'adsorption de la molécule précurseur est fortement exothermique : 0,99 eV au lieu de 0,5 eV ou 0,88 eV pour une surface de silicium (respectivement avec deux hydroxyles vicinaux et un hydroxyle isolé). Par contre, la production de HCl reste très endothermique et donc, de faible probabilité d'occurrence. Dans ces conditions, la formation d'arbres reste inhibée, ce qui permet de remédier à une des limites de la première version de HIKAD où la formation d'arbres finissait par arrêter complètement le processus de croissance de la couche.

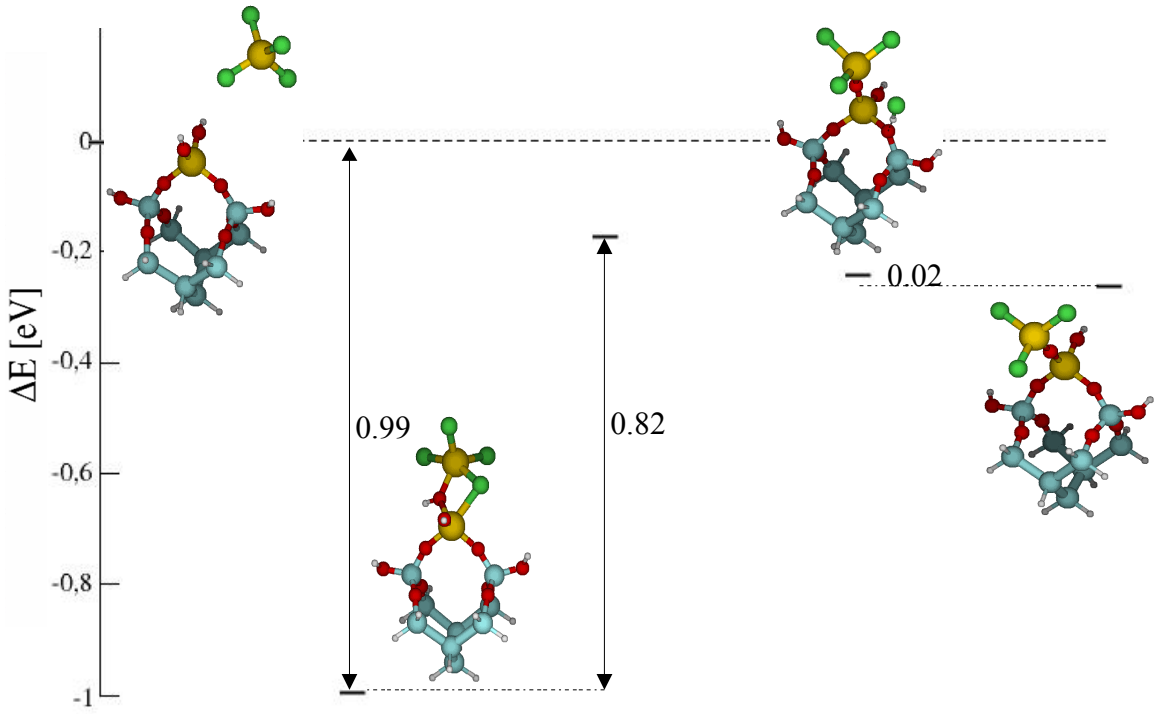


Illustration 30 : Décomposition du précurseur sur un brin Hf -OH

2. Mécanisme de densification

Au-delà des mécanismes réactionnels classiques de type gaz/surface, nous voulons introduire un autre type de mécanismes : les mécanismes de densification.

Si nous considérons les précurseurs métalliques typiques de la croissance ALD ($HfCl_4$,) dans la phase gazeuse, les noyaux métalliques entretiennent des liaisons covalentes avec leurs monomères et ont une faible coordination, typiquement de 4. Il en est de même après la chimisorption du précurseur sur la surface. Cependant en fin de dépôt nous obtenons une couche dont les noyaux métalliques sont caractérisés par des liaisons de type ionique et une coordination plus importante, jusqu'à 8 pour l'oxyde d'hafnium dans sa forme fluorite. La question est donc posée : comment s'effectue la transition entre une espèce moléculaire chimisorbée à la surface vers une espèce présentant la structure dense du film d'oxyde ?

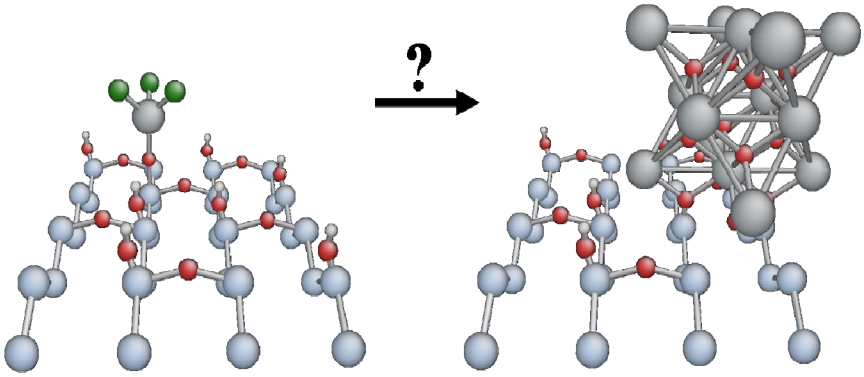


Illustration 31 : Transition brin moléculaire bulk

Cette transition métal-covalent/métal-ionique n'a été que très peu abordée dans la littérature pour ce qui concerne les technologies de dépôt ALD ou CVD. Dans nos travaux, nous montrons que ce processus de transition est la résultante de certains mécanismes, que nous regroupons sous le terme générique de densification.

Ce type de réaction présente la particularité de construire l'oxyde dans sa structure finale à partir de complexes déjà chimisorbés sur la surface. Au cours de ces mécanismes, les atomes d'hafnium ainsi que certains atomes d'oxygène transitent d'une position plutôt moléculaire vers des sites du réseau ionique cristallin prédéfini. Dans l'approche Monte-Carlo, la répétition de ces mécanismes a pour effet d'augmenter la coordination des atomes métalliques, mais aussi des atomes d'oxygène pour construire un oxyde dense.

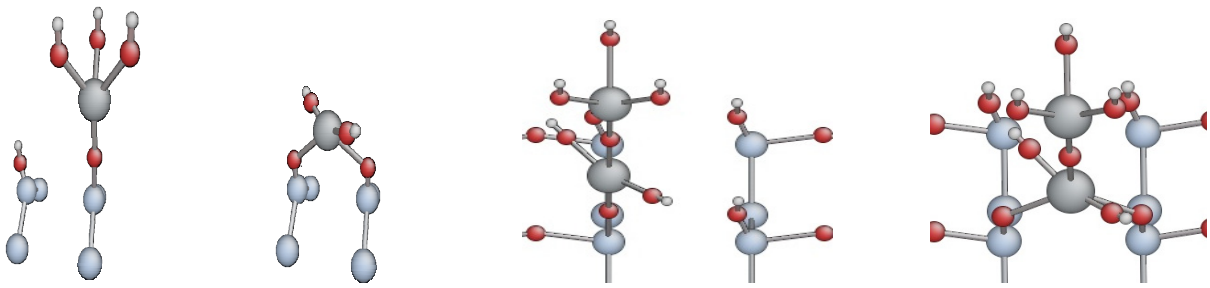
Au vu des difficultés calculatoires que pose l'étude complète, par calcul DFT, de l'ensemble des mécanismes, en termes de nombre de groupements impliqués, distances et orientations respectives de ces groupements, seuls les profils de réaction avec l'énergie d'activation (notée E_a) et le bilan d'énergie (grandeur algébrique notée ΔE) ont été déterminés pour les mécanismes que nous considérons comme les plus pertinents. Ces calculs, bien que sommaires, nous ont permis de nous assurer que ces mécanismes, inspirés par des résultats préliminaires de notre logiciel HIKAD, étaient thermodynamiquement et cinétiquement possibles.

Les mécanismes de densification que nous avons étudiés par DFT ont donc été limités à :

- ceux ne faisant pas intervenir plus de 2 groupements,
- des groupements situés latéralement en sites proches voisins,
- des groupements situés sur la même couche ou sur 2 couches voisines : n et (n+1).

Ces mécanismes de densification sont détaillés dans les paragraphes suivants.

Par souci de lisibilité, un groupement métallique non cristallin, chimisorbé (donc ayant 3 substituants) et lié au système par un unique oxygène, sera appelé « brin ». Par opposition, un groupement métallique cristallin, moins mobile, lié par le biais d'oxygènes cristallins, par au moins 2 liaisons au substrat, sera appelé « agrégat ».



Brin | Agrégat | arbre à base covalente | arbre à base ionique

Nous appellerons l'ensemble formé par un groupement non cristallin chimisorbé sur un brin et lié à ce dernier par un unique oxygène un « arbre ». Le terme « groupement réactif » sera réservé aux terminaisons OH et Cl qui interviennent directement dans les réactions.

Avec cette nouvelle typologie, une réaction de densification se résume en une transition entre une structure en brin ou en arbre moléculaire vers un agrégat métallique.

Pour les mécanismes mettant en scène plusieurs groupements métalliques : en brin, en arbre ou en agrégat, deux types de variantes sont possibles :

- les variantes de conformation, qui différencient pour un même mécanisme les divers cas d'agencements des réactifs, en termes d'orientations respectives de ces groupements réactif,
- les variantes liées aux substituants, qui ne diffèrent du mécanisme générique que par la nature des groupements réactifs mis en jeu (OH+OH ou OH+Cl par exemple).

Ces variantes, bien que présentant quelques différences, mènent à la même structure densifiée et seront donc considérées comme équivalentes en termes d'énergie d'activation. Dans la mesure du possible, nous tenterons d'argumenter notre discours avec des images provenant du module graphique de notre simulateur.

a) Nucléation

Le premier mécanisme de densification que nous avons considéré est aussi le plus simple : un groupement métallique non cristallin, un brin, réagit avec une fonction d'un agrégat de la couche inférieure. L'une de ses variantes est illustrée pour la couche (2) (première couche d'oxyde) par la deuxième partie du mécanisme de décomposition d'un précurseur sur deux OH vicinaux (Illustrations 28 et 29). Ce premier mécanisme, que nous appellerons « nucléation », est schématisé sur l'illustration suivante (Illustration 32)

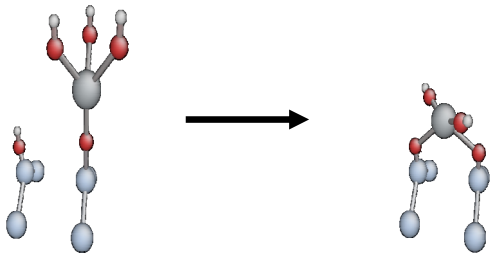


Illustration 32 : Nucléation

Le mécanisme de nucléation fait apparaître 2 oxygènes ioniques ainsi qu'un noyau métallique dans une position cristalline.

Concernant l'exemple ci-dessus, faisant intervenir deux groupements dans les couches (1) et (2) respectivement, 4 variantes de conformation sont possibles :

- 2 suivant que le site où se situe le groupement hydroxyle réagissant se trouve à l'est ou à l'ouest du rail de silicium où se trouve le brin,
- 2 autres variantes suivant que le groupement hydroxyle se trouve au nord ou au sud du site occurrent.

Le profil énergétique du mécanisme de nucléation est représenté sur l'illustration 33. La réaction d'un OH sur un agrégat avec un OH sur un brin permet un gain d'énergie de 0,53 eV. Nous observons alors un groupement hydroxyle entre deux atomes d'hafnium, ainsi qu'une liaison hydrogène entre le brin et le substrat.

La migration de l'atome d'hydrogène du groupement hydroxyle conduit à la rupture de la liaison hydrogène et à un gain d'énergie de 0,22 eV. Néanmoins, cette migration n'est pas spontanée, mais s'effectue avec une barrière de 0,13 eV. Enfin, en fournissant une énergie 0,48 eV, on arrive à désorber la molécule d'eau.

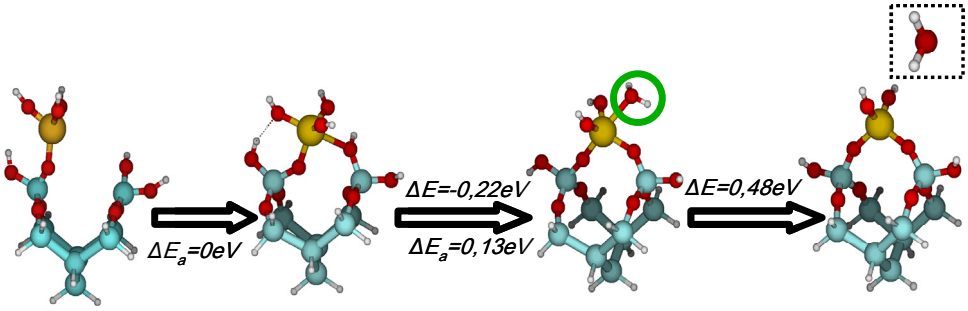


Illustration 33 : Chemin réactionnel du mécanisme de nucléation

Etant donnée la valeur relativement importante des énergies de désorption des résidus de réaction, on peut s'attendre à une forte réversibilité de la réaction globale de nucléation. Nous avons donc implémenté cette réaction inverse dans notre logiciel HIKAD, sous la dénomination du mécanisme de « dénucléation ». Ce mécanisme nous permet de réincorporer une molécule d'eau dans un complexe doublement lié à la surface, pendant la phase d'hydrolyse par exemple. En effet, une molécule d'eau reste facilement physisorbée sur le cluster et l'énergie d'activation à fournir pour permettre son incorporation est relativement faible, puisque de 0,33 eV.

Pour les couches supérieures, les quatre possibilités de site sont permises là encore en fonction du site de provenance du groupement hydroxyle : le nord, l'est, le sud et l'ouest (Illustration 34).

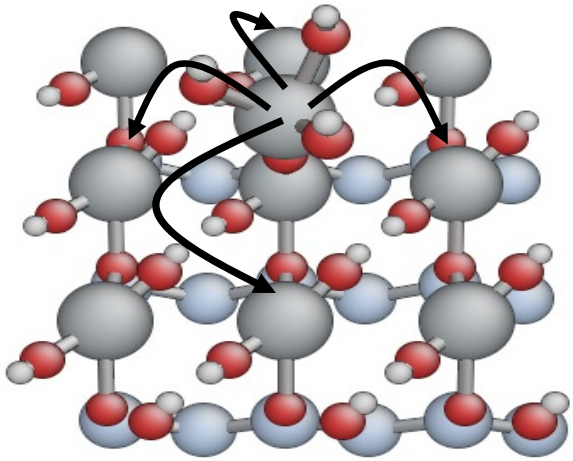


Illustration 34 : Différentes orientations pour une nucléation sur une couche d'oxyde

b) Densification de brins vicinaux : dimérisation

Le deuxième mécanisme de densification fait intervenir deux brins vicinaux. Nous l'avons baptisé dimérisation.

Dans une première approche, ce mécanisme a été étudié en phase gazeuse (Illustration 35) [Olivier 2008]. Deux molécules de précurseur totalement hydrolysées ont été mises en présence. Leur dimérisation spontanée conduit à la formation d'un agrégat métallique où les deux atomes d'hafnium sont liés par deux ponts hydroxyle.

La réaction se poursuit par la migration des atomes d'hydrogène, des groupements hydroxyle pontant, vers les groupements réactifs, ici OH, situés sur les noyaux métalliques. Cette migration est enfin suivie par la libération de deux molécules hydrogénées, ici deux molécules d'eau.

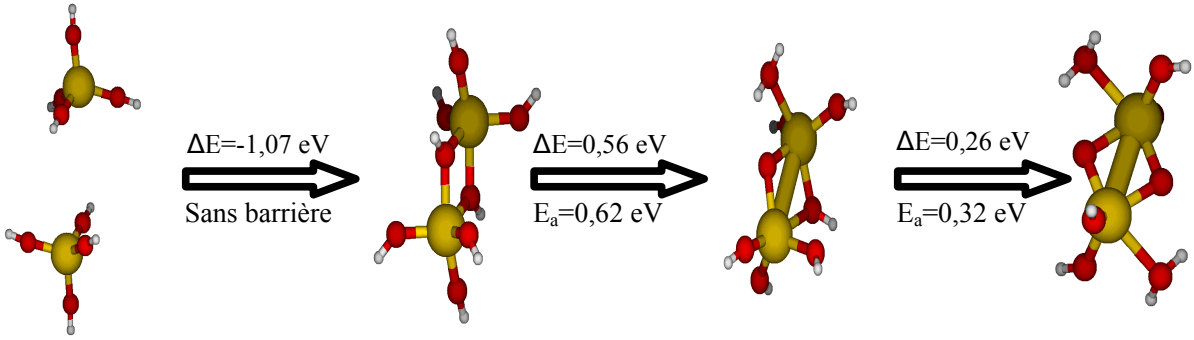


Illustration 35 : Dimérisation de deux molécules de précurseur totalement hydrolysées

La dimérisation des deux noyaux, en plus d'être sans barrière, est fortement exothermique. Les deux déprotonations qui suivent, de barrière relativement basse, 0,62 eV et 0,32 eV, s'en trouvent facilitées. Les mécanismes de déprotonation sont endothermiques et ne peuvent devenir définitifs que si les deux molécules d'eau sont désorbées. Au final nous avons une dimérisation avec une formation de deux molécules d'eau pour une barrière totale de 0,94 eV.

Ce mécanisme montre que des phénomènes de densification peuvent également se produire dans la phase gazeuse en présence de précurseur pré-oxydé, comme cela peut être le cas en CVD où tous les précurseurs sont introduits simultanément.

La transposition de cette réaction à la surface est possible si l'on considère une des quatre fonctions hydroxyles comme une approximation suffisante du substrat. On obtient alors deux brins vicinaux et leurs réactions de densification comme représentés dans l'illustration 36. Certes, l'énergie d'activation de ce mécanisme doit être réévaluée par des calculs plus poussés, mais nous pouvons la considérer acceptable dans une première approximation.

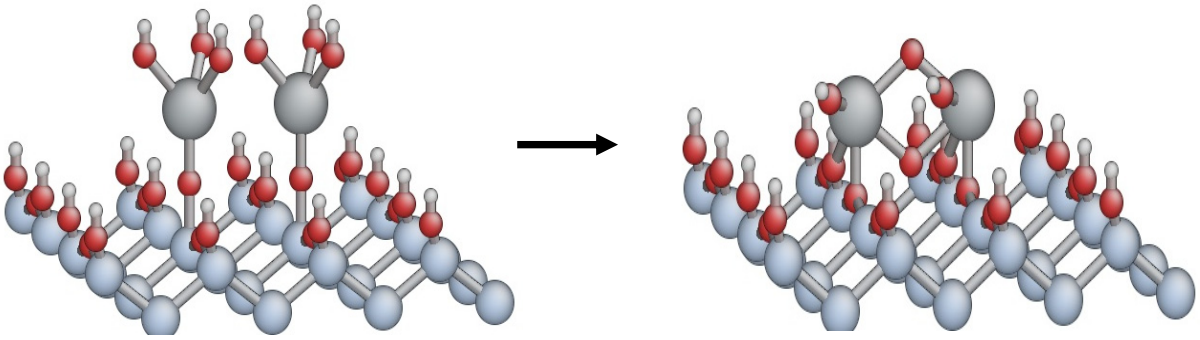


Illustration 36 : Mécanisme de densification de deux brins vicinaux : dimérisation

Dans ce cas, les deux groupements métalliques réagissent, conduisant à deux groupements cristallins. Chacun des deux atomes d'hafnium se retrouve entouré de trois oxygènes cristallins, dont deux servent à les ponter. Ce mécanisme ne peut se produire que si deux brins chlore ont été hydrolysés indifféremment sur l'ensemble des deux brins.

c) Densification d'arbre

Dans ce qui suit, nous présentons un type de mécanisme de densification que nous appellerons un peu abusivement densification d'arbre.

Le mécanisme de densification illustré ici n'intervient qu'à partir du deuxième cycle durant un dépôt par ALD, quand une molécule de précurseur se dissocie sur un agrégat métallique par exemple. Une variante énergétique de ce mécanisme correspond au mécanisme de densification faisant intervenir un arbre c'est-à-dire deux molécules de précurseur dissociées l'une sur l'autre, d'où le nom générique donné à ce mécanisme de densification : « densification d'arbre ».

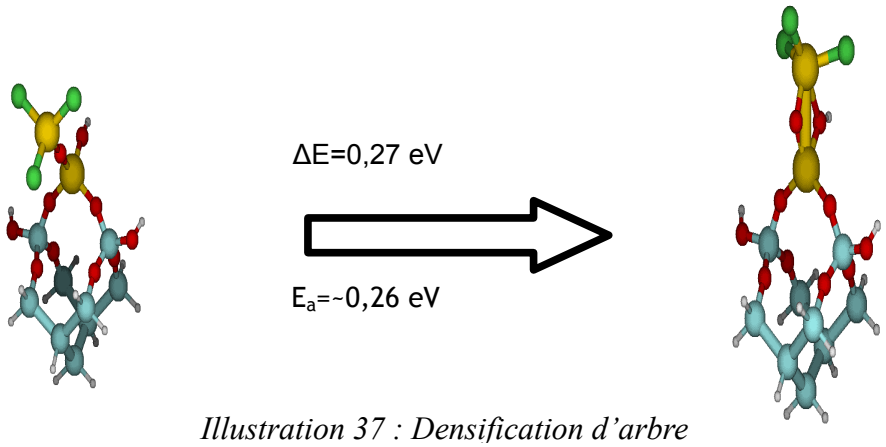


Illustration 37 : Densification d'arbre

Nous notons ici les deux variantes possibles de la densification d'arbre :

- densification à base ionique si le groupement de la couche inférieure est un agrégat,
- densification à base covalente si le groupement de la couche inférieure est un brin.

Le profil énergétique présenté sur l'illustration 37 montre la première étape de cette réaction. Cette figure nous montre que la réalisation du deuxième pont entre les deux noyaux métalliques à la genèse de ce mécanisme se fait facilement. De plus, nous pouvons noter que l'atome d'hafnium de la couche supérieure vient se positionner dans la position cristalline au-dessus de l'atome d'hafnium de la couche inférieure ce qui répond bien aux critères d'une densification.
Dans cet ordre d'idées, nous pouvons aussi remarquer que les quatre atomes d'oxygène se retrouvent dans une position tétragonale qui est celle qu'ils auraient dans l'oxyde dans sa phase cubique.

Suite à de nombreuses difficultés calculatoires rencontrées durant l'étude DFT de ce mécanisme de densification, dues à la présence d'interaction avec la surface, nous avons là aussi décidé d'adopter une surface simplifiée. Cette dernière s'est alors trouvée réduite à deux fonctions hydroxyle figées, de façon à simuler les contraintes créées par la présence du cluster. Les profils de réaction pour des densifications d'arbre, avant et après hydrolyse complète, sont montrés sur l'illustration suivante (Illustration 38).

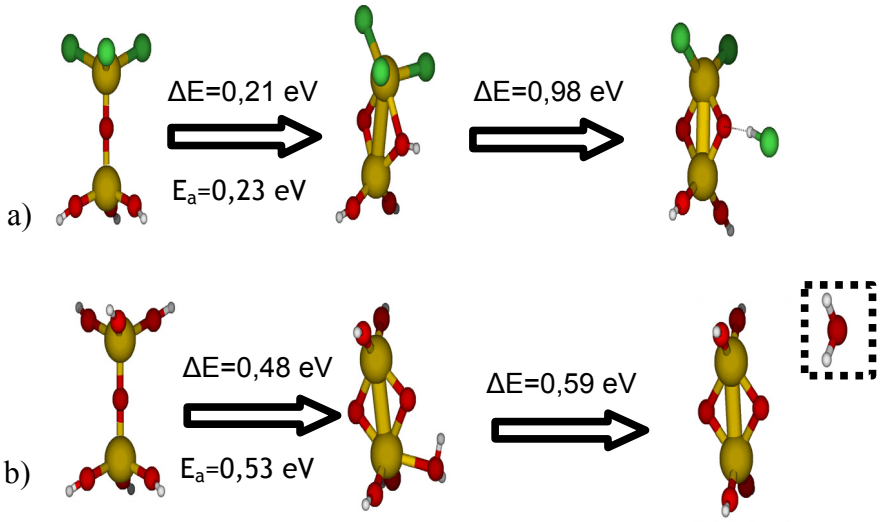


Illustration 38 : Profils énergétiques du mécanisme de densification d'arbre sur surface simplifiée.
38 a) avant hydrolyse 38 b) après hydrolyse

Le faible écart énergétique obtenu entre les calculs plus complets (Illustration 37) et le système simplifié (Illustration 38) pour la formation du pont hydroxyle nous permettent encore une fois de légitimer cette astuce de calcul [Mukhopadhyay 2006] [Musgrave 2006].

Avec le grand substrat (Illustration 37), la formation du pont OH entre les deux atomes d'hafnium est légèrement endothermique, 0,27 eV et la barrière d'activation est de 0,26 eV. Ces deux valeurs sont très proches de 0,21 eV et 0,23 eV, valeurs obtenues dans le cas du système simplifié (Illustration 38 a).

Nous avons donc adopté cette simplification pour le système hydrolysé. Alors, la première étape de la densification se fait plus difficile. La formation du pont devient plus endothermique 0,48 eV et la barrière énergétique monte à 0,53 eV (Illustration 38 b).

La migration de l'atome d'hydrogène formant le deuxième pont Hf-O-Hf, plus facile dans le cas où le groupement réactif est un brin hydroxyle (0,59 eV) que dans le cas où il est un atome de chlore (0,98 eV), laisse le système dans un état densifié. Dans les deux cas, une barrière totale aux alentours de 1,2 eV est nécessaire pour la formation du pont Hf-O-Hf.

Les deux atomes d'hafnium, superposés dans les positions cristallines du réseau, se partagent deux oxygènes cristallins. L'atome d'hafnium situé à la base de l'arbre se retrouve entouré de quatre atomes d'oxygène cristallins. L'atome d'hafnium rattaché à la surface par deux atomes d'oxygène cristallin occupe ici la position cristalline du site de départ.

Cet atome d'hafnium peut occuper sept autres cellules élémentaires voisines dont les positions cristallines sont équivalentes. Nous sommes en présence de huit variantes de conformation qui se répartissent sur deux couches. Trois sites, parmi les sept, se trouvent dans la couche où se trouvait le brin, dans les sites au nord, au nord-est, à l'est. Du fait que les sites cristallins de notre réseau sont décalés, les quatre autres se trouvent dans la couche inférieure dans les sites au nord, au sud, à l'est et à l'ouest.

