



HAL
open science

Dépôts de TaNx par pulvérisation cathodique magnétron à fort taux d'ionisation de la vapeur pulvérisée

Chengfei Jin

► **To cite this version:**

Chengfei Jin. Dépôts de TaNx par pulvérisation cathodique magnétron à fort taux d'ionisation de la vapeur pulvérisée. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2011. Français. NNT : 2011PA112212 . tel-00638786

HAL Id: tel-00638786

<https://theses.hal.science/tel-00638786>

Submitted on 7 Nov 2011

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

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

Université Paris-Sud
Ecole Doctorale Ondes et Matière

THESE

Pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université Paris-Sud
Spécialité : Physique des plasmas

Par

Chengfei JIN

Dépôts de TaN_x par pulvérisation cathodique magnétron à fort taux d'ionisation de la vapeur pulvérisée.

Soutenue le 04 octobre 2011

| | |
|---------------------|---|
| Rapporteurs | Mme. Marie-Paule BESLAND M. Jean Pierre MANAUD |
| Directrice de thèse | Mme. Marie-Christine HUGON |
| Président | Mme. Catherine DEVILLE CAVELLIN |
| Examineur | M. Philippe LECOEUR |

Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas, UMR 8578, Bât. 210,
Université Paris-Sud, 91405 ORSAY Cedex

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| INTRODUCTION GENERALE | 11 |
| CHAPITRE I ETAT DE L'ART | 15 |
| I-1 MICROSTRUCTURE DE TAN_x | 16 |
| I-2 LES APPLICATIONS DE TAN_x..... | 17 |
| I-2-1 Barrière de diffusion vis-à-vis des atomes de cuivre | 17 |
| I-2-2 Support pour la croissance de nanotube de carbone | 19 |
| I-3 LES DIFFERENTS PROCEDES POUR REALISER LES FILMS MINCES TAN_x..... | 21 |
| I-3-1 Pulvérisation cathodique magnétron conventionnel..... | 22 |
| I-3-2 IPVD (ionized physical vapor deposition) | 23 |
| I-3-2-1 RF-IPVD (radio-frequency ionized physical vapor deposition)..... | 24 |
| I-3-2-2 HIPIMS (high power impulse magnetron sputtering) | 24 |
| I-4 CONCLUSION | 26 |
| CHAPITRE II LA PULVERISATION CATHODIQUE MAGNETRON..... | 27 |
| II-1 QUELQUES GENERALITES SUR LES PLASMAS FROIDS..... | 28 |
| II-1-1 Les densités électronique et ionique : le degré d'ionisation..... | 28 |
| II-1-2 La température électronique | 29 |
| II-1-3 La longueur de Debye..... | 29 |
| II-1-4 Le potentiel plasma et le potentiel flottant | 30 |
| II-2 LA DECHARGE PLASMA DE PULVERISATION CATHODIQUE CONVENTIONNEL..... | 30 |
| II-2-1 La décharge continue (DC)..... | 30 |
| II-2-2 La décharge radiofréquence (RF)..... | 34 |
| II-2-3 L'effet magnétron | 35 |
| II-3 LA PULVERISATION CATHODIQUE MAGNETRON A FORT TAUX D'IONISATION | 36 |
| II-3-1 Le procédé RF-IPVD..... | 37 |
| II-3-1-1 Longueur d'ionisation des espèces pulvérisées..... | 37 |
| II-3-1-2 Le Couplage inductif et capacitif..... | 38 |
| II-3-2 Le procédé HIPIMS..... | 39 |
| II-3-3 Le procédé HIPIMS équipé d'un système de préionisation | 40 |
| II-4 L'INTERACTION ION-MATIERE AU NIVEAU DE LA CIBLE..... | 41 |
| II-4-1 Les phénomènes d'interaction ion-matière | 41 |
| II-4-2 Le rendement de pulvérisation | 43 |
| II-5 LE LIBRE PARCOURS MOYEN DES ATOMES ET LES REGIMES DE DEPOT BALISTIQUE ET THERMALISE | 44 |
| II-6 LA CROISSANCE DES COUCHES MINCES | 46 |

CHAPITRE III LES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX ET LES TECHNIQUES D'ANALYSE..... 49

| | | |
|--|--|-----------|
| III-1 | LES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX | 50 |
| III-1-1 | <i>Les réacteurs de dépôt</i> | <i>50</i> |
| III-1-2 | <i>Le système d'alimentation de l'impulsion.....</i> | <i>53</i> |
| III-1-3 | <i>La préparation des substrats</i> | <i>54</i> |
| III-2 | LES OUTILS DE DIAGNOSTIC DU PLASMA | 54 |
| III-3 | LES TECHNIQUES DE CARACTERISATION DE FILMS MINCES | 55 |
| III-3-1 | <i>Les techniques d'analyse par faisceaux d'ions.....</i> | <i>55</i> |
| III-3-1-1 | <i>L'analyse par rétrodiffusion Rutherford (RBS).....</i> | <i>55</i> |
| III-3-1-2 | <i>L'analyse par réaction nucléaire (NRA).....</i> | <i>57</i> |
| <i>Dosage de ¹⁶O dans les films Ta.....</i> | <i>58</i> | |
| <i>Dosage de ¹⁶O dans les films TaN.....</i> | <i>58</i> | |
| <i>Dosage de ¹⁴N dans les films de TaN.....</i> | <i>58</i> | |
| III-3-2 | <i>Les techniques optiques.....</i> | <i>58</i> |
| III-3-2-1 | <i>La réflectométrie de rayons X (XRR).....</i> | <i>58</i> |
| III-3-2-2 | <i>La diffraction de rayons X (XRD).....</i> | <i>60</i> |
| III-3-2-3 | <i>La spectroscopie de photoélectrons par rayon X (XPS).....</i> | <i>61</i> |
| III-3-3 | <i>La méthode des quatre pointes</i> | <i>62</i> |

CHAPITRE IV DEPOT DE FILMS MINCES DE TA OBTENUS PAR PCM, RF-IPVD ET HIPIMS 63

| | | |
|--|---|-----------|
| IV-1 | PARAMETRES DES DECHARGES ETUDIEES..... | 64 |
| IV-2 | PROPRIETES DES DECHARGES MAGNETRONS..... | 65 |
| IV-2-1 | <i>Caractéristiques courant-tension des décharges étudiées</i> | <i>65</i> |
| IV-2-1-1 | <i>PCM conventionnelle</i> | <i>65</i> |
| IV-2-1-2 | <i>RF-IPVD.....</i> | <i>66</i> |
| IV-2-1-3 | <i>HIPIMS</i> | <i>67</i> |
| a) <i>L'effet de la pression.....</i> | <i>68</i> | |
| b) <i>L'effet de la durée d'impulsion.....</i> | <i>69</i> | |
| c) <i>L'effet de la fréquence</i> | <i>70</i> | |
| IV-2-1-4 | <i>Conclusion</i> | <i>71</i> |
| IV-2-2 | <i>Etude des décharges par spectroscopie d'émission optique</i> | <i>72</i> |
| IV-2-2-1 | <i>RF-IPVD</i> | <i>72</i> |
| IV-2-2-2 | <i>HIPIMS</i> | <i>75</i> |
| IV-3 | LES PROPRIETES PHYSIQUES DES FILMS MINCES DE TA | 76 |
| IV-3-1 | <i>La pulvérisation cathodique magnétron conventionnelle</i> | <i>76</i> |
| IV-3-1-1 | <i>L'effet de la pression</i> | <i>76</i> |
| a) <i>Corrélation entre la cinétique de dépôt et la masse volumique des films minces de Ta</i> | <i>76</i> | |
| b) <i>La résistivité et la contamination oxygène des films minces de Ta</i> | <i>78</i> | |
| IV-3-1-2 | <i>L'effet de la polarisation du substrat</i> | <i>80</i> |
| IV-3-1-3 | <i>Conclusion</i> | <i>81</i> |
| IV-3-2 | <i>RF-IPVD.....</i> | <i>81</i> |
| IV-3-3 | <i>HIPIMS</i> | <i>85</i> |
| IV-3-3-1 | <i>L'effet de la pression</i> | <i>85</i> |
| IV-3-3-2 | <i>L'effet de la polarisation du substrat</i> | <i>86</i> |
| IV-3-3-3 | <i>Conclusion</i> | <i>88</i> |
| IV-3-4 | <i>Morphologie des films de Ta</i> | <i>88</i> |
| IV-4 | CONCLUSION | 90 |

| | |
|--|------------|
| CHAPITRE V LE DEPOT DE TAN_x PAR PCM ET HIPIMS | 91 |
| V-1 LES CONDITIONS EXPERIMENTALES | 92 |
| V-2 LES PROPRIETES DES DECHARGES | 93 |
| V-2-1 Les caractérisations électriques des décharges étudiées | 93 |
| V-2-1-1 La section efficace d'ionisation de l'azote moléculaire et de l'argon | 93 |
| V-2-1-2 Les caractérisations électriques de la décharge PCM | 94 |
| V-2-1-3 Les caractéristiques électriques dans la décharge HIPIMS | 96 |
| a) <i>Comportement du courant</i> | 96 |
| b) <i>Comportement de la tension</i> | 97 |
| V-2-2 L'analyse des décharges par spectroscopie d'émission optique | 97 |
| V-2-2-1 L'identification des espèces présentes | 97 |
| V-2-2-2 L'analyse du plasma PCM par spectroscopie d'émission optique | 100 |
| V-2-2-3 L'analyse du plasma HIPIMS par spectroscopie d'émission optique | 101 |
| a) <i>Influence du taux d'azote</i> | 102 |
| b) <i>Influence de la pression de dépôt</i> | 103 |
| V-2-3 Conclusion | 104 |
| V-3 LES PROPRIETES DES FILMS MINCES DE TAN_x | 104 |
| V-3-1 La vitesse de dépôt | 105 |
| V-3-1-1 La vitesse de dépôt en PCM : Influence du taux d'azote | 105 |
| V-3-1-2 La vitesse de dépôt en HIPIMS : influence du taux d'azote | 106 |
| V-3-2 La composition des films de TaN_x | 107 |
| V-3-2-1 La composition des films TaN_x déposées en PCM | 107 |
| a) <i>Influence du taux d'azote dans la décharge</i> | 107 |
| b) <i>Influence de la puissance appliquée sur la cathode</i> | 109 |
| c) <i>Influence de la pression de travail</i> | 110 |
| V-3-2-2 La composition des films TaN_x déposée en HIPIMS | 111 |
| a) <i>Influence du taux d'azote</i> | 111 |
| b) <i>Influence de la pression de dépôt</i> | 112 |
| V-3-3 La masse volumique des films de TaN_x | 113 |
| V-3-4 La résistivité des films de TaN_x | 114 |
| V-3-5 La microstructure des films de TaN_x | 116 |
| V-3-5-1 La nanostructure des films de TaN_x élaborés par RF-PCM | 116 |
| V-3-5-2 La microstructure des films de TaN_x élaborés par DC-PCM | 117 |
| V-3-5-3 La microstructure des films de TaN_x élaboré par HIPIMS | 119 |
| V-3-6 L'étude des liaisons chimiques des films de TaN_x | 121 |
| V-3-6-1 Les films de TaN_x élaborés par RF-PCM | 121 |
| a) <i>Ta 4f</i> | 121 |
| b) <i>N 1s</i> | 123 |
| V-3-6-2 Les films de TaN_x élaborés par HIPIMS | 125 |
| V-4 CONCLUSION | 126 |
| CONCLUSION GENERALE | 129 |

Table des matières

Liste des abréviations

| | |
|---------|---|
| ALD | Atomic layer deposition (Dépôt CVD par Couches Atomic Layer successives) |
| atm | Pression atmosphérique |
| CCVD | <i>Catalytic Chemical Vapor Deposition</i> (Dépôt Chimique Catalytique en phase Vapeur) |
| CVD | Chemical vapor <i>deposition</i> (Dépôt Chimique en phase Vapeur) |
| DC | Décharge en régime Continu |
| ECR | Electronic Cyclotron Resonance (Dépôt basé sur la Résonance Cyclotron Electronique) |
| HIPIMS | High Power Impulse Magnetron Sputtering (Pulvérisation cathodique magnétron à impulsions haute puissance) |
| HPPMS | High Power Pulsed Magnetron Sputtering (Pulvérisation cathodique magnétron à impulsions haute puissance) |
| JCPDS | Joint Committee on Powder Diffraction Standards |
| ICDD | International Centre for Diffraction Data (Centre International des Données de Diffraction) |
| ICP | Inductively Coupled Plasma (Plasma à Couplage Inductif) |
| IBA | Ion Beam Analysis (Analyse par Faisceaux d'Ions) |
| IBAD | Ion Beam Assisted Deposition (Dépôt Assisté par faisceau d'Ions) |
| MEB | Microscopie électronique à balayage |
| NTCs | Nanotubes de carbone |
| NRA | Nuclear reaction analysis (Analyse par Réactions Nucléaires) |
| PCM | Pulverisation Cathodique Magnetron |
| PLD | Pulsed Laser Deposition (Dépôt par ablation sous faisceau Laser) |
| PVD | Physical Vapor Deposition (Dépôt Physique en phase Vapeur) |
| RBS | Rutherford Backscattering Spectrometry (Rétrodiffusion coulombienne de Rutherford) |
| RF | Radiofréquence |
| RF-IPVD | Radio-Frequency Ionized Physical Vapor Deposition (La PVD assistée par un second plasma Radio-fréquence) |
| RTP | Rapid Thermal Processing (Recuit rapide) |
| sccm | Centimètre cube par minute dans les conditions standards de température et de pression |
| SOE | Spectroscopie d'Emission Optique |
| XPS | Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X |
| XRD | Diffraction de Rayons X |
| XRR | Réflectométrie de Rayons X |

Liste des notations

| | |
|------------|--|
| α | Dégré d'ionisation d'un milieu (sans unité) ou phase de cristalin (sans unité) |
| a_0 | Rayon de Bohr (5.29×10^{-11} m) |
| α_T | Premier coefficient de Townsend (sans unité) |
| γ_T | Coefficient de Townsend d'ionisation secondaire (sans unité) |
| \vec{B} | Champ magnétique (en T) |
| c | Vitesse de la lumière dans le vide ($c=3 \times 10^8$ m/s) |
| C | Capacité en régime d'accumulation (en F) |

Liste des abréviations

| | |
|-----------------------|---|
| d | Masse volumique (g/cm^3) |
| d_{Ar} | Débit d'argon (en sccm) |
| d_{hkl} | Distance inter-réticulaire de famille $\{hkl\}$ d'un cristallin (en nm) |
| $d_{\text{i.e.}}$ | Distance inter-électrodes (en cm) |
| d_{N_2} | Débit d'azote (en sccm) |
| d_{Total} | Débit total de gaz mélange d'argon et azote (en sccm) |
| $d\sigma/d\Omega$ | Section efficace de diffusion élastique de Rutherford (en cm^2) |
| $\Delta\Omega$ | Angle solide de détecteur en RBS (en Sr) |
| e | Charge de l'électron ($e=1.6\times 10^{-19}$ C) |
| \vec{E} | Champ électrique (en V.m^{-1}) |
| E | Energie (en eV) |
| E_{Ar^+} | Energie des ions d'Ar (en eV) |
| E_c | Energie cinétique (en eV) |
| E_L | Energie de liaison de l'électron sur l'orbital atomique L (en eV) |
| ϵ_0 | Permittivité du vide ($\epsilon_0=8.85\times 10^{-12}$ F/m) |
| f | Fréquence d'impulsion (en Hz) |
| F_{at} | Flux d'atomes pulvérisés ($\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) |
| Φ | Déphasage à la réflexion d'une OEM traversant d'une couche mince (en $^\circ$) |
| h | Constante de Planck ($h=6.63\times 10^{-34}$ J.s) |
| I_{ion} | Courant d'ions incidents (en A) |
| I_m | Courant magnétron (en A) |
| γ_T/γ_e | Coefficient de Townsend d'ionisation secondaire ou Coefficient d'émission secondaire (sans unité) |
| k_B | Constante de Boltzmann ($k_B=1.38\times 10^{-23}$ J/K) |
| k_i | Constante d'ionisation (en $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$) |
| λ | Longueur d'onde des photons (en nm) |
| λ_{pm} | Libre parcours moyen (en cm) |
| λ_D | Longueur de Debye (en m) |
| λ_i | Longueur d'ionisation (en cm) |
| m | Ordre d'interférence (sans unité) |
| M_A | Masse de l'élément A (en g/mol) |
| m_e | Masse de l'électron ($m_e=9.1\times 10^{-31}$ kg) |
| n_A | Densité atomique de l'élément A (en cm^{-3}) |
| N_A | Nombre d'atomes. cm^{-2} de l'élément A |
| N_{Av} | Nombre d'Avogadro ($N_{\text{Av}}=6.02\times 10^{23}$) |
| n_e | Densité des électrons (en cm^{-3}) |
| $n_{\text{ion-}}$ | Densité des ions négatifs (en cm^{-3}) |
| $n_{\text{ion+}}$ | Densité des ions positifs (en cm^{-3}) |
| n_n | Densité des neutres (en cm^{-3}) |
| ν | Fréquence d'onde des photons (en Hz) |
| ν_i | Fréquence d'ionisation (en Hz) |
| p/p_g | Pression de travail ou de gaz (en Pa) |
| P_{DC} | Puissance appliqué sur la cible en régime continu (en W) |
| P_{moy} | Puissance moyenne en HIPIMS (en W) |
| P_{RF} | Puissance appliqué sur la cible en régime radiofréquence ou sur la boucle en procédé RF-IPVD (en W) |
| Q | Nombre de particules incidentes (sans unité) |
| θ_c | Angle de réfraction critique (en $^\circ$) |
| θ_{hkl} | Angle auquel apparaît le pic dans un spectre de diffraction X (en $^\circ$) |

| | |
|------------------|--|
| θ_{ion} | Angle d'incidence des ions (en °) |
| r | Rapport de masse volumique de couche mince sur masse volumique de matériau massif (sans unité) |
| \vec{S}_{corr} | Vecteur de diffusion (norme en nm^{-1}) |
| $S_n(\epsilon)$ | Pouvoir d'arrêt normalisé (en $Mev.mg^{-1}.cm^{-2}$) |
| σ_A | Diamètre de l'atome de l'élément A (en cm) |
| σ_{eff} | Section efficace de collision (en cm^2) |
| t | Épaisseur de une couche mince (en nm) |
| $t_{délai}$ | Temps de montée du courant en HIPIMS (en μs) |
| t_{hkl} | Taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans {hkl} (en nm) |
| T_e | Température des électrons (en °C) |
| T_s | Température du substrat (en °C) |
| τ | Durée d'impulsion (en μs) |
| τ_i | Temps nécessaire pour avoir une ionisation (en s) |
| τ_{N_2} | Taux d'azote (sans unité) |
| U | Pic de tension en HIPIMS (en V) |
| U_m | tension magnétron (en V) |
| U_0 | Energie de liaison d'un atome à la surface de la cible (en eV) |
| v | Vitesse de dépôt (en nm/s) |
| $V_{amorçage}$ | Potentiel d'amorçage (en V) |
| v_{at} | Vitesse de dépôt des atomes (en $cm^{-2}s^{-1}$) |
| V_{auto} | Potentiel d'autopolarisation (en V) |
| v_e | Vitesse de l'électron (en m/s) |
| v_m | Valeur moyenne de la vitesse des atomes (en m/s) |
| w | Largeur du pic à mi-hauteur d'un spectre de diffraction X (en radians) |
| $Y_{at/ion}$ | Rendement de pulvérisation (sans unité) |
| Y | Nombre de particules rétrodiffusées (sans unité) |
| Z_A | Numéros atomiques de l'élément A (sans unité) |

Liste des abréviations

Introduction générale

Considérées comme l'un des moteurs de la prochaine révolution industrielle, les nanotechnologies présentent un potentiel de développements et d'applications considérables, notamment dans les domaines des biotechnologies, des matériaux, et des technologies de l'information et de la communication.