La grande force de ce mécanisme de densification est, en plus de fortement contribuer à la formation d'une couche dense, d'apporter une explication de la couverture totale du substrat en dépit du manque d'hydroxyle sur le substrat de départ.

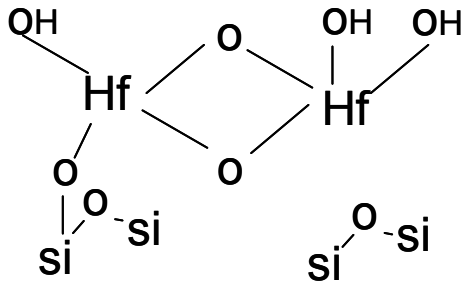


Illustration 39 : Schéma illustrant le mécanisme de densification

La densification d'arbre crée des sortes de « ponts » qui couvrent le substrat silicium sans réagir avec les atomes qui le composent (Illustration 39). Les fonctions hydroxyle des atomes d'hafnium formant ce pont deviennent alors des sites possibles d'accroche pour de futures molécules de précurseur.

Les sept sites voisins mis en cause durant une densification peuvent alors devenir des sites de croissance, même si la zone de substrat qu'ils recouvrent était initialement dépourvue de fonction OH, et permettre ainsi, grâce à des densifications de proche en proche, de couvrir toute la surface.

Seules six orientations de densification ont pu être représentées dans l'illustration 39. En effet, si l'on envisage la densification d'arbre à base ionique, comme dans l'exemple ci-dessus, la position des oxygènes ioniques déjà présents interdisent une densification dans les sites est et ouest.

Ces critères d'orientation sont traduits en terme de programmation, par l'écriture d'un module « Orientation_dens_config » qui a pour mission de répertorier les différents sites premiers voisins réunissant les conditions nécessaires à la réalisation du mécanisme de densification : sites d'oxygène ionique et sites de métal cristallin libres, par exemple. Nous y reviendrons dans le prochain chapitre.

Pour le mécanisme de densification d'arbre à base ionique, cette procédure interdit les orientations est et ouest (Illustration 40). Par contre, pour le mécanisme de densification d'arbre à base covalente, ces orientations sont autorisées, comme représenté dans l'illustration suivante (Illustration 41).

Pour le cas de la densification d'arbre à base covalente, les deux orientations supplémentaires interdites dans le cas d'une densification d'arbre à base ionique, sont représentées sur l'illustration suivante (Illustration 41).

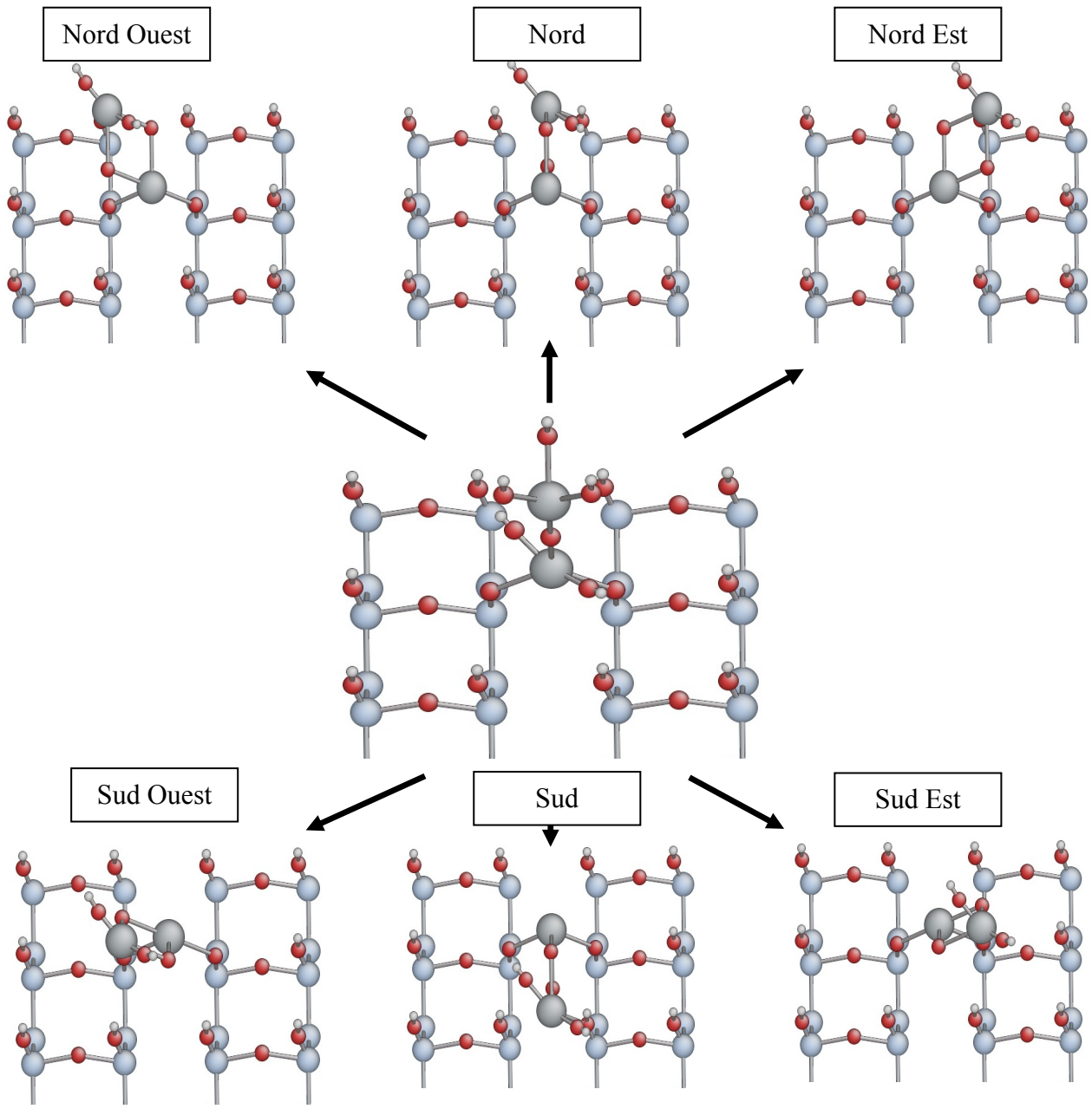


Illustration 40 : Sites premiers voisins accessibles pour une densification d'arbre à base ionique

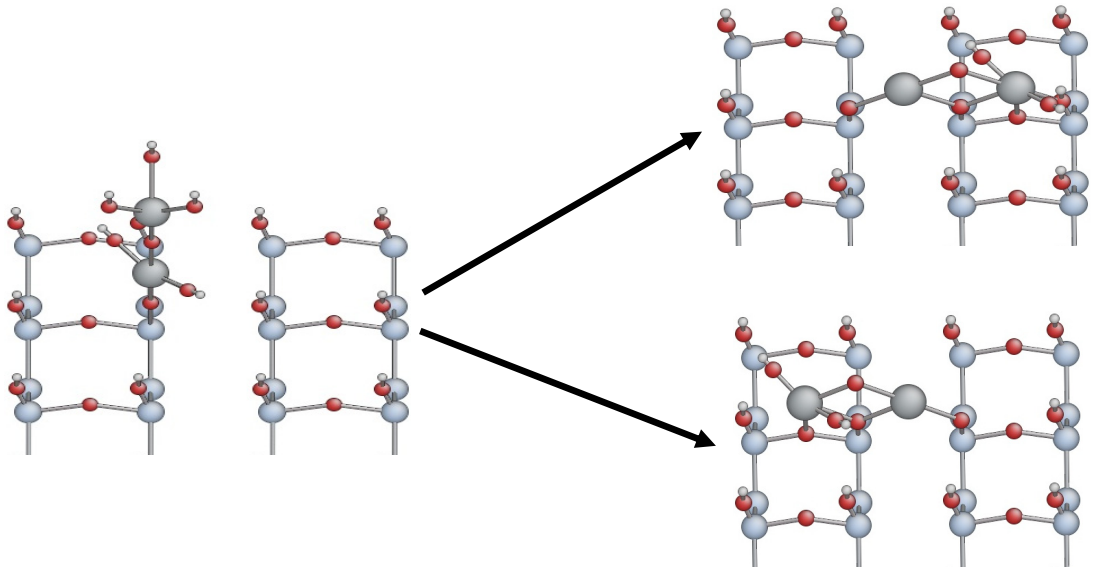


Illustration 41 : Exemple de densification d'arbre à base covalente. Orientation Est et Ouest

Avec ces densifications, notre logiciel s'enrichit de deux autres mécanismes. Les énergies d'activation de ces densifications ne sont pas précisées car elles ne sont, dans ce contexte, que des données approximatives. Comme nous l'avons déjà mentionné, les difficultés calculatoires rencontrées lors de l'étude de ces mécanismes ne nous permettent pas une quantification suffisamment précise de leurs barrières d'activations. Mais ces énergies pourront tout de même être estimées, comme nous le verrons dans le chapitre suivant, par une confrontation des résultats obtenus par notre logiciel HIKAD avec les données expérimentales.

d) Bilan

Dans le tableau suivant sont recensés les différents mécanismes élémentaires ainsi que les barrières d'activation que nous ont apportés ces calculs. Les deux colonnes dans la zone des barrières d'activation désignent respectivement un mécanisme qui se déroule sur la deuxième couche, mécanisme se déroulant sur silicium, et un mécanisme se déroulant sur les couches supérieures, mécanisme se déroulant sur un substrat hafnium.

La faible différence énergétique entre certaines variantes d'un même mécanisme nous a incités à ne les représenter qu'une seule fois dans notre liste de mécanismes. En effet, bien que ce soit la multiplicité des réactions chimiques implémentées qui fait la force d'un Monte-Carlo cinétique, les variations infimes qu'engendrerait l'implémentation de ces mécanismes au vu de la dépense calculatoire qu'elles causeraient n'était pas significative.

En gras sont représentés les nouveaux mécanismes implémentés et en italique sur fond bleu ceux déjà implémentés dans la première version du logiciel. En caractères gras rouges sont indiqués dans ce tableau les mécanismes de densification.

Mécanismes élémentaires	*Énergie d'activation*		*Critère de filtrage*
	Sur Silicum	*Sur Hafnium*	
Adsorption de $HfCl_4$	*SMB**		*$HfCl_4$ se dépose sur la première couche vide*
Chimisorption de $HfCl_4$ sur un OH isolé	*0,88 eV*	***0,82 eV***	*Le site est occupé par une molécule de précurseur et le site de la couche inférieure possède un brin OH*
Chimisorption de $HfCl_4$ sur un OH ayant un autre OH voisin	***0,52 eV***	***0,99 eV***	***Le site est occupé par une molécule de précurseur. Le site de la couche inférieure possède un brin OH. Il y a un OH dans un site voisin***
Recombinaison de HCl dans $HfCl_3$	*0,62 eV*	***0,07 eV***	*Le site est occupé par un métal non cristallin ayant trois substituants chlore et possédant un HCl physisorbé*
Recombinaison de HCl dans $HfCl_3$ ayant un OH voisin	***0,38 eV***	***0,07 eV***	***Le site est occupé par un métal non cristallin ayant trois substituants chlore et possédant un HCl physisorbé. Il y a un OH dans un site voisin***
Désorption de HCl	*0,12 eV*	***0,02 eV***	*Le site possède un HCl physisorbé*
Désorption de $HfCl_4$	*0,48 eV*	***0,99 eV***	*Le site possède un $HfCl_4$ physisorbé*
Adsorption de H_2O	*SMB**		*$HfCl_4$ se dépose sur la première couche vide*
Hydrolyses d'un ligand Cl du précurseur	*0,916 eV*		*Le site est occupé par une molécule de d'eau et le site de la couche inférieure possède un ligand chlore*
Désorption de H_2O	*0,619 eV*		*Le site d'arrivée est occupé par une molécule d'eau*
Deuxième décomposition du précurseur non hydrolysé sur OH vicinal : nucléation	***0,53 eV***		***Le site est occupé par un métal non cristallin ayant trois substituants chlore. Il y a un OH dans un site voisin***
Recombinaison de HCl dans $HfCl_2$: dénucléation	***0,02 eV***		***Le site est occupé par un métal cristallin ayant du ligand chlore et possédant un HCl physisorbé***
Deuxième décomposition du précurseur totalement hydrolysé sur OH vicinal : nucléation	***0.13 eV***		***Le site est occupé par un métal non cristallin ayant trois substituants OH. Il y a un OH dans un site voisin***
Recombinaison de d'eau dans $HfOH_2$: dénucléation	***0,35 eV***		***Le site est occupé par un métal cristallin ayant du ligand OH et possédant un H_2O physisorbé***

Densification brins vicinaux : dimérisation	***0.94 eV *****	***Le site est occupé par Hf_2OH et un site premier voisin de la même couche possède aussi ce groupement. Les sites oxygène ionique sont vides***
Densification d'arbre	***1.2 eV *****	***Le site correspond au sommet d'un arbre. Un site cristallin parmi les différentes orientations accessibles à ce mécanisme est vide***

Note ; SMB=Statistique de Maxwell Boltzmann ** valeurs provenant de résultats de calculs préliminaires*

Tableau 8 : Tableau récapitulatif des mécanismes élémentaires du logiciel HIKAD 2

III. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons brièvement exposé les ingrédients de la première version de notre logiciel Monte-Carlo HIKAD. Après avoir montré les limites et les insuffisances de cette première version, nous avons décrit les améliorations que nous y avons apportées. Elles concernent les mécanismes de densification que nous avons généralisés et simplifiés, d'une part, et la croissance HfO_2/HfO_2 qui correspond au régime permanent de dépôt, d'autre part. Nous avons ensuite détaillé l'application de notre méthodologie multi-échelle, en expliquant comment nous avions implémenté les calculs *ab initio* DFT de chemins réactionnels dans un logiciel Monte-Carlo cinétique.

Le chapitre IV sera consacré à la présentation des résultats de simulation :

- pour valider le logiciel HIKAD et montrer son caractère prédictif,
- pour conforter notre approche multi-échelle en montrant comment utiliser les résultats expérimentaux pour évaluer ceux des paramètres d'entrée de HIKAD qui sont inaccessibles par calculs *ab initio* DFT, tout en discutant leur précision.

Références bibliographiques du chapitre 3

[Becke 1993] A.D. Becke, Journal of Physical Chemistry. 98, 5648 (1993).

[Bergner 1993] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, Molecular Physics. 80, 1431 (1993).

[Blin 2003] Delphine Blin − Thèse : « Croissance et propriétés de films minces de HfO2 déposés par Atomic Layer Deposition pour des applications microélectroniques » − Université Montpellier II − Sciences et Techniques du Languedoc − (2003).

[Dkhissi 2008] Dkhissi, A. Esteve, **C. Mastail**, S. Olivier, G. Mazaleyrat, L. Jeloaica, and M. Djafari Rouhani, Journal of Chemical Theory Computation. 4, 11, 1915 (2008).

[Esteve 2003] A. Esteve, M. Djafari-Rouhani, L. Jeloaica and D. Esteve, Computational Materials Science. 27, 758, (2003).

[Estève 2008] A. Estève, M. Djafari Rouhani, A. Dkhissi, **C. Mastail**, G. Landa, A. Hemeryck, N. Richard, − Logiciel Hikad pour modéliser l'organisation des atomes durant la croissance de HfO2 sur silicium − Les Techniques de l'Ingénieur.

[Helgaker 1991] T. Helgaker, Chemical Physics Letter. 182, 503 (1991).

[Lee 1988] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Physical Review B. 37, 785 (1988).

[Mazaleyrat 2006] Guillaume Mazaleyrat − Thèse : « Modélisation multi-échelle de la croissance des oxydes à fortes permittivités : Simulation Monte-Carlo Cinétique » − Université Paul Sabatier Toulouse III − (2006).

[Mukhopadhyay 2006] A.B. Mukhopadhyay, C.B. Musgrave, Chemical Physics Letters. 421, 215 (2006).

[Olivier 2008] S. Olivier, J-M. Ducere, **C. Mastail**, G. Landa, A. Esteve, M. Djafari Rouhani, Chemistry of Materials. 20, 1555 (2008).

[Renault 2003] O. Renault, D. Samour, D. Roucho, P.H. Holliger, A.M. Papon, D.Blin, S.Marthon, Thin Solid Films. 428, 190 (2003).

[Schaefer 1992] A. Schaefer, C.F. Huber, R. Ahlrichs, Journal of Chemical Physics. 97, 2571 (1992).

[Suntola 1989] T. Suntola, Master. Sci. Rep. 4, 261 (1989).

[Schaefer 1994] A. Schaefer, C.F Huber, R. Ahlirchs, Journal of Chemical Physics. 100, 5829 (1994).

[Weldon 1997] M. Weldon, B.B Stefanov, K. Raghavachari, Y.J. Chabal, Physical Review Letter. 79, 2851 (1997).

[Widjaja 2002] Y. Widjaja, C.B. Musgrave, Applied Physics Letter. 81, 304 (2002).

[Widjaja2 2002] Y. Widjaja, C.B. Musgrave, Journal of Chemical Physics. 117, 1931 (2002).

[Wilk 2001] G. D. Wilk, R. M. Wallace, J. M. Anthony, Journal of Applied Physics. 89, 5243 (2001).

Chapitre 4 : Résultats

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre précédent, nos travaux s'inscrivent dans le prolongement de la thèse de Guillaume Mazaleyrat qui avait abouti à la création de la première version de ce logiciel.

Notre objectif dans ce chapitre est de présenter les outils et concepts qui nous ont permis de faire évoluer et d'améliorer la version existante afin de réaliser un logiciel permettant une simulation réaliste du dépôt.

Après un rappel rapide des éléments de base constitutifs d'une approche de type Monte-Carlo cinétique en général, du modèle de réseau, de la dynamique temporelle ainsi que de la gestion de la configuration atomique, nous détaillons ces éléments dans le contexte applicatif. Nous mettons l'accent sur les principales innovations techniques de cette nouvelle version logicielle avant de donner, dans une large partie résultats, des exemples de simulations et de validations sur la base de données expérimentales.

I. Monte-Carlo Cinétique

1. Monte-Carlo Cinétique HIKAD *: mécanismes élémentaires et événements*

Avant toute chose il est important de définir les termes de mécanismes et d'événements. Une parfaite distinction entre ces deux termes est impérative pour une bonne compréhension de la logique d'une simulation Monte-Carlo. Un mécanisme représente un processus chimique élémentaire ne comportant qu'un extremum énergétique entre l'état initial et l'état final, appelé barrière d'activation. L'événement quant à lui est étroitement lié à la procédure de Monte-Carlo. Il définit un mécanisme auquel sont associés un temps et un site de réalisation particulier.

2. Monte-Carlo Cinétique HIKAD : *un modèle basé sur réseau*

Nous avons conçu ce logiciel avec l'ambition clairement affichée d'étudier des systèmes pouvant atteindre une taille mésoscopique et ainsi confronter directement les résultats de simulation aux données expérimentales. Afin d'atteindre nos objectifs et traiter une telle échelle d'espace, une discrétisation spatiale est indispensable. Celle-ci doit toutefois rester compatible avec les données à l'échelle atomique caractéristiques des mécanismes élémentaires.

Une solution nous est venue de la nature même des matériaux dont nous voulons simuler la croissance. En effet, le caractère cristallin du substrat, silicium propre ou légèrement oxydé, et des oxydes étudiés, qu'ils soient amorphes, monocristallins ou polycristallins, nous a inspiré une méthode de discrétisation basée sur le modèle de réseaux cristallins en coïncidence (oxyde d'hafnium sur silicium).

Ainsi, plutôt que de décrire la configuration du système par des coordonnées spatiales continues pour chaque atome, il paraît approprié de faire appel à des coordonnées spatiales discrètes, des indices, dans un réseau capable de représenter approximativement la configuration atomistique du système. Chaque site de ce réseau est alors repéré par le triplet d'indices discrets (i,j,k).

C'est au travers de ce modèle de réseau que nous définissons un maillage dont les nœuds permettent de localiser approximativement les positions atomiques. Ainsi positionnés, les atomes peuvent subir de faibles déplacements à l'intérieur de chaque cellule, pour satisfaire à la relaxation des contraintes qui apparaissent régulièrement dans ces couches hétérogènes.

Le positionnement des atomes dans des cellules discrètes, aidé de coordonnées cartésiennes, permet donc de tenir implicitement compte de ces contraintes et de leur relaxation, sans avoir à les préciser de façon exacte. Nous y reviendrons dans quelques paragraphes. Cette approche est, de plus, corroborée par le fait que les atomes ou groupes d'atomes, cristallins ou non, ont tendance à évoluer sur un substrat solide par sauts d'une position privilégiée à une autre.

L'échelle temporelle est quant à elle imposée par le Monte-Carlo cinétique ce qui est un avantage en soi car il nous facilite le travail de programmation.

3. Monte-Carlo Cinétique HIKAD : *dynamique temporelle*

Ici nous définissons la dynamique temporelle, moteur d'une simulation Monte-Carlo cinétique.

La première étape, lorsqu'un calcul est lancé, consiste à déterminer l'ensemble des réactions chimiques qui peuvent se produire sur chaque site de la configuration initiale du système. On définit donc, site par site, un inventaire des mécanismes autorisés. Un mécanisme sera autorisé à se dérouler si le site examiné répond à tous les critères nécessaires, prédéterminés par l'étude DFT : présence des réactifs, encombrement stérique par exemple. Un temps d'occurrence spécifique est alors calculé pour les mécanismes pouvant se produire sur le site occurrent. On attribue aux autres mécanismes, impossibles à mettre en œuvre, un temps correspondant au temps final de l'expérience simulée.

Le temps d'occurrence associé à un mécanisme *m* sur un site (*i,j,k*) est donné par les relations suivantes :

$$t_{i,j,k,m} = \frac{-\log(Z)}{\lambda_m} \quad \text{avec} \quad \lambda_m = \nu.\exp\left(-\frac{\Delta E_m}{k_B T}\right) \quad \text{pour les mécanismes autorisés}$$

et $t_{i,j,k,m} = \infty$ pour les mécanismes non autorisés.

Où Z est un nombre aléatoire uniformément distribué entre 0 et 1, λ_m la probabilité d'occurrence du mécanisme par unité de temps, ν de l'ordre de la fréquence de vibration du cristal, E_m l'énergie d'activation associée au mécanisme, k_B la constante de Boltzmann, T la température du substrat.

Les deux mécanismes d'arrivée (arrivée du précurseur et arrivée de molécules d'eau) obéissent à la statistique en phase gazeuse de Maxwell Boltzmann et possèdent l'expression :

$$\lambda_{ar.} = N_A PS \Big/ \sqrt{2\pi MRT}$$

où N_A est le nombre d'Avogadro, P la pression dans la phase gazeuse, S la portion élémentaire de surface 2D de notre cellule, M est la masse molaire des espèces chimiques considérées, R la constante des gaz parfaits et T la température. En effet, la physisorption de précurseur à la surface est calculée comme étant sans barrière. On considère que la simple collision, « l'arrivée » d'un précurseur sur la surface, suffit pour que l'adsorption se réalise.

Notre simulateur pourra envisager de très nombreux événements, reposant sur différents mécanismes élémentaires. On comprend alors que le tirage aléatoire, en attribuant à chaque événement envisagé un temps d'occurrence unique, jouera un rôle d'arbitre dans les nombreux cas de compétition entre événements d'acceptances équivalentes. De plus, les événements peu probables, de faibles acceptances, auront aussi « une chance de se produire » même si ce doit être rare, à cause du terme aléatoire ln(Z).

Plusieurs mécanismes peuvent satisfaire aux conditions requises pour se dérouler sur un site donné. Le mécanisme qui sera retenu pour le site sera celui possédant le temps d'occurrence le plus court.

Ainsi nous recensons une liste de temps d'occurrence par site que l'on organise dans une sorte de « calendrier des événements » à venir. À chacun de ces temps correspond un événement, c'est-à-dire un mécanisme qui doit se réaliser sur un site déterminé et à un temps bien précis. Nous comprenons aussi que, de fait, les événements non autorisés ne pourront jamais se produire.

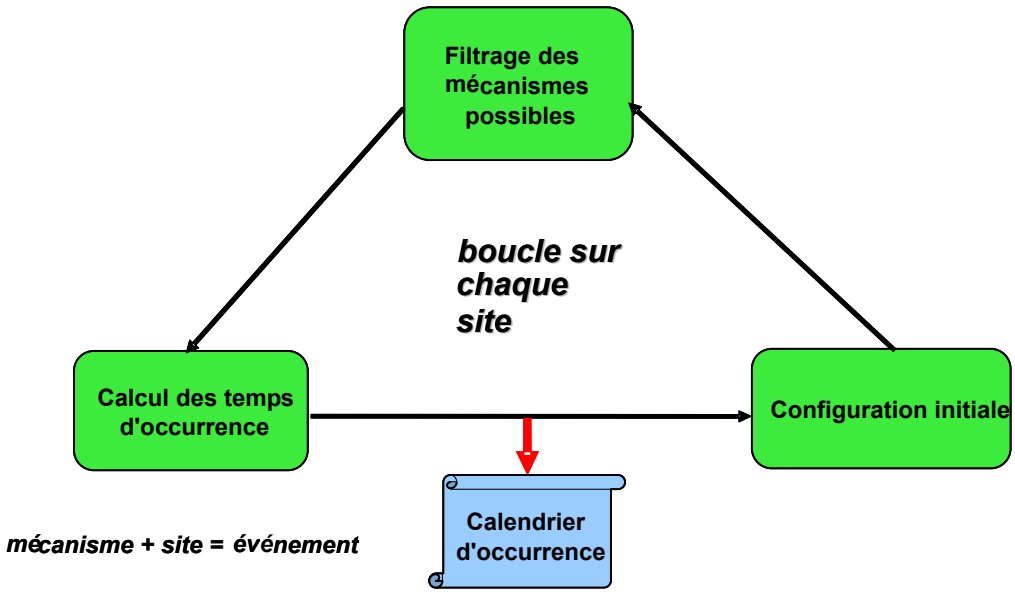


Illustration 42 : Cycle Monte-Carlo sur la configuration initiale, édition du calendrier d'occurrence

Le premier événement à se produire sera celui de temps d'occurrence le plus court. Pour réaliser cet événement dans la pratique, nous effectuons les changements de configurations atomiques nécessaires. Le temps courant est alors incrémenté du temps d'occurrence de cet événement et le temps d'occurrence de cet événement est aussitôt retiré du calendrier global.

Le calendrier d'occurrence est ensuite réactualisé en fonction de l'événement qui vient de se réaliser et des changements conformationnels induits par cet événement. En effet, un événement et le changement de configuration correspondant modifient localement la chimie du système, certains événements peuvent donc devenir obsolètes, et d'autres être alors autorisés. Les événements concernant ces sites doivent être réévalués et le calendrier des temps modifié en ce qui concerne ces sites. Nous en reparlerons dans la section « sites à probabilités modifiées ».