Actuellement, les avancées en nanoscience se multiplient dans divers domaines :

- industries automobile et aéronautique,
- industries de l'électronique et des communications,
- industries chimiques et des matériaux,
- industries pharmaceutiques, des biotechnologies et des soins de santé,
- secteur de l'énergie,
- exploration de l'espace.

Dans le cas des industries de l'électronique et des communications, l'amélioration des performances des dispositifs passe par la réduction des dimensions latérales et verticales des composants. Cette réduction a été rendue possible par les progrès réalisés dans **les techniques de dépôt de couches minces, de croissance, de gravure et de caractérisation de la matière**, à des échelles qui atteignent aujourd'hui des valeurs nanométriques.

Cependant, la miniaturisation des composants électroniques génère des problèmes de diffusion aux interfaces nécessitant l'application de barrières sous forme de films minces conducteurs d'épaisseur nanométrique. Ces barrières doivent être déposées uniformément sur des surfaces structurées constituées de tranchées et de puits présentant des facteurs de forme importants. Ainsi l'utilisation du cuivre en tant que contact électrique dans les composants microélectroniques, au lieu de l'aluminium en raison de sa plus faible résistivité et de sa meilleure résistance à l'électromigration, nécessite la présence d'une barrière de diffusion. Le nitrure **TaN** est un bon candidat et la **pulvérisation cathodique magnétron (PCM)** est bien adaptée pour réaliser des dépôts d'une grande pureté et d'une épaisseur parfaitement contrôlée.

Les nanotechnologies ont largement progressé depuis la découverte des nanotubes de carbone par *S. Iijima* [1]. Afin d'optimiser leur propriétés, on se doit de maîtriser leurs paramètres de croissance (distributions des longueurs, des diamètres, des structures...). Pour rendre plus performante la technique de croissance des nanotubes de carbone (NTCs) par **CCVD** (*Catalytic Chemical Vapor Deposition*) d'aérosol, il est nécessaire d'approfondir les mécanismes mis en jeu à l'interface catalyseur-substrat pendant la croissance catalytique des CNTs. Dans cette optique pour définir au mieux cette interface, il faut introduire un buffer nanostructuré. Il existe deux approches pour la réalisation de substrats nanostructurés. Dans la *1^{ère} approche*, les nanostructures sont réalisées par une succession d'étapes technologiques issues de la microélectronique. Les structures préalablement définies par lithographie sont transférées dans le matériau par des procédés de gravure, lift off ou dépôt électrolytique. L'inconvénient majeur de cette approche est sa limite de résolution qui dépend des limites de résolution des techniques utilisées et de leur optimisation. La *2^{ème} approche* repose sur la formation spontanée, par regroupement d'atomes, d'une grande quantité de nanostructures. Lorsque les atomes d'un matériau sont déposés sur un substrat, la croissance peut s'effectuer suivant trois modes : une croissance bidimensionnelle (mode Frank van der Merwe), une croissance tridimensionnelle (mode Volmer-Weber), ou bien commencer par une croissance bidimensionnelle et se poursuivre par une croissance tridimensionnelle (mode Stranski-krastanov). La *2^{ème} approche* exploite cette capacité qu'ont les atomes, sous certaines conditions, à se regrouper pour former des nanostructures. Dans cette optique, un **film TaN déposé par PCM**, dont la nanostructure sera parfaitement contrôlée, pourrait permettre une meilleure maîtrise de la croissance des nanotubes.

Le phénomène de pulvérisation, découvert par William Robert Grove et nommé « désintégration cathodique » en 1852, a été renommé par John Thompson en 1921 par « pulvérisation cathodique ». L'effet magnétron, confinant les électrons près de la surface de la cible, grâce à la superposition d'un champ électrique et d'un champ magnétique est découvert par Penning à la fin des années 1930. Cet effet est ensuite développé par Penfold et Thornton dans les années 1970. La pulvérisation cathodique magnétron (PCM) présente un grand nombre d'avantages: possibilité de réaliser tous les métaux et leur alliage, vitesse de pulvérisation importante (suffisante pour la microélectronique), bonne uniformité des dépôts sur des substrats plats, bonnes propriétés des films obtenus (pureté, densité, microstructure et adhérence sur substrats) et une bonne reproductibilité. Le procédé PCM devient la méthode la

plus utilisée au niveau industriel dans différents domaines d'applications en microélectronique, en optique, en traitement de surfaces...

Aujourd'hui les exigences des industriels nécessitent que la pulvérisation cathodique magnétron, technique de dépôt particulièrement utilisée dans le monde industriel, puisse être appliquée aux pièces de formes complexes. Cette récente contrainte impose une nouvelle problématique au niveau de la physique de la décharge : l'ionisation de la vapeur pulvérisée du magnétron qui est essentiellement constituée d'atomes ou de molécules neutres. Delà sont nés divers procédés **PVD** (*Physical Vapor Deposition*) à fort taux d'ionisation (procédés **IPVD** : *Ionized Physical Vapor Deposition*). Cette ionisation associée à une polarisation du substrat permet de contrôler l'énergie et la directivité des ions qui viennent bombarder les pièces à recouvrir. L'ionisation de la vapeur peut être réalisée par un plasma additionnel (**procédé RF-IPVD** : *Radio-Frequency Ionized Physical Vapor Deposition*). Il est toutefois nécessaire de modifier le réacteur pour ajouter le dispositif d'ionisation additionnel (boucle RF). Depuis 1999, le procédé magnétron a été amélioré en appliquant des impulsions de forte puissance sur la cathode. Ce procédé est appelé **HIPIMS** (*High Power Impulse Magnetron Sputtering*). La forte puissance appliquée sur la cible permet de réaliser l'ionisation des espèces pulvérisées.

Les procédés IPVD ont un fort potentiel applicatif pour le dépôt de couches minces. Ils permettent de disposer de suffisamment d'ions pour :

- contrôler la conformité (recouvrement) ou la nanostructuration du dépôt par polarisation du substrat,
- améliorer la qualité du film mince,
- ajuster le flux d'énergie par particule arrivant sur le substrat.

Les objectifs de cette thèse sont les suivants:

- déposer par trois techniques de dépôt PCM, RF-IPVD et HIPIMS des films de Ta et TaN_x
- comparer les caractéristiques des décharges utilisées et les propriétés des films obtenus
- corréler les propriétés des décharges avec celles des films.

Introduction générale

Ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres.

Le chapitre 1 dresse un état de l'art des recherches portant sur (i) les applications des couches minces de TaN_x et (ii) les procédés utilisés pour réaliser ces films. Dans un premier temps, nous présentons TaN_x en tant que barrière de diffusion vis-à-vis du cuivre et pour la croissance de nanobutes de carbone. Dans un deuxième temps, nous passons en revue les différentes techniques de dépôt de couche mince. La fin du chapitre est consacrée à la présentation de quelques résultats de la littérature concernant les films de Ta, TaN_x .

Le chapitre 2 commence par rappeler les principes de la pulvérisation cathodique magnétron (PCM). Puis nous présentons la méthode RF-IPVD et notre système d'alimentation à impulsions de forte puissance pour le procédé de HIPIMS.

Le chapitre 3 est dédié à la présentation du dispositif expérimental et des moyens de caractérisation du plasma et des films déposés.

Les deux derniers chapitres présentent les résultats obtenus durant la thèse.

Le chapitre 4 est une étude du dépôt de Ta par PCM conventionnelle, RF-IPVD et HIPIMS. Nous commençons par détailler les paramètres expérimentaux permettant de réaliser ces trois décharges avant d'aborder leurs propriétés (caractéristiques électriques et analyse des espèces présentes). Nous nous attachons ensuite à analyser les propriétés des films obtenus à partir de chaque technique de dépôt. En particulier, nous analysons l'effet de la pression et de la polarisation négative appliquée sur le porte substrat sur les propriétés du film.

Ce chapitre est une étude visant à comparer les performances de ces trois décharges (PCM, RF-IPVD et HIPIMS) et les propriétés de Ta obtenu à partir de ces trois procédés.

Le chapitre 5 est dédié à la présentation des résultats de l'étude des procédés PCM et HIPIMS pour les dépôts de films TaN_x réalisés en milieu réactif à partir d'une cible métallique de Ta et du mélange gazeux $Ar+N_2$. Nous présentons d'abord les caractéristiques des plasmas obtenues à partir de ces deux techniques (PCM et HIPIMS). La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'analyse corrélée des performances des films minces de TaN_x . Nous analysons l'effet du taux d'azote dans la phase gazeuse sur les propriétés du plasma et du film pour chaque procédé. Nous comparons les propriétés des films obtenus par les deux procédés.

Chapitre I

Etat de l'art

Le premier chapitre est consacré à la présentation des différentes microstructures du matériau TaN_x et ses applications (comme barrière de diffusion vis-à-vis des atomes de cuivre et comme support pour la croissance de nanotubes de carbone). Dans un deuxième temps, nous présentons les techniques de dépôt qui permettent de réaliser des couches minces de TaN_x : en particulier les procédés de pulvérisation cathodique magnétron.

I-1 Microstructure de TaN_x

Plus d'une dizaine de phases cristallines de nitrure de tantale ont été décrites dans la littérature, des phases stables comme la phase cubique α -Ta et les phases hexagonales γ - Ta_2N , et ε -TaN et des phases métastables comme β -Ta, bcc β -Ta(N), Ta_2N (hexagonal), θ -TaN (structure WC), δ -TaN (structure NaCl), Ta_5N_6 (hexagonal), Ta_4N_5 (tétragonale), et Ta_3N_5 orthorhombic [2]. Les phases cristallines du système Ta-N, répertoriées par l'ICDD (International Centre for Diffraction Data) au travers des fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) sont présentées dans le tableau I.1.

| Phase Ta-N | Stoechiométrie N/Ta | Structure cristallographique | Groupe symétrie | N° fiche JCPDS |
|--------------------|---------------------|------------------------------|-----------------|----------------|
| Ta- α | 0 | Cubique | Im-3m | 04-0788 |
| Ta- β | 0 | Tétragonale | P | 19-1290 |
| α -Ta(N) | 0.04 | Cubique | - | 14-0471 |
| β -Ta(N) | 0.05 | Cubique | - | - |
| $TaN_{0.1}$ | 0.1 | Cubique | Im-3m | 25-1278 |
| β - Ta_2N | 0.5 | Hexagonale | P63/mmc | 26-0985 |
| $TaN_{0.8}$ | 0.8 | Hexagonale | P-6m2 | 25-1279 |
| ε -TaN | 1 | Hexagonale | P6-mmm | 39-1485 |
| δ -TaN | 1 | Cubique | Fm-3m | 49-1283 |
| Ta_5N_6 | 1.2 | Hexagonale | P63/mcm | 89-5201 |
| Ta_4N_5 | 1.25 | Tétragonale | I4/m | 50-1176 |
| Ta_3N_5 | 1.67 | Orthorhombique | Bbmm | 19-1291 |

Tableau I.1 : Données cristallographiques sur le système Ta-N

La transition de ces phases de TaN_x peut être réalisée en recuit sous N_2 OU NH_3 d'un film Ta pur ou recuit sous vide d'un film de Ta_3N_5 .

C. Angelkort *et al.* [3] ont réalisé des recuits thermiques rapides (**RTP**, 60 s) de 400 à 1200 °C, de films de Ta (200-500 nm) déposés par évaporation. Pour une température de recuit croissante, les structures cristallines suivantes ont été trouvées α -Ta(N) (b.c.c.) \rightarrow β -Ta₂N (hexagonal) \rightarrow TaN_{0.8} (hexagonal) \rightarrow ϵ -TaN (hexagonal) \rightarrow Ta₃N₅ (orthorhombic).

N. Terao [4] mis en évidence les changements de phase suivants : Ta₃N₅ \rightarrow Ta₄N₅ \rightarrow Ta₅N₆ \rightarrow ϵ -TaN \rightarrow Ta₂N en traitant un film de Ta₃N₅ par recuit sous vide.

I-2 Les applications de TaN_x

Grâce à ses excellentes propriétés physiques et chimiques (stable thermiquement, bon conducteur électrique et de chaleur, ductile, très dur mécaniquement, bonne inertie chimique), le matériau tantale et son nitrure TaN_x sont utilisés comme revêtement de surface des outils [5][6][7], résistance électrique [8], barrière de diffusion au cuivre [9][10][11][12][13][14][15] et pour la croissance de nanotube par procédé chimique catalytique en phase vapeur [16]. Nous nous intéresserons dans ce mémoire à l'application en tant que barrière de diffusion.

I-2-1 Barrière de diffusion vis-à-vis des atomes de cuivre

Le cuivre est utilisé comme interconnexion dans les circuits de type ULSI (*ultra large scale integrated circuit*) au lieu de l'aluminium grâce à sa plus faible résistivité (1.68 $\mu\Omega$ cm contre 2.65 $\mu\Omega$ cm pour Al) et son excellente résistance à l'électromigration [17][18][19]. Néanmoins, le cuivre diffuse très facilement vers le silicium : son coefficient de diffusion est de $8.5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 230 °C et $3.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 500 °C [20]. Il forme avec ce dernier le composé Cu₃Si même à basse température (T<200 °C) [17][21]. Cu₃Si est un isolant, qui à plus ou moins long terme perturbe le fonctionnement des circuits et diminue leur durée de vie. Pour éviter la diffusion des atomes Cu vers Si ou SiO₂, il faut interposer une barrière de diffusion entre la couche Cu et le substrat Si ou SiO₂.

Les matériaux susceptibles de jouer le rôle de barrière de diffusion vis-à-vis de Cu sont: W [22] ou WN_x [13], Ti [23] ou TiN_x [13][23], Ta [9][10][11] ou TaN_x [12][13][14][15]. Le matériau tantale présente de bonnes propriétés de barrière de diffusion, grâce à son excellente stabilité thermique, sa faible résistivité, son inertie vis-à-vis du cuivre et du silicium à faible température (< 650 °C) [24]. De nombreuses études montrent que le tantale [9][10][11] et le

nitrures de tantale [12][14][15] sont de bons candidats potentiels en tant que barrière de diffusion pour le système Cu/Si. Le nitrures de tantale (TaN_x) est une très bonne barrière de diffusion en couche mince car le film de TaN_x est souvent amorphe ou monocristallin [25].

T. Laurila et al. [10] ont montré que le système de Cu (400 nm) / Ta (100 nm) / Si est stable lors d'un recuit à 625 °C pendant 30 minutes. Mais les composés CuSi_3 et TaSi_2 sont observés lors d'un recuit à 685 °C. Le rôle de barrière de diffusion s'atténue pour des températures élevées (comprises entre 625 et 685 °C).

Y.K. Lee et al. [11] ont trouvé que la multicouche Cu (250 nm) / Ta (30 nm) / SiO_2 , réalisée à partir d'un film de Ta déposé par PVD (Physical Vapor Deposition), est stable lors d'un recuit à 650 °C pendant 35 minutes. Le composé $\text{CuTa}_{10}\text{O}_{26}$ a été trouvé lors d'un recuit à 750 °C. Ces auteurs ont également montré qu'un film mince de Ta (30 nm) réalisé par PVD (Physical Vapor Deposition) est plus efficace en terme de barrière de diffusion qu'un film de Ta de même épaisseur déposé par CVD (Chemical Vapor Deposition).

D'après *T. Oku et al.* [12], le film TaN_x placé entre les deux matériaux Cu et Si est une meilleure barrière de diffusion que le film Ta. Le système Cu (100 nm) / TaN (25 nm) / Si est encore stable à 800 °C. Par contre le traitement thermique à 600 °C de la multicouche Cu (50 nm) / Ta (25 nm) / Si induit la formation de TaSi_2 et CuSi_3 .

D'après *Y.-L. Kuo et al.* [14], l'effet de barrière de diffusion dépend la composition de TaN_x . Pour le système de Cu (70 nm) / TaN_x (25 nm, $x=0.37$ ou 0.81) / Si, le film $\text{TaN}_{0.81}$ garde ses propriétés de barrière de diffusion jusqu'à 800 °C tandis que le film $\text{TaN}_{0.37}$ perd ses propriétés de barrière de diffusion dès 700 °C. Un film de TaN_x riche en azote est une meilleure barrière de diffusion à haute température.

Plusieurs articles montrent que la bicouche Ta/ TaN_x présente de meilleures propriétés par rapport à une couche unique de Ta ou TaN_x [26][27][28]. Cette bicouche placée entre Cu et Si permet d'augmenter l'adhérence du système Cu/Ta/ TaN_x /Si (TaN adhère bien sur Si et Cu adhère sur Ta). Elle a aussi une plus faible résistivité que TaN_x ou Ta seul : la sous-couche TaN_x favorise très souvent la croissance de la phase α -Ta qui présente une plus faible résistivité que la phase β -Ta.

J.-C. Zhou *et al.* [27] ont comparé les propriétés des différents systèmes suivants :

- Cu (150 nm) / Ta (100 nm) / Si,
- Cu (150 nm) / TaN_x (100 nm) / Si,
- et Cu (150 nm) / Ta (40 nm) / TaN_x (60 nm) / Si.

Ils ont montré que la bicouche Ta/TaN_x est plus performante que le film de Ta ou TaN_x : plus faible résistivité, meilleure adhérence avec le film de cuivre et plus forte stabilité thermique.

D'après Q. Xie *et al.* [28], la bicouche Ta (20 nm) / TaN_x (10 nm) est une meilleure barrière de diffusion pour le cuivre que le film Ta (30 nm) ou TaN_x (30 nm). En effet, cette bicouche n'a pas perdu ses propriétés après un traitement thermique à 900 °C pendant 30 minutes.

En résumé, de nombreux travaux montrent que la bicouche Ta/TaN_x et le film mince de TaN_x sont de bonnes barrières de diffusion vis-à-vis du cuivre. Cependant le choix de la bicouche Ta/TaN_x est plus judicieux que TaN_x car cette dernière présente une plus faible résistance électrique, une meilleure adhérence avec le cuivre et une stabilité thermique supérieure.

I-2-2 Support pour la croissance de nanotube de carbone

La découverte de nanotubes de carbone (NTCs) par S. Iijima en 1991 [1] a ouvert un vaste champ de recherche dans le domaine des matériaux nanostructurés. L'intérêt accru pour les NTCs est dû à leurs propriétés de dureté [29], de stabilité chimique, d'élasticité, de conductivité [30]..... Ces propriétés ont notamment permis la réalisation de nanopointes pour la microscopie à force atomique, alors que d'autres applications sont activement étudiées telles le stockage d'hydrogène, les écrans plats, les nanocomposites, les nanocapsules pour catalyseurs ou envisagées comme les dispositifs nanoélectroniques à NTCs [31] – circuit logique, mémoires, transistors, etc.

Afin d'optimiser leurs propriétés d'ensemble, on se doit de maîtriser leurs paramètres de croissance (distributions des longueurs, des diamètres, des structures..) par des techniques simples facilement applicables industriellement. Les procédés de dépôt utilisés pour la croissance des NTCs sont : l'arc électrique [32], l'ablation laser [33][34] et les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD : *Catalytic Chemical Vapor Deposition*) [16][35][36][37][38][39][40][41], dont le procédé CCVD (*Catalytic Chemical Vapor*

Deposition)) qui est à ce jour la technique la plus développée car elle présente un fort potentiel pour être transposée industriellement.

Généralement la synthèse de nanotubes de carbone se fait par décomposition d'une source carbonée (solide, liquide, gaz, plasma) sur un catalyseur. Les catalyseurs sont soit métalliques comme le cobalt [35], le molybdène [35][39], et le fer [39][40] ou soit des oxydes de métal [38]. Si la méthode CCVD d'aérosol est facilement transposable industriellement, on observe toutefois deux limites à ce procédé :

1- une grande dispersion de taille des particules catalytiques pouvant agir sur la dispersion des caractéristiques des NTCs.

2- une influence extrême du substrat sur la possibilité de croissance et/ou la morphologie des nanotubes. Si la croissance est optimale sur le quartz, on observe des difficultés à faire croître les NTCs sur des matériaux à base de carbone (carbone amorphe, carbo-nitride, graphite...) ou sur les aciers. Des travaux récents montrent que la diffusion des particules [36] dans le substrat ou une réaction avec ce dernier [42] empêcherait le processus de catalyse. Cependant, produire des nanotubes sur ce type de substrat reste actuellement un défi dans différents domaines et en particulier pour l'aéronautique. Une solution est de recouvrir les substrats avec une fine couche « barrière » de nitrure [16][37] ou d'oxyde métallique [36][37][41], empêchant ainsi la diffusion des particules catalytiques et permettant la nucléation et la croissance des NTCs.

H.C. Lee et al. [36] ont réussi à synthétiser des NTCs sur Si recouvert d'une multicouche $\text{Al}_2\text{O}_3(15 \text{ nm})/\text{SiO}_2(550 \text{ nm})$ par CCVD en utilisant le Fe comme catalyseur. Ils ont trouvé que la longueur des NTCs sur $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ est environ 10 fois plus élevée que celle des NTCs déposés directement sur le substrat Si. Le catalyseur a moins diffusé dans le substrat grâce à la présence de la barrière de diffusion de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.

Afin de rendre plus performante la technique de croissance des nanotubes de carbone par CCVD (*Catalytic Chemical Vapor Deposition*) d'aérosol développée au laboratoire Francis Perrin (CEA Saclay), nous proposons d'approfondir les mécanismes mis en jeu à l'interface catalyseur-substrat pendant la croissance catalytique des NTCs. Dans cette optique nous proposons de définir au mieux cette interface par l'introduction d'un buffer nanostructuré,

TaN_x déposé par pulvérisation cathodique magnétron pour former les nanotubes de dimensions choisies.

I-3 Les différents procédés pour réaliser les films minces TaN_x

De nombreuses techniques sont utilisées pour réaliser des films minces de TaN_x : la pulvérisation cathodique magnétron (PCM) en mode RF ou DC [5][6][8][12][26][27][28][43], IBAD (*ion beam-assisted deposition*) [44][45], l'évaporation [46], CVD (*chemical vapor deposition*) [47][48][49][50] et ALD (*Atomic layer deposition*) [51][52].

Malgré une vitesse de dépôt plus faible, une surface de substrat plus limitée, un coût de revient plus élevé que pour les films élaborés par CVD, les films minces obtenus par PCM présentent un intérêt industriel car ils comportent moins d'impuretés et sont plus denses. Dans le domaine de la microélectronique, la pureté et la densité sont deux atouts majeurs pour la réalisation de dispositifs. *M. H. Tsai et al.* [53] ont montré que le film TaN_x (60 nm) réalisé par PCM est une meilleure barrière de diffusion que celui déposé par CVD : le film TaN_x réalisé par PCM présente une bonne stabilité thermique jusqu'à 600 °C tandis que le film TaN_x obtenu par CVD commence à se dégrader à partir de 550 °C.

Parmi les procédés PVD (*Physical vapor deposition*) : PCM, IBAD et évaporation, le procédé PCM est le plus employé pour le dépôt de TaN_x. Le procédé PCM est facile de mise en œuvre, le contrôle de la composition des films est aisé. Les films déposés sont homogènes, denses et présentent peu d'impuretés. Le procédé d'évaporation est une méthode également simple qui nécessite juste de « chauffer » le matériau à déposer par effet Joule, arc électrique, faisceau d'électrons rapides ou laser. Mais il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires comme le tantale. Les films minces réalisés par évaporation sont moins denses par rapport à ceux déposés par PCM. La technique de croissance de films minces IBAD permet d'élaborer des films denses, mais il est très difficile de contrôler l'énergie et la direction du faisceau d'ions ce qui conduit à des films moins homogènes.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé le procédé PCM selon trois modes :

- le mode classique,
- le mode RF-IPVD (*ionized physical vapor deposition by a RF coil*)
- et le mode HIPIMS (*high power impulse magnetron sputtering*)

pour réaliser les dépôts de Ta et TaN_x.

I-3-1 Pulvérisation cathodique magnétron conventionnel

Le phénomène de pulvérisation, découvert par *William Robert Grove* et nommé « désintégration cathodique » en 1852, a été renommé par *John Thompson* en 1921 par « pulvérisation cathodique ». L'effet magnétron, confinant les électrons près de la surface de la cible, grâce à la superposition d'un champ électrique et d'un champ magnétique est découvert par *Penning* à la fin des années 1930. Cet effet est ensuite développé par *Penfold* et *Thornton* dans les années 1970. La pulvérisation magnétron présente un grand nombre d'avantages: possibilité de réaliser tous les métaux et leur alliage, vitesse de pulvérisation importante (suffisante pour microélectronique), bonne uniformité des dépôts sur des substrats plats, bonnes propriétés des films obtenus (pureté, densité, microstructure et adhérence sur substrats) et une bonne reproductibilité. La pulvérisation magnétron est la méthode la plus utilisée au niveau industriel dans différents domaines d'application en microélectronique, en optique, en traitement de surface...

Les films minces de TaN_x peuvent être réalisés par DC-PCM [5][6][7][27] ou RF-PCM [8][12][26][43][54] à partir d'une cible de tantale et d'un mélange de Ar/N₂ (argon pour les films de Ta). La composition du film de TaN_x peut être facilement contrôlée en variant le taux d'azote (N₂/[Ar+N₂]) dans le mélange gazeux. Les propriétés des films de TaN_x, en termes de résistivité, microstructure sont très sensibles à la composition des films.

S.K. Kim et al. [7] ont montré que les phases ou les mélanges des phases de TaN_x (β -Ta, TaN hexagonal, Ta₃N₅ orthorhombique) peuvent être obtenus par DC-PCM en variant la composition du mélange gazeux (N₂/Ar) de 0.1 à 0.4. La dureté de TaN_x diminue avec la composition d'azote, surtout pour la composition de Ta₃N₅. La vitesse de dépôt diminue avec la polarisation négative appliquée sur le substrat. La dureté du film TaN_x atteint un maximum pour une certaine valeur de tension de polarisation.

T. Riekkinen *et al.* [8] ont également montré que les différentes phases de TaN_x (β -Ta, Ta_2N , TaN hexagonal ou cubique) peuvent être obtenues par DC-PCM en variant le taux d'azote de 0 à 15 %. Ils montrent (i) que la vitesse de dépôt diminue, (ii) que la composition (N/Ta) et la résistivité croissent avec l'augmentation du taux d'azote dans la phase gazeuse. Ils constatent aussi que la contrainte du film augmente avec le taux d'azote.

W.-H. Lee *et al.* [54] ont déposé des films de TaN_x par RF-PCM à 4 Pa en variant le taux d'azote dans la décharge (N_2/Ar) de 0 à 0.33. Ils ont trouvé (i) que la vitesse de dépôt diminue de 48 à 24 nm/min et (ii) que le film TaN_x s'enrichit en azote avec l'augmentation du flux d'azote ou du rapport N_2/Ar . Ils montrent aussi dans leur papier que la taille des grains diminue. Par contre la taille de la maille cristalline augmente avec le taux d'azote.

Aujourd'hui les exigences des industriels nécessitent que la pulvérisation cathodique magnétron, technique de dépôt particulièrement utilisée dans le monde industriel, puisse être appliquée aux pièces de formes complexes. Cette récente contrainte impose une nouvelle problématique au niveau de la physique de la décharge : l'ionisation de la vapeur pulvérisée du magnétron qui est essentiellement constituée d'atomes ou de molécules neutres. Delà sont nés divers procédés PVD à fort taux d'ionisation (**procédés IPVD** : *Ionized Physical Vapor Deposition*). Cette ionisation associée à une polarisation du substrat permet de contrôler l'énergie et la directivité des ions qui viennent bombarder les pièces à recouvrir. L'ionisation de la vapeur peut être réalisée par un plasma additionnel (**procédé RF-IPVD** : *Radio-Frequency Ionized Physical Vapor Deposition*). Il est toutefois nécessaire de modifier le réacteur pour ajouter le dispositif d'ionisation additionnel (boucle RF). Depuis 1999, le procédé magnétron a été amélioré en appliquant des impulsions de forte puissance sur la cathode. Ce procédé est appelé **HIPIMS** (*High Power Impulse Magnetron Sputtering*). La forte puissance appliquée sur la cible permet de réaliser l'ionisation des espèces pulvérisées.

I-3-2 IPVD (*ionized physical vapor deposition*)

Les procédés IPVD (*ionized physical vapor deposition*) ont permis d'améliorer l'adhérence des couches minces en traitant la surface du substrat avant dépôt, de densifier les films et de modifier la microstructure des films [55].

I-3-2-1 RF-IPVD (*radio-frequency ionized physical vapor deposition*)

Le procédé RF-IPVD a été développé depuis le début des années 90. L'ionisation de la vapeur est réalisée par un plasma additionnel créé par une boucle placée entre la cible magnétron et le porte-substrat. Cette boucle, polarisée en RF (13.56 MHz) peut créer un second plasma et ioniser les particules pulvérisées qui la traversent.

J. C. Imbert et al. [56] ont réalisé des films minces de titane par PCM classique et RF-IPVD à 0.4 Pa et 5 Pa. Le taux d'ionisation des atomes de titane pulvérisés augmente de 3 à 20 % lorsqu'on applique une puissance RF de 500 W sur la boucle, pour une pression de dépôt de 5 Pa. Ils ont montré que les films de Ti déposés par RF-IPVD sont plus denses que ceux réalisés par PCM conventionnel.

S. J. Jung et al. [57] ont étudié la dureté des films Cr et CrNx élaborés par RF-IPVD qui augmente avec la puissance RF appliquée sur la boucle. Ils montrent que la puissance RF peut aussi modifier la microstructure des films.

I-3-2-2 HIPIMS (*high power impulse magnetron sputtering*)

La densité électronique des décharges de pulvérisation cathodique magnétron augmente avec la puissance appliquée sur la cathode. Mais la puissance maximum applicable sur la cathode est limitée par l'échauffement de la cible du au bombardement ionique. Pour contourner ce problème, des chercheurs, dans les années 90 ont eu l'idée d'utiliser des impulsions de forte puissance au lieu d'une puissance constante. Un nouveau procédé est alors né : le procédé HIPIMS (*high power impulse magnetron sputtering*) ou HPPMS (*high power pulse magnetron sputtering*).

De nombreux types d'alimentation électrique ont été développés pour le procédé HIPIMS [55] :

- *V. Kouznetsov et al.* [58] ont utilisé en 1999 une alimentation présentant des impulsions dont la durée était comprise entre 50 et 500 μ s, avec une fréquence de 50 Hz et un pic de puissance de 2.4 MW.

- *S. P. Bugaev et al.* [59] ont présenté en 1996 une alimentation avec les caractéristiques suivantes : un pic de puissance de 400 kW, une durée d'impulsion de 2 à 10 ms et une fréquence comprise entre 5 et 20 Hz.

- lors de la conférence « *47th Annual Technical Conference Proceedings* » en 2004, *D. J. Christie et al.* [60] ont montré une nouvelle alimentation à impulsions de forte puissance : durée d'impulsion 100 à 150 μ s, fréquence de 500 Hz et pic de puissance de 3 MW. A la même conférence, *A.P. Ehiasarian et al.* [61] ont aussi présenté son alimentation : durée d'impulsion 0 \rightarrow 200 μ s, fréquence 0 \rightarrow 100 Hz et pic de la puissance 6 MW.

- *M. Ganciu et al.* [62] ont développé une alimentation à impulsions de forte puissance un peu différente des précédentes, en ajoutant une tension de préionisation avant chaque impulsion : durée d'impulsion 1-50 μ s, fréquence 0-1 kHz et pic de puissance \sim 50 kW. Nous avons utilisé cette dernière pour ce travail de thèse.

J. Alami et al. [63] ont déposé des films minces de Ta sur substrat Si par le procédé HIPIMS (durée d'impulsion de 100 ms et fréquence de 50 Hz - alimentation de V. Kouznetsov). Ils ont fixé le pic de tension soit à 700 V soit à 1000 V, polarisé le porte substrat négativement et incliné le porte échantillon par rapport à la cible. Avec ces paramètres de dépôt, ils ont réussi à obtenir du Ta- α (phase cubique) sur Si (classiquement c'est du Ta- β (phase tétragonale) que l'on fait croître sur Si par PCM conventionnelle).

A. P. Ehiasarian et al. [64] ont réalisé des films minces de CrN par HIPIMS (pic de puissance de 58.9 kW). Ils ont montré que la croissance des films était colonnaire et que la porosité présente entre les différentes colonnes était réduite lorsqu'ils utilisaient le procédé HIPIMS au lieu du procédé PCM. Par ailleurs, ils ont trouvé que l'adhérence des films de CrN sur les substrats d'acier était améliorée en traitant ces derniers par plasma HIPIMS avant la croissance des films [65].