Ensuite, l'algorithme revient en début de cycle Monte-Carlo où un nouveau temps minimum est recherché dans le calendrier d'occurrence. Ce cycle est réitéré jusqu'à ce que le temps courant atteigne le temps final de la simulation désirée.

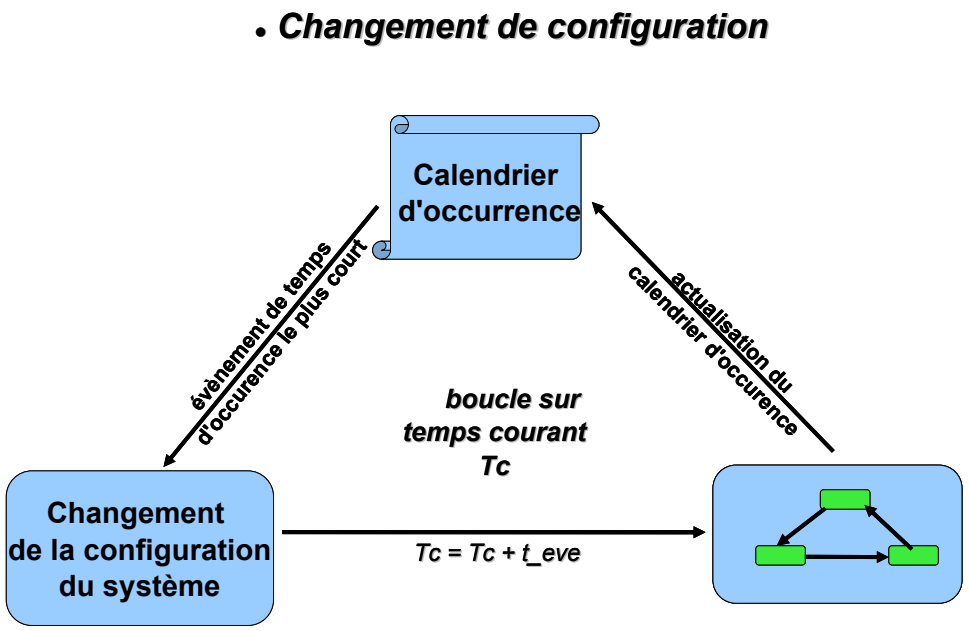


Illustration 43 : Cycle Monte-Carlo Cinétique actualisant le calendrier d'occurrence

C'est à ce niveau que se situe la principale différence algorithmique entre cette version du logiciel et celle qui la précédait, plus exactement au niveau de la gestion du calendrier d'occurrence des événements.

En réalité, dans cette nouvelle version du logiciel, le calendrier d'occurrence est subdivisé en quatre sous-calendriers dans lesquels se répartissent les événements en fonction du mécanisme auquel ils sont associés : un calendrier pour les arrivées, un pour les désorptions, un pour les réactions de surface, un pour les réactions dans l'interface (les réactions de densification, les mécanismes de migration, *etc.*). La raison de cette séparation est simple, et pour nous convaincre de son utilité, prenons en exemple le calendrier des arrivées et celui des réactions de surface.

Les molécules de précurseur introduites en phase gazeuse dans la première phase d'un cycle ALD sont considérées comme des particules libres et indépendantes dans notre modèle. Elles évoluent dans la phase vapeur et au bout d'un certain temps (temps d'arrivées) correspondant, dans ces conditions, à leur libre parcours moyen, elles rencontrent la surface. Ce temps caractéristique n'est donc aucunement influencé par les réactions de surface : *« la molécule dans la phase gazeuse ne sait pas ce qui se passe sur la surface »*. Et inversement une réaction de surface n'a aucune influence sur le temps que prendra un précurseur pour percuter cette surface. En adoptant ce point de vue, il vient naturellement une scission du calendrier en ces quatre « sous-calendrier ».

Les événements correspondant aux temps minimum sont recensés dans chaque « sous-calendrier » et sont comparés entre eux. Ainsi, l'événement retenu sera toujours celui de temps d'occurrence le plus court. Cette gestion de l'ordre de réalisation des événements permet une simulation plus réaliste dans un problème où plusieurs phases sont en interaction.

Il est important de spécifier qu'à côté de cette dynamique temporelle, événement par événement, il existe un calendrier relatif au processus expérimental gérant les différentes phases du procédé de dépôt ALD. Nous pouvons donc, au sein du modèle Monte-Carlo, gérer ce dernier séquençage au travers de l'interface utilisateur. Les différentes phases du procédé ALD sont gérées par le logiciel en ce qui concerne les temps associés à chaque phase, ainsi qu'au niveau des conditions expérimentales de pression et de température.

Ces ajustements nous permettent donc d'associer les temps d'occurrence et les paramètres technologiques, de prendre explicitement en compte les conditions expérimentales et d'analyser directement leurs effets sur la croissance. Rappelons que l'ALD est constituée de 4 phases distinctes : (1) dépôt du précurseur métallique, (2) purge, (3) fonctionnalisation de la couche déposée, (4) purge.

4. Monte-Carlo Cinétique HIKAD *: filtrage des mécanismes et sites à probabilités modifiées*

Ainsi comme nous venons de le dire, la toute première étape de notre simulation consiste à éditer une liste des mécanismes élémentaires autorisés. Cette liste est constamment actualisée durant la simulation en fonction de l'évolution de la configuration induite par la succession des événements. La discrimination entre les mécanismes autorisés à se produire sur un site et ceux qui sont interdits est primordiale car c'est à ce niveau que l'on va pouvoir retranscrire la chimie des réactions calculée grâce aux calculs *ab initio* (présence des réactifs, site d'accueil disponible, encombrement stérique etc ...).

Cette sélection est effectuée au travers de critères d'autorisation des mécanismes implémentés dans une sous-routine du code qui agit comme un filtre sur le site examiné. En effet, cette application regroupe une liste de tous les détails configurationnels qui permettent la réalisation des mécanismes. Un simple « check-list » permet alors de vérifier si le ou les sites concernés par réalisation future du mécanisme répondent bien aux conditions prédéterminées par notre étude DFT et implémentées dans cette sous-routine.

Au-delà de l'édition de la liste des mécanismes autorisés, cette sous-routine permet également de vérifier si, au moment de la réalisation effective de l'événement, c'est-à-dire après le temps d'attente dont nous venons de parler, le site n'a pas été modifié par l'occurrence d'un événement sur un site voisin, et répond toujours aux critères qui ont permis l'autorisation de ce mécanisme.

De plus, cette routine offre la flexibilité nécessaire au code pour pouvoir gérer de façon simple et sans « être trop gourmand » en temps de calcul, des mécanismes qui, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, peuvent prendre plusieurs orientations et se dérouler sur plusieurs sites.

Afin d'illustrer ce dernier point, reprenons le cas du mécanisme de la densification d'arbre à base ionique. Nous avions précisé que seules six orientations, sur les huit possibles, étaient accessibles avec la configuration de l'agrégat à la base de l'arbre (Illustration 44) et que les orientations de densification est et ouest étaient interdites.

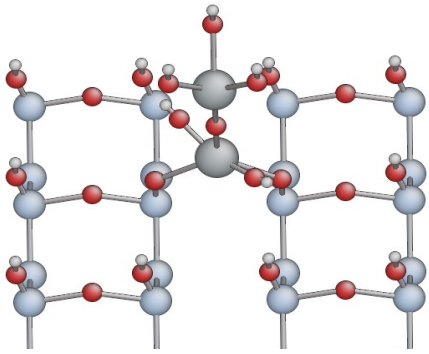


Illustration 44 : Arbre à base ionique

En effet si nous appliquons à la structure ci-dessus la procédure qui suit, extraite du code source de la sous-routine de filtrage pour la densification d'arbre à l'ouest par exemple, on se rend compte que cette direction de densification est interdite.

```
If   ( WhichOcc_Z('X','Me',i,j,k-1)   == 2  &!le métal à la base de l'arbre est ionique                √
.and. WhichOcc_Z('O','Me',i,j,k-1)   == 0  &!le site de densification est vide                         √
.and. WhichOcc_Z('X','Oa',i,j,k-1 )  == 0  &!l'oxygène ionique à la base de l'arbre Oa soit vide        X
.and. WhichOcc_Z('O','Oa',i,j,k-1 )  == 0  &!l'oxygène ionique à la base de l'arbre Ob soit vide        X
.and.(WhichOcc_Z('X','OH',i,j,k-1)         &
 +    WhichOcc_Z('X','Cl',i,j,k-1  )) == 1  &!que le métal à la base de l'arbre ait deux ligands         √
.and.(WhichOcc_Z('X','OH',i,j,k-1)         &
 +    WhichOcc_Z('X','OH',i,j,k   )) >= 1  &!qu'il y ait au moins un ligand OH sur l'arbre              √
.and. WhichOcc_Z('X','Me',i,j,k    )  == 1  &!le métal au sommet de l'arbre soit covalent               √
.and.(WhichOcc_Z('X','OH',i,j,k    )       &
 +    WhichOcc_Z('X','Cl',i,j,k    )) == 3  &!qu'il y ait trois ligands                                 √
     ) Then                          Il ne peut pas y avoir une densification avec cette orientation
```

En effet, pour réaliser cette densification, il est nécessaire que l'oxygène ionique du site noté Oa à la base de l'arbre (en couche k-1) soit libre, ce qui n'est pas le cas ici. Ce simple critère non satisfait suffit pour éliminer une densification à l'ouest. On aboutit à la même conclusion si on regarde la direction est.

Avant d'examiner la gestion de la configuration atomique, nous présentons un dernier élément de notre algorithme Monte-Carlo qui accélère considérablement les calculs. Il s'agit de la gestion de *sites à probabilités modifiées*.

Rigoureusement, lorsque l'on réalise un événement, les modifications induites et l'incrément de temps font qu'au cycle Monte-Carlo suivant la totalité des probabilités par site doit être recalculée. Ceci conduirait à une lourdeur désastreuse des calculs pour les systèmes de grande dimension visés par la technique de Monte-Carlo. Dans notre modèle, nous avons inclus une option nous permettant de conserver la quasi-totalité des probabilités déjà calculées, seuls les sites voisins de l'événement courant voient leur probabilité et donc leur temps d'occurrence modifiés. Ce sont les *sites à probabilités modifiées*. De cette façon, on considère qu'un site éloigné du site où se déroule un événement n'est pas impacté par cet événement, ce qui semble raisonnable. Cependant, cette zone d'influence est à déterminer en fonction du type d'événement considéré, elle peut être variable. Par exemple, pour une arrivée d'un précurseur, deux sites voient leur probabilité d'occurrence modifiée, le site lui même et le site correspondant de la couche immédiatement inférieure. Tandis que pour la désorption d'une molécule d'HCl, seul le site lui-même est concerné.

II. Le réseau HfO2 sur SiO2

1. Monte-Carlo Cinétique HIKAD : *gestion du réseau*

Une étude cristallographique est tout d'abord nécessaire afin de construire le maillage sur lequel s'appuie le modèle de configuration atomique de notre logiciel. L'objectif est clairement de trouver un compromis permettant la mise en place d'une structure basée sur le réseau simplifié, cité au paragraphe 1 de ce chapitre, où vont pouvoir cohabiter les différentes entités natives des éléments de l'interface : dans notre cas, l'oxyde de silicium et l'oxyde d'hafnium.

Une deuxième contrainte s'ajoute à la stricte dimension cristallographique. Les précurseurs moléculaires ont une chimie de décomposition sur la surface qui est complexe et peu connue. Il est ainsi important de développer un formalisme où les sites du réseau seront capables de décrire simultanément des structures cristallines variées pouvant comporter divers éléments et même des groupements moléculaires. Du point de vue algorithme, cela sous-entend d'intégrer des variables représentatives de tous ces éléments. Nous incluons ainsi des possibilités de précurseurs complexés sur la surface dans des états semi-moléculaires, des contaminations liées à des décompositions non maîtrisées.

L'étude cristallographique montre que l'oxyde d'hafnium existe sous plusieurs phases cristallines. A basse température, on observe une phase monoclinique. A plus haute température, cette structure évolue vers une phase tétragonale et enfin, une phase cubique. Expérimentalement, des joints de grains sont observés pour des oxydes épais et après recuit thermique. Quoi qu'il en soit, les structures de l'interface avec le silicium, ou plus exactement avec l'oxyde de silicium ultramince généré à l'interface en cours de dépôt, ne sont pas connues. De ce fait, nous avons pris l'option d'une étude de type coïncidence de réseaux cristallins : l'idée étant de faire correspondre au mieux du silicium et de l'oxyde d'hafnium. Il apparaît que la phase cubique d'HfO_2 est la plus à même de coïncider avec la surface du silicium (100). Ce choix, qui n'est ni réellement en accord ni en contradiction avec les résultats expérimentaux, nous facilite grandement la tâche car nous devrons, dans ce cas, considérer une transition de type cubique sur cubique.

Côté surface de silicium, nous considérons un réseau cubique où les nœuds peuvent accueillir des fonctions OH qui sont les sites typiquement attendus pour favoriser le greffage des précurseurs métalliques. En effet, nous considérons que l'oxyde de silicium ultrafin généré au cours de la croissance restera imprimé par la structure du silicium sous-jacente.

Côté oxyde, le repérage des sites s'opère au travers d'une cellule unité à deux dimensions définie de telle sorte qu'aucune ambiguïté ne soit possible sur la nature des atomes ou des groupes d'atomes et de leur position dans cette cellule. Si nous considérons la maille carré d'une surface (100) de silicium, et que nous la surimposons à la maille conventionnelle de l'oxyde d'hafnium dans sa phase cubique, la fluorite, nous obtenons, après rotation de la cellule d'hafnium par rapport a celle de silicium, un arrangement structurel tel que schématisé sur l'illustration 45, qui montre une adéquation maximale entre les deux structures.

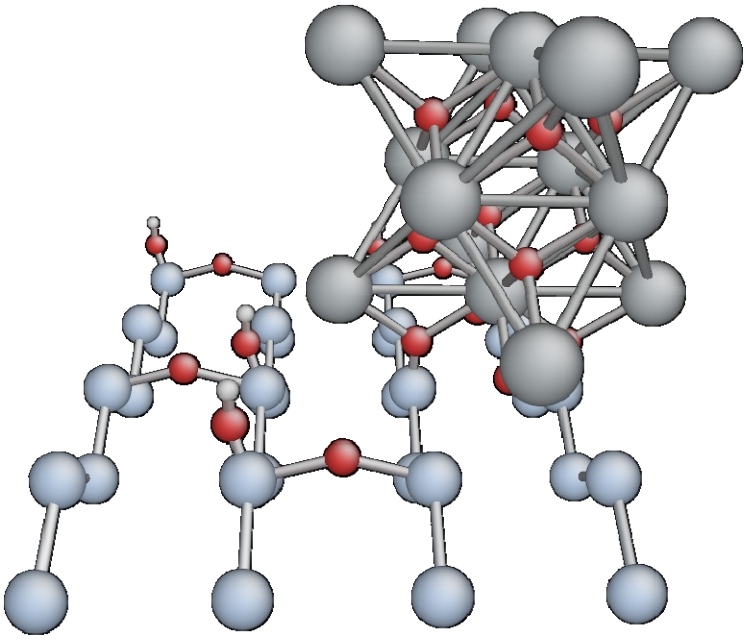


Illustration 45 : Superposition du motif élémentaire d'HfO_2 sur silicium oxydé.

Les atomes de silicium sont positionnés sur les sites du réseau cristallin. C'est une simplification de vue dans la mesure où la chimie qui est considérée sur ces sites est celle de précurseurs réagissant sur des sites OH eux mêmes greffés sur des atomes silicium de surface. En effet, pour simplifier la vision « réseau » sur l'illustration 45, seuls les ponts Si-O-Si des dimères de la surface de Si reconstruite ainsi que les fonctions OH sont représentés.

Suivant les tables cristallographiques [Wyckoff 1965], la distance séparant deux atomes de silicium de la surface est de 3,84 Å. Si nous portons notre regard sur le paramètre de maille de la phase fluorite d'HfO_2, 5,04 Å, la distance séparant deux atomes d'hafnium dans la demie diagonale de la base de la cellule cubique est de 3,57 Å. Il apparaît donc possible d'accommoder idéalement ces deux structures, Si(100) et Hf(100), moyennant une mise en tension de la couche d'oxyde et également une rotation de 45° des cellules d'hafnium. Il est alors envisageable de couvrir sans défauts la surface du substrat avec l'oxyde. C'est bien sûr ce que l'on désirerait obtenir en réalité.

L'illustration 46 est une vue de dessus de cette configuration d'interface idéale : les différents atomes sont représentés par des symboles pour plus de lisibilité.

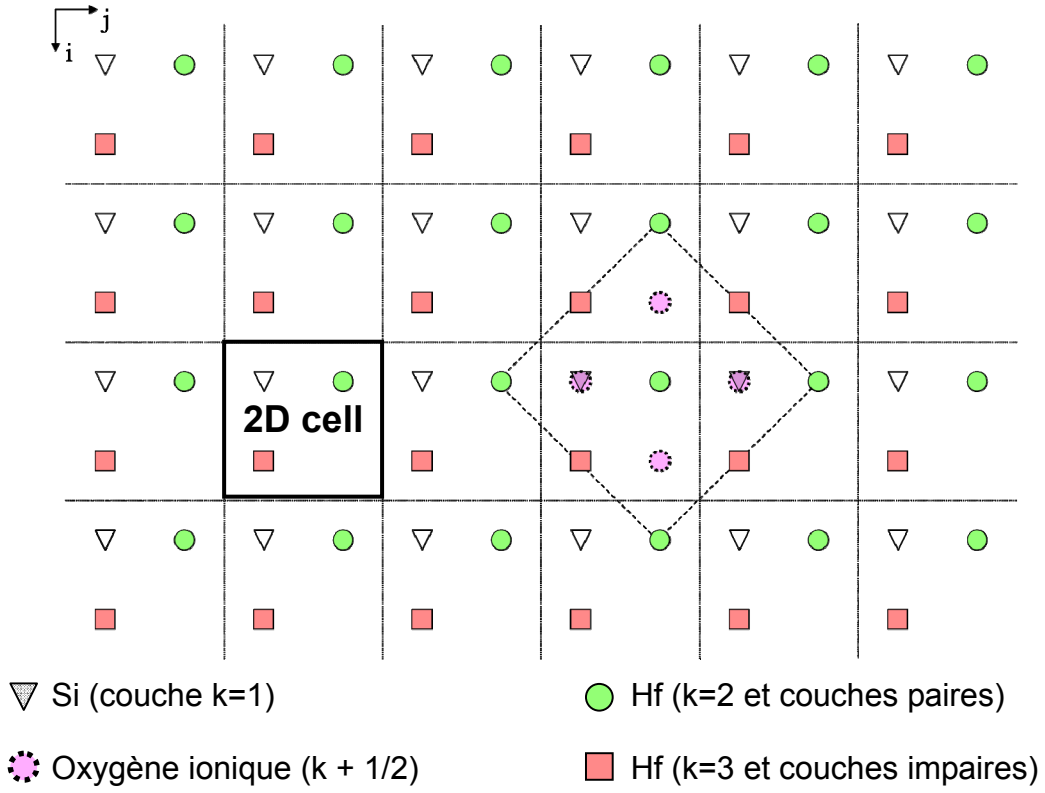


Illustration 46 : Vue de dessus d'une couverture idéale de la couche d'oxyde sur silicium. La cellule unité de l'oxyde est indiquée en pointillés et la cellule 2 dimensions en trait plein

La cellule élémentaire utilisée pour constituer notre réseau, représentée en trait plein, diffère quelque peu de cette maille conventionnelle représentée en pointillés. Par convention, elle contiendra un atome d'hafnium et deux atomes d'oxygène ionique. L'atome d'hafnium de la couche immédiatement supérieure à celle du silicium (triangles gris, couche k=1) est représenté par les ronds en traits pleins verts, couche k=2 (ou couche paire pour les cellules supérieures). Nous trouvons ensuite deux atomes d'oxygène au-dessus des atomes d'hafnium (ronds en pointillés roses, couche k=2+1/2) puis à nouveau un atome d'hafnium dans la couche k=3 (ou couche impaire pour les cellules supérieures) représenté par les carrés rouges et décalé par rapport à ceux des couches paires.

Nous venons de jeter les bases du modèle de réseau nécessaire au traitement de la croissance de couches HfO_2 sur silicium. Pour rendre le logiciel Monte-Carlo plus performant dans sa gestion du réseau, nous prédéfinissons également des tableaux de voisinage.

Ces tableaux permettent de connaître instantanément les sites voisins d'un site spécifique, ce qui est une routine permanente de la recherche des configurations, impactant la détermination des probabilités d'occurrence par site. Nous définissons ici les douze premiers voisins de chaque site, en tenant compte des conditions aux limites périodiques qui permettent de simuler un substrat infini.

La définition préalable d'un tableau des voisins permet de simplifier la prise en compte des conditions aux limites. En effet, le voisin extérieur à la cellule d'un site situé au bord de celle-ci est défini comme le site situé sur le bord opposé de la cellule. Nous n'avons donc pas à vérifier systématiquement si le site courant se trouve sur le bord de la cellule ou à l'intérieur de celle-ci.

Ainsi, par rapport au site courant, sont repérés dans le tableau les sites premiers voisins au nord, au sud, à l'est, à l'ouest, et des sites seconds voisins au nord-est, au sud-est, au sud-ouest et au sud ouest.

Mais sont également définis les sites premiers voisins sur la couche supérieure ; en haut au nord, en haut au sud, en haut à l'est, en haut à l'ouest, et sur la couche inférieure, respectivement aux mêmes positions.

2. Monte-Carlo Cinétique HIKAD : *écriture des configurations*

Il s'agit maintenant de formaliser la nature chimique des sites de ce réseau : c'est-à-dire de définir le type d'occupation du site. On peut étendre le concept à un groupe d'atomes et à son arrangement atomique autour du site, c'est-à-dire à la nature chimique même de la structure locale d'un groupe d'atomes. Ainsi, la configuration nous renseigne sur le type d'atome que l'on peut rencontrer dans chacune des cellules à deux dimensions du réseau.

Nous avons donc édité une table d'occupation dont chacun des éléments contient plusieurs valeurs ou champ d'occupation. Un premier champ d'occupation est lié au métal et a pour valeur 0 si non occupé, 1 si l'atome d'hafnium est non cristallin, c'est-à-dire encore dans une configuration de type moléculaire, et 2 si l'atome d'hafnium est dans une position cristalline. Par cristallin, nous entendons un atome d'hafnium qui occupe un espace autour du site du réseau cristallin de l'oxyde d'hafnium natif avec une conformation électronique favorisant des liaisons avec les atomes d'oxygène proches voisins, eux même en adéquation avec la phase cristalline. Par opposition, un atome d'hafnium non cristallin aura une configuration électronique de type moléculaire, comme par exemple un précurseur greffé sur la surface (caractérisé aussi nous le verrons plus tard par une coordination égale à quatre). Ces différences sont nécessaires car elles conditionnent la réactivité ultérieure du substrat avec la phase gazeuse.

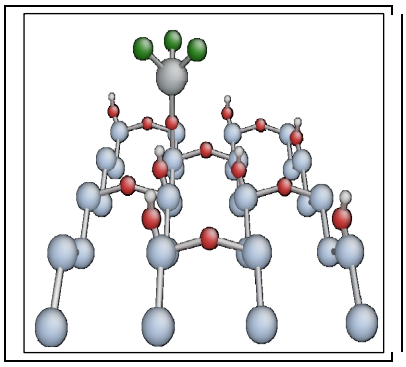


Illustration 47 : Hafnium de surface dans un état non cristallin : complexe -O-HFCl3 chimisorbé à la surface du substrat après réaction avec un OH de la surface.

A titre d'exemple, l'illustration 47 montre un précurseur greffé chimiquement à la surface du substrat. L'atome d'hafnium est ainsi dans un état non cristallin, car trois atomes de Chlore demeurent liés à ce noyau métallique. Il est donc important que ces espèces soient représentées dans le champ d'occupation du modèle Monte-Carlo. Se rajoutent au champ du métal d'autres champs d'occupation spécifiques pour la présence de l'élément Cl et du groupe OH. Ces deux champs peuvent atteindre la valeur de quatre, coordination maximale des noyaux métalliques non cristallins.

De la même manière, deux éléments spécifiques, Oa et Ob, servent à représenter les atomes d'oxygène dans la cellule unité du réseau d'oxyde. Les deux champs correspondant peuvent être vides ou occupés. Ces atomes d'oxygène ne doivent pas être confondus avec les atomes d'oxygène des groupes hydroxyles OH ou bien de la liaison covalente -O-Hf qui sont dans des états non cristallins. Dans la pratique, ces atomes d'oxygène sont le fruit de mécanismes dits de « densification » qui permettent d'opérer la transition entre état non cristallin et état cristallin. Nous en parlerons en détail plus loin.

Nous tenons aussi compte d'autres mécanismes de contamination des sites comme la présence de molécules résiduelles d'HCl ou d'eau au voisinage d'un atome d'hafnium [Esteve 2003]. Par convention, la molécule d'eau chimisorbée à la surface confère une valeur d'occupation de 3 au champ d'occupation du métal. En conclusion, notre table de configuration est une structure qui possède plusieurs champs d'occupation : métal, Cl, OH, Oa, Ob, HCl, résumés dans l'illustration 48. Chacun de ces champs peut prendre plusieurs valeurs.

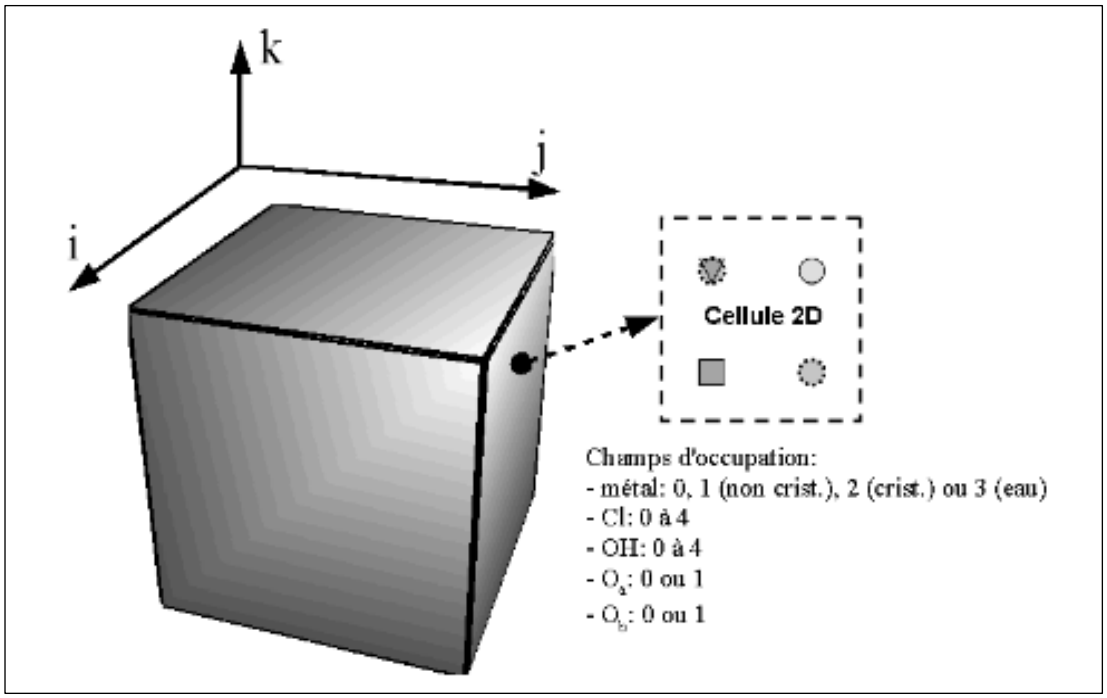


Illustration 48 : Champs d'occupation possibles au sein d'une cellule unité d'oxyde d'Hafnium.

Ce tableau d'occupation a un rôle majeur au cours de l'exécution du logiciel. En permanente évolution, ce tableau est amendé, modifié en fonction du déroulement phénoménologique. L'utilisation des indices de localisation sur des sites prédéfinis permet une représentation qui garantit une gestion optimale de données réduites en nombre. C'est aussi le biais nécessaire à la mise en place d'une modélisation à l'échelle atomique d'une structure mésoscopique sur une échelle de temps conséquente.

3. Monte-Carlo Cinétique HIKAD : *gestion du substrat*

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, le choix approprié d'une surface de croissance de l'oxyde est impératif si l'on veut obtenir une couche mince répondant aux critères requis en microélectronique. Il s'agit d'un point clef de la croissance car l'interface résultante est directement influencée par les caractéristiques du substrat initial : rugosité, nombre et localisation des sites réactifs…. Ces caractéristiques, quant à elles, dépendent des méthodes utilisées lors de la préparation de la surface initiale. Bien qu'entièrement déterminés par les conditions opératoires lors de leur préparation, ces substrats présentent tous des groupements OH, des groupements Si-H, des ponts siloxane Si-O-Si, dans des proportions différentes, et suivant le type de traitement utilisé pour les fonctionnaliser.

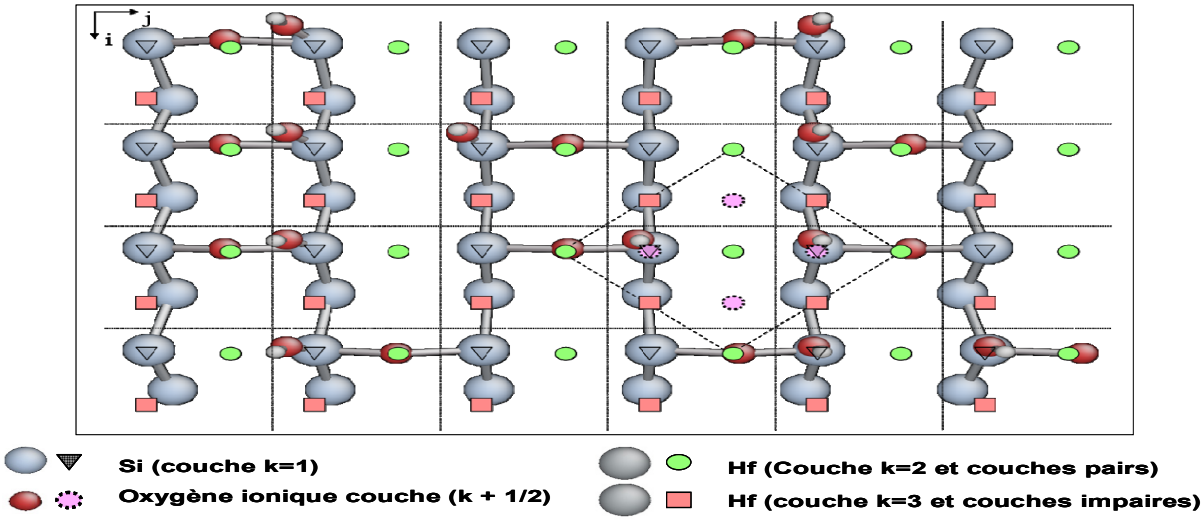


Illustration 49 : Correspondance du modèle de réseau avec la configuration chimique de la surface.

L'illustration 49 montre une vue plus réaliste de la manière dont est traitée la surface du substrat de départ. Pour plus de clarté, nous superposons la charte de réseau détaillée ci-dessus à une vision plus chimique des éléments présents à la surface et implicitement pris en compte dans notre logiciel Monte-Carlo : ponts siloxane et groupes OH.

Par contre, les atomes d'hydrogène, qui saturent les liaisons pendantes de surface ainsi que de potentiels atomes d'oxygènes insérés dans les liaisons arrières de la surface de silicium, ne sont pas représentés. Dans ce cadre, les atomes de silicium prennent la place des triangles dans l'illustration (deux niveaux d'atomes de silicium sont représentés, la surface et la sub-surface).

Les fonctions OH et les ponts siloxane sont déterminés au début de la simulation au travers d'un module spécifique de « préparation du substrat ». L'hydroxylation des substrats de silicium pouvant être effectuée de diverses manières [Blin 2003] [Renault 2003] pour atteindre diverses concentrations de fonction OH en surface, c'est l'opérateur qui gère les proportions de ces espèces et les pré-positionne à la surface avec un algorithme approprié. Ceci nous permet d'obtenir le type de surface voulu et donc de simuler l'influence de la méthode de préparation sur la croissance.

Sur les illustrations 50, 51, 52 nous présentons quelques exemples de surfaces accessibles grâce à notre logiciel et représentant les surfaces typiquement attendues en fonction de la technique de préparation de substrat utilisée.

L'illustration 50 représente le type de surface obtenue après une oxydation chimique. La surface présente de nombreux ponts siloxane, à raison de quatre atomes de silicium pour un dimère siloxane. Ils sont répartis aléatoirement en imposant qu'un silicium ne peut être lié à plus d'un oxygène, critère basé sur des observations expérimentales. La surface présente également, sur 52% des sites, une fonction hydroxyle. Ce pourcentage inspiré par le modèle de Zhuravlev est en accord avec les observations expérimentales.

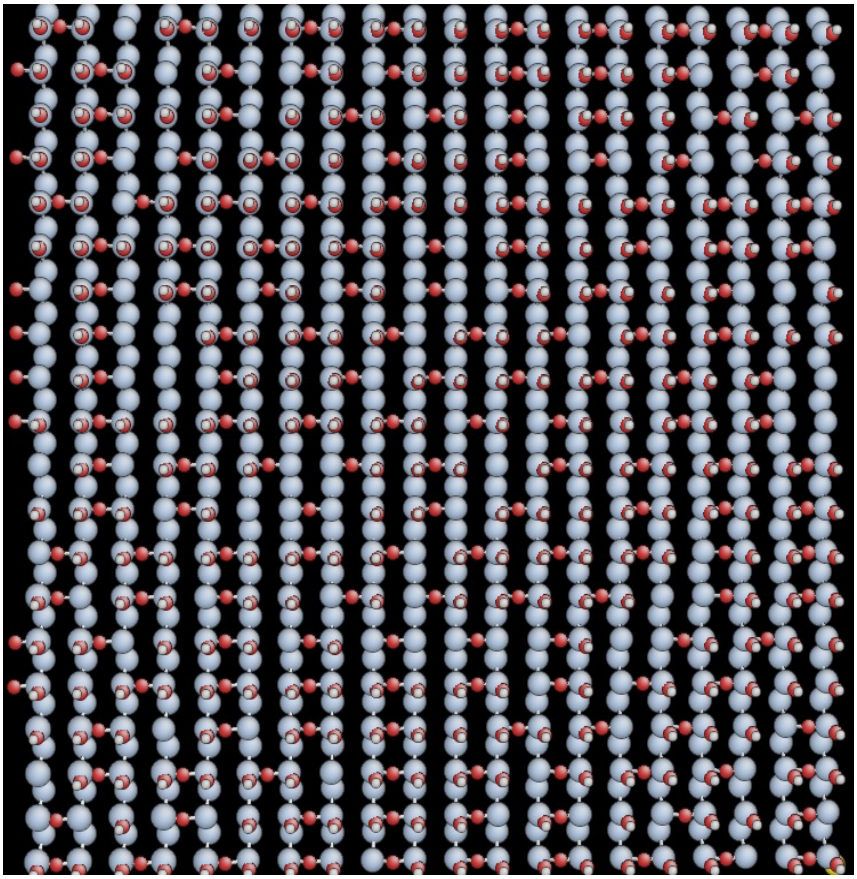


Illustration 50 : Exemple d'initialisation du substrat représentant une surface de silicium ayant subi une oxydation chimique dans un bain oxydant prolongé

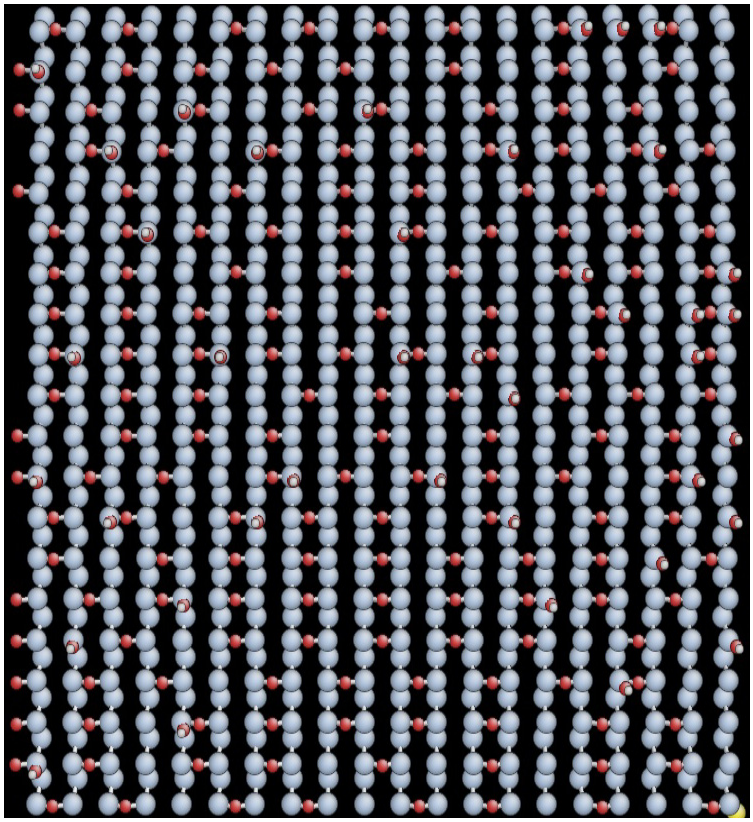


Illustration 51 : Exemple d'initialisation du substrat représentant une surface de silicium ayant subi oxydation par un recuit thermique à haute température

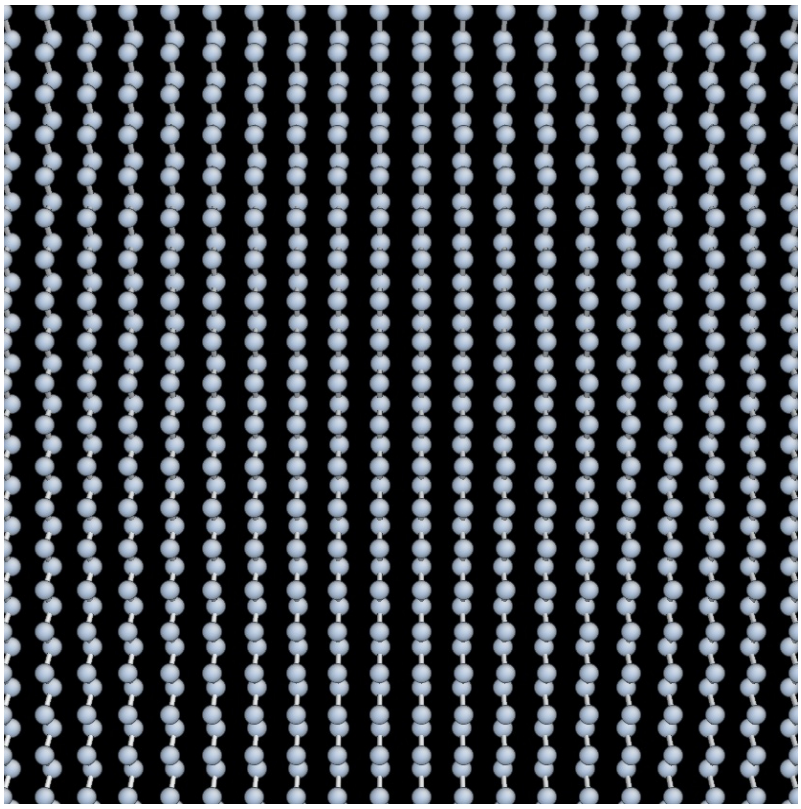


Illustration 52 : Exemple d'initialisation du substrat représentant une surface de silicium ayant subi un traitement HF Last (la reconstruction de la surface n'est pas montrée)

L'illustration 51 correspond à une surface ayant eu un traitement thermique à très haute température. La température a pour effet d'évaporer les fonctions OH et de laisser une surface riche en ponts siloxane. Cette surface modèle présente donc de nombreux ponts siloxane répartis comme précédemment. Toujours guidés par le modèle de Zhuravlev, nous avons pu estimer à 10% la densité de OH surfacique pour une surface ayant subi un recuit à 800°C.

Enfin l'illustration 52 représente une surface de silicium nue obtenue après une désoxydation totale dans un bain d'acide fluorhydrique HF qui supprime l'oxyde natif. Ce type de surface est souvent utilisé comme témoin dans les expériences où sont étudiées les influences du substrat. Ces surfaces nous serviront dans la suite pour multiplier les points de comparaison avec l'expérience.

III. Résultats

1. Logiciel

a) Module de simulation du dépôt Hikad_kmc

L'illustration suivante (Illustration 53) est un organigramme de la deuxième version du logiciel de simulation Monte-Carlo HIKAD, baptisé « Hikad_kmc» qui compte plus de 10 000 lignes et qui est compilé en fortran 90.

Bien qu'il soit entièrement dédié à la simulation du dépôt de l'oxyde d'hafnium, sa structuration volontaire en sous-procédures lui permet d'être aisément transférable à d'autres matériaux. Les nombreux fichiers d'entrée et de sortie que l'on voit apparaître dans cette illustration (Illustration 53) permettent une grande interaction entre l'utilisateur et le programme.

Les premières sous-procédures initialisent les paramètres (SR_InitParam), la liste des mécanismes avec leurs énergies d'activation (SR_InitMechanisms), la configuration atomistique de départ (SR_InitConfig_X) et le tableau des voisins (SR_InitNeighbours_X).

Les modules annexes contiennent les variables globales (M_Declaration) et les informations d'interface entre sous-procédures (M_Interfaces).

Le programme principal « PR_Hikad_KMC » centralise les informations et lance les sous-procédures.

La sous-procédure « SR_ALD » gère les phases du processus « Atomic Layer Deposition » : durée, paramètres thermodynamiques, comptage des événements.

Toutes ces procédures sont communes aux deux versions du logiciel.

« SR_Phase » gère la succession des événements durant une phase en déterminant, à chaque cycle Monte-Carlo et à partir des calendriers, l'événement de temps d'occurrence le plus court.

L'édition et l'actualisation du sous-calendrier des arrivées de précurseur sont réalisées par cette sous-procédure car ces mécanismes ne nécessitent pas, à proprement parler, de filtrages. Le précurseur tombe sur la surface sans se soucier de cette dernière. Nous avons tout de même limité à deux le nombre de molécules de précurseur physisorbées l'une sur l'autre.

La sous-procédure « SR_FilterCall » (appels de filtres), actualise les autres calendriers. Elle est assistée dans cette tâche par deux sous-procédures, « SR_Event_G/S » et « SR_Event_Dens », chargées d'évaluer la faisabilité des mécanismes sur les sites, et deux fonctions annexes d'interrogation de la configuration (SRF_WhichOcc_X) et de voisinage (SRMF_WhichSite_X).

« SR_Config » s'occupe du changement de configuration une fois l'événement déterminé. L'édition de configuration est déléguée au module (SRM_MakeOcc_X).

Comme nous l'avons déjà mentionné, le logiciel permet à son utilisateur une grande liberté dans le choix des paramètres de simulation. Ainsi la taille du substrat, le nombre de cycles ALD, la température du substrat ou encore les temps d'injection des précurseurs sont quelques exemples des paramètres que l'utilisateur peut tester à sa guise afin d'en étudier l'impact sur le dépôt. Ces paramètres sont regroupés dans les deux fichiers d'entrées du logiciel.

Le premier « Data.txt » contient l'ensemble des paramètres nécessaires à une simulation : paramètres structuraux, différentes options Monte-Carlo, limitations, paramètres ALD, initialisation de configuration et options d'entrée/sortie. Le second « Mécafile.txt » quant à lui est une liste des mécanismes intégrés dans le logiciel accompagnés de leurs énergies d'activation.

Les fichiers de sortie sont constitués de différents journaux retraçant l'historique du dépôt.
Les fichiers d'extension « .hik » sont des sauvegardes compactes et non formatées de la configuration atomistique à divers pas de simulation, tandis que le fichier « history.txt » contient toute l'histoire de l'évolution du système : c'est la liste de tous les événements qui se sont effectivement produits au cours de la simulation. Ces fichiers permettent *a posteriori* de naviguer dans le temps et d'accéder à n'importe quel événement qui s'est déroulé durant le dépôt.

Les fichiers d'extension « .cfg » sont des fichiers graphiques, lisibles par un logiciel de visualisation atomistique particulièrement puissant « AtomEye » [Li 2003]. De plus, un script a été écrit pour traduire ces fichiers « .cfg » en fichiers « .xyz », lisibles par de nombreux autres programmes de visualisation.

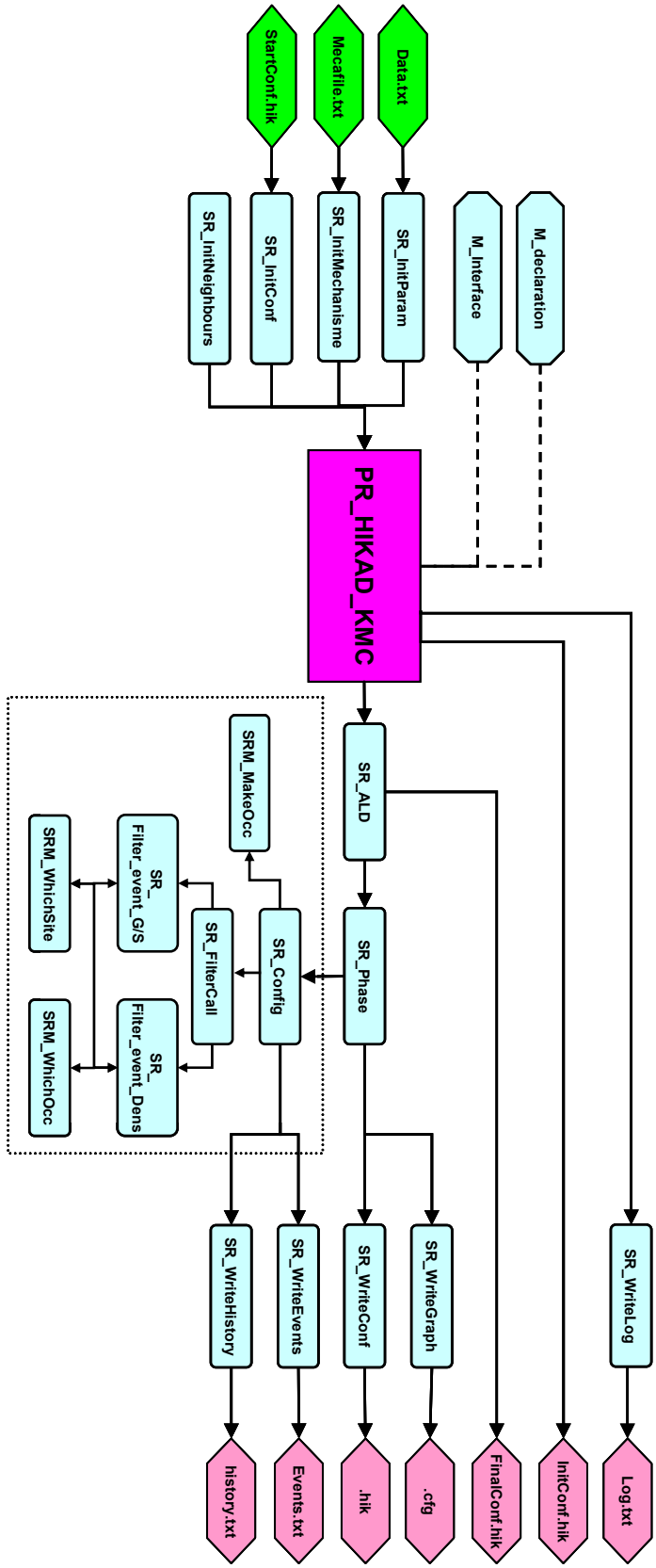


Illustration 53 : Organigramme du logiciel HIKAD version 2

b) Module d'analyse Hikad_anl

Le simulateur du dépôt proprement dit est accompagné d'un module d'analyse post dépôt qui permet, à partir de différents journaux de sauvegarde réalisés pendant la simulation, l'étude fine du dépôt événement par événement. Il permet d'effectuer de véritables caractérisations virtuelles.

Le module d'analyse reprend de nombreuses sous-procédures du simulateur dans son fonctionnement sans toutefois réaliser à nouveau la simulation du dépôt. Les fichiers de sortie du simulateur (InitConfig.hik, FinalConfig.hik, .hik, history.txt) deviennent les fichiers d'entrée du module d'analyse.

Le programme principal PR_Hikad_anl centralise toutes les informations et lance l'interface d'analyse. Il est également compilé en fortran 90 et compte près de 3 000 lignes.

La succession des phases et des cycles de l'ALD est toujours assurée par les sous-procédures SR_ALD et SR_Phase.

Enfin la sous-procédure SR_Config permet de générer des fichiers de configuration et donc d'avoir accès à n'importe quel instant du dépôt. En effet, connaissant la configuration initiale (grâce au fichier de sortie du simulateur InitConfig.hik) et disposant de la liste des événements qui ont construit le dépôt, le module d'analyse sera capable de recréer toutes les configurations atomistiques atteintes aux différents pas de simulation. On pourra donc « voyager » à volonté dans le temps et obtenir les configurations correspondantes.

Le module d'analyse se pilote par l'intermédiaire de lignes de commande. Il se présente sous la forme d'une interface qui est divisée en cinq parties.

Tout d'abord regroupé sous l'intitulé « main menu », les commandes permettent d'obtenir des informations générales sur le fonctionnement du module d'analyse, l'événement courant, *etc*.

La commande « Init » initialise le logiciel : il explore à nouveau les fichiers de données et surtout le fichier journal des événements (history.txt) au cas où il aurait été modifié. C'est particulièrement utile lorsqu'on analyse les données d'une simulation en cours d'exécution.

La commande « List » affiche vingt événements passés et à venir, autour de l'événement courant.

« Del » efface les fichiers « *.hik » et « *.cfg » pour éviter d'éventuels conflits.

« Help » donne des éléments d'aide à l'utilisateur, et « Quit » interrompt le logiciel.

Main Menu:

Init List Del Help Quit

I L DEL ? Q

Browse events:

First PrevCyc PrevPha GotoN NextPha NextCyc Last Find

< -- - N + ++ > F

Generate files (batch) :

events file hik files cfg files AtomEye Video Resultats

evts (b)H (b)C A V R

Analysis (batch) :

%OH CovRatio MeCoord Rugosité XPS Densité_Surfacique Densité_volumique

(b)OH (b)CR (b)MC Rug XPS LEIS RBS

Analysis of several simulations :

CovRatio MeCoord statCoord

SCR SMC STC

La zone « Browse events » est entièrement dédiée à la navigation dans l'historique des événements. Les commandes de navigation sont regroupées dans le tableau suivant.

Commande	Raccourci clavier	Description
First	<	Chargement de la configuration initiale (fichier InitConfig.hik)
PrevCyc	--	Cycle ALD précédent
PrevPha	-	Phase ALD précédente
GotoN	N	Chargement de la configuration n°N
NextPha	+	Phase ALD suivante
NexCyc	++	Cycle ALD suivant
Last	>	Chargement de la configuration finale (fichier Finalconfig.hik)
Find	F	Trouver un événement en précisant son site (i,j,k) et son mécanisme (m) ; « 0 » signifie n'importe quel valeur.

Tableau 9 : Tableau récapitulatif des commandes de navigation.

Dans la troisième partie de l'interface, « Generate files (batch) », on trouve différentes commandes permettant la génération de fichiers hors simulation.

La commande « event », elle, permet de réaliser, post dépôt, un formatage du fichier history.txt afin d'en faciliter l'analyse.

En tapant « H », on fait appel à la commande « hik file » dont l'action est de sauvegarder la configuration courante sous la forme d'un fichier « #.hik », # étant le numéro d'événement.

Et en tapant C, ce sont des fichiers formatés de coordonnées atomiques, « *.cfg » qui sont créés. Bien sûr, des options permettent de générer ces fichiers automatiquement durant la simulation avec une fréquence modulable par l'utilisateur.

Il est possible de visualiser les fichiers « *.cfg » de configuration atomique sauvegardés en faisant appel au logiciel de visualisation « AtomEye » et même de réaliser des films du dépôt à partir d'une sélection de fichiers .cfg.

Les fonctions d'analyse sont regroupées dans les deux derniers champs restants.

Ce logiciel a été créé dans le but de livrer à l'expérimentateur un outil capable de fournir des résultats qui puissent être directement confrontés à des données expérimentales. C'est en ce sens qu'un panel assez large de fonctions d'analyse se rattachant toutes à un type d'expérience ou à une grandeur expérimentale observable a été intégré au module d'analyse.