A. Guillaumot et al. [66] ont montré que la dureté du film AlN réalisé par HIPIMS (alimentation Sinex 3, Chemfilt) est plus élevée que celle d'un film obtenu par PCM avec une alimentation DC pulsée (Pinnacle Plus, Advance Energy).

A notre connaissance aucun film de TaN_x a été déposé par HIPIMS. De plus, l'alimentation à impulsions de forte puissance utilisée lors de ce travail présente des caractéristiques un peu

particulières. La présence d'un système de préionisation permet de réduire le temps de montée du courant et par conséquent on peut réduire la durée d'impulsion (typiquement 10 μ s). Cette réduction est primordiale pour éviter l'apparition d'arc. Lors de ces travaux de thèse, nous avons réalisé les films minces de Ta et TaN_x par HIPIMS en utilisant cette alimentation. Les propriétés des films obtenus ont été comparées aux propriétés des films de Ta et TaN_x réalisés par PCM conventionnelle.

I-4 Conclusion

Au cours de cette étude bibliographique, nous avons présenté le matériau TaN_x et ses applications, en tant que candidat comme barrière de diffusion vis-à-vis du cuivre et en tant que bon support pour faire croître les nanotubes de carbone. Le matériau TaN_x possède plusieurs phases stables en fonction de sa composition (rapport atomique N/Ta=x). Le procédé PCM permet de réaliser les différentes compositions en variant le taux d'azote dans la phase gazeuse. Pour réaliser des dépôts sur les substrats de forme complexe et améliorer les propriétés des couches minces, nous avons étudié l'élaboration de couches minces de TaN_x à l'aide des procédés IPVD : RF-IPVD et HIPIMS.

Chapitre II

La pulvérisation cathodique magnétron

Ce deuxième chapitre est consacré à la présentation des méthodes d'élaboration des couches minces que nous avons employées : la pulvérisation cathodique magnétron conventionnelle et la pulvérisation cathodique magnétron à fort taux d'ionisation de la vapeur pulvérisée.

II-1 Quelques généralités sur les plasmas froids

II-1-1 Les densités électronique et ionique : le degré d'ionisation

Le terme « plasma froid » désigne un gaz faiblement ionisé, constitué d'espèces neutres (atomes ou molécules), d'électrons et d'ions positifs ou négatifs. Chaque constituant possède sa propre fonction de distribution en énergie. Les neutres répondent normalement à une fonction de distribution de type Maxwell-Boltzmann, mais ce n'est pas le cas pour les électrons, surtout au niveau de la surface de la cible et des parois du réacteur, où ils sont accélérés ou décélérés par le champ électrique.

Comme tout plasma, le plasma froid est un milieu électriquement neutre à l'échelle macroscopique,

$$n_e + n_{ion-} = n_{ion+} \quad (\text{II.1})$$

où n_e , n_{ion-} et n_{ion+} désignent respectivement la densité des électrons, la densité des ions négatifs et la densité des ions positifs. Typiquement, n_e est de l'ordre de 10^{10} cm^{-3} dans un plasma de pulvérisation cathodique magnétron conventionnel.

Le degré d'ionisation (α) d'un plasma froid est défini par :

$$\alpha = \frac{n_{ion+} + n_{ion-}}{n_{ion+} + n_{ion-} + n_n} \quad (\text{II.2})$$

où n_n représente la densité des neutres. Dans un plasma de dépôt, la densité des ions négatifs est souvent négligeable devant la densité des ions positifs qui est elle-même petite devant la densité des neutres. Ainsi les équations (II.1) et (II.2) deviennent :

$$n_e \approx n_{ion+} \quad (\text{II.3})$$

et

$$\alpha = \frac{n_{ion+}}{n_{ion+} + n_n} \quad (\text{II.4})$$

Le degré d'ionisation est typiquement compris entre 10^{-6} et 10^{-4} dans un plasma de pulvérisation cathodique magnétron conventionnel.

II-1-2 La température électronique

La température de chaque espèce est définie à partir de l'énergie cinétique moyenne des particules de cette espèce. Par exemple, pour les électrons on définit une température T_e à partir de la relation :

$$\frac{1}{2} m_e v_e^2 = \frac{3}{2} k_B T_e \quad (\text{II.5})$$

où k_B , m_e et v_e désignent respectivement la constante de Boltzmann, la masse et la vitesse de l'électron.

Les électrons, accélérés par le champ électrique régnant dans les gaines ou issus d'une ionisation dans le plasma, n'ont pas tous la même énergie. Il y a au moins deux populations d'électrons : les **électrons rapides** minoritaires, ce sont ceux qui sont accélérés dans la gaine cathodique et les **électrons lents** majoritaires qui proviennent de l'ionisation des atomes et molécules par les électrons rapides. Les électrons rapides sont à l'origine de l'essentiel des processus physico-chimiques de la décharge : l'ionisation et l'excitation électronique des espèces, et la dissociation des molécules.

II-1-3 La longueur de Debye

A une échelle de distance « très petite », un plasma n'est plus électriquement neutre. Cette échelle de distance est appelée la longueur de Debye (λ_D), et est définie par :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e e^2}} \quad (\text{II.6})$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide, k_B la constante de Boltzmann, T_e et n_e respectivement la température et la densité des électrons, e la charge de l'électron.

On considérera donc que pour une distance inférieure à λ_D , le potentiel vu est celui d'une charge seule, et que au delà, le potentiel induit par cette charge n'est plus observé (écranage).

II-1-4 Le potentiel plasma et le potentiel flottant

La neutralité électrique d'un plasma à l'échelle macroscopique induit un champ électrique nul et par conséquent un potentiel électrostatique constant, appelé **potentiel plasma** V_p .

Un élément isolé (un substrat par exemple), plongé dans un plasma, ne peut pas écouler de charges. Les électrons, qui ont une vitesse moyenne beaucoup plus grande que les ions, arrivent en premier à la surface. Progressivement, la surface de l'élément se charge négativement par rapport à V_p . Le champ électrique ainsi créé, du à la différence de potentiel, va attirer les ions positifs et repousser les électrons. Le flux d'électrons arrivant sur le substrat décroît donc jusqu'à compenser exactement le flux d'ions. L'élément se fixe alors à un potentiel inférieur à V_p , appelé potentiel flottant V_f et qui dépend de la forme de la surface. La chute de potentiel entre le plasma et la surface se traduit par l'apparition d'une zone appauvrie en électrons, appelée gaine ionique. L'épaisseur de celle-ci est de l'ordre de grandeur de quelques longueurs de Debye (λ_D).

II-2 La décharge plasma de pulvérisation cathodique conventionnel

II-2-1 La décharge continue (DC)

L'application d'une tension continue entre deux électrodes au contact du gaz reste une méthode classique pour réaliser une décharge (Fig. II.1) c'est la technique "diode". La différence de potentiel V est appliquée au travers d'une résistance de charge R_c par un générateur de force électromotrice V_0 . En faisant varier R_c et V_0 on modifie le courant électrique qui passe dans le gaz. On obtient la caractéristique courant-tension de la décharge dont l'allure est représentée sur la Fig. II.2.

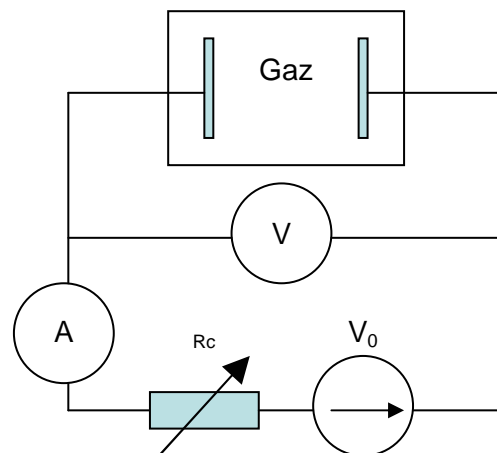


Fig. II.1 : Représentation schématique d'une décharge diode.

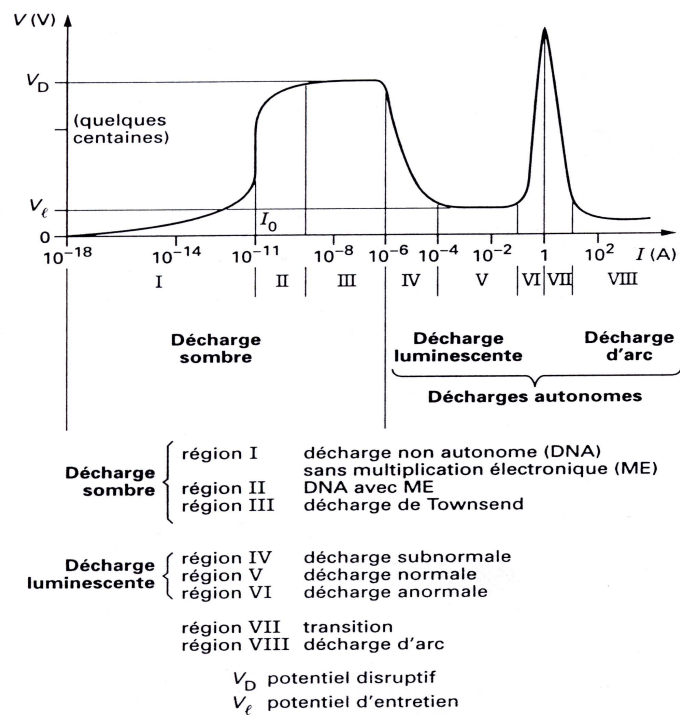


Fig. II.2 : Caractéristique V(I) d'une décharge diode.

Dans la région I la décharge ne peut s'entretenir d'elle-même, elle est non autonome. Le courant observé est dû à des causes extérieures telles que l'effet photoélectrique ou encore la photoémission de la cathode. La décharge est dite sombre en raison des très faibles taux d'ionisation et d'excitation des atomes (ou molécules).

Au-delà de la valeur I_0 , bien que les électrons soient freinés par les collisions avec les neutres, ils sont globalement accélérés sous l'effet du champ électrique. Lorsque leur énergie cinétique

dépasse l'énergie d'ionisation des neutres, ils engendrent alors des collisions ionisantes et par conséquent créent des électrons supplémentaires. C'est l'**effet d'avalanche électronique**. Le processus d'avalanche a pour conséquence d'augmenter fortement le courant de décharge. Ceci correspond à la région II.

Le coefficient de Townsend de première ionisation (α_T) représente la proportion de l'amplification de la densité électronique par unité de longueur :

$$n(x) = n(0)e^{\alpha_T x} \quad (\text{II.7})$$

Le courant initial émis au niveau de la cathode $I(0)$ est amplifié de telle sorte que :

$$I(x) = I(0)e^{\alpha_T x} \quad (\text{II.8})$$

Si la distance entre les deux électrodes est $d_{i.e.}$, alors le courant arrivant à l'anode est :

$$I(d_{i.e.}) = I(0)e^{\alpha_T d_{i.e.}} \quad (\text{II.9})$$

Au niveau de la région III le courant augmente très fortement: un nouveau mécanisme apparaît, contribuant fortement à l'ionisation, c'est l'**émission d'électrons secondaires** par la cathode sous l'effet du bombardement ionique. Ce phénomène est très important car il va permettre l'**auto-entretien** de la décharge.

La condition d'auto-entretien de la décharge se traduit par le fait qu'une fraction des ions produits sont attirés vers la cathode, et qui à leur tour créent, en moyenne, un électron secondaire avec une certaine probabilité (γ_T). Le courant total émis à la cathode est

$$I_{cathode} = I(0) + \gamma_T I_{ion} \quad (\text{II.10})$$

γ_T est le coefficient de Townsend d'ionisation secondaire.

Le courant dû à l'ionisation des neutres vaut :

$$I = I_{cathode} (e^{\alpha_T d_{i.e.}} - 1) = (I(0) + \gamma_T I_{ion}) (e^{\alpha_T d_{i.e.}} - 1) \quad (\text{II.11})$$

Le courant total, purement électronique à l'anode, s'écrit donc :

$$I_{anode} = I(0) \frac{e^{\alpha_T d_{i.e.}}}{1 - \gamma_T (e^{\alpha_T d_{i.e.}} - 1)} \quad (\text{II.12})$$

Pour que l'auto-entretien de la décharge soit assuré, il faut que :

$$\gamma_T (e^{\alpha_T d_{i.e.}} - 1) = 1 \quad (\text{II.13})$$

C'est le critère de Townsend. Ceci veut dire que le courant I_{anode} peut être non nul même en l'absence de source extérieure de courant $I(0)$.

Après l'amorçage, pour la valeur $V_{\text{amorçage}}$ (potentiel d'amorçage), la décharge se fixe en un point de fonctionnement stable V_1 , inférieur à $V_{\text{amorçage}}$. Nous avons alors à faire à **une décharge lumineuse. C'est le domaine de travail de la pulvérisation cathodique.**

Pour des valeurs de courant élevées, la cathode s'échauffe et émet spontanément des électrons qui peuvent provoquer des arcs (instabilité du plasma).

La mesure de la variation du potentiel le long de l'axe inter-électrode, montre que la différence de potentiel appliquée initialement entre les deux électrodes, avant amorçage du plasma, se retrouve à peu près intégralement dans la gaine cathodique, et que la partie lumineuse du plasma est à un potentiel quasiment constant : c'est le potentiel plasma V_p et toute charge se trouvant dans cette zone ne subit pas d'attraction des électrodes. Le déplacement se fait par agitation thermique et les charges ne ressentiront l'effet d'attraction de la cathode que lorsqu'elles arriveront à la frontière de la gaine. La Fig. II.3 présente la variation du potentiel entre les deux électrodes.

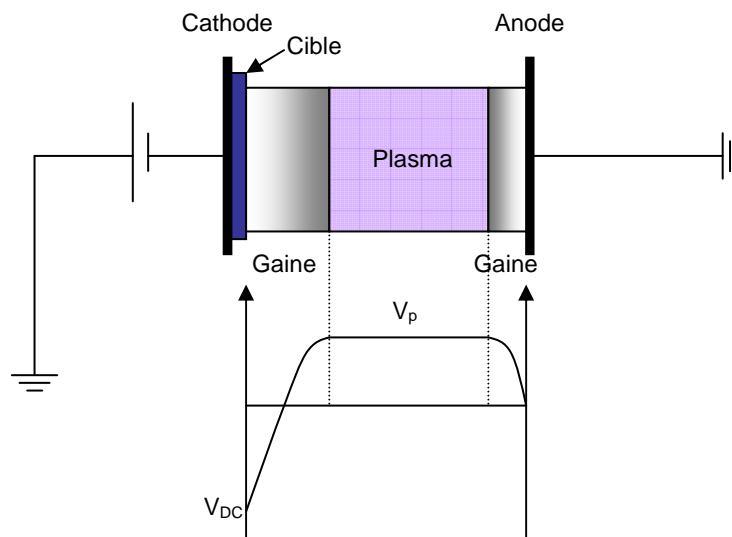


Fig. II.3 : Variation du potentiel dans l'enceinte de dépôt.

II-2-2 La décharge radiofréquence (RF)

La pulvérisation cathodique en mode radiofréquence est d'abord beaucoup plus ardue. Le générateur RF est couplé capacitivement à l'électrode par un adaptateur d'impédance (fig. II.4) (boîte d'accord : deux capacités réglables et une inductance fixe) qui s'adapte manuellement ou automatiquement afin de coupler le maximum de puissance RF au plasma, c'est-à-dire de minimiser la puissance réfléchie lorsque les conditions expérimentales, et par conséquent le plasma, changent. En effet, la sortie du générateur RF a une impédance de 50Ω . L'impédance de la décharge (plasma + réacteur) est bien plus importante et varie selon les conditions du procédé. La boîte d'accord permet justement de maintenir cette impédance le plus proche possible de 50Ω afin d'être compatible avec la sortie du générateur et donc de minimiser la puissance réfléchie.

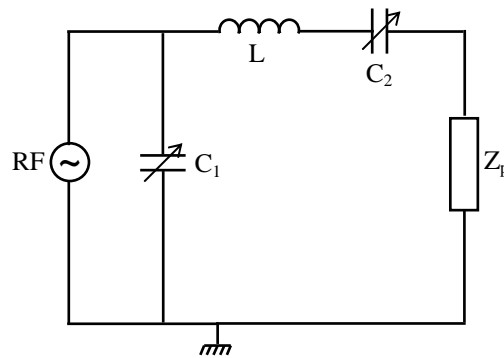


Fig. II.4 : Schéma de la boîte d'accord.

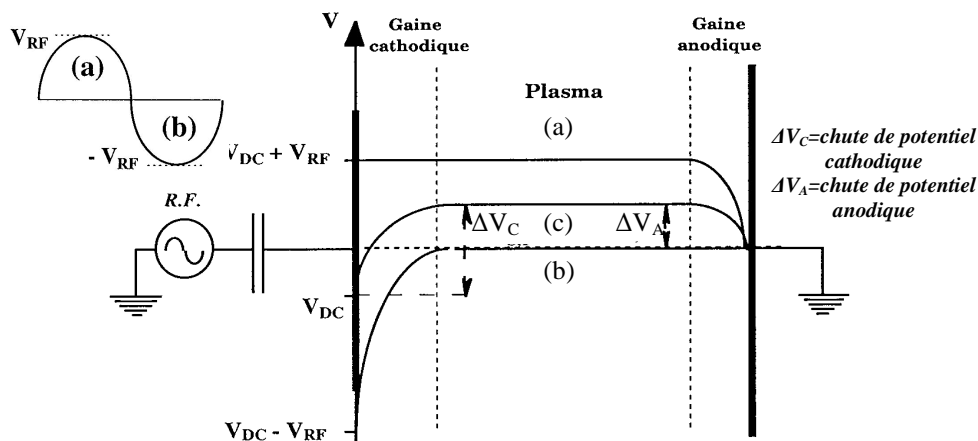


Fig. II.5 : Oscillations des potentiels en décharge RF. Les lignes de potentiel représentent les valeurs extrêmes du potentiel « vu » par les électrons lors d'un cycle RF (a et b) et le potentiel moyenné dans le temps « vu » par les ions (c).