Ainsi, des commandes permettent de calculer le taux de couverture, c'est-à-dire le recouvrement du substrat par les atomes d'hafnium « vu de dessus », ainsi que la coordination des atomes d'hafnium, qui nous renseigne sur la composition, la nature cristalline du matériau. Ces résultats sont accessibles, respectivement pour le taux de couverture et pour la coordination des atomes d'hafnium :

- soit pour la configuration occurrente « CR » ou « MC »,
- soit pour des configurations espacées d'un pas déterminé par l'utilisateur « bCR » ou « bMC »,
- soit en suivant l'évolution cycle par cycle de la grandeur observée pour plusieurs simulations « SCR » ou « SMC ».

Cette possibilité s'avère extrêmement utile pour étudier l'effet de la variation d'un paramètre expérimental sur la croissance par exemple. Les données de couverture sont directement comparables aux mesures obtenues par diffusion d'ions à basse énergie [I-4-c] [Blin 2003] [Puurunen 2004] [Kirsch 2006] ou diffusion d'ions de moyenne énergie MEIS [Chung 2007]. Une analyse plus fine, couche par couche, est également possible pour ces deux grandeurs.

L'ensemble des résultats qui suivent sont déterminés cycle par cycle.

La densité surfacique, déterminée à partir des données de fluorescence de rayons X, est également accessible pour nos simulations en tapant « TXRF » sur le clavier. Il s'agit du nombre d'atomes d'hafnium en surface par unité de surface [Blin 2003].

En tapant « RBS », (Rutherford Back Scattering) c'est la densité volumique qui est calculée. Il s'agit cette fois-ci du nombre d'atomes d'hafnium par unité de volume [Green 2002] [Willis 2008] [Kirsch 2006].

L'évolution de la rugosité de la couche déposée peut elle aussi être appréciée en tapant la commande « Rugosité » et comparée à des mesures de rugosité AFM [Green 2002] [Chung 2007].

Enfin, dans le but de compléter les données sur la composition de la couche déposée, la commande « XPS », que l'on peut comparer aux données expérimentales du même nom, nous livre un décompte du nombre d'atomes d'oxygène ayant un, deux, trois ou quatre atomes d'hafnium premiers voisins, et la commande « SatCoord » nous donne pour les atomes d'hafnium le même décompte à savoir le nombre d'atomes d'hafnium ayant une coordinance donnée. Il est également à souligner que cette dernière grandeur peut être observée pour plusieurs simulations.

2. Paramètres de simulation

Avant d'aller plus loin, il est important d'évaluer l'effet des paramètres et des diverses options de simulation internes au logiciel sur les résultats obtenus, notamment l'impact qu'aura sur la croissance l'énergie d'activation attribuée aux mécanismes de densification. Pour cela nous réaliserons un étalonnage de cette énergie d'activation de ces mécanismes basé sur les données expérimentales de couverture.

Durant les simulations qui suivent, sauf mention contraire, la température du substrat est fixée à 300°C et la pression à 1,33 millibar. Nous ferons référence à ces conditions de dépôt sous le terme de conditions de dépôt standard.

a) Evaluation de l'énergie d'activation des mécanismes de densification d'arbre.

Durant les précédentes simulations, l'énergie d'activation des mécanismes de densification avait été fixée respectivement à 0,94 eV pour les mécanismes de dimérisation de brin et 1,3 eV pour les mécanismes de densification d'arbre. Ces choix pour ces énergies avaient été orientés par les résultats de calculs DFT présentés au chapitre 3.

Mais compte tenu de la simplification du modèle de surface que nous avons réalisée pour mener à terme ces calculs DFT, ces énergies ne sont qu'indicatives et l'énergie réelle de ces mécanismes de densification se situe quelque part autour des valeurs trouvées. Un étalonnage de l'énergie d'activation a donc été réalisé en s'appuyant sur les données expérimentales dont nous disposons.

Le mécanisme de densification d'arbre est le mécanisme qui permet d'obtenir une couverture totale du substrat. Une juste évaluation de la valeur de l'énergie d'activation de ce mécanisme est primordiale afin d'avoir une bonne cinétique de croissance.

Nous avons donc lancé plusieurs simulations sur dix cycles ALD en faisant varier l'énergie d'activation de 0,9 eV à 1,8 eV. Durant ces simulations effectuées dans les conditions standards, les phases d'injection des précurseurs étaient fixées respectivement à 0,05 s pour $HfCl_4$ et 0,1 s pour H_2O et les phases de purges à 3,5 s.

Ces choix de conditions de dépôt nous placent dans les mêmes conditions que celles des dépôts ALD expérimentaux réalisés par Blin au CEA-LETI [Blin 2003]. Nous utiliserons donc ces résultats expérimentaux de couverture mesurés par diffusion d'ions à basse énergie comme étalon pour orienter notre démarche. Dans l'illustration suivante (Illustration 54), nous avons reporté pour chacune des valeurs de l'énergie d'activation le taux de couverture obtenue à chaque fin de cycle ALD.

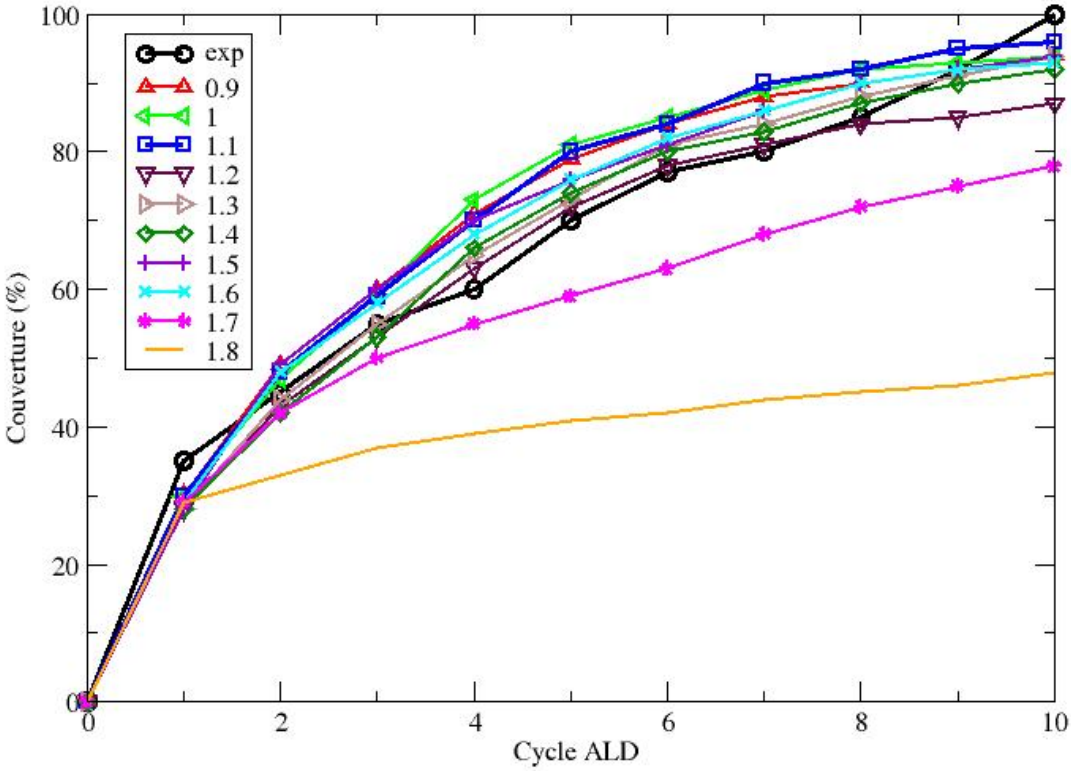


Illustration 54 : Étalonnage de l'énergie de densification basé sur le taux de couverture expérimental [Blin 2003]

On observe que le mécanisme de densification permet une augmentation de la couverture. En effet, pour toutes les valeurs d'énergie comprises entre 0,9 eV et 1,6 eV, le taux de couverture atteint une valeur supérieure à 90% après dix cycles ALD. De plus, nous pouvons ajouter que la croissance se fait en suivant la même cinétique de croissance que la couche expérimentale.

Au-delà de 1,6 eV, le taux de couverture diminue. On peut raisonnablement supposer que l'énergie d'activation du mécanisme de densification d'arbre se trouve dans la gamme d'énergie entre 0,9 eV et 1,6 eV.

Le taux de couverture du substrat obtenu en fin de simulation est à son maximum à 97% pour une barrière de valeur 1,1 eV. Nous adopterons donc cette valeur pour l'énergie de densification dans les simulations futures. Cette valeur est en accord avec les résultats expérimentaux de Blin [Blin 2003] qui observe une couverture quasi-totale du substrat uniquement après 10 cycles ALD.

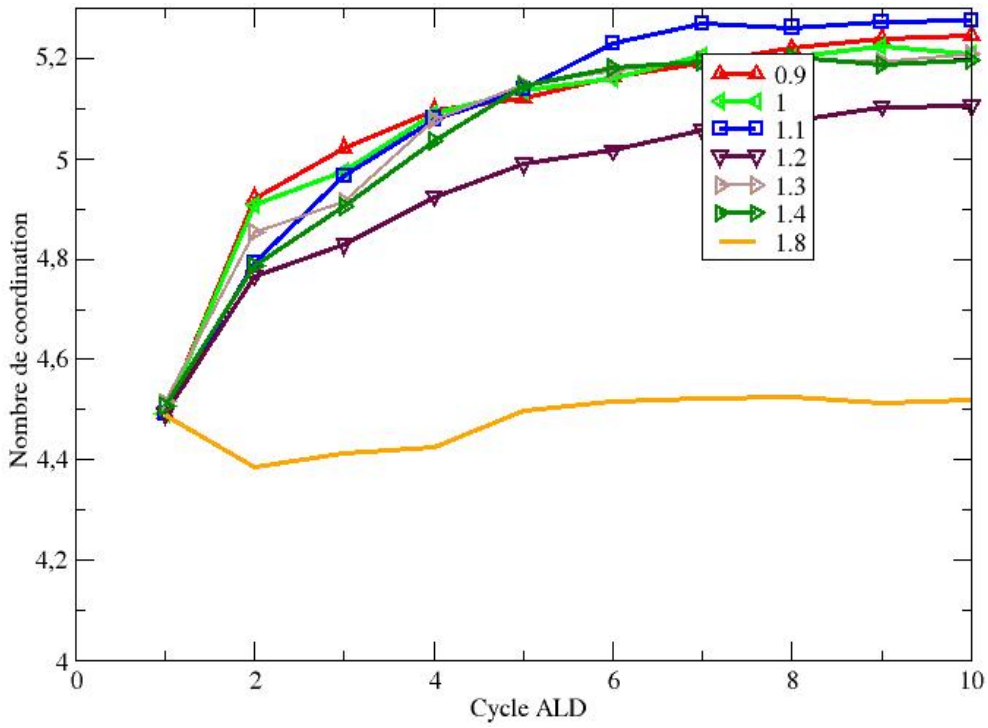


Illustration 55 : Evolution de la coordination sur 10 cycles ALD en fonction de l'énergie d'activation du mécanisme de densification

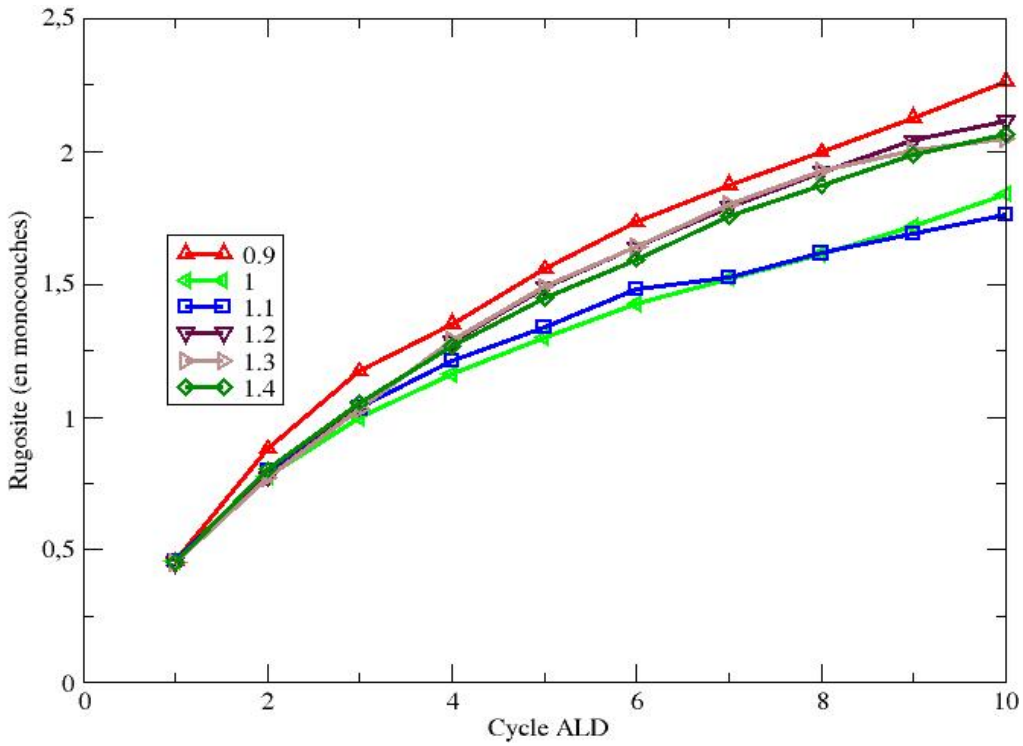


Illustration 56 : Evolution de la rugosité sur 10 cycles ALD en fonction de l'énergie d'activation du mécanisme de densification

La coordination moyenne (Illustration 55) ainsi que la rugosité (Illustration 56) des dépôts réalisés sont présentées ci-dessus pour les valeurs de barrière qui entourent la valeur retenue. Les données expérimentales sur ces grandeurs manquent pour permettre une étude discriminante de l'énergie de densification basée sur ces données.

Mais à défaut, le fait que la coordination moyenne des couches est la plus élevée nous conforte dans notre choix d'énergie d'activation pour le mécanisme de densification d'arbre. De plus, le fait que la rugosité moyenne de ce dépôt est la plus basse pour la valeur retenue est un argument en faveur du procédé ALD avec l'utilisation du précurseur $HfCl_4$.

b) Evaluation de l'énergie d'activation des mécanismes de dimérisation de brins

Les premières dimérisations se déroulent durant la toute première phase d'hydrolyse du dépôt. Or, durant cette phase du cycle ALD, l'apport en atomes d'hafnium est arrêté et donc la couverture du substrat n'augmente plus. De plus, lors de cette réaction, le passage de la position en brin moléculaire à la position densifiée n'entraîne pas de variation du taux de couverture, nous privant ainsi des données de couverture comme point d'appui expérimental nous permettant un étalonnage rigoureux de ce mécanisme.

Dans ces conditions, et ne disposant pas d'autres grandeurs expérimentales permettant de calibrer l'énergie d'activation du mécanisme de dimérisation, nous avons choisi de lui attribuer l'énergie des mécanismes de densification d'arbre.

Toutefois, on peut noter que cette valeur d'énergie d'activation permet de maximiser la coordination des atomes d'hafnium. En effet, dans le tableau ci-dessous (Tableau 10), sont reportées la couverture et la coordination obtenues en fin de phase d'hydrolyse (0,005 s) pour une série de simulations dont on a fait varier l'énergie de dimérisation autour de la valeur choisie.

En utilisant l'option « Recorvery » de notre logiciel, nous avons imposé la même surface de départ pour toutes les simulations dans le but d'obtenir le plus grand impact possible de la variation de l'énergie de dimérisation. Cette surface, que l'on a préalablement soumise à une phase d'injection de précurseur d'une milliseconde puis à une phase de purge de 3,5 secondes, présente un taux de recouvrement de 20%.

Energie d'activation E^a	Sans	0,5	0,6	0,7	0,8	***0,9***	1	***1,1***	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8
Couverture (%)	20	20	20	20	20	***20***	20	***20***	20	20	20	20	20	20	20
Nombre de coordinations moyen	4,47	4,40	4,55	4,57	4,54	***4,56***	4,66	***4,70***	4,58	4,55	4,5	4,63	4,56	4,48	4,41

En italiques valeurs DFT et en rouge sur fond gris valeur optimale

Tableau 10 : Couverture et coordination obtenues en fin de cycle en fonction de l'énergie d'activation du mécanisme de dimérisation.

On observe dans ce tableau que la valeur de la coordination moyenne augmente globalement dès 0,6 eV et passe par un pic à 4,7 pour une valeur de barrière de 1,1 eV.

Bien que la coordination de huit atomes d'oxygène observée dans le matériau massif soit largement due aux mécanismes de diffusion des atomes d'oxygène, une contribution non négligeable des mécanismes de densification est ici tout à fait avérée. Cette variation pourrait paraître faible au premier regard, mais elle représente tout de même une augmentation de 18% du nombre de coordinations par rapport à la coordination finale des atomes d'hafnium dans le matériau dense, ce qui est significatif.

Ce mécanisme de dimérisation, nous le verrons plus tard, est très important : il joue un rôle primordial dans l'étape initiale de croissance d'îlots [Puurunen 2004].

c) Bilan

Dans les expériences que nous venons de présenter, nous avons éprouvé la robustesse de notre logiciel face à différents paramètres propres à une simulation et modifiables par l'utilisateur. En effet, en nous appuyant sur les observations expérimentales, nous avons réalisé une estimation à 1,1 eV des énergies des mécanismes de dimérisation et de densification d'arbre à partir des données expérimentales de couverture.

3. Analyse du dépôt sur 10 cycles. Régimes initial et transitoire

Maintenant, il est possible de réaliser sereinement une simulation du dépôt sur plusieurs cycles et d'en faire une analyse approfondie.

Nous avons simulé, sur dix cycles, la croissance d'une couche de HfO_2 par ALD dans les conditions standards. Durant la simulation, les phases d'injection des précurseurs sont fixées respectivement à 0,05 s pour $HfCl_4$ et 0,1 s pour H_2O et les phases de purges à 3,5 s, sauf dans certains cas que nous signalerons.

Les énergies des mécanismes de densification sont quant à elles dorénavant fixées aux valeurs déterminées dans le paragraphe précédent à savoir 1,1 eV pour le mécanisme de dimérisation et celui de densification.

a) Couverture

Tout d'abord, nous présentons l'évolution de la couverture en fonction du nombre de cycles ALD (Illustration 57). Pour comparer, on ajoute sur cette illustration la couverture expérimentale issue des mesures LEIS obtenues par Blin [Blin 2003].

Comme nous avons pu le remarquer durant la détermination de l'énergie de densification, l'évolution de la couverture simulée présente un très bon accord avec les résultats de couverture expérimentaux : l'écart moyen observé entre les deux courbes est seulement de quelques pourcents.

On observe ici deux régimes de croissance distincts :

- le régime initial se termine à la fin du premier cycle avec 30% du substrat couvert. Cet important taux de couverture traduit de nombreuses adsorptions dissociatives de noyau métallique sur la surface.
- le régime transitoire s'installe ensuite. Celui-ci se caractérise par une diminution de la vitesse de couverture du substrat, il s'étend du deuxième au dixième cycle et il comporte deux étapes.

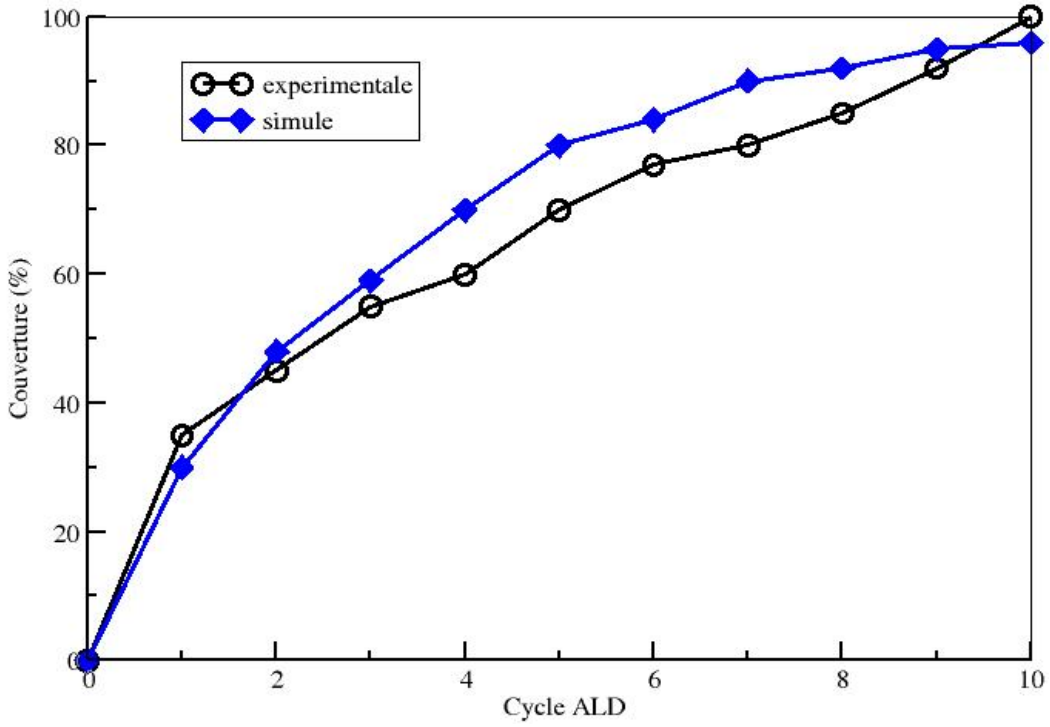


Illustration 57 : Taux de couverture simulé et expérimental sur 10 cycles ALD

Durant la première étape, les molécules de précurseurs réagissent à la fois avec les groupements hydroxyles liés à la surface de silicium et avec ceux liés aux atomes d'hafnium déjà déposés. Les réactions de densification des arbres qui sont alors formés contribuent également à la couverture du substrat.

C'est la prise en compte de la réaction de densification, plus lente que la réaction de dissociation des précurseurs, qui justifie la diminution de la cinétique de couverture ; en effet, pour combler un espace vide présent sur le substrat, une dissociation ne peut se produire que si l'arrangement du substrat le permet. Or cet arrangement ne se réalise que grâce à des mécanismes de densification. C'est ainsi que la cinétique de couverture de surface, subordonnée à la réaction la plus lente, est gouvernée par la densification et non plus par la dissociation des précurseurs.

Puis, à partir du sixième cycle, la deuxième étape commence. La cinétique ralentit à nouveau mais conduit tout de même à la couverture de 97% du substrat en fin de simulation. Cette diminution est à peine perceptible.

Elle traduit le fait que seules les réactions de densification contribuent à l'augmentation du taux de couverture. Durant cette étape, les réactions de dissociation n'interviennent que sur les molécules précurseurs déjà déposées et ne contribuent donc pas à augmenter la couverture du substrat.

En conclusion, nous avons une courbe simulée qui suit l'expérience sur de nombreux cycles et donc les mécanismes de densification tels que nous les avons envisagés permettent une bonne description de la croissance.

b) Coordination moyenne des atomes d'hafnium du dépôt

Dans cette illustration (Illustration 58), nous présentons l'évolution du nombre de coordination des atomes d'hafnium sur dix cycles ALD. Cette courbe est accompagnée de la fonction de distribution (en pourcentage) du nombre de coordination des atomes d'hafnium en fin de simulation (Illustration 59).

La toute première observation que nous pouvons faire sur l'évolution de la coordination (Illustration 58) est que les mécanismes de densification participent activement à l'augmentation du nombre de coordination des atomes d'hafnium du dépôt. Une augmentation du taux de couverture semble indissociable d'une élévation du nombre de coordination.

En effet, la coordination moyenne augmente rapidement durant les quatre premiers cycles du dépôt jusqu'à la valeur de 5,33. Puis, à partir du cinquième cycle, elle s'accroît plus lentement jusqu'à 5,7 atomes d'oxygène par atome d'hafnium au dixième cycle faisant écho à la diminution de la cinétique de couverture.

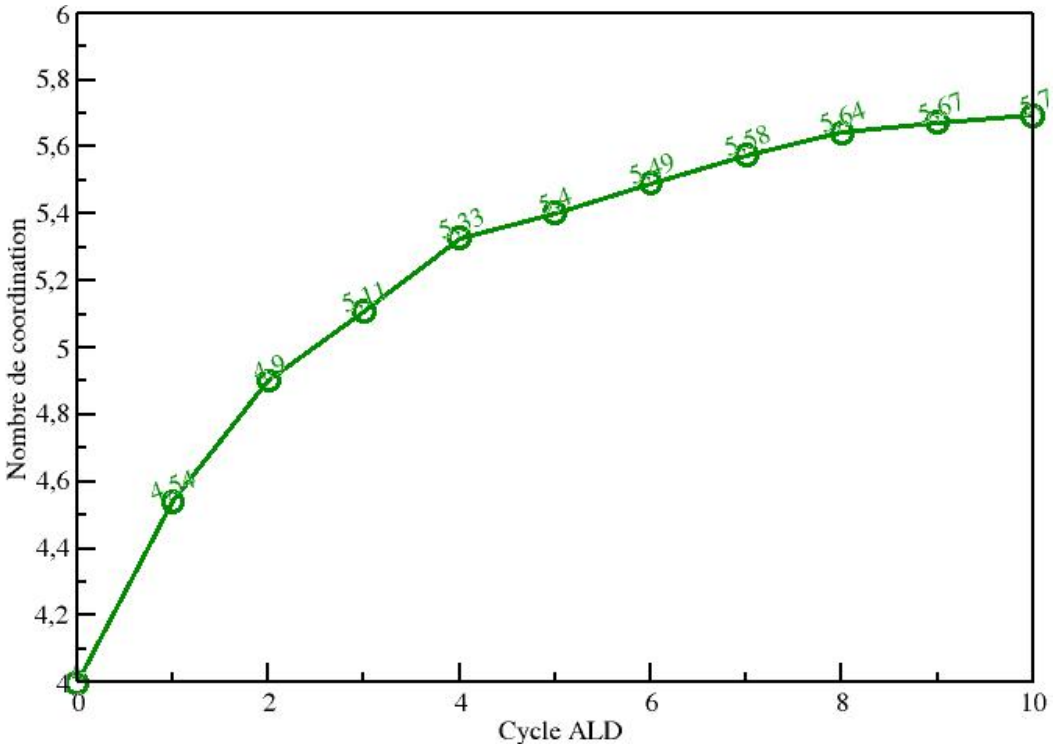


Illustration 58 : Evolution de la coordination des atomes d'hafnium durant le dépôt

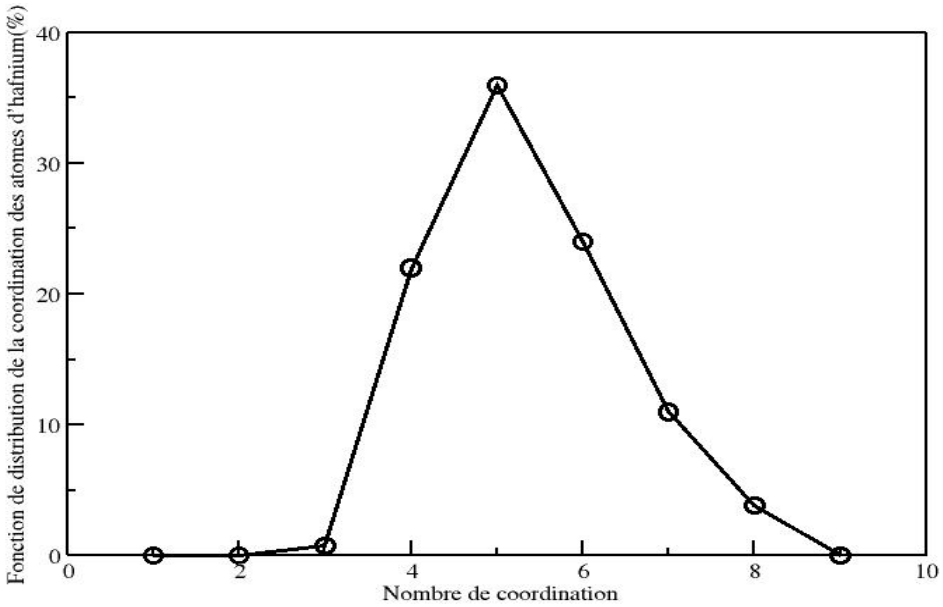


Illustration 59 : Fonction de distribution de la coordination des atomes d'hafnium en fin de dépôt

La fonction de distribution du nombre de coordination des atomes d'hafnium (Illustration 59) nous montre qu'en fin de dépôt seulement 30% des atomes d'hafnium ont encore une coordination de quatre. On dénombre plus de 35% des atomes avec une coordination de cinq.

Mais plus intéressant encore, cette courbe nous révèle qu'une quantité non négligeable d'atomes d'hafnium ont un nombre de coordination supérieur à cinq puisque l'on trouve plus de 20% des atomes qui ont une coordination de six et plus de 10% avec une coordination de sept. On relève même un faible pourcentage d'atomes, 5%, présentant une coordination de huit.

L'explication de l'augmentation du nombre de coordination, et même de sa dépendance aux mécanismes de densification, est illustrée dans l'exemple ci-après (Illustration 60).

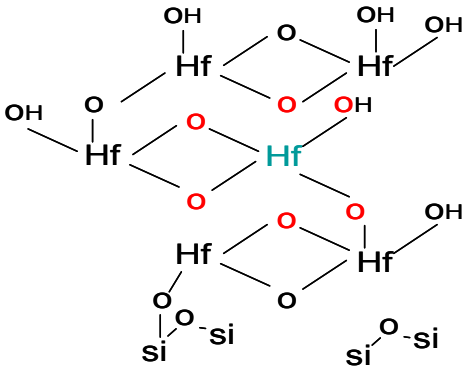


Illustration 60 : Schéma simplifié d'une suite de motifs densifiés illustrant l'augmentation du nombre de coordination des atomes d'hafnium durant le dépôt.

Dans cet exemple, nous représentons une possibilité d'empilement de motifs densifiés, issue d'une suite de trois mécanismes de densification d'arbre à base covalente (une densification à l'ouest puis une à l'est et pour finir à nouveau une à l'ouest) sur six cycles ALD. Ici, le nombre moyen d'atomes d'oxygène autour d'un noyau métallique est de cinq. L'atome d'hafnium central présente même une coordination de six atomes d'oxygène. L'empilement successif de motifs densifiés aux cours des cycles du dépôt contribue donc à entourer les atomes d'hafnium d'atomes d'oxygène.

Rappelons enfin que cette augmentation du nombre de coordination est obtenue dans nos simulations en l'absence de toute migration atomique, qui doit être, par principe, un élément clef de l'augmentation plus importante de la coordinence.

c) Rugosité

La rugosité de surface est également accessible pour le dépôt dont nous avons simulé la croissance. Dans l'illustration suivante (Illustration 61), nous la présentons en monocouche en fonction du nombre de cycles effectués.

L'évolution de la rugosité de la surface se rapproche de celle de la couverture du substrat et donc par extension des mécanismes de densification. Tout d'abord il y a, du premier au cinquième cycle, une croissance régulière de la rugosité avec une croissance moyenne d'environ 0,15 monocouche par cycle.

Puis, à partir du sixième cycle, l'augmentation est beaucoup plus faible et presque linéaire, approximativement de l'ordre de 0,05 monocouche par cycle.

Au bout de dix cycles, le dépôt réalisé a une rugosité à peine supérieure à une monocouche et demie. Ce résultat, bien que n'ayant pas de pendant expérimental direct, va tout de même dans le sens des observations expérimentales qui annoncent une rugosité inférieure à 0,2 nanomètres pour un dépôt de HfO_2 par ALD. [Aarik 1995] [Aarik 1999] [Ritala 1993] [Ritala 1994] [Blin 2003] [Dabertrand 2006].

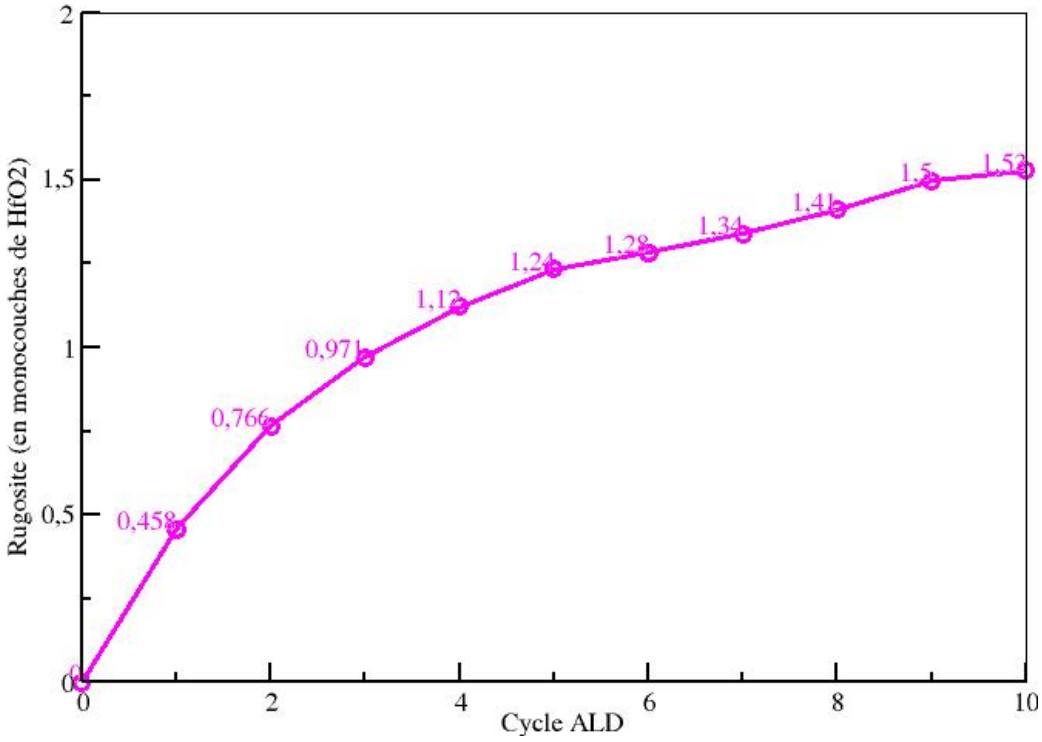


Illustration 61 : Evolution de la rugosité en monocouches de HfO_2 durant le dépôt

d) Evolution de la composition du dépôt

Notre logiciel nous permet d'aller un peu plus loin dans notre analyse du dépôt et de voir cycle par cycle la composition de chaque couche formant le dépôt.

L'évolution du taux de remplissage des couches, le nombre moyen de coordination des atomes d'hafnium dans chacune des couches et l'évolution du nombre de coordination, cette fois-ci, des atomes d'hafnium, sont représentés dans les illustrations qui suivent (Illustrations 62, 63, 64).

Avec ces options, on peut apprécier le taux de remplissage (Illustration 62) de chacune des couches et ainsi avoir une idée de leur vitesse de croissance.

On voit ici que les couches ne se remplissent pas les unes après les autres ; plusieurs couches se remplissent en même temps contribuant à diminuer leurs vitesses de croissance individuelles. De plus, on peut noter qu'au bout de dix cycles, aucune couche n'est remplie entièrement, seules les trois premières couches au-dessus du silicium présentent un taux de remplissage de plus de 50%.

Le taux de remplissage de la couche K=2 (couche juste au-dessus du substrat) nous apprend que la couche déposée à l'interface avec le substrat n'est pas complètement pleine en fin de dépôt. En effet, on observe dès le sixième cycle que le remplissage maximum de cette couche sature à 73%, alors que l'on a en fin de dépôt une couverture totale, ce qui traduit des lacunes dans cette couche.

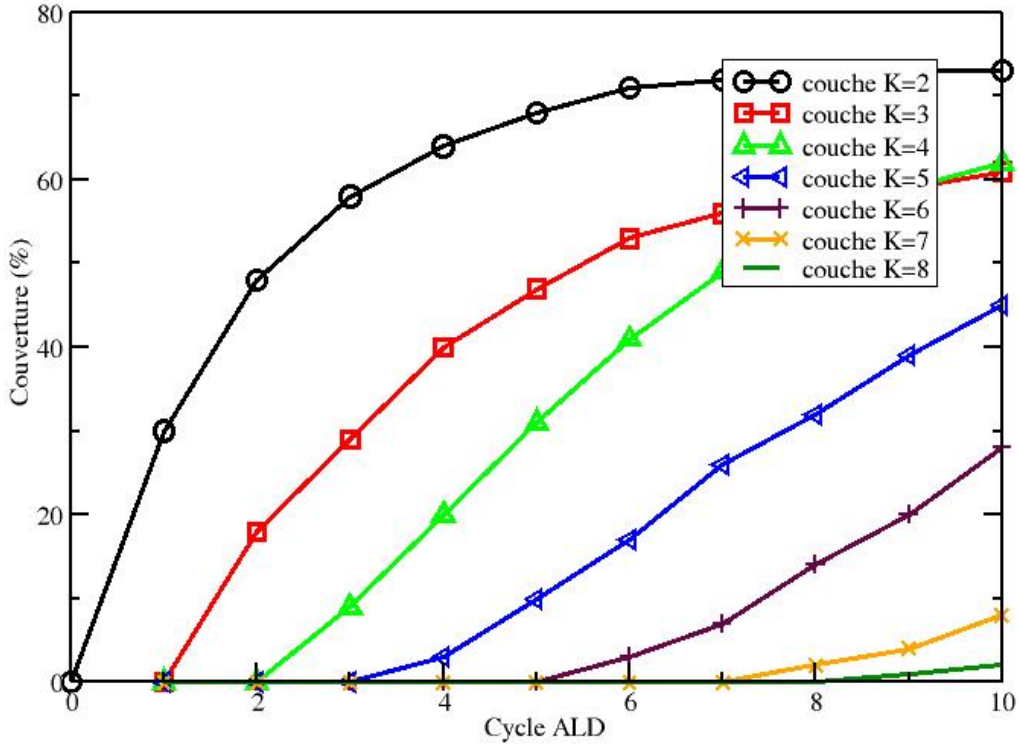


Illustration 62 : Evolution du taux de remplissage des couches

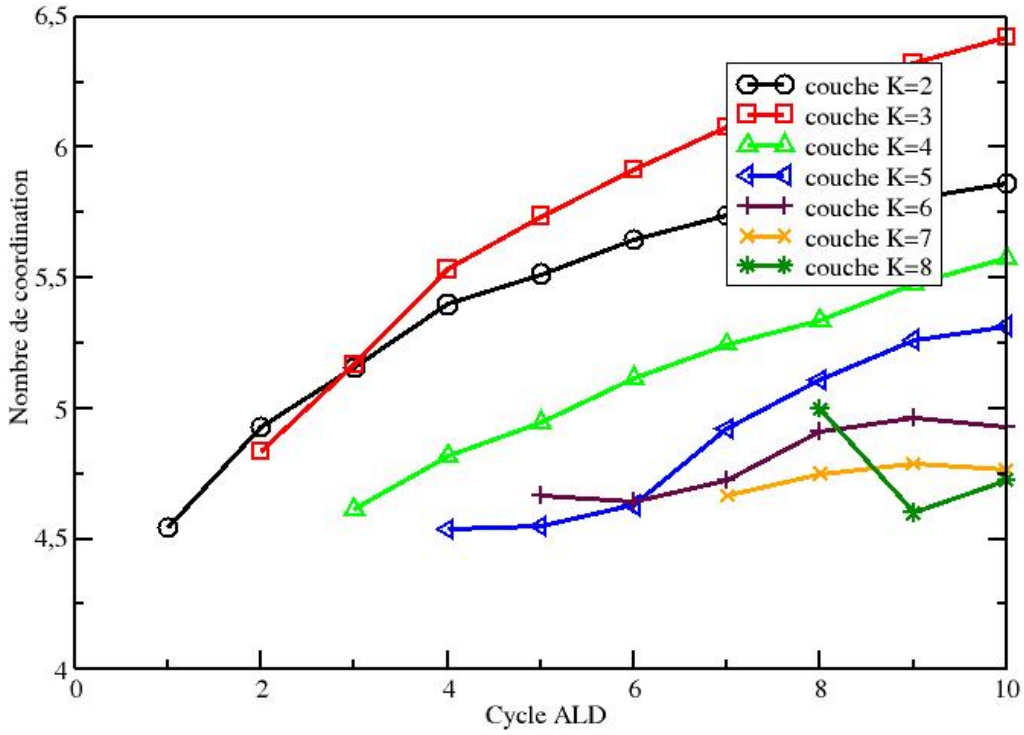


Illustration 63 : Evolution de la coordination couche par couche

En s'attardant sur la coordination par couche (Illustration 63), on remarque tout particulièrement la forte coordination des atomes d'hafnium de la couche K=3 qui augmente de façon importante tout au long du dépôt, ce qui sous-entend une forte densité d'atomes d'oxygène proches de l'interface.

Ces informations pourraient être un point de départ intéressant pour une étude incluant une inter-diffusion des atomes métalliques, ou encore la migration des atomes d'oxygène à travers ces lacunes entraînant une ré-oxydation de la couche de silicium.

Dans l'illustration qui suit (Illustration 64), c'est l'évolution de la coordination des atomes d'oxygènes en fonction du nombre de cycles ALD qui est présentée. On peut donc suivre cycle par cycle le nombre d'atomes d'oxygène qui ne sont liés qu'à un atome d'hafnium (brin OH), deux, trois ou quatre atomes d'hafnium.

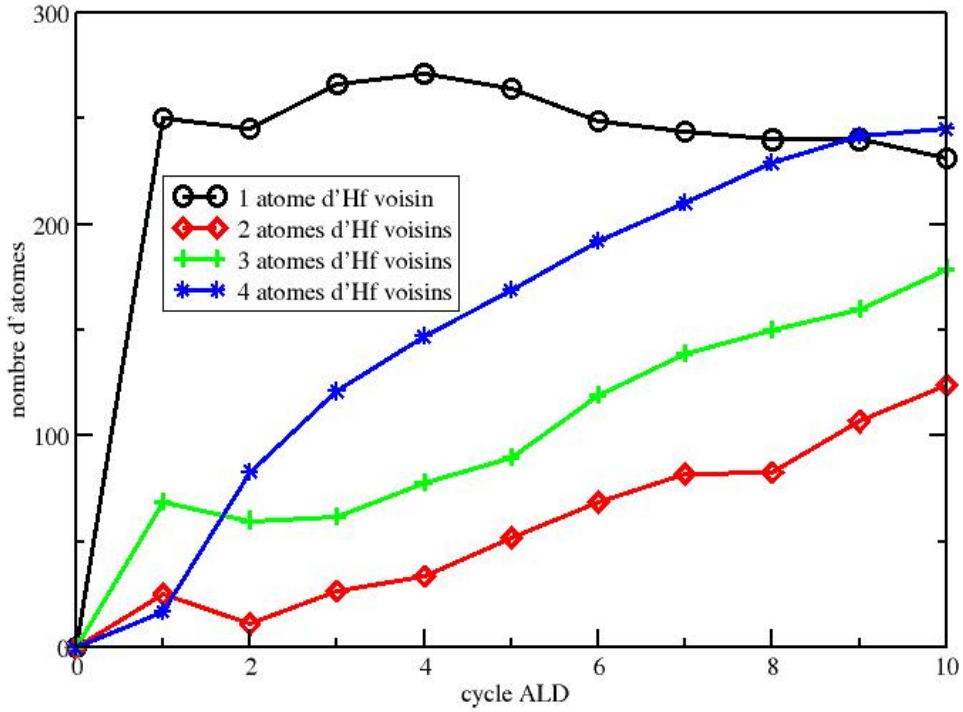


Illustration 64 : Evolution de la coordination des atomes d'oxygène

Le nombre d'atomes d'oxygène, dans les groupements hydroxyle (un seul Hf voisin), reste constant tout au long du dépôt. Cette information peut être importante si l'on s'intéresse à l'évolution des sites d'accroche des précurseurs durant le dépôt.

On peut aussi noter que les courbes recensant le nombre d'atomes d'oxygène ayant deux, trois et quatre Hf voisins sont en augmentation constante et régulière tout au long des cycles. Au premier cycle, l'augmentation du nombre d'atomes d'oxygène qui ont trois atomes d'hafnium en premier voisin traduit de nombreuses agglomérations et pourrait traduire la formation d'îlots. A partir du second cycle, c'est la forte augmentation tout au long du dépôt du nombre d'atomes d'oxygène qui ont quatre atomes d'hafnium en premier voisins, qui est remarquable. Ceci tend à montrer une construction de motif de la structure cubique de l'oxyde d'hafnium.

e) Vitesse de croissance

Cette illustration (Illustration 64) synthétise toutes les informations qui ont été présentées précédemment concernant la cinétique de croissance. Il y a une forte adsorption d'hafnium au premier cycle caractéristique du régime initial de croissance. Un régime de transition divisé en deux étapes suit. On voit tout d'abord une diminution de la cinétique de croissance jusqu'au sixième cycle, liée aux réactions de densification, qui conduit à un plateau où la cinétique de croissance reste constante, annonçant le régime permanent. Cependant, ces variations restent faibles et n'excèdent guère 10% autour d'une vitesse moyenne d'incorporation des atomes d'hafnium de l'ordre de $1{,}9 \cdot 10^{14}$ atome/cm^2 en très bon accord avec les vitesses de croissances expérimentales [Blin 2003] [Cheng 2007] [Green 2002].

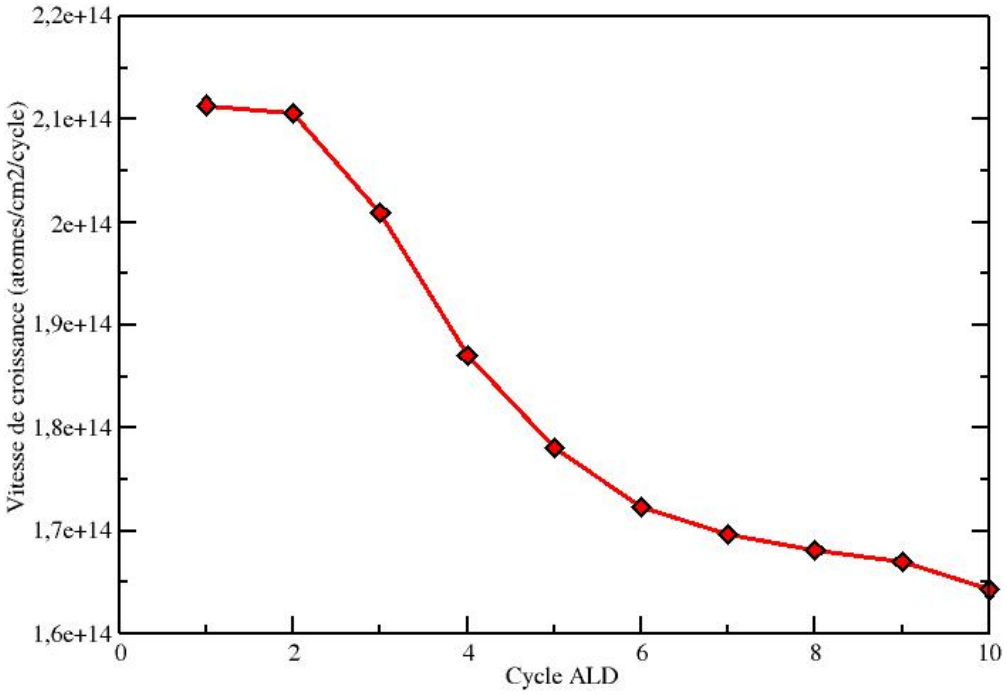


Illustration 65 : Vitesse de croissance durant les régimes initial et transitoire

f) Bilan

L'étude de la croissance de HfO_2 révèle deux régimes de croissance durant les dix premiers cycles du dépôt. Le régime initial est caractérisé par des réactions d'adsorption de noyaux métalliques via les groupements hydroxyle présents sur la surface de l'oxyde de silicium. Puis le régime transitoire conduit à la couverture totale du substrat suite aux pontages entre les molécules adsorbées, ceci grâce à l'action des mécanismes de densification. Une étude approfondie du taux de remplissage des couches nous a montré que tous les sites d'accroche de la surface de silicium n'étaient pas consommés. De plus, les couches à l'interface ne sont pas entièrement pleines en fin de dépôt. Enfin, une analyse de la coordination des atomes déposés nous montre une contribution non négligeable des mécanismes de densification à l'obtention d'une couche dense ayant la structure du matériau massif.

4. HIKAD logiciel prédictif

Comme nous l'avons dit dans le premier paragraphe, les conditions expérimentales ainsi que la nature du substrat initial déterminent la croissance ainsi que les caractéristiques du futur matériau.

a) Influence de la température

Expérimentalement, il a été observé à l'aide de mesure TXRF par Blin, que pour des surfaces initiales équivalentes obtenues par oxydation chimique (substrat de SiO_2 présentant 52% OH) l'adsorption d'atomes d'hafnium durant les premiers cycles diminue avec la température [Blin 2003].

L'hypothèse avancée afin d'expliquer ce phénomène est que l'augmentation de la température diminue d'une part la densité des sites d'accroche, ce qui entraîne une diminution de la densité d'atomes d'hafnium surfaciques mais favorise également les désorptions des précurseurs, ce qui accentue cette diminution.

Afin de valider cette hypothèse, nous avons réalisé cinq simulations en faisant varier la température dans toute la gamme permise pour les dépôts expérimentaux, *i.e.* de 200°C à 400°C.

Dans ces simulations, nous avons également fait varier le taux de fonction hydroxyle afin de simuler des mécanismes instantanés d'ouverture ou de fermeture de ponts siloxane. En nous appuyant sur le modèle de Zhuravlev, nous avons estimé que ces réactions conduiraient à un pourcentage de 68% de OH surfacique à 200°C, à 59% de OH à 250°C, à 43% de OH à 350°C, et à 34% de OH 400°C. Le pourcentage à 300°C demeure à 52%.

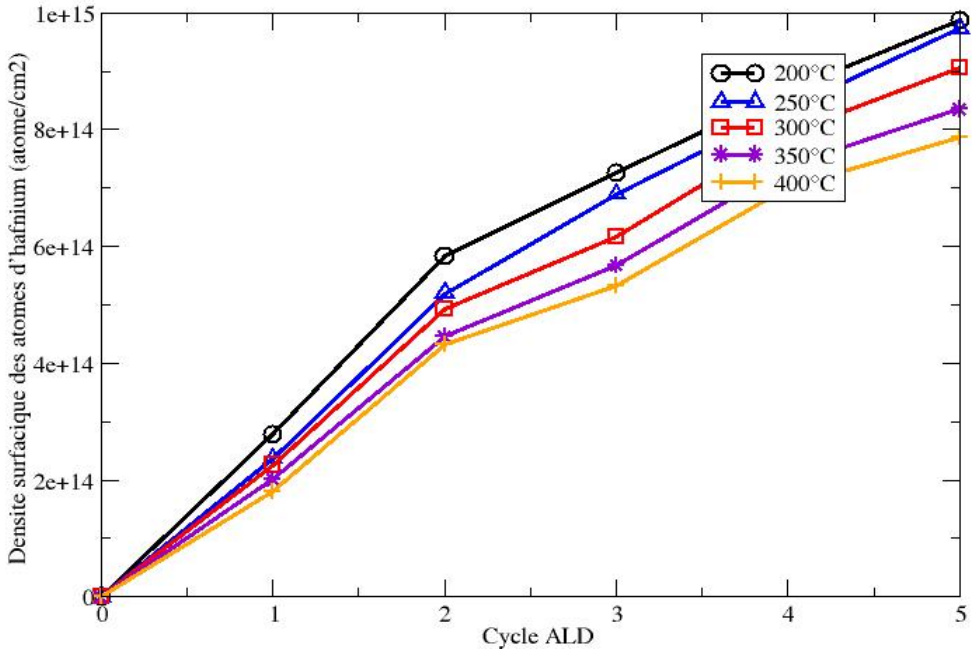


Illustration 66 : Influence de la température de dépôt sur le régime initial de croissance

Nous obtenons des cinétiques de croissance inversement proportionnelles avec l'augmentation de la température ce qui est en parfait accord avec les observations expérimentales présentées plus haut (Illustration 66). Nous pouvons en déduire que la température de dépôt modifie la densité des fonctions hydroxyles du substrat en activant des réactions d'ouverture ou de fermeture de ponts siloxane.

Ainsi notre logiciel, par une confrontation avec les données expérimentales, permet d'orienter les calculs *ab initio* vers de nouveaux mécanismes. De plus, cela nous permet de voir l'influence de la température sur la variation de la densité des hydroxyles surfaciques.

b) Influence de la durée d'injection des précurseurs

Comme nous venons de le voir, les premiers cycles du dépôt sont très sensibles aux conditions expérimentales. C'est dans le même esprit que l'influence de la durée des phases d'injection des précurseurs pour chacun des deux demi-cycles ALD a été étudiée.

Tout d'abord, nous avons fait varier le temps d'injection des précurseurs métalliques durant le premier cycle sur une surface fonctionnalisée avec 52% de groupements hydroxyle. Dans les deux cas, la phase d'injection est suivie par une purge de 3,5 s.

Dans le tableau suivant (Tableau 11) sont présentés les résultats de couverture ainsi que la proportion d'atomes d'hafnium restés en brin et d'atomes d'hafnium densifiés.

Temps d'injection du précurseur métallique	Couverture totale (%)	Hf densifiés	Hf en brin
0,05 s	30	20,25	9,75
0,5 s	31	21	10

Tableau 11 : Influence de la durée de la phase d'injection de $HfCl_4$ sur la couverture durant le premier demi-cycle ALD.