Quand la puissance RF est couplée à la décharge à travers une capacité de blocage, une **tension continue d'autopolarisation** V_{DC} apparaît sur l'électrode RF. Cette tension dépend du rapport des aires de la surface RF et de la surface à la masse (qui tient compte de l'électrode à la masse et de toutes les autres surfaces autour du plasma reliées à la masse). L'apparition d'une telle tension négative continue peut s'expliquer de la façon suivante : lors de la demi période positive du signal, un flux intense d'électrons est attiré par l'électrode, alors que pendant la demi période négative peu d'ions sont attirés ; ceci est due à la grande différence de la mobilité entre les ions et les électrons. Puisque aucune charge ne peut s'écouler dans la capacité, le potentiel de surface de l'électrode doit se porter à un potentiel moyen négatif par rapport au plasma. Ce potentiel moyen ou **potentiel d'autopolarisation** V_{auto} s'ajuste de façon à égaliser les flux de charges positives et négatives sur une période afin que le courant moyen sur l'électrode soit nul. Alors que les ions ne sont sensibles qu'au potentiel d'autopolarisation V_{auto} , les électrons plus mobiles suivent le signal instantané qui correspond à la somme de V_{auto} et du signal alternatif, soit $V = V_{auto} + V_{RF} \sin\omega_{RF}t$ (**Fig. II.5**). En conséquence, les gaines cathodique et anodique oscillent selon la même pulsation ω_{RF} . La tension d'auto-polarisation peut s'exprimer de la manière suivante:

$$V_{auto} = -V_{RF} + \ln\left(\frac{2\pi e V_{RF}}{k_B T_e}\right) \quad (\text{II.14})$$

II-2-3 L'effet magnétron

Dans le cas d'une décharge de type diode, et pour de basses pressions (~ 0.5 Pa), le libre parcours moyen des électrons émis par la cible, est suffisamment important pour empêcher l'ionisation efficace des atomes du gaz. Par conséquent, ce type de décharge ne peut fonctionner qu'avec des pressions de vapeur importantes. Ainsi, le transport de la vapeur pulvérisée vers le substrat s'effectue selon un régime diffusif, qui sera responsable d'une faible vitesse et d'une mauvaise qualité du dépôt. De plus, ce type de configuration nécessite une tension d'amorçage très élevée.

Pour remédier à ce problème, les cathodes magnétrons ont été développées pour piéger les électrons au voisinage de la cathode afin d'augmenter leur densité, et par conséquent, le taux d'ionisation du gaz, la vitesse de dépôt et de diminuer la tension d'amorçage et d'entretien de la décharge.

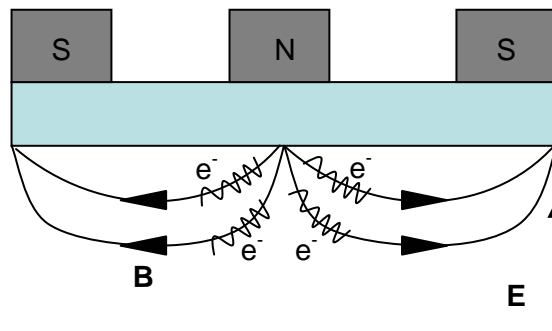


Fig. II.6 : Illustration de l'effet magnétron et des lignes de champ magnétique.

Le champ magnétique \vec{B} est créé par deux aimants permanents de polarité inverse, situés derrière la cible. Ce champ magnétique confine les électrons au voisinage de la cible, qui ont alors des trajectoires de type cycloïde autour des lignes de champ (Fig. II.6). La valeur du champ magnétique dans le réacteur d'Alliance Concept est environ 5×10^{-3} T. Le confinement des électrons est obtenu si la fréquence des collisions électron-neutre est plus petite que la fréquence cyclotronique électronique. Entre deux collisions, l'électron effectuera alors plusieurs girations cyclotroniques. Seules ces collisions permettent aux électrons piégés de pouvoir diffuser à travers les lignes de champ magnétique. La présence du champ \vec{B} augmente considérablement la longueur de trajet des électrons dans le plasma et la durée de la vie des électrons secondaires émis par la cible. Ceci favorise une augmentation de l'ionisation des atomes du gaz et ainsi une augmentation de la densité du plasma. *L'effet magnétron permet une augmentation de la densité ionique autour de la cible, par conséquent la vitesse de dépôt* [67].

II-3 La pulvérisation cathodique magnétron à fort taux d'ionisation

La principale limitation de la méthode de pulvérisation cathodique magnétron précédemment décrite est que les particules pulvérisées, essentiellement neutres, présentent des trajectoires quelconques surtout à haute pression. Il est donc difficile de contrôler leur vitesse et leur direction. Ce procédé est mal adapté pour réaliser des couches minces homogènes dans des tranchées à fort rapport d'aspect ou sur des substrats de formes complexes.

Les procédés de pulvérisation cathodique magnétron dont le flux d'ions est supérieur au flux de neutres au niveau du dépôt, sont nommés IPVD (ionized physical vapor deposition) [68]. Les techniques IPVD ont été développées pour déposer des couches minces métalliques et des barrières de diffusion dans des tranchées à fort rapport d'aspect [68]. Des études montrent que ces procédés IPVD ont d'autres applications comme :

- améliorer l'adhérence entre les couches minces et le substrat en traitant la surface du substrat avant dépôt,
- densifier les films,
- et modifier la microstructure des films [55].

Pour transformer un réacteur PVD magnétron classique en réacteur d'IPVD, plusieurs dispositifs d'ionisation additionnelle existent. Deux principaux concepts sont aujourd'hui développés :

- réacteur de pulvérisation magnétron avec ionisation complémentaire par RF, encore dénommé : procédé **RF-IPVD**
- réacteur magnétron, dont la cible est alimentée en impulsion de forte puissance, encore dénommé **HIPIMS** (high power impulse magnetron sputtering) ou **HPPMS** (high power pulsed magnetron sputtering).

II-3-1 Le procédé RF-IPVD

Plusieurs méthodes sont utilisées pour exciter un plasma additionnel : une décharge ECR (Electronic Cyclotron Resonance), une décharge hélicon, une décharge micro-onde ou une décharge créée par une boucle inductive RF. Ce dernier qui consiste en une ou plusieurs spires métalliques alimentées en haute fréquence (RF à 13,56 Mhz), donne les meilleurs résultats en terme d'efficacité d'ionisation, en créant un plasma couplé inductivement (**ICP** – Inductively Coupled Plasma).

II-3-1-1 Longueur d'ionisation des espèces pulvérisées

Le procédé RF-IPVD n'étant pas très différent du procédé PCM tout le développement précédemment traité reste valable, à ceci près que nous devons introduire une grandeur caractéristique du procédé qui est la longueur d'ionisation λ_i , c'est-à-dire la distance moyenne

que doit parcourir un atome avant d'être ionisé. La connaissance de cette longueur est d'autant plus importante que la distance cible – substrat dépendra entre autre de la valeur de λ_i . L'ionisation dans le plasma additionnel des espèces pulvérisées se fait par l'intermédiaire des collisions électroniques et par effet Penning. La condition première pour que suffisamment de collisions se produisent est que les atomes pulvérisés soient ralentis, c'est-à-dire que la pression du procédé soit assez élevée (> 1 Pa) pour que le dépôt s'effectue en mode thermalisé. Cette longueur λ_i s'écrit :

$$\lambda_i = v_m \tau_i \quad (\text{II.15})$$

où v_m est la valeur moyenne de la vitesse des atomes et τ_i le temps nécessaire pour avoir une ionisation. Ce temps est directement relié à la fréquence d'ionisation ν_i par la relation :

$$\tau_i = \frac{1}{\nu_i} = \frac{1}{k_i n_e} \quad (\text{II.16})$$

où k_i étant la constante d'ionisation et n_e la densité des électrons. Il apparaît à travers cette formule qu'une densité électronique élevée permet de diminuer la distance d'ionisation. Des travaux récents [69] ont montré qu'un fonctionnement du procédé à une pression élevée permet d'obtenir une densité électronique élevée. Mais un tel fonctionnement en régime thermalisé diminue la vitesse de dépôt du fait des fréquentes collisions entre les atomes pulvérisés et les atomes du plasma. Une synthèse des derniers travaux [69] a montré que (i) une distance d'une dizaine de centimètres entre la cible et le substrat et (ii) une pression comprise entre 2 et 5 Pa représentent un bon compromis entre efficacité d'ionisation et vitesse de dépôt élevée.

II-3-1-2 Le Couplage inductif et capacitif

Pour un plasma couplé inductivement avec une boucle inductive RF, le transfert de puissance vers le plasma repose sur le modèle du transformateur [69]. La boucle joue le rôle du primaire d'un transformateur et est parcourue par un courant haute – fréquence (en général 13,56 MHz). Les charges contenues dans le plasma sont alors mises en mouvement par effet d'induction et circulent en sens opposé au courant dans la boucle. Elles constituent une boucle fictive qui est donc le secondaire du transformateur. Ce mode de couplage est appelé inductif puisque le transfert de puissance repose dans ce cas sur la mise en mouvement des charges par induction.

Cependant, la présence d'une électrode polarisée (la boucle) entourée d'une électrode à la masse (les parois du réacteur) donne également lieu à la création d'une décharge sous une forme similaire à la décharge diode. Par analogie avec la décharge diode, ce mode de décharge est appelé mode capacitif. Les décharges utilisant une boucle, décharges dites inductives (ou ICP) résultent en fait de la superposition des modes capacitif et inductif. La prédominance d'un mode par rapport à l'autre dépend de différents paramètres de dépôt tels que la pression dans le réacteur, le gaz utilisé, la puissance RF appliquée à la boucle [70]. Le mode inductif est le mode de fonctionnement privilégié dans la mesure où il permet d'utiliser des plasmas à forte densité électronique et donc à fortes densités ioniques [71]. Ce mode de couplage a largement été développé dans la thèse de *J. C. Imbert* [69]. *A. Ricard* et al ont obtenu un plasma Ar fortement ionisé (environ 90%) dans un réacteur IPVD pour une pression de procédé égale à 4 Pa lorsque la puissance DC appliquée au magnétron était de 200 W et celle appliquée à la boucle de 500 W [72].

II-3-2 Le procédé HIPIMS

Un autre type de procédé IPVD ionise directement les particules pulvérisées dans le plasma magnétron en augmentant la puissance appliquée à la cathode magnétron. Mais cette augmentation pouvant induire un échauffement de la cathode, la solution proposée par *V. Kouznetsov et al.* [58] fut de pulser la tension appliquée au magnétron. C'est ainsi qu'est apparu en 2001 la pulvérisation cathodique magnétron à impulsions haute puissance (**HIPIMS**, en anglais *high power impulse magnetron sputtering*). Ce dispositif ne demande aucun plasma secondaire pour ioniser la vapeur. Il dote la cathode magnétron d'une alimentation impulsionnelle capable de délivrer une puissance instantanée élevée, allant de la centaine de kilowatts jusqu'au mégawatt, la puissance moyenne restant dans la gamme classique de quelques centaines de watts. Une étude menée avec ce type de procédé, sur une cible de cuivre, avec une densité de puissance instantanée maximale de 2.8 kW/cm^2 (densité de courant de l'ordre de 3 A/cm^2) montre un taux d'ionisation de la vapeur de 70 % [58].

La forme de l'impulsion de tension appliquée à la cible est présentée sur la Fig. II.7 : la tension est élevée (1500 V) pendant plusieurs dizaines de microsecondes, la décharge est amorcée, le courant croît pour atteindre une valeur de 900 A après 90 – 100 μs , en parallèle la tension diminue. Ainsi dans le système de *V. Kouznetsov* [58], l'impulsion de tension dure

environ 200 μs , mais la montée du courant ne se produit qu'après une cinquantaine de microsecondes : *une partie importante de la puissance fournie n'est donc pas employée à produire la décharge*. A des pressions plus élevées (5 Pa) la décharge devient instable suite à la génération d'arcs électriques. La production d'arcs est synonyme de production de microgouttes qui influent négativement sur les propriétés physiques macroscopiques des films déposés. Pour éviter l'apparition d'arcs, mais aussi pour obtenir des temps de montée et de descente du courant très brefs, *M. Ganciu et al.* [73] a conçu *une alimentation impulsionnelle à haute puissance munie d'un système de préionisation*.

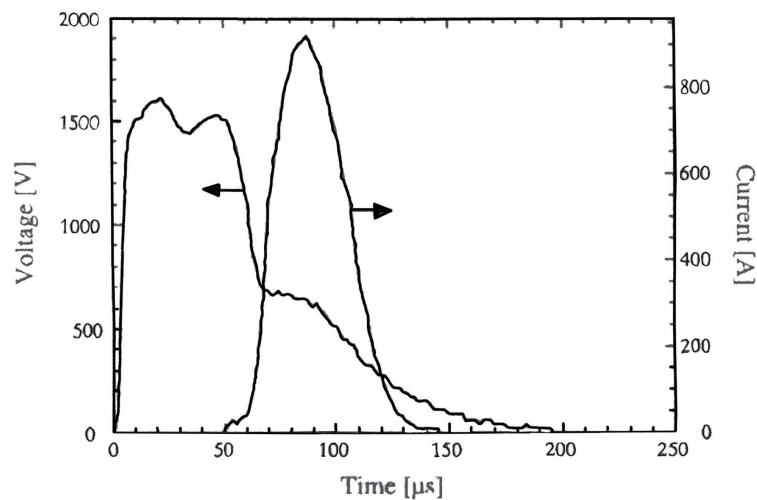


Fig. II.7 : Evolution de la tension et du courant magnétron lors d'une impulsion de forte puissance dans le cas du dispositif de *V. Kouznetsov* [58] ($p = 0.065 \text{ Pa}$).

II-3-3 Le procédé HIPIMS équipé d'un système de préionisation

Ce paragraphe décrit une autre méthode d'ionisation de la vapeur pulvérisée, basée sur l'utilisation d'une alimentation pulsée équipée d'un système de « **préionisation** » [73]. Dans ce dispositif, la tension de préionisation d'une centaine de volts est appliquée sur la cathode avant l'impulsion pour maintenir un faible courant (quelques mA). Les évolutions temporelles de la tension et du courant sont représentées sur la figure II.8. Le premier point remarquable concerne les faibles constantes de temps : le courant maximum est atteint en quelques μs à comparer aux 100 μs nécessaires avec l'alimentation de *V. Kouznetsov* (Fig. II.7); d'autre part la coupure de courant est aussi brève, alors qu'il faut une cinquantaine de μs dans le cas précédent (Fig. II.7).

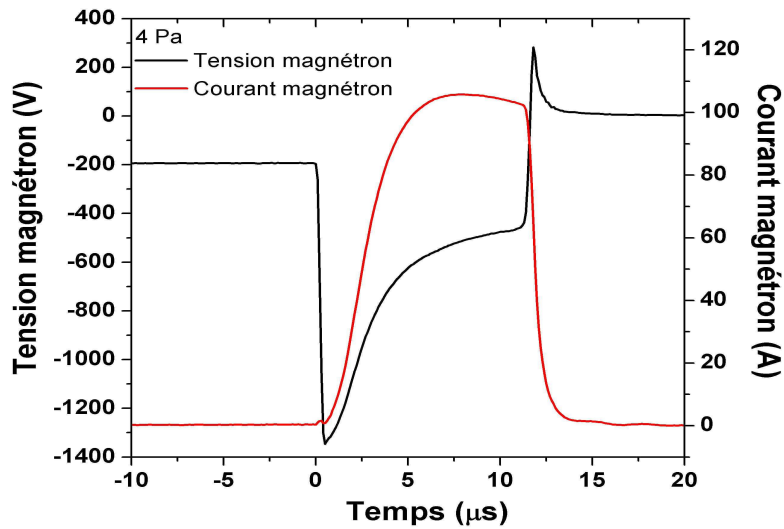


Fig. II.8 : Evolution temporelle du courant et de la tension lors d'une impulsion de forte puissance dans le cas du dispositif développé par *M. Ganciu* [73].

Enfin nous constatons qu'à $t = 0$ la tension n'est pas nulle, mais vaut environ -200 V. Cette tension sur la cathode maintient un faible courant (quelques mA) qui permet d'ioniser faiblement le gaz porteur de façon à réduire le délai entre l'impulsion de tension et la montée du courant (Fig. II.8). L'ionisation du gaz avant l'impulsion a pour effet de constituer un « réservoir » de porteurs de charges (électrons – ions). Au moment où l'impulsion de haute tension est appliquée, les électrons sont accélérés et ionisent fortement le gaz, ce qui provoque l'impulsion de courant. L'impulsion est parfaitement stable.

La préionisation peut être produite de deux manières différentes :

- soit par application d'une tension continue (qui permet de maintenir un courant de quelques mA) entre les impulsions afin d'obtenir une décharge de faible puissance,
- soit par application d'une double impulsion, la première provoquant la préionisation.

II-4 L'interaction ion-matière au niveau de la cible

II-4-1 Les phénomènes d'interaction ion-matière

Dans un plasma de pulvérisation cathodique magnétron, les ions créés ont une agitation thermique de quelques eV. Mais s'ils pénètrent dans la gaine cathodique, ils sont accélérés

vers la cible et acquièrent une énergie cinétique d'une centaine eV. Avec cet ordre d'énergie, les réactions prépondérantes sont (figure II.9) :

- l'émission d'électrons secondaires,
- l'éjection d'atomes, dont une partie en se condensant sur le substrat, constituera le dépôt de film mince.

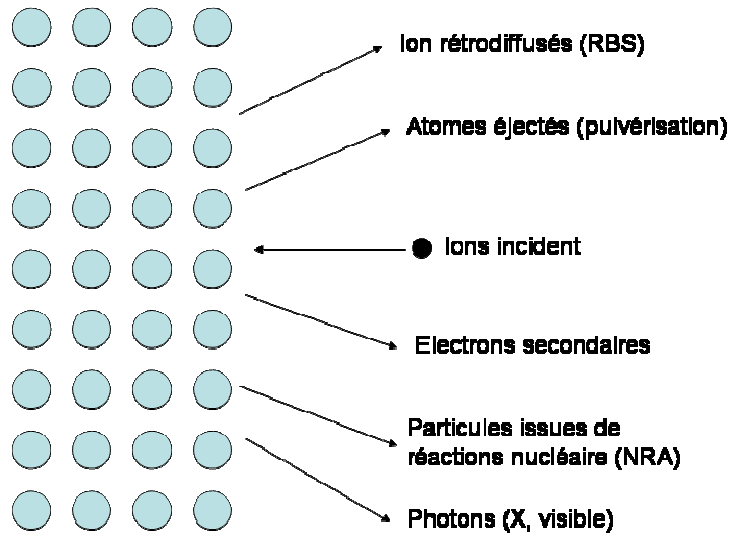


Fig. II.9 : Différents phénomènes d'interaction ion-matière.

La pulvérisation résulte du transfert de la quantité de mouvement des ions vers la cible. La figure II.10 illustre les régimes possibles de collisions selon l'énergie des ions d'Ar :

- Lorsque $E_{Ar^+} < 100$ eV, l'énergie est suffisante pour éjecter des atomes, mais elle ne peut pas provoquer des collisions en cascade.
- Lorsque $100 \text{ eV} < E_{Ar^+} < 1000$ eV, de multiples collisions sont possibles. C'est le régime principal de la pulvérisation cathodique (**régime de cascade linéaire**).

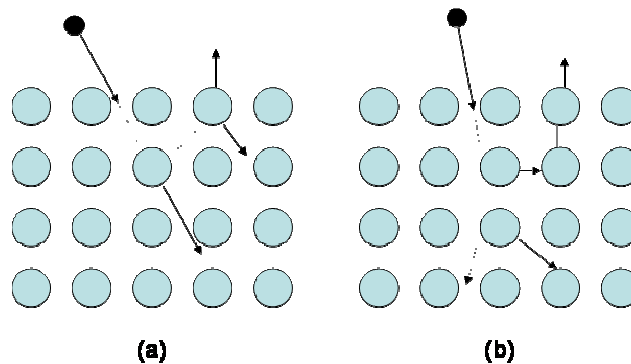


Fig. II.10 : Les régimes de pulvérisation par collision simple (a) et cascade linéaire (b).

II-4-2 Le rendement de pulvérisation

Le rendement de pulvérisation, défini par le nombre moyen d'atomes éjectés par ion incident, dépend de la nature de l'ion incident, de son énergie, de l'angle d'incidence, et de la nature des atomes-cible.

L'énergie de l'ion incident doit dépasser un certain seuil pour que la pulvérisation devienne possible. Ce seuil vaut approximativement quatre fois l'énergie de liaison de surface de l'atome-cible (~32 eV pour Ta).

Dans le régime de cascade linéaire, dans l'hypothèse d'une cible amorphe et de collisions élastiques, la formule de Sigmund [74] permettant de calculer le taux de pulvérisation est :

$$Y_{at/ion} = 3.56\alpha \frac{Z_i Z_a}{(Z_i^{2/3} + Z_a^{2/3})^{1/2}} \frac{M_i}{M_i + M_a} \frac{s_n(\mathcal{E})}{U_0} (\cos \theta_{ion})^{-\beta} \quad (\text{II.17})$$

où Z_i et Z_a : représentent les numéros atomiques de l'ion incident et de l'atome cible,

M_i et M_a : sont les masses atomiques de l'ion incident et de l'atome cible (g/mol),

U_0 : est l'énergie de liaison d'un atome à la surface de la cible (eV),

α : est une grandeur sans dimension dépendant du rapport des masses M_a/M_i ,

β : exposant dépendant du rapport M_a/M_i ,

θ_{ion} : angle entre la trajectoire de l'ion incident et la normale à la surface de la cible.

Le terme $S_n(\mathcal{E})$, appelé pouvoir d'arrêt normalisé, est une fonction universelle qui dépend de l'énergie réduite, définie par:

$$\mathcal{E} = \frac{0.855a_0}{Z_i Z_a e^2 (Z_i^{2/3} + Z_a^{2/3})^{1/2}} \frac{M_i}{M_i + M_a} E \quad (\text{II.18})$$

où E est l'énergie de l'ion incident et a_0 le rayon de Bohr

Le rendement de pulvérisation de la cible Ta bombardée par des ions Ar^+ (calculé par TRIM-2008) est présenté sur la Fig. II.11.

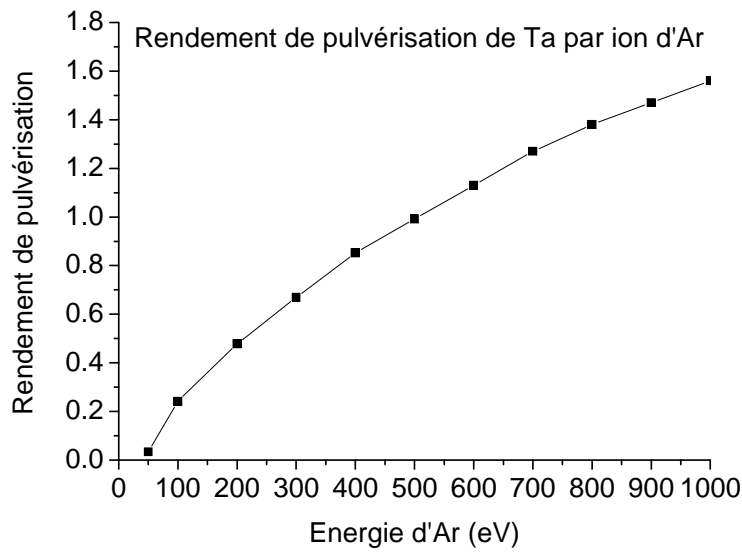


Fig. II.11 : Rendement de pulvérisation de la cible Ta bombardée par des ions Ar^+ en fonction de l'énergie de ces ions (TRIM 2008).

II-5 Le libre parcours moyen des atomes et les régimes de dépôt balistique et thermalisé

Les particules pulvérisées doivent traverser le plasma, qui est essentiellement constitué par des atomes neutres, avant d'atteindre le substrat. Elles peuvent modifier leur énergie cinétique et leur vitesse à cause des collisions avec les atomes du gaz. Il en résulte généralement une thermalisation des atomes pulvérisés en même temps qu'une augmentation de la température moyenne du gaz. La probabilité de collision est souvent exprimée en fonction du libre parcours moyen (λ_{pm}), c'est-à-dire la distance parcourue entre deux collisions. D'après la théorie cinétique des gaz [75], le libre parcours moyen d'un atome de masse M_a traversant un gaz formé d'atomes de masse M_g est donné par la relation

$$\lambda_{pm}^{-1} = 8,34 \cdot 10^{14} p_g \frac{(\sigma_a + \sigma_g)^2}{4} \sqrt{1 + \frac{M_a}{M_g}} \quad (\text{II.19})$$

où p_g est la pression du gaz (en Pa), σ_a diamètre atomique (en cm) de l'atome de masse M_a , et σ_g diamètre atomique (en cm) de l'atome de masse M_g .

La Fig. II.12 présente le libre parcours moyen calculé en utilisant les diamètres atomiques et les masses atomiques donnés dans le *Tab. II.1* [76].

| Elément | Ar | Ta | N | O |
|------------------------|-------|--------|-------|-----|
| Diamètre atomique (Å) | 2,62 | 3,52 | 1,46 | 1.3 |
| Masse atomique (g/mol) | 39,95 | 180,95 | 14,01 | 16 |

Tableau II.1 : Diamètre atomique de l'atome d'argon et des éléments pulvérisés.

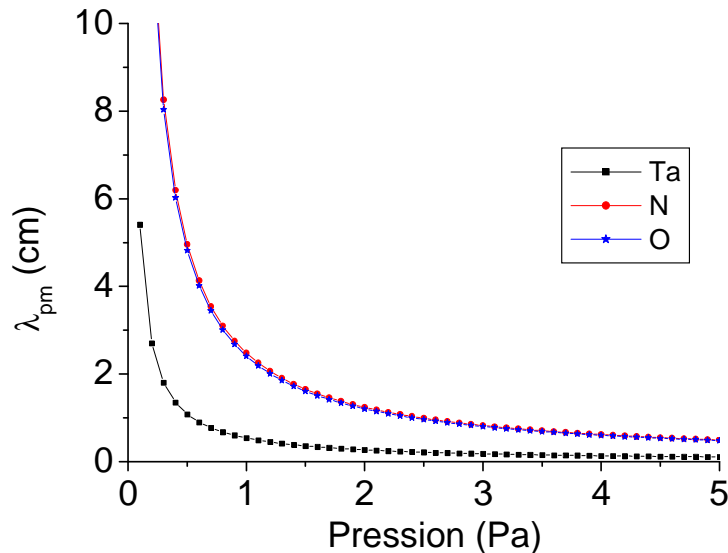


Fig. II.12 : Libre parcours moyen des atomes pulvérisés en fonction de la pression d'Ar.

La probabilité de collision augmente quand on augmente la distance inter-électrodes $d_{i.e.}$ ou la pression du gaz (p_g) dans le réacteur. Le produit $p \times d_{i.e.}$ est le paramètre déterminant pour caractériser le mode de dépôt.

On définit deux régimes de dépôt [77] :

- Lorsque $\lambda > d_{i.e.}$, les particules pulvérisées ne subissent en moyenne pas de collisions. Les particules atteignent le substrat en gardant leur énergie cinétique (quelques eV) et leur direction initiale après pulvérisation. Ce régime de dépôt, appelé **régime balistique**, est directif. Ce régime est associé à un faible produit $p \times d_{i.e.}$, typiquement inférieur à 5 Pa*cm. (Pour une distance $d_{i.e.}$ de 10 cm, la pression doit être inférieure à 0.5 Pa).
- Lorsque $\lambda < d_{i.e.}$, les particules éjectées subissent des collisions avec les atomes neutres d'argon. Après environ 10 collisions, les particules sont thermalisées : leur énergie devient comparable à l'énergie thermique des atomes du gaz, de l'ordre de 0.04 eV (300 K) et

elles perdent leur direction initiale. C'est un mode de dépôt diffusif, appelé **régime thermalisé**. Ce régime est associé à un fort produit $p \times d_{i.e.}$, typiquement supérieur à 35 Pa.cm.

II-6 La croissance des couches minces

Lorsqu'un atome arrive à la surface du substrat, il peut être rétrodiffusé ou il peut être physisorbé. Les atomes physisorbés (encore appelés **adatoms**) vont migrer sur la surface, l'énergie de migration augmentant avec l'énergie cinétique de l'atome et la température du substrat. Quand un adatome rencontre et interagit avec un autre adatome, ils peuvent constituer un cluster, qui ne diffuse pas. Une partie des clusters formés va continuer à croître en dimensions pour devenir des îlots qui, à leur tour, vont coalescer pour former une couche mince (Fig II.13).

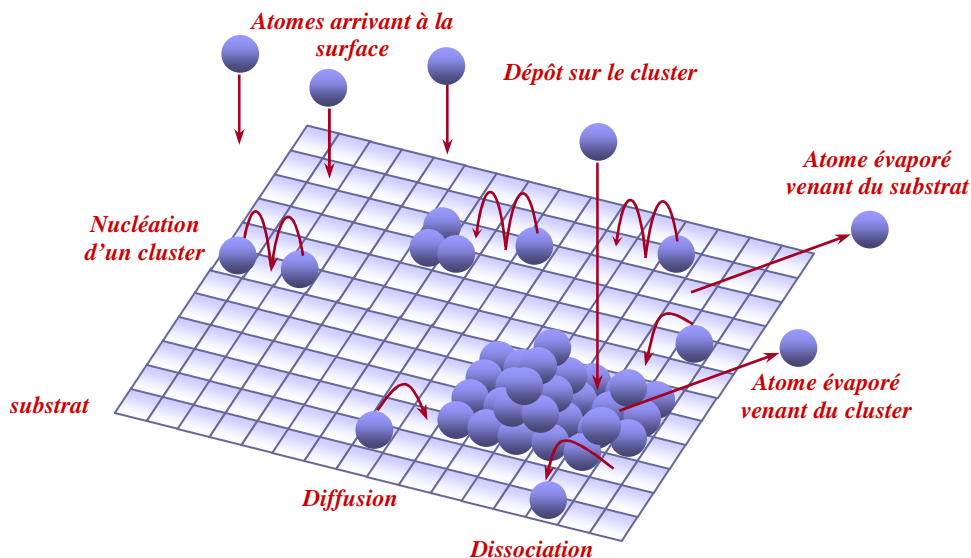


Fig. II.13 : Représentation des phénomènes conduisant à la croissance d'une couche mince.

Il existe trois modes principaux de croissance des couches minces sur des substrats, comme le représente la figure II.14:

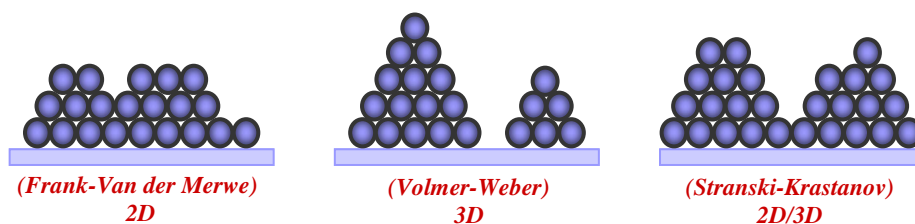


Fig. II.14 : Modes de croissance de couches minces.

- La croissance de type **2D**, couche par couche, ou croissance de **Frank-Van der Merwe**, se produit lorsque les énergies de liaison entre les atomes de la couche sont égales ou inférieures aux liaisons entre ces atomes et ceux du substrat.

- Pendant le mode de croissance **Volmer-Weber (3D)**, de petits groupes d'atomes (clusters) se forment par nucléation sur la surface du substrat. Ces clusters continuent à croître pour former des îlots qui, en s'étendant, vont former une couche continue. Ce type de croissance 3D se produit lorsque les atomes déposés sont plus solidement liés entre eux qu'avec les atomes du substrat.

- Le troisième mode de croissance 2D/3D ou croissance de **Stranski-Krastanov** est une combinaison des deux premiers modes. Dans ce cas, après qu'il se soit formé une ou quelques monocouches, la croissance change et passe en 3D.

Chapitre III

Les dispositifs expérimentaux et les techniques d'analyse

Ce chapitre est dans un premier temps consacré à la présentation des dispositifs expérimentaux utilisés, du système d'alimentation de l'impulsion et de la préparation des substrats. Dans un deuxième temps, nous décrirons les différentes méthodes de caractérisation retenues concernant l'analyse du plasma et les propriétés physiques des films déposés.

III-1 Les dispositifs expérimentaux

III-1-1 Les réacteurs de dépôt

Au cours de cette thèse, pour la réalisation de films minces de Ta et TaN par pulvérisation cathodique magnétron, nous avons utilisé deux réacteurs de dépôt, l'un conçu et commercialisé par la société Alcatel et l'autre par la société Alliance Concept,

Le premier réacteur, illustré sur la *fig. III-1*, est un appareil mis au point et commercialisé par Alcatel (*SCM 650*). L'enceinte de dépôt est cylindrique, d'un diamètre de 65 cm et d'une hauteur de 30 cm. La distance entre la cible et le porte-substrat peut varier de 5 à 9 cm. L'enceinte est constituée de quatre cibles de 6 pouces (15 cm) de diamètre, refroidies par une circulation d'eau. La cible Ta est reliée à un générateur RF de 13,56 MHz alors que le porte-substrat peut être à la masse, en flottant ou polarisé. Ce dernier est placé sur un plateau qui peut fonctionner selon un mode statique, dynamique ou alterné. Un cache peut être interposé entre la cible et le porte-substrat pendant la prépulvérisation.

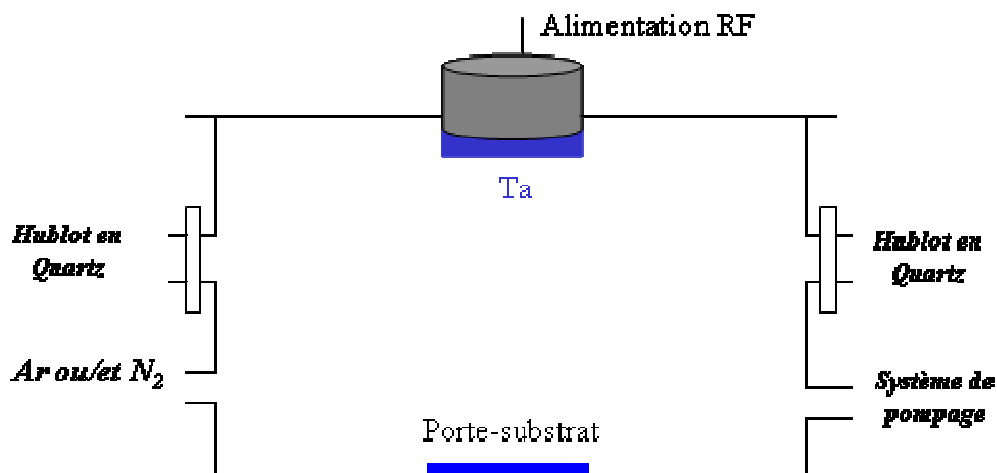


Fig. III.1 : Schéma du réacteur de pulvérisation cathodique magnétron Alcatel SCM 650.

Nous pouvons classer les paramètres de dépôt en deux catégories (tableau III-1) :

a. Les paramètres du plasma

- La puissance P_{RF} délivrée sur la cible, comprise entre 100 et 600 W, que nous avons fixée à 400 W ($\sim 2 \text{ W/cm}^2$).
- La pression de dépôt p dans l'enceinte, réglée par la vitesse de pompage, est fixée à 0.5 Pa. La pression résiduelle est 1×10^{-5} Pa.
- Le débit des gaz, exprimé en sccm (cm^3/min à 1 atm et 300 K). Les débitmètres utilisés permettent un débit d'argon (d_{Ar}) compris entre 0 et 200 sccm et un débit d'azote (d_{N_2}) entre 0 et 20 sccm. Le débit d'argon a été fixé à 100 sccm et celui d'azote varié entre 0 et 16 sccm. La pureté du gaz Ar est de 99.9987 % et celle de N_2 de 99.994 %.

b. Les paramètres du substrat

- La température du substrat T_s , pouvant être flottante ou réglée jusqu'à 420°C . Nous l'avons laissée en flottante.
- La distance entre la cible et le porte-substrat, fixée à 9 cm.

| <i>Procédé de dépôt</i> | <i>PCM</i> |
|---|---------------------------------|
| <i>Cible</i> | Ta |
| <i>Substrat</i> | Si et SiO_2 |
| <i>Puissance RF délivrée à la cible (W)</i> | 400 ($\sim 2 \text{ W/cm}^2$) |
| <i>Pression (Pa)</i> | 0.5 |
| <i>Débit d'Ar (sccm)</i> | 100 |
| <i>Débit de N_2 (sccm)</i> | 0-16 |
| <i>Distance entre cible/substrat (cm)</i> | 9 |

Tableau III.1 : Paramètres de dépôt retenus sur le réacteur Alcatel SCM 650.

Le second réacteur, illustré sur la Fig. III-2, est un appareil mis au point et commercialisé par **Alliance Concept** (AC450) [78]. La chambre de dépôt est une enceinte cylindrique, d'un diamètre de 45 cm et d'une hauteur de 30 cm. Elle est constituée de deux cibles de 4 pouces de diamètre. La distance entre la cible et le substrat est de 10 cm. La cathode comportant la cible de Ta est reliée soit à un générateur DC qui est réglé en puissance, soit à l'alimentation du système HIPIMS. Le porte-substrat est placé sur un plateau qui peut fonctionner selon un

mode statique, dynamique ou alterné. Tous les dépôts réalisés par les procédés IPVD et HIPIMS sont réalisés dans ce réacteur.

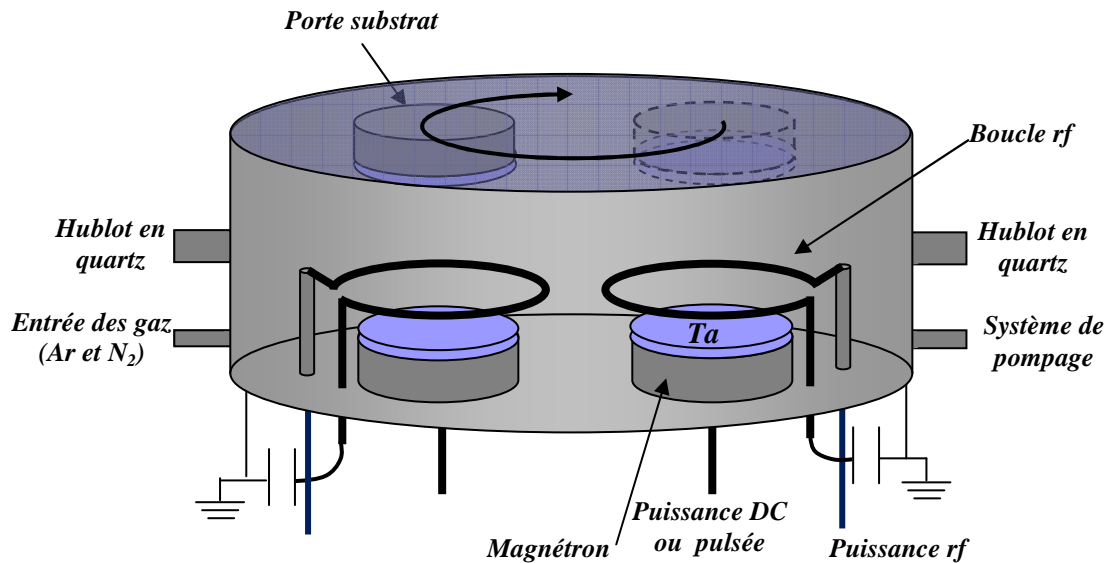


Fig. III.2 : Schéma du réacteur Alliance Concept.

Les paramètres de dépôt sont détaillés au niveau du tableau III.2.

a. Les paramètres du plasma

- La puissance P_{DC} délivrée sur la cible, est comprise entre 0 et 300 W. Nous avons choisi deux puissances de travail 80 W (1 W/cm^3) et 160 W (2 W/cm^3) pour le procédé PCM.

b. La pression p dans l'enceinte, est régulée par l'ouverture d'une vanne de laminage entre l'enceinte et le système de pompage. Lors de cette étude, nous avons fait varier la pression entre 0.5 et 5 Pa. La pression résiduelle est 3×10^{-4} Pa.

- Les débitmètres utilisés imposent un débit d'argon (d_{Ar}) compris entre 0 et 100 sccm et un débit de N_2 (d_{N_2}) compris, entre 0 et 50 sccm ou entre 0 et 10 sccm. Nous avons fixé le débit total ($d_{Total} = d_{Ar} + d_{N_2}$) à 50 sccm. Nous avons utilisé deux bouteilles de N_2 : une bouteille contenant N_2 pur (pureté de gaz: 99,994 %) et une autre avec un mélange Ar - N_2 (80 % de Ar et 20 % de N_2) qui permet de fournir un plus faible débit de N_2 tout en conservant le même débitmètre.

c. Les paramètres du substrat

- La température de substrat T_s , peut être flottante ou régulée jusqu'à 500 °C. Nous avons travaillé à température flottante.

- La polarisation de substrat : le porte-substrat peut être flottant, connecté à la masse ou polarisé négativement par une alimentation DC externe. Nous avons polarisé le substrat jusqu'à -60 V.

| Procédé de dépôt | PCM | RF-IPVD | HIPIMS |
|-------------------------------|----------|----------|----------|
| P_{DC} magnétron (W) | 80 → 160 | 80 | |
| P_{RF} boucle (W) | | 50 → 300 | |
| Durée d'impulsion (μ s) | | | 2.5 → 10 |
| Fréquence de répétition (kHz) | | | 0.07 → 1 |
| Pression (Pa) | 0.5 → 5 | 0.5 → 5 | 0.5 → 5 |
| Débit Ar (sccm) | 40 → 50 | 40 → 50 | 40 → 50 |
| Débit N ₂ (sccm) | 0 → 10 | 0 → 10 | 0 → 10 |
| Polarisation du substrat (V) | 0 → -60 | 0 → -60 | 0 → -60 |

Tableau III.2 : Paramètres de dépôt pour les procédés PCM, RF-IPVD et HIPIMS.

III-1-2 Le système d'alimentation de l'impulsion

Pour travailler avec le procédé HIPIMS nous avons utilisé le système décrit dans le brevet [73] déposé en commun par les équipes du LPGP (Université d'Orsay) et du LCIA (Université de Mons-Hainaut) (Fig. III.4). Ce système permet d'être utilisé avec une alimentation continue sans aucune modification structurelle du réacteur (Fig. III.2). En effet, le dispositif de découpage de la tension s'intercale entre le générateur continu haute tension et la cathode magnétron. L'ensemble du réacteur est donc similaire à ce qui a été présenté précédemment. La tension et le courant du magnétron peuvent être mesurés et enregistrés sur l'oscilloscope.

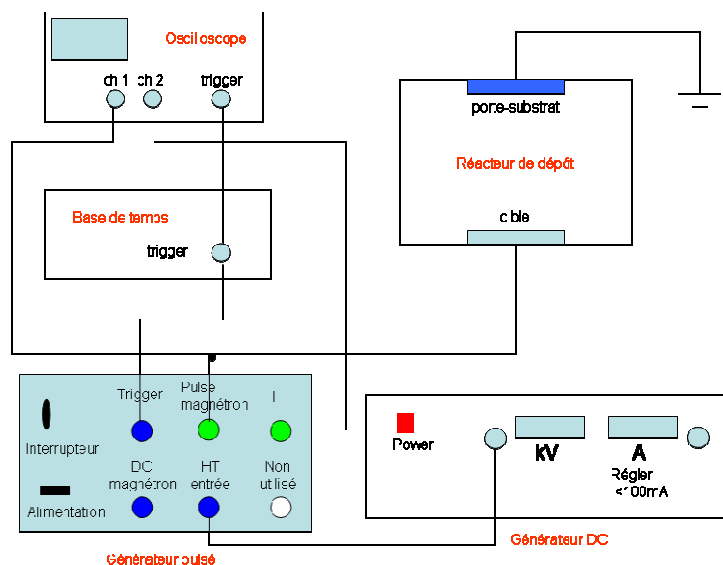


Fig. III.4 : Schéma de l'alimentation pour le procédé HIPIMS

III-1-3 La préparation des substrats

Les substrats de silicium utilisés sont des disques de 8 pouces de diamètre et d'orientation (100). Leur résistivité nominale est comprise entre 1 et 50 Ω .cm.

Les substrats de Si ou SiO₂ sont systématiquement dégraissés avant d'être placés dans le réacteur de dépôt. Le dégraissage consiste à les plonger dans 3 bains successifs : trichloréthylène, acétone et isopropanol (fig. III-3). L'action de ces solvants est amplifiée par l'utilisation d'ultrasons. Ils sont ensuite séchés à l'azote avant leur introduction dans le SAS du bâti de dépôt.

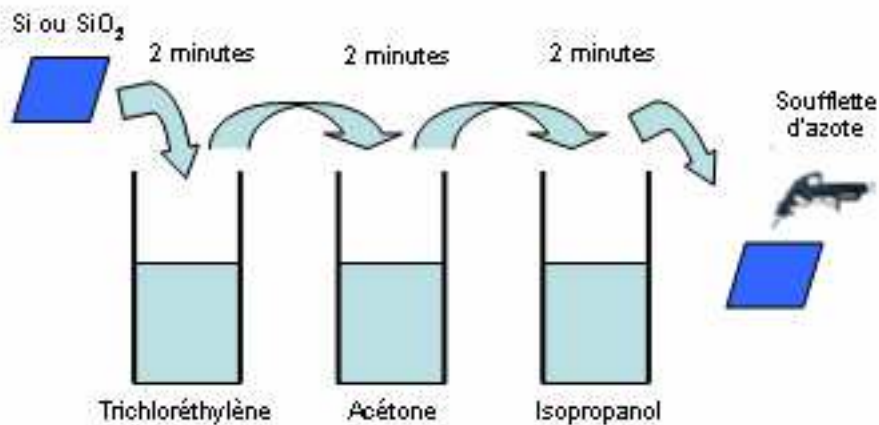


Fig. III.3 : Préparation des substrats de silicium et de silice avant introduction dans le réacteur.

III-2 Les outils de diagnostic du plasma

Nous avons utilisé la **spectroscopie d'émission optique (SOE)** pour analyser le plasma. La spectroscopie d'émission optique est une méthode d'analyse répandue en physique des décharges. Le principe consiste à détecter les photons émis par la désexcitation radiative des différentes espèces excitées du plasma. L'énergie de ces photons est quantifiée et le spectre d'émission est donc constitué de raies. Chaque élément a un spectre d'émission qui lui est propre, compris entre le proche ultraviolet et le proche infrarouge ; il est donc aisément identifiable par spectroscopie d'émission optique. Le principal avantage de cette technique, outre sa facilité de mise en œuvre, est qu'il s'agit d'une méthode d'analyse in-situ qui ne perturbe pas le milieu et permet, de ce fait, de suivre en temps réel un procédé. En revanche il

est difficile de rendre l'analyse quantitative car l'intensité des raies dépend de beaucoup de paramètres (densité et température électronique, section efficace d'excitation etc...)

III-3 Les techniques de caractérisation de films minces

Dans cette partie nous allons présenter les différentes techniques d'analyse des films minces qui ont été utilisées dans le travail de thèse, que nous divisons en trois parties :

- Les technique d'**analyse par faisceau d'ions (IBA)**, comprenant la **septométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)**, l'**analyse par réactions nucléaires (NRA)**,
- Les technique **optiques**, incluant la **réflectométrie de rayons X (XRR)**, la **diffraction de rayons X (XRD)** et la **spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)**,
- **La méthode des quatre pointes.**

Nous allons juste donner le principe des différentes techniques sans rentrer dans les détails, celles-ci ayant été par ailleurs largement décrites [79].

III-3-1 Les technique d'analyse par faisceaux d'ions

Dans le cadre de cette thèse, les expériences de microanalyse nucléaire ont été réalisées avec l'accélérateur Van de Graaff 2.5 MeV appartenant à l'Institut des Nanosciences de Paris (UMR-UPMC). Pour déterminer la composition, la densité atomique et la contamination en oxygène des couches minces de Ta et TaN, nous avons utilisé les méthodes **RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy)** et **NRA (Nuclear Reaction Analysis)** [79]

III-3-1-1 L'analyse par rétrodiffusion Rutherford (RBS)

Cette méthode est de loin la méthode d'analyse par faisceau d'ions la plus utilisée en science des matériaux. Elle repose sur la diffusion élastique (conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement du système projectile-cible) de l'ion incident due à l'interaction coulombienne entre le noyau du projectile (ions rapides) et celui de l'atome-cible. L'échantillon analysé est généralement bombardé par un faisceau de particules ${}^4\text{He}^+$

rétrodiffusées élastiquement par les noyaux des atomes constituant la cible. Nous obtenons par cette méthode une détection et un dosage d'**éléments lourds sur une matrice d'atomes plus légers**.

Sur la fig. III-5 nous représentons un spectres RBS obtenus expérimentalement sur un film de Ta déposé sur un substrat de Si. La largeur des raies va dépendre de l'épaisseur du film. Pour un film mince, chaque élément va donner lieu à une raie fine sur le spectre RBS. Si le film est épais, les particules incidentes subissent un freinage avant d'être diffusées et les raies s'élargissent.

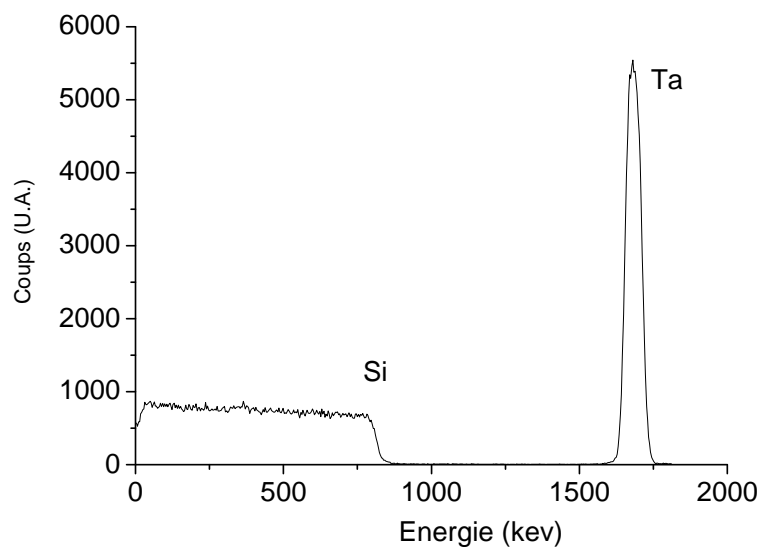


Fig. III.5 : Spectre typique RBS d'un film de Ta déposé sur Si.

La détermination du nombre d'atomes. cm^{-2} N de l'espèce est obtenu à partir de l'intégrale du comptage du pic dans le spectre en énergie par la formule suivante :

$$Y(E) = \frac{d\sigma(E)}{d\Omega} \times Q \times N \times \Delta\Omega \quad (\text{III.1})$$

où $Y(E)$ est le nombre de particules rétrodiffusées, $\frac{d\sigma(E)}{d\Omega}$ la section efficace de diffusion élastique de Rutherford, Q le nombre de particules incidentes, $\Delta\Omega$ l'angle solide défini par le détecteur et N le nombre d'atomes. cm^{-2} de l'espèce analysée. En pratique, nous utilisons un échantillon référence composé d'atomes de bismuth implantés dans du silicium. La comparaison des intégrales de comptage, obtenues dans les mêmes conditions pour l'élément

bismuth et l'élément inconnu de masse M de la cible analysée, conduit à la détermination de N , sachant que la section efficace de Rutherford varie en Z^2 . Nous avons alors :

$$N = N_{réf} \left(\frac{Y}{Y_{réf}} \frac{Z_{réf}^2}{Z^2} \right) \quad (\text{III.2})$$

III-3-1-2 L'analyse par réaction nucléaire (NRA)

Les réactions nucléaires peuvent être décrites de la façon suivante [79]: une particule a , d'énergie E_a , interagit avec le noyau cible X pour former sous l'effet des forces nucléaires un noyau composé. Elaboré à une très grande énergie, ce noyau est instable, et il se désexcitera en un temps très court, de l'ordre de 10^{-17} à 10^{-20} s. Le noyau résiduel Y est le produit de la réaction nucléaire $a + X \rightarrow b + Y$, b étant la particule qui sera détectée et analysée. La notation la plus commune pour décrire une réaction nucléaire est :

$$X(a,b)Y \quad (\text{III.3})$$

De telles réactions ne se produisent qu'avec des noyaux-cibles légers, car la répulsion électrostatique (barrière coulombienne) devient trop forte avec des noyaux plus lourds et empêche l'ion incident de s'approcher suffisamment du noyau-cible pour induire la réaction nucléaire. C'est pour cette raison que l'analyse par réactions nucléaires est utilisée pour le **dosage des éléments légers**. L'analyse par réactions nucléaires est très complémentaire de l'analyse par rétrodiffusion coulombienne car cette dernière technique permet de doser les éléments lourds présents dans une matrice composée d'éléments plus légers.

Le nombre de particules Y émises, dans la direction θ pour un angle solide $\Delta\Omega$ défini par le détecteur, s'écrit :

$$Y = \sigma_{eff}(\theta, E) \times Q \times N \times \Delta\Omega \quad (\text{III.4})$$

où N est le nombre d'atomes.cm⁻² de l'espèce analysée, Q le nombre de particules incidentes et $\sigma_{eff}(\theta, E)$ la section efficace pour une énergie E de la particule incidente dans la direction θ .

De la même façon que dans le cas des mesures RBS, nous utilisons un échantillon contenant un nombre $N_{réf}$ connu d'atomes.cm⁻². Nous en déduisons alors N en comparant les nombres $Y_{réf}$ et Y de l'élément mesuré dans les mêmes conditions expérimentales.

$$N = N_{réf} \left(\frac{Y}{Y_{réf}} \right) \quad (\text{III.5})$$

Au cours de ce travail de thèse, nous avons quantifié par différentes réactions nucléaires les nucléides ^{16}O (contaminant) dans les films de Ta et TaN et ^{14}N dans les films de TaN.

Dosage de ^{16}O dans les films Ta

Pour doser le nucléide ^{16}O dans les films Ta, nous avons utilisé la réaction $^{16}\text{O}(d, p_1)^{17}\text{O}$ [79] avec des deutons d'énergie 830 keV et un angle de détection $\theta=150^\circ$. Le pic p_1 est le pic le plus couramment utilisé, pour quantifier l'oxygène dans un film mince, du fait de sa section efficace plus importante que celle du pic p_0 [$^{16}\text{O}(d, p_0)^{17}\text{O}$] à 830 keV - $\theta=150^\circ$.

Dosage de ^{16}O dans les films TaN

Pour le dosage de l'oxygène dans les films de TaN, le pic p_1 provenant de la réaction $^{16}\text{O}(d, p_1)^{17}\text{O}^*$ à 830 keV- 150° interfère avec le pic p_6 provenant de la réaction $^{14}\text{N}(d, p_6)^{15}\text{N}^*$ à 830 keV- 150° [79]. La difficulté est levée en utilisant le pic p_0 qui n'est usuellement pas utilisé, étant donné sa plus faible section efficace et les effets d'interférences de la réaction $\text{D}(d, p)\text{T}$ [79] provenant du deutérium implanté par le faisceau incident dans l'échantillon. Ce dernier effet est évité, en choisissant un angle de détection à 90° , qui optimise aussi la section efficace de p_0 .

Dosage de ^{14}N dans les films de TaN

La réaction utilisée pour le dosage de l'azote est la suivante : $^{14}\text{N}(d, \alpha)^{12}\text{C}$ à 1450 keV avec un angle de détection $\theta=150^\circ$.

III-3-2 Les techniques optiques

III-3-2-1 La réflectométrie de rayons X (XRR)

Les analyses de réflectométrie de rayons X ont été menées sur le goniomètre Philips X'Pert du Laboratoire de Physique des Solides à Orsay.

La réflectométrie X est une méthode optique qui permet d'obtenir **l'épaisseur physique d'une couche mince avec une grande précision et d'estimer les rugosités de surface et d'interface d'une structure substrat/film**. Elle permet également de déterminer la densité de la couche.

La méthode de mesure des épaisseurs, des densités électroniques, des rugosités de surface et d'interface des couches très minces par interférences de rayons X est aussi appelée **méthode des franges de Kiessig**. Le système de franges observées se produit entre les faisceaux de divergence réfléchis par la face externe de la couche supérieure d'une part, et par les différentes interfaces internes séparant les matériaux de densité électronique différente.

Considérons le système film/substrat représenté sur la fig. III-6. Lorsque le faisceau incident rencontre la surface, il y a à la fois réflexion et réfraction, le faisceau réfracté se réfléchit partiellement sur le substrat et subit une nouvelle réfraction lorsqu'il émerge de la surface (trajet L'). Ce faisceau ainsi que celui réfléchi par la surface (trajet L) interfèrent. La différence de trajet L - L' entre ces deux faisceaux est :

$$L - L' = \Phi + 2t\sqrt{\cos^2 \theta_c - \cos^2 \theta_i} \quad (\text{III.6})$$

avec t l'épaisseur de la couche, Φ le déphasage à la réflexion (soit égal à 0, soit à $\lambda/2$), θ_i l'angle incident et θ_c l'angle critique.

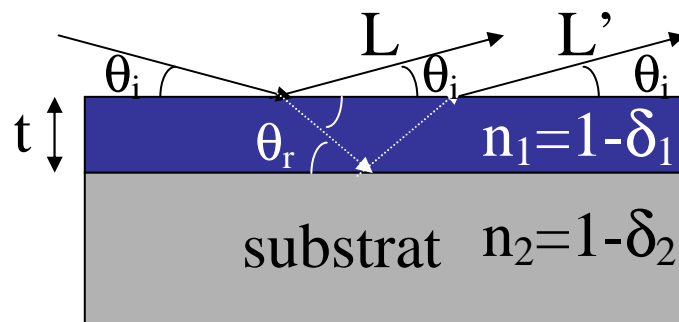


Fig. III.6 : Réflexion sur une couche mince.

Lorsque l'angle de rasance θ_i croît, la différence de trajet optique permet d'obtenir successivement des interférences constructives et destructives provoquant l'apparition de franges sur le spectre (fig III-7). La distance entre chaque frange est directement reliée à l'épaisseur de la couche.

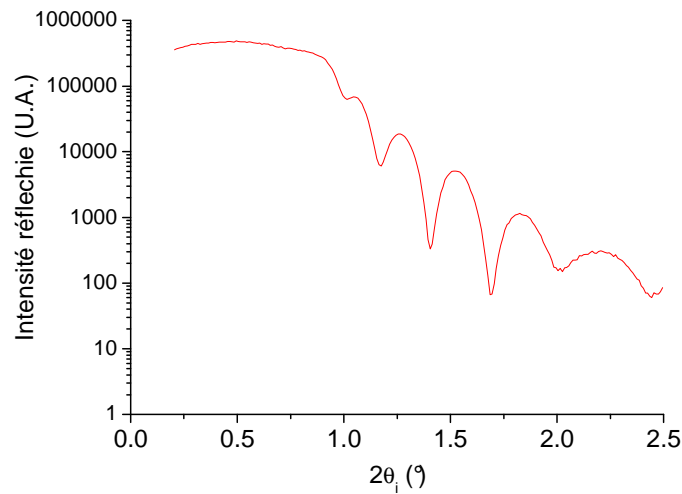


Fig. III.7 : Profil de réflectivité d'un film de Ta de 25.3 nm d'épaisseur.

Le vecteur de diffusion $\overrightarrow{S_{corr}}$ dans la couche s'écrit :

$$|\overrightarrow{S_{corr}}| = \frac{m}{t} - \frac{\Phi}{\lambda t} = \frac{2}{\lambda} \sqrt{\cos^2 \theta_c - \cos^2 \theta_i} \quad (\text{III.7})$$

où m est l'ordre d'interférence et λ la longueur d'onde. Les franges d'épaisseur sont donc équidistantes quand leur position est exprimée dans l'espace du vecteur de diffusion à l'intérieur du matériau.

Le tracé de l'ordre m en fonction du vecteur de diffusion $\overrightarrow{S_{corr}}$ permet de déterminer l'épaisseur t d'une couche mince avec une précision dépendant du contraste d'indice aux interfaces air/couche et couche/substrat, et du nombre de franges de Kiessig.

III-3-2-2 La diffraction de rayons X (XRD)

Les analyses de microstructure des films minces par diffraction de rayons X ont été menées sur le goniomètre Philips X'Pert du Laboratoire Francis Perrin au CEA saclay.

La diffraction de rayons X permet d'identifier les différentes phases présentes dans le film analysé ainsi que leur texture. L'espacement entre les plans cristallins est donné par la formule de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda \quad (\text{III.8})$$

où d_{hkl} est la distance inter-réticulaire ou la distance entre deux plans de la famille $\{hkl\}$ de cristallin, θ_{hkl} l'angle auquel apparaît le pic, et λ la longueur d'onde associée aux rayons X.

A partir du spectre de diffraction X, nous pouvons calculer la taille moyenne des cristallites par la méthode de Scherrer.

$$t_{hkl} = \frac{\lambda}{w \cos(2\theta_{hkl} / 2)} \quad (\text{III.9})$$

où t_{hkl} est la taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans $\{hkl\}$, w le largeur du pic à mi-hauteur en radians et $2\theta_{hkl}$ l'angle au sommet du pic.

Tous les spectres que nous présentons correspondent à des mesures en θ - 2θ qui ne détectent que les plans cristallins parallèles au substrat.

III-3-2-3 La spectroscopie de photoélectrons par rayon X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons par rayon X monochromatique [Al K α (1486.6 eV)] fournit des informations sur les éléments présents à la surface de l'échantillon, la nature des liaisons chimiques et la composition chimique d'une couche (analyse semi-quantitative).

L'échantillon est irradié par un faisceau monochromatique de photons X. Si l'énergie du photon X est supérieure à la liaison d'un électron du coeur de l'atome à analyser, le photon X est absorbé et un électron d'atome est alors éjecté. C'est l'effet photoélectrique. Les photoélectrons émis sont collectés et comptés en fonction de leur énergie cinétique. Il en résulte un spectre donnant l'intensité du signal en fonction de l'énergie. Les valeurs de l'énergie cinétique (E_C) sont converties en énergie de liaison de l'électron sur l'orbital atomique L (E_L) par la relation d'Einstein :

$$E_L = h\nu - E_C \quad (\text{III.10})$$

où le terme $h\nu$ est l'énergie des photons incidents (h est la constante de Planck et ν la fréquence du rayonnement X).

Un photoélectron peut subir des collisions inélastiques avec la matière avant d'atteindre la surface de l'échantillon et perdre une partie de son énergie cinétique initiale (E_C). Seuls les photoélectrons d'énergie cinétique E_C sont comptabilisés, ces photoélectrons ne subissent aucune collision, proviennent essentiellement de la surface de matière.

L'énergie de liaison de l'électron est essentiellement caractéristique de la nature de l'atome.

L'énergie de liaison d'un électron peut légèrement se décaler (de 0.1 à quelques eV) quand l'atome est engagé dans des liaisons chimiques, un spectre XPS permet donc d'obtenir des informations sur la **nature des liaisons chimiques**.

III-3-3 La méthode des quatre pointes

La méthode des 4 pointes est utilisée pour mesurer la résistivité d'un lingot, d'une tranche ou d'une couche déposée sur un substrat isolant [80]. On applique sur l'échantillon 4 pointes métalliques qui sont alignées. Les 2 pointes externes servent à conduire le courant et les deux autres pointes servent de prise de potentiel (Fig. III.8). On peut déterminer ainsi le rapport $\frac{\Delta V}{I}$: ce rapport est relié à la résistivité du matériau, constituant la couche mince si celle-ci est isolée du substrat. Si la taille de l'échantillon que l'on analyse est très supérieure à l'espacement entre les pointes, on a la relation suivante [80]:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} t \frac{\Delta V}{I} = 4.53t \frac{\Delta V}{I} \quad (\text{III.11})$$

où t est l'épaisseur de la couche mince.

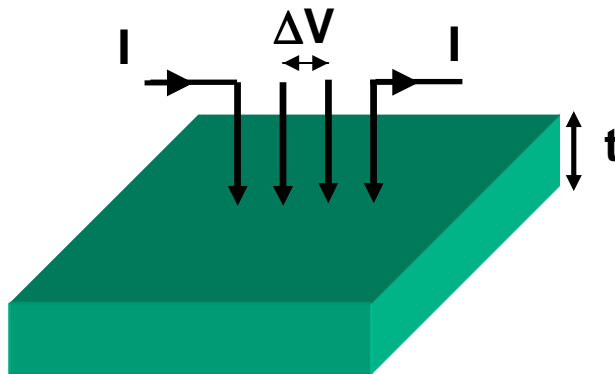


Fig. III.8 : Schéma de principe de la méthode des quatre pointes.

Chapitre IV

Dépôt de films minces de Ta obtenus par PCM, RF-IPVD et HIPIMS

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés de la décharge et des films minces de Ta déposés par deux techniques de dépôt différentes : la pulvérisation cathodique magnétron conventionnelle (PCM) et la pulvérisation cathodique à forte taux d'ionisation (RF-IPVD et HIPIMS). Nous allons tenter d'une part de corrélérer les caractéristiques du plasma utilisé avec les propriétés des films minces de Ta et d'autre part de comparer les performances de ces trois techniques. Dans cet objectif, nous avons étudié l'influence de divers paramètres de dépôt comme la puissance appliquée sur la cathode magnétron, la pression de dépôt, la tension de polarisation au niveau du porte-substrat, la puissance RF injectée sur la boucle dans le cas d'un dépôt en RF-IPVD, la fréquence et la durée d'impulsion pour un dépôt en HIPIMS.

IV-1 Paramètres des décharges étudiées

Les conditions de dépôt sont présentées dans le tableau III.2. Pour le dépôt de films minces de Ta, nous avons utilisé une décharge en argon pur et nous détaillons ci-dessous les autres paramètres de dépôt :

- En PCM : la puissance DC (P_{DC}) appliquée sur la cible (surface de 81.1 cm²) a été fixée à 80 W ou 160 W, la pression de travail (p) de 0.5 Pa à 5 Pa.
- En RF-IPVD : la puissance DC (P_{DC}) appliquée sur la cible a été fixée à 80 W comme pour le procédé PCM et la puissance RF (P_{RF}) appliquée sur la boucle a été variée entre 50 et 300 W. La pression de travail (p) est fixée à 5 Pa pour avoir une bonne efficacité d'ionisation et une bonne vitesse de dépôt [81].
- En HIPIMS : le pic de tension (U) a été fixé à 1 kV, la durée d'impulsion (τ) à 10 μ s [73][82] et la pression de travail (p) de 0.5 à 5 Pa. La fréquence d'impulsion (f) a été variée pour obtenir une même puissance moyenne (P_{moy})* sur une période (80 W) du signal afin de pouvoir faire une comparaison avec le procédé PCM.

$$* P_{moy} = \frac{1}{T} \int_0^T P(t) dt$$

Le débit d'argon a été fixé à 50 sccm. L'ouverture de la vanne de laminage entre le système de pompage et l'enceinte du réacteur a été réglée pour atteindre la pression de dépôt souhaitée. Nous avons enfin polarisé le porte-substrat entre 0 et -60 V.

IV-2 Propriétés des décharges magnétrons

Nous allons d'abord présenter les caractéristiques électroniques des trois décharges utilisées lors de cette étude (PCM, RF-IPVD et HIPIMS). Par spectroscopie d'émission optique nous tenterons ensuite d'identifier les différentes espèces présentes dans la décharge.

IV-2-1 Caractéristiques courant-tension des décharges étudiées

IV-2-1-1 PCM conventionnelle

La Fig. IV.1 représente l'évolution de la tension et du courant au niveau de la cathode magnétron en fonction de la pression de dépôt. Nous avons fixé la puissance DC appliquée à la cible à 80 W et fait varier la pression de 0.5 à 5 Pa en gardant le flux d'argon constant et égal à 50 sccm.

Nous observons que le courant magnétron croît alors que la tension magnétron décroît avec l'augmentation de pression de 0.5 à 5 Pa. Ceci est logique ; en effet le courant magnétron peut s'exprimer par:

$$I_m = (1 + \gamma_e) I_{ion} \quad (\text{IV.1})$$

où I_{ion} est le courant d'ions incidents et γ_e^* le coefficient d'émission secondaire.

Les électrons émis de la cible par impact d'ions argon acquièrent une énergie de deux ou trois centaines eV dans la gaine cathodique. Ces électrons rapides sont confinés dans le champ magnétique créé par le magnétron et peuvent ainsi ioniser plusieurs particules dans la phase gazeuse avant d'atteindre les parois du réacteur. Les ions argon ainsi créés peuvent diffuser vers la cathode, bombarder la cible et induire des électrons secondaires. A haute pression (5 Pa par rapport 0.5 Pa), la densité d'atomes d'argon étant plus grande, un électron rapide pourrait rencontrer plus d'atomes d'argon et donc en ioniser davantage. La densité d'Ar⁺

* $\gamma_e = 0.016(E_i - 2\phi)$ [83]

augmente et le flux d'Ar⁺ au niveau de la gaine cathodique également. D'après l'équation IV.1, le courant croît avec le flux d'Ar⁺. Comme la puissance est fixée, la tension décroît avec