On peut noter qu'une augmentation du temps d'injection n'entraîne pas d'augmentation de la couverture. Mais on peut aussi observer qu'il n'y a pas de variation dans la cristallinité des atomes déposés. On peut en déduire que 0,05 s suffisent à saturer la surface lors du premier cycle.

Dans un deuxième temps, nous avons fait varier le temps de pulse d'H_2O. Les résultats de simulation sont présentés dans le tableau ci-dessous (Tableau 12).

Temps d'hydrolyse	Couverture totale (%)	Hf cristallins	Hf non cristallins
0,1 s	30	24,5	5,5
1 s	30	25,75	4,25
2 s	30	25,75	4,25

Tableau 12 : Influence de la durée de la phase d'hydrolyse sur la couverture durant le deuxième demi-cycle ALD.

Expérimentalement, on a observé une diminution de 30% du taux de couverture durant les phases d'injection de plus de 50 millisecondes [Blin 2003]. Une hypothèse de ce désaccord serait la non prise en compte dans la liste des mécanismes élémentaires, de réactions menant à la formation d'espèces volatiles telles que $Hf(OH)_4$ qui se désorberaient durant la phase d'hydrolyse.

Ainsi nous pouvons en conclure que pour une étude de dépôt réalisée avec des temps d'hydrolyse très importants, d'autres mécanismes de désorption sont à prendre en compte.

Cependant, ce point n'est pas d'une importance capitale dans le cas de notre étude puisqu'il concerne des mécanismes qui ne se manifestent que pour des temps d'hydrolyse bien supérieurs à ceux traditionnellement utilisés mais il est un autre exemple des capacités prédictives des simulations en Monte-Carlo cinétique.

c) Influence de la préparation du substrat

Le but est ici de voir comment la nature du substrat (pourcentage d'hydroxyle surfacique) influence la croissance et la rugosité du dépôt de HfO_2 obtenue.

Pour ce faire, nous avons simulé la croissance de HfO_2 sur les différents types de surfaces modèles que nous avons présentées au paragraphe 3 de ce chapitre. Ces modèles représentent les surfaces obtenues en fonction des techniques de préparation utilisées pour fonctionnaliser la surface de silicium initiale.

Le premier modèle représente une surface très faiblement hydroxylée obtenue par un traitement thermique à une température de 800°C. D'après le modèle de Zhuvarlev [Zhuravlev 2000] nous avons estimé à environ 10% le pourcentage de fonctions hydroxyle superficiel pour un substrat ayant subi ce type de traitement thermique. La surface présente également de nombreux ponts siloxane, indissociables d'une oxydation du silicium.

La deuxième surface correspond à une surface ayant subi un traitement thermique à faible température, 600°C. On la modélise par une surface de silicium contenant des pont siloxane et des groupements OH sur 25% des sites.

La troisième surface correspond à celle utilisée dans les expériences de dépôt et qui nous a servi de base pour nos simulations. Elle est obtenue par plusieurs immersions de courtes durées dans différents bains oxydants (de quelques secondes à quelques minutes). Elles conduisent à une surface qui contient 52% de sites hydroxylés.

Enfin, la surface obtenue par un traitement chimique de longue durée (immersion dans un bain oxydant de plusieurs heures) a été modélisée par une surface contenant des ponts siloxane et une forte densité d'hydroxyle superficiel, 75%.

Les simulations ont été effectuées dans les conditions standards de dépôt, c'est-à-dire à 300°C, sur une durée de 10 cycles. Dans les illustrations qui suivent, nous présentons tout d'abord l'évolution de la couverture en fonction du nombre de cycles (Illustration 67). Ensuite, la rugosité des dépôts réalisés est représentée en fonction du nombre de cycles (Illustration 68) et en fonction de la racine carrée du nombre de cycles (Illustration 69).

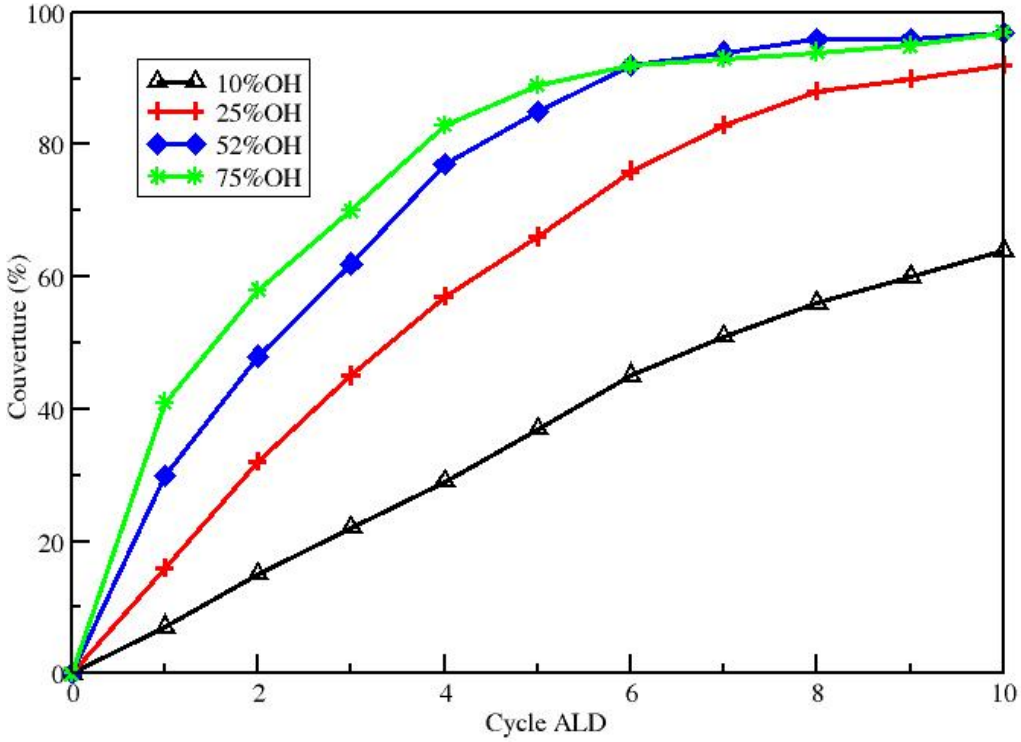


Illustration 67 : Evolution de la couverture du substrat en fonction du nombre de cycles pour les différentes surfaces

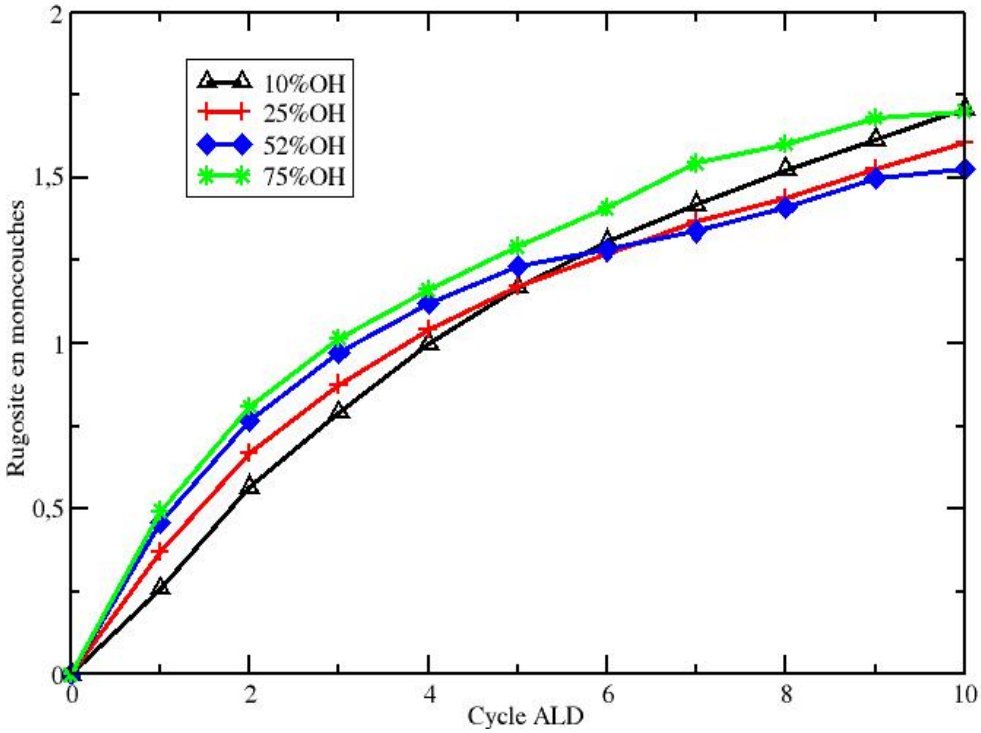


Illustration 68 : Evolution de la rugosité du dépôt en fonction du nombre de cycles pour les différentes surfaces

Comme l'on pouvait s'y attendre, on observe une augmentation de la couverture avec l'augmentation du nombre d'OH surfacique (Illustration 67). L'augmentation constante de la couverture du substrat, même pour les très faibles densités d'OH, illustre bien le rôle important des mécanismes de densification dans la croissance.

Mais, contrairement à ce que l'on pourrait attendre intuitivement, la croissance sur toutes les surfaces modèles génère des couches relativement plates. La rugosité en fin de simulation pour tous les dépôts demeure inférieure à deux monocouches au bout des dix cycles de simulation (Illustration 68).

La représentation de la rugosité en fonction de la racine carrée du nombre de cycles (Illustration 69) nous permet d'avoir une idée du mode de croissance. L'illustration 69 montre une augmentation presque linéaire de la rugosité en fonction de la racine carrée du nombre de cycles, ce qui permet d'attribuer cette augmentation essentiellement à des mécanismes cinétiques, sans effet visible d'un mode de croissance par îlots, ni une croissance avec une interface plate.

Ce comportement indique que l'on a une croissance plutôt à deux dimensions pour les surfaces présentant un taux d'hydroxyle supérieur à 10%. A un taux de 10%, nous observons une légère augmentation de la pente au fur et à mesure de l'avancement du dépôt. Ce comportement est caractéristique d'une croissance à 3D, par îlots.

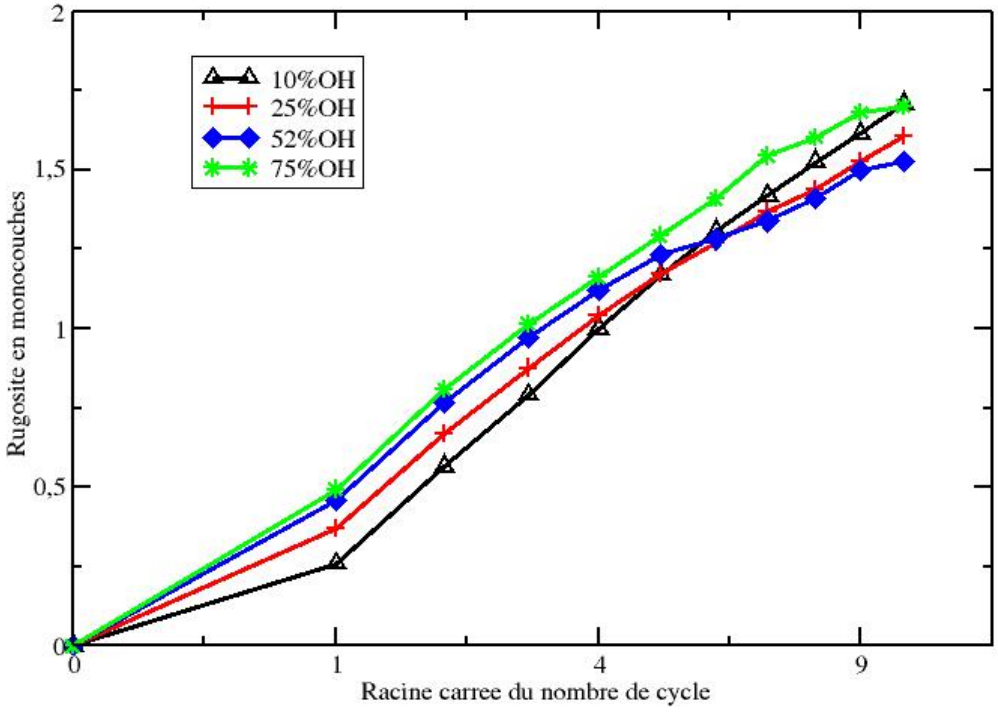


Illustration 69 : Evolution de la rugosité du dépôt en fonction de la racine carrée du nombre de cycles pour les différentes surfaces

Cette croissance à trois dimensions n'est pas sans rappeler les structures en forme d'îlots observées expérimentalement pour les surfaces de silicium fortement dé-fonctionnalisées par un traitement à l'acide fluorhydrique, HF Last [Cheng 2007] [Green 2002].

En effet, durant la croissance, une forte rugosité et la formation d'îlots ont été observées expérimentalement dans le cas des substrats formés d'une surface de silicium dé-fonctionnalisée par un traitement HF Last. Les surfaces fonctionnalisées par oxydation chimique ou thermique, elles, conservent une faible rugosité tout au long de la croissance [Cheng 2007] [Green 2002].

Ainsi, grâce à notre logiciel, nous avons pu mettre en relation la densité des groupements hydroxyle de surface, en d'autres termes, la préparation du substrat initial de croissance, avec l'apparition d'îlots durant la croissance.

d) Migration de surface des atomes d'hafnium

La migration des atomes ne figure pas parmi les mécanismes décrits au chapitre 3 et implémentés dans notre logiciel. Cependant, les mécanismes de densification induisent des déplacements atomiques par formation de ponts. Nous décrirons, dans ce paragraphe, ces migrations induites et leurs effets sur le dépôt des couches, en particulier sur l'augmentation de la coordinence des atomes.

Afin d'exposer simplement ce phénomène, nous présentons au travers des illustrations qui suivent l'évolution des espèces chimisorbées à la surface durant la phase d'hydrolyse, leurs nombres et leurs compositions. Pour en faciliter l'analyse, nous appellerons $(Hf)_C$ un atome d'hafnium cristallin résultant d'une réaction de nucléation, et un agglomérat un ensemble de $(Hf)_C$ premiers voisins (un agglomérat peut n'être composé que d'un seul $(Hf)_C$ ou d'un seul brin moléculaire).

De plus, pour une meilleure visualisation graphique, seulement les quelques millisecondes où se déroulent les mécanismes de migration ont été représentées sur ces illustrations. En effet, durant les 5 premières millisecondes de la phase d'hydrolyse, seules des réactions d'échange de ligand ont lieu. Il en est de même dès la douzième milliseconde. La taille, la composition des agglomérats de $(Hf)_C$ ainsi que leur nombre ne varient plus.

L'illustration suivante (Illustration 70) présente l'évolution du nombre total d'agglomérats présents à la surface en fonction du temps de simulation écoulé. Globalement, on peut noter une diminution importante du nombre d'agglomérats au fil du temps, à cause de la coalescence de ces agglomérats.

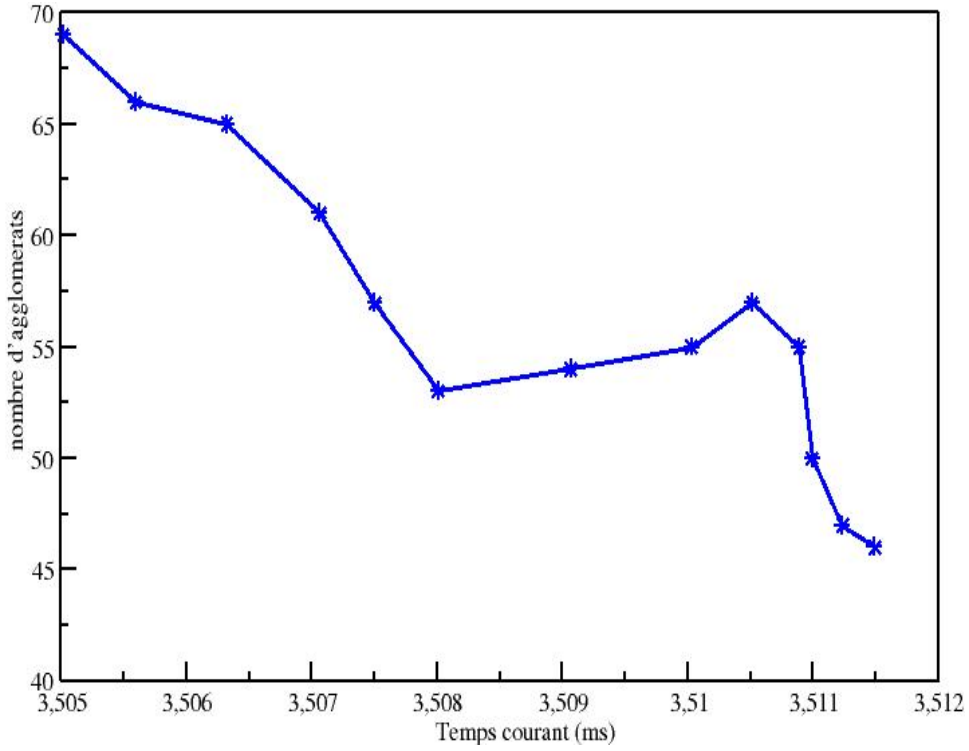


Illustration 70 : Evolution du nombre total d'agglomérats durant la phase d'hydrolyse

L'illustration 71 nous révèle que durant les premiers instants de la phase d'hydrolyse la surface est principalement couverte de $(Hf)_C$ isolés.

En effet, en début de phase, près de 75% des $(Hf)_C$ sont isolés. Puis, plus la surface est hydrolysée, et plus le nombre de $(Hf)_C$ isolés diminue, si bien qu'en fin de phase, ils ne sont plus qu'une vingtaine à toujours être non agglomérés.

Dans le même temps on observe que le nombre d'agglomérats constitués de plusieurs $(Hf)_C$ augmente progressivement (Illustration 72). Par exemple, on passe de 5% d'agglomérats constitués de 3 $(Hf)_C$ au début de la phase d'hydrolyse à 15% à la fin. On voit même apparaître des agglomérats de plus grande taille vers la fin de la phase d'hydrolyse.

On peut donc conclure de ces graphiques qu'au cours de la phase d'hydrolyse, le nombre de $(Hf)_C$ isolés diminue au profit d'agglomérats de $(Hf)_C$ de tailles de plus en plus importantes.

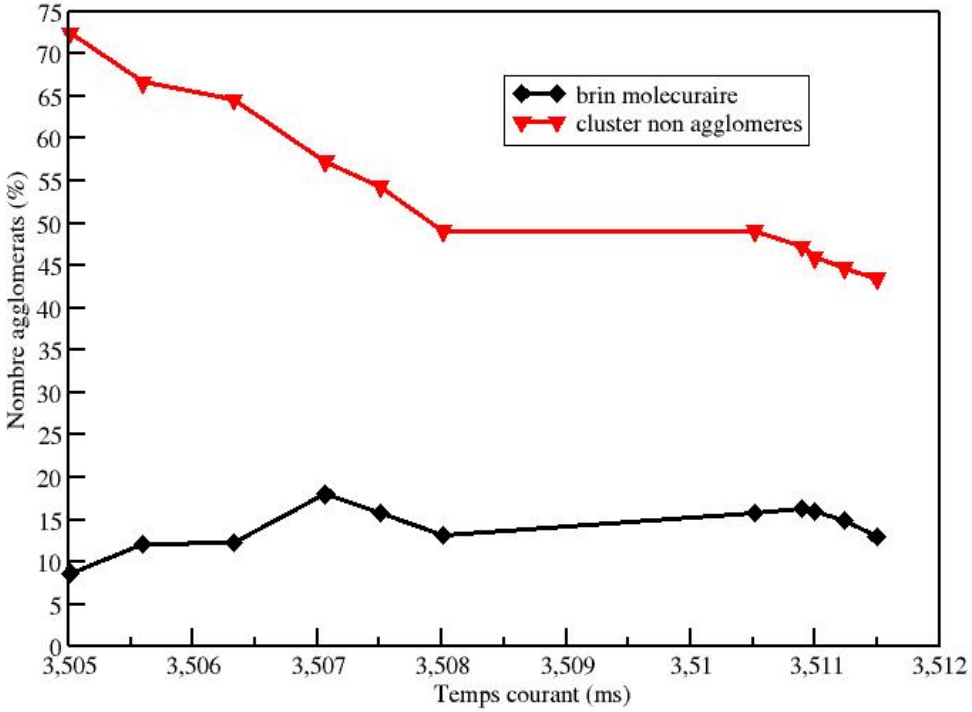


Illustration 71 : Evolution du pourcentage d'agglomérats composés d'un $(Hf)_C$ ou d'un brin moléculaire durant la phase d'hydrolyse

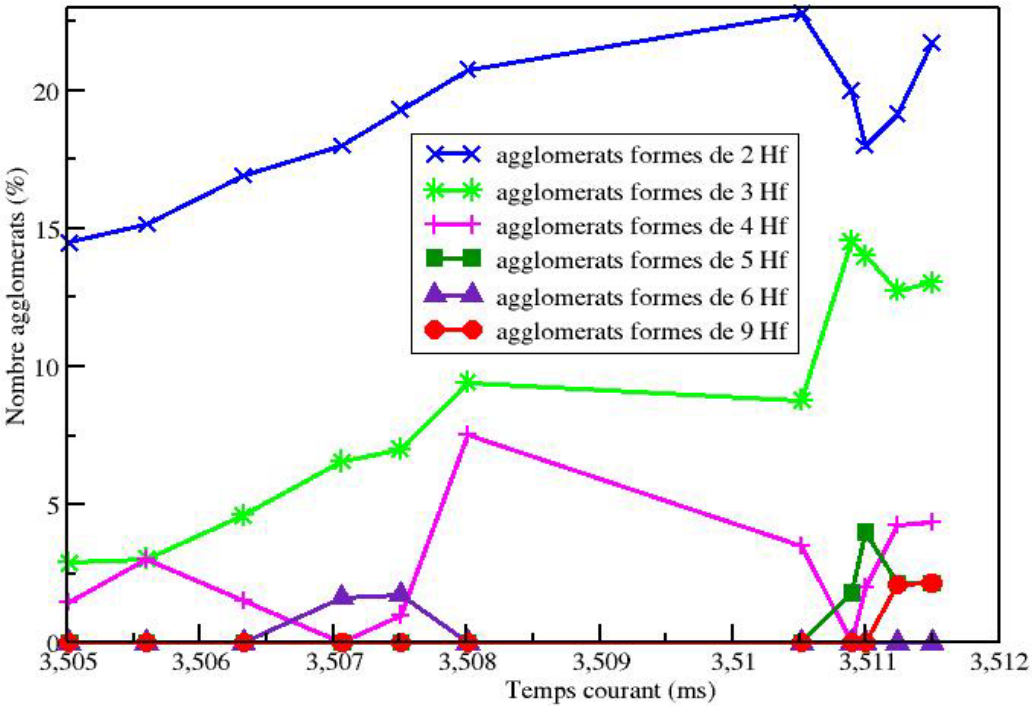


Illustration 72 : Evolution du pourcentage d'agglomérats composés de 2 à 9 $(Hf)_C$ durant la phase d'hydrolyse

Afin de visualiser plus facilement ce phénomène, nous avons inclus trois sorties graphiques de notre logiciel montrant la configuration atomique en tout début, milieu et fin de la phase d'hydrolyse.

On peut ainsi obtenir des informations complémentaires sur les positions et la taille des agglomérats de $(Hf)_C$ entre le début et la fin de la phase d'hydrolyse. On peut également en déduire leurs éventuels déplacements.

Pour bien montrer la taille des agglomérats, nous avons représenté chacun des $(Hf)_C$ par des carrés de couleurs différentes suivant la taille de l'agglomérat auquel il appartient.

Les $(Hf)_C$ isolés sont représentés par des carrés vert clair et les atomes d'hafnium chimisorbés en brin par des carrés vert foncé.

Les agglomérats de deux $(Hf)_C$ sont représentés par des carrés de couleur bleu clair, ceux comptant trois $(Hf)_C$ par des carrés bleu foncé et ceux ayant quatre $(Hf)_C$ par des carrés roses.

Enfin, tous les agglomérats dont la taille sera supérieure ou égale à cinq $(Hf)_C$ seront identifiés par des carrés rouges.

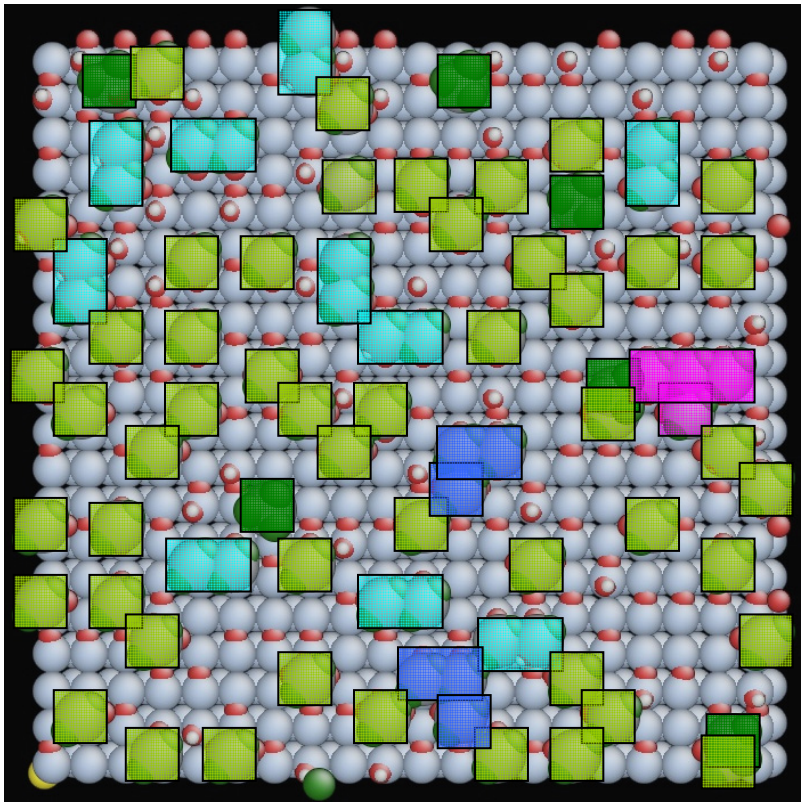


Illustration 73 : Représentation de la configuration atomique au début de la phase d'hydrolyse.

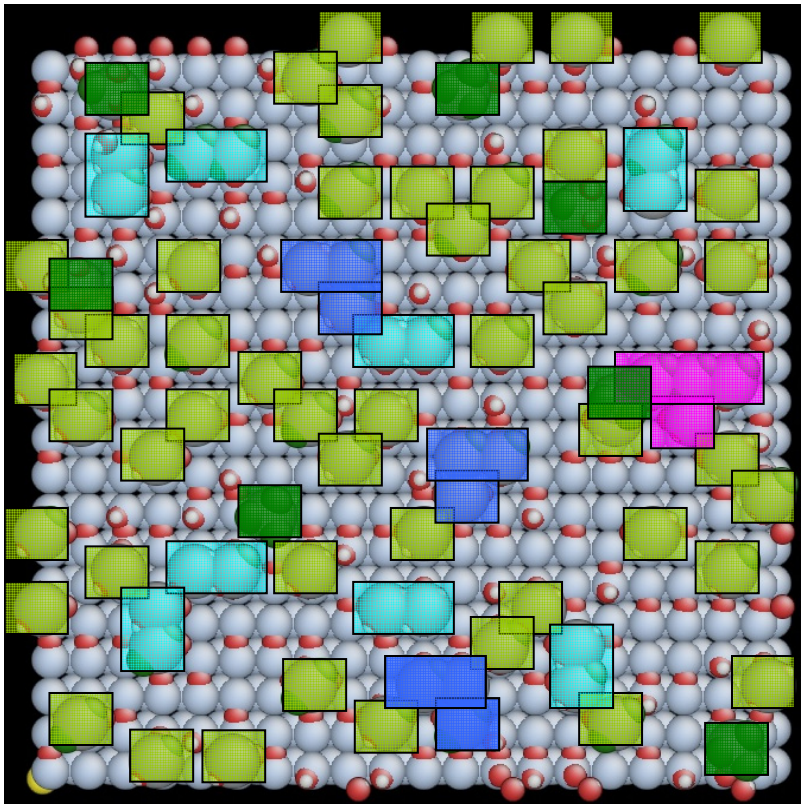


Illustration 74 : Représentation de la configuration atomique au milieu de la phase d'hydrolyse

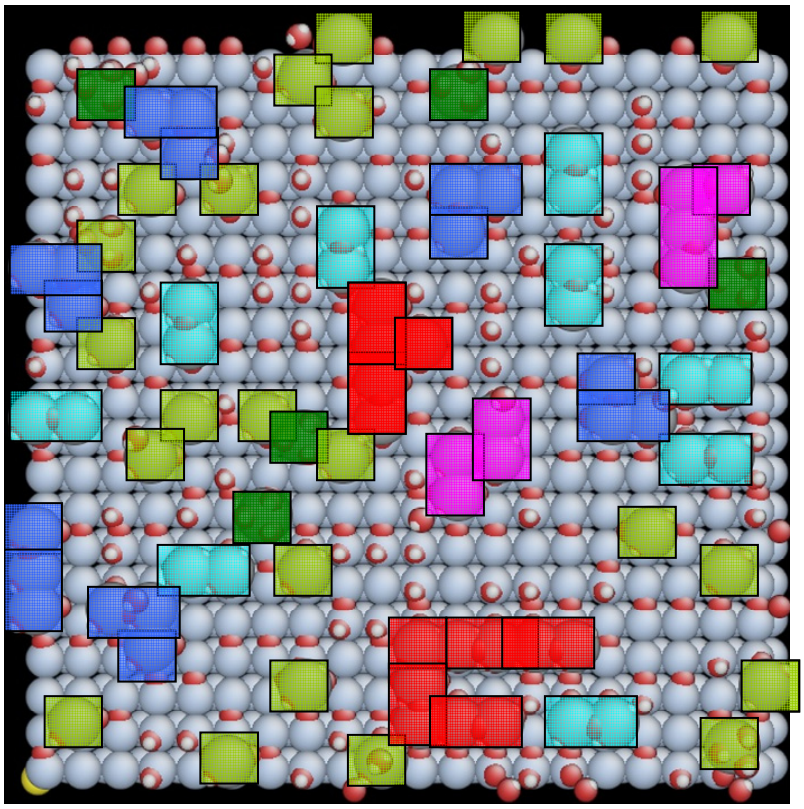


Illustration 75 : Représentation de la configuration atomique à la fin de la phase d'hydrolyse

Sur l'illustration précédente (Illustration 73), on peut voir qu'au début de la phase d'hydrolyse la surface du substrat est couverte de nombreux $(Hf)_C$ isolés résultants de nombreuses nucléations qui se sont produites durant le premier demi-cycle du dépôt.

Ces $(Hf)_C$ sont répartis sur toute la surface du substrat de façon aléatoire et sont tous constitués d'un seul atome d'hafnium. On peut aussi observer quelques $(Hf)_C$ regroupés en agglomérats de deux ou trois noyaux métalliques mais aucune liaison ne lie ces $(Hf)_C$ entre eux.

Sur la deuxième sortie graphique (Illustration 74), on peut voir que les positions de la plupart des $(Hf)_C$ isolés et même de certains agglomérats de deux $(Hf)_C$ ont changé tandis que la distribution en taille des agglomérats de $(Hf)_C$ n'a pas vraiment changé.

Ces changements de position illustrent bien l'effet des migrations des clusters isolés ou même des agglomérats doubles. Par contre, les agglomérats de plus grandes tailles restent fixes et ne peuvent que croître et coalescer avec d'autres agglomérats.

A la fin de la phase d'hydrolyse (Illustration 75), la surface ne présente plus que quelques $(Hf)_C$ isolés, tandis que le nombre d'agglomérats, lui, a augmenté. En effet, bien que le pourcentage d'agglomérats de deux $(Hf)_C$ soit, une nouvelle fois, resté inchangé, on peut observer que le nombre d'agglomérats constitué de trois et quatre $(Hf)_C$ d'hafnium a, quant à lui, doublé. Plus surprenant encore, on note l'apparition d'agglomérats de grande taille : un de cinq $(Hf)_C$, et un de neuf $(Hf)_C$.

Bien que, par souci de simplicité, nous n'avons pas voulu faire de distinction entre les atomes constituant les agglomérats, il est important de garder à l'esprit que les agglomérats sont constitués de deux types d'espèces différentes. Dans les illustrations 73 et 74, l'ensemble des agglomérats sont constitués $(Hf)_C$ voisins non liés par des liaisons chimiques. Ils peuvent donc migrer à nouveau.

Par contre, dans l'illustration 75, les atomes d'hafnium qui constituent la plupart des agglomérats sont maintenant liés par des liaisons chimiques trahissant des réactions de dimérisation. Il y a donc eu des migrations des $(Hf)_C$ de surface qui se sont rencontrés et qui ont dimérisé. Ne pouvant plus migrer, ils sont devenus des sites de croissance d'agglomérats plus importants.

Ce phénomène de migration et d'agglomération de $(Hf)_C$ résulte de l'action conjuguée de trois mécanismes de densification : les mécanismes de nucléation, de dénucléation et de dimérisation.

En effet, durant la phase d'hydrolyse, les noyaux nucléés peuvent repasser en position brin moléculaire sous l'action d'une dénucléation par molécule d'eau suivant la réaction :

Dénucléation : $Si-O-Hf(OH)_2-O-Si + H_2O \leftrightarrow (Si-O-HfOH_3) + (Si-OH)$

A ce moment, si ce brin se retrouve dans une configuration où il est entouré de fonctions hydroxyle, il a alors le choix entre une nucléation dans le site où il se trouvait déjà ou une nucléation sur un site voisin. C'est dans ce second cas que nous observons une migration sur le site voisin.

La migration s'arrête quand deux brins se rencontrent et se dimérisent formant alors une base sur laquelle vont venir s'agglomérer d'autres noyaux par le même procédé et ainsi faire croître le $(Hf)_C$. L'illustration suivante (Illustration 76) résume cette explication.

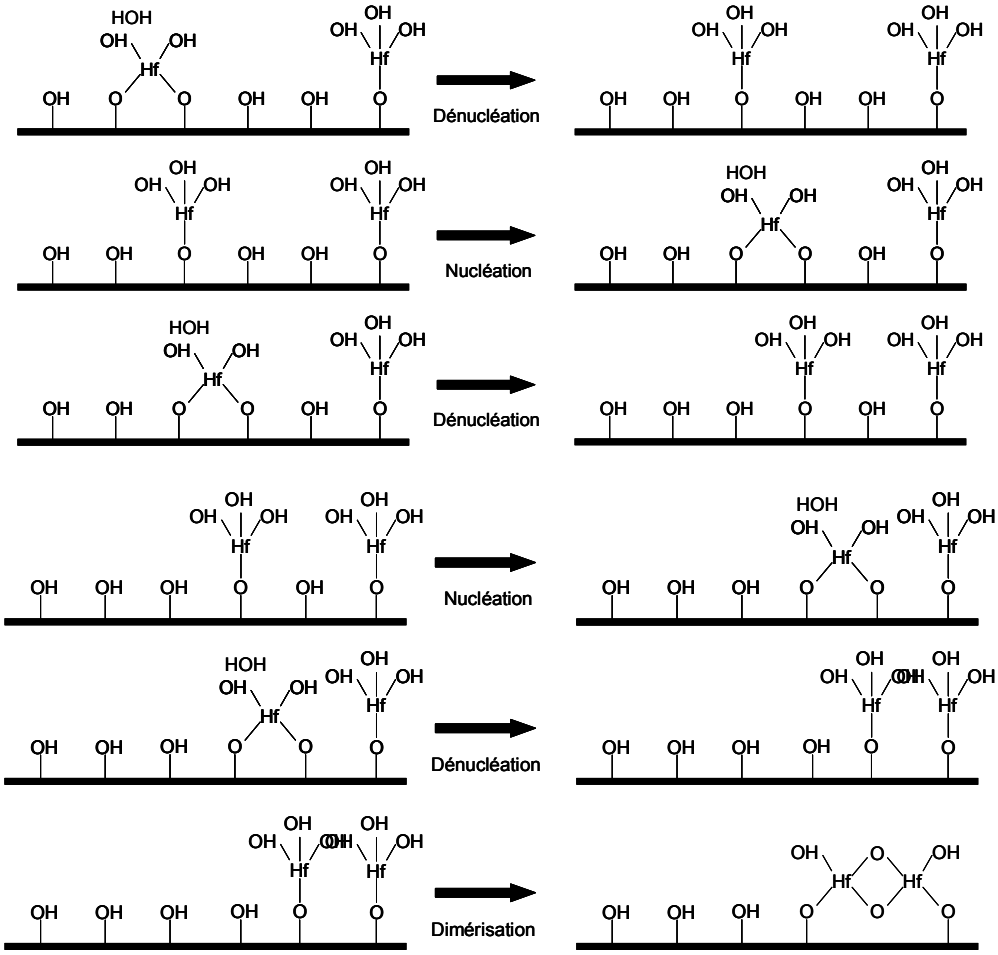


Illustration 76 : Schémas explicatifs du phénomène de migration

Les quatre premiers schémas de cette illustration (Illustration 76) représentent un chemin composé de deux pas de migration. Après chaque couple de mécanismes de dénucléation-nucléation, l'atome métallique avance d'un site. Par contre, après la dernière dénucléation, la dimérisation avec un $(Hf)_C$ voisin constitue un noyau stable qui ne peut plus migrer.

e) Bilan

Ces exemples d'utilisation, portant sur la variation des conditions expérimentales de dépôt, telles que la température, le temps d'injection des précurseurs ou encore la préparation du substrat, nous ont permis de montrer le potentiel prédictif que représente notre logiciel. Ainsi nous avons pu illustrer l'effet de ces paramètres sur la croissance de HfO_2 par ALD.

Ces simulations ont aussi permis de valider notre logiciel, en même temps que notre stratégie multi-échelle, par rapport aux résultats expérimentaux. Elles ont été l'occasion de vérifier que les résultats de calculs DFT pouvaient être directement, et sans ajustement *a priori*, implémentés dans un logiciel Monte-Carlo cinétique.

Enfin nous avons mis en évidence un mécanisme plausible de migration pour les noyaux d'hafnium, résultant de la coopération entre différents mécanismes dont aucun n'est une migration propre.

IV. Conclusion et perspective

Nous venons de présenter la deuxième version de la plate forme de calcul « Hikad » dont nous avons testé la robustesse face au procédé ALD et les capacités prédictives dans un cadre de recherche aussi bien théorique qu'industriel.

Le logiciel, par son interface d'analyse, permet d'accéder à l'ensemble des propriétés de surface et ainsi de mieux comprendre la cinétique de la croissance du matériau.

Tout d'abord un étalonnage, basé sur les observations expérimentales dans les conditions de dépôt standards, nous a permis de réaliser une estimation, à 1,1 eV, des énergies des mécanismes de dimérisation et densification d'arbre.

Les deux premiers régimes de croissance ont été alors observés :

- le régime initial, au premier cycle, piloté par les réactions d'adsorption sur les hydroxyles du substrat silicium.
- et le régime transitoire qui, grâce à l'action des mécanismes de densification d'arbre, conduit à la couverture totale du substrat quand tous les sites d'accroche de la surface de silicium sont recouverts sans être forcément consommés.

L'étude de la composition des couches déposées nous confirme la difficulté expérimentale d'obtenir une interface silicium high-k de bonne qualité. Elle nous dévoile également une contribution non négligeable des mécanismes de densification à l'obtention d'une couche dense avec la structure du matériau massif.

La mise en situation de notre logiciel, dans le cadre d'une étude sur l'influence des paramètres expérimentaux sur le dépôt, nous a permis :

- de mettre en évidence les capacités prédictives de notre logiciel
- de montrer comment notre logiciel peut aider à l'appréhension des calculs *ab initio* et servir de jonction entre recherches microscopiques et observations macroscopiques.

Bien sûr, l'implémentation de nouveaux mécanismes sera indispensable si l'on veut obtenir un logiciel capable de simuler un dépôt dans toutes les conditions possibles ou encore d'augmenter la durée des simulations et ainsi d'atteindre le régime permanent de croissance.

Mais pour l'heure, c'est principalement les mécanismes de diffusion, surtout la diffusion d'atomes d'oxygène, qui manquent à ce jour à notre logiciel. Ils devraient conduire à des couches dont les aspects stœchiométriques pourraient se rapprocher encore plus des valeurs atteintes par l'expérience.

Conclusion générale

La réduction des dimensions des composants impose aujourd'hui des changements radicaux dans la manière d'appréhender l'élaboration des dispositifs micro-électroniques du futur, aussi bien d'un point de vue technologique que théorique. C'est le cas, par exemple, de l'oxyde de silicium dont les limites physiques intrinsèques sont actuellement atteintes. En effet, la prochaine génération de transistors MOS nécessiterait d'avoir des épaisseurs d'oxyde de grille inférieures au nanomètre, ce qui conduirait à des niveaux de courants de fuite et tunnel fortement nuisibles au fonctionnement du composant.

C'est dans ce contexte qu'ont été menés les travaux présentés dans ce manuscrit. Ils ont tout particulièrement été concentrés sur le remplacement de la couche diélectrique SiO_2 par un matériau de permittivité plus élevée (matériaux high-k). Cette solution alternative, déjà adoptée par Intel, doit permettre l'utilisation de couches plus épaisses, pour des performances électriques comparables au SiO_2 traditionnellement utilisé.

La toute première étape de ce travail a consisté en l'indentification du meilleur matériau remplaçant. Parmi tous les candidats, l'oxyde d'hafnium a présenté le plus fort potentiel pour remplir ce rôle : une permittivité relative supérieure à 15, un décalage de bande supérieur à 1,1 eV, une bande interdite suffisamment large, une faible densité de défauts dans le volume et à l'interface, une faible rugosité, une bonne résistance à la diffusion des dopants et enfin une bonne stabilité thermodynamique sur le silicium pour supporter toutes les étapes du procédé de fabrication des puces.

Puis ce sont les différentes techniques d'élaboration de couches minces actuellement disponibles qui ont été examinées. En effet, les propriétés des couches minces d'oxyde d'hafnium sont fortement dépendantes de la technique d'élaboration employée. Le choix d'une méthode adaptée, de par sa reproductibilité et transférabilité à une échelle industrielle, est une étape cruciale. Cet examen a mis en avant la technique de dépôt par ALD comme méthode la plus apte à former des couches minces d'oxyde répondant aux exigences de la micro-électronique.

Le deuxième chapitre, lui, est consacré à la description comparative des différentes approches possibles pour une simulation de la croissance à chacune des échelles citées plus haut. Leurs avantages ainsi que leurs faiblesses face à notre problème ont orienté notre stratégie de simulation vers une méthode de simulation multi-échelle. Dans cette étude, la démarche de modélisation multi-échelle représente une observation de la matière, de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique. Elle permet en outre de nombreuses relations de comparaisons aux techniques de caractérisations expérimentales.

Nous montrons ainsi comment la connaissance de processus chimiques élémentaires, via des calculs par des méthodes de type Fonctionnelle de la Densité Electronique, permet d'envisager une simulation *procédé* au travers d'une technique de Monte-Carlo cinétique en temps continu.

Dans le cadre de la stratégie multi-échelle, nous avons également réalisé un recensement des méthodes expérimentales d'exploration de la matière qui nous servent de base afin d'orienter nos simulations.

Dans le troisième chapitre, nous avons brièvement exposé les travaux de recherche de Guillaume Mazaleyrat qui ont abouti à la conception d'une première version de notre logiciel Monte-Carlo HIKAD. Ils constituent donc, de fait, le point de départ réel de notre thèse. Après avoir montré les limites et les insuffisances de cette première version, nous avons décrit les améliorations que nous y avons apportées.

Dans la suite de ce chapitre, ce sont les améliorations portées au niveau des mécanismes réactionnels qui sont référencées. Les mécanismes d'adsorption, de désorption, de décomposition et d'hydrolyse des précurseurs ont été étudiés sur de nouvelles structures de surface de silicium présentant différents types de sites d'accroche. La croissance HfO_2/HfO_2, qui correspond au régime permanent de dépôt, a fait l'objet d'une recherche en détail.

Au delà de ces mécanismes, nous introduisons la notion de densification des couches d'oxyde déposées. Cette notion fait intervenir différents mécanismes regroupés sous le nom générique de mécanismes de densification.

Le plus simple de ces mécanismes, que nous avons baptisé nucléation, correspond à la deuxième étape d'une adsorption dissociative d'un précurseur sur deux brins OH vicinaux. La deuxième réaction de densification correspond à la dimérisation de deux espèces vicinales, de type $Hf(OH)_3$, chimisorbées de façon moléculaire sur la surface. La troisième densification fait aussi intervenir deux noyaux métalliques l'un sur l'autre.

Ce dernier mécanisme est l'élément clé permettant de comprendre comment s'effectue la croissance de la couche en termes de couverture. Mais au-delà de cet aspect, les réactions de densification nous permettent d'appréhender comment, à partir de réactions de type moléculaire, le système évolue vers un matériau massif. La complexité de ces deux réactions n'ayant pas permis une détermination rigoureuse de leurs chemins de réaction, seuls des profils de réaction sur des surfaces simplifiées ont pu être réalisés.

Le dernier chapitre regroupe les améliorations portées au logiciel, qui ont conduit à la conception de la deuxième version du logiciel HIKAD ainsi que l'ensemble des résultats de simulation que nous avons obtenus. Il débute par une rapide présentation des éléments sur lesquels se base le logiciel de simulation et qui sont restés communs aux deux versions, tels que le modèle de réseau, la dynamique temporelle ainsi que la gestion de la configuration atomique.

Puis nous décrivons la principale différence algorithmique entre les deux versions qui se situe au cœur même de notre logiciel : le module de gestion de la dynamique temporelle. Dans cette nouvelle version du logiciel, le calendrier d'occurrence est subdivisé en quatre sous-calendriers dans lesquels se répartissent les événements en fonction du mécanisme auquel ils sont associés : un calendrier pour les arrivées, un pour les désorptions, un pour les réactions de surface, un pour les réactions dans l'interface.

Le logiciel d'exploitation qui accompagne le simulateur a permis une exploitation très aboutie des simulations réalisées, grâce notamment aux nouvelles options dont il a été doté.

Après quelques tests réalisés sur notre logiciel, qui ont démontré sa robustesse et sa fiabilité, une analyse approfondie du dépôt a été réalisée.

Nous avons réalisé une estimation de l'énergie d'activation des mécanismes de densification, 1,1 eV, via un étalonnage basé sur les données expérimentales de couverture. Ces données vont dans le sens de calculs DFT préliminaires à l'introduction de ces mécanismes dans le niveau Monte-Carlo de modélisation.

L'étude du dépôt simulé, principalement de la couverture et de la vitesse de croissance, a mis en exergue deux régimes de croissance pour les dix premiers cycles ALD :

- au premier cycle, le régime initial, où la succession de réactions d'adsorption sur les hydroxyles du substrat silicium conduit à une forte couverture, conforme aux observations expérimentales
- et, dans les cycles qui suivent, le régime transitoire, qui conduit à la couverture totale du substrat. Durant ce régime, c'est principalement l'action des mécanismes de densification d'arbre qui permet d'étendre la couverture à l'ensemble du substrat quand tous les sites d'accroche de la surface de silicium sont consommés.

La parfaite adéquation de l'ensemble des données recueillies avec les données expérimentales permet de valider l'ensemble des mécanismes préalablement étudiés par DFT prouvant ainsi la pertinence de l'approche multi-échelle.

L'étude de la composition de la couche obtenue (coordination des différents types d'atomes, fonction de distribution de leur répartition) confirme le rôle primordial que tiennent les mécanismes de densification quant à l'obtention d'une couche dense ayant la structure du matériau massif.

La faible rugosité obtenue pour la couche déposée ainsi que le taux de remplissage, traduisent un remplissage partiel des couches à l'interface en fin de dépôt. Bien que n'ayant pas de pendants expérimentaux sur lesquels s'appuyer, ces résultats sont néanmoins en accord avec les observations empiriques connues sur les dépôts, sur la difficulté d'obtenir une interface électriquement « propre ».

Enfin nous avons voulu montrer quelques exemples d'utilisation de notre logiciel en situation de recherche, en regardant l'influence des paramètres de dépôt sur la croissance de la couche de HfO_2. Par ce moyen nous avons pu donner quelques exemples des capacités prédictives des simulations en Monte-Carlo cinétique et ainsi montrer le rôle que peut jouer notre logiciel dans une recherche de mécanismes complémentaires pour une utilisation du logiciel dans des conditions de dépôt exceptionnelles.

Nous avons mis en évidence que la température imposée lors du dépôt entraine une modification de la densité initiale des fonctions hydroxyles du substrat. Cela traduit le rôle de la température sur les fonctions réactives de la surface du substrat : réactions d'ouverture ou de fermeture de ponts siloxane. Nous avons également pu identifier la présence d'autres mécanismes de désorption qui auraient une importance significative pour des durées de phases d'hydrolyse très longues.

Nous avons pu établir une relation entre la densité des groupements hydroxyle de surface (en d'autres mots la préparation de la surface initiale), et l'apparition d'îlots durant la croissance observée expérimentalement.

Enfin un nouveau mécanisme induit de migration des atomes d'hafnium de surface durant le premier demi-cycle du dépôt a pu être mis en évidence. Il est lié à des instabilités des mécanismes de densification en tout début de dépôt. Son rôle, conjugué à la topologie initiale du substrat, est un élément clef d'une optimisation de la couche d'interface.

Cependant, les perspectives d'amélioration du logiciel sont encore nombreuses. Bien que nous ayons montré une augmentation moyenne de la coordination des atomes d'hafnium et d'oxygène sous l'action des mécanismes de densification, cet effet demeure trop limité. L'introduction de nouveaux mécanismes, particulièrement de mécanismes de diffusion de ces derniers dans la matrice d'HfO_2 doit être la prochaine priorité de développement du logiciel. De tels mécanismes sont également absolument nécessaires au traitement des différents recuits post dépôt par le logiciel Monte-Carlo.

Dans un deuxième temps, les perspectives d'évolution du logiciel doivent être orientées vers le dépôt d'oxydes plus complexes, incluant d'autres matériaux, comme l'azote par exemple. On peut également imaginer la fusion du logiciel avec d'autres logiciels de dépôt du même type. Dans ce cadre, la réunion du logiciel HIKAD et du logiciel OXCAD dédié à l'oxydation du silicium et développé récemment au laboratoire est envisageable. Il pourrait permettre dans un premier temps de simuler la formation d'une couche modèle SiO_2 comme substrat initial de la croissance du film d'oxyde à forte permittivité. Dans le même axe de travail, on peut imaginer la croissance de multicouches « high-k » hybrides.

Références bibliographiques du chapitre 4

[Aarik1995] J. Aarik, A. Aidla, T. Uustare *et al*., Journal of Crystal Growth. 148, 268 (1995).

[Aarik1999] J. Aarik, A. Aidla, A-A. Kiisler *et al*., Thin Solid Films. 340, 110 (1999).

[Blin 2003] Delphine Blin – Thèse : « Croissance et propriétés de films minces de HfO2 déposés par Atomic Layer Deposition pour des applications microélectroniques » - Université Montpellier II – Sciences et Techniques du Languedoc – (2003).

[Cheng 2007] B. Cheng, M.Cao, R.Rao *et al*., IEEE Transaction on Electron Devices. 46, 1537 (1999).

[Dabertrand 2006] Karen Dabertrand – Thèse : « Croissance de diélectrique à forte permittivité par la technique MOCVD en phase liquide pulsée : élaboration et caractérisation de films de HfO_2 » – Université Joseph Fourier – (2006).

[Esteve 2003] A. Esteve, M. Djafari-Rouhani, L. Jeloaica and D. Esteve, Computational Materials Science. 27, 758 (2003).

[Green 2002] M.L. Green, *et al*, Journal of Applied Physics. 92, 7168 (2002).

[Kirsch 2006] P.D. Kirsch, *et al*, Journal of Applied Physics. 99, 023508 (2006).

[Li 2003] J Li, Modelling Simulation in Materials Science and Engineering. 11, 173 (2003).

[Renault 2003] O. Renault, D. Samour, D. Roucho, P.H. Holliger, A.M. Papon, D.Blin, S.Marthon, Thin Solid Films. 428, 190 (2003).

[Ritala1993] M. Ritala, M. Leskelä, L-S. Johansson *et al*., Thin Solid Films. 228, 32 (1993).

[Ritala1994**] M. Ritala, M. Leskelä, L. Niinisto *et al*., Thin Solid Films. 249, 155 (1994).

[Puurunen 2004] R.L. Puurunen, *et al*, Journal of Applied Physics. 96, 9, 4878 (2004).

[Willis 2008] B.G. Willis. *et al*., Journal of Physics C. 112, 1994 (2008).

[Wyckoff 1965] R. Wyckoff - ed. Crystal Structure, Vol 1, John Wiley & Sons, (1965).

[Zhuravlev 2000] L.T. Zhuravlev, Colloids and Surfaces A. *173*, 1 (2000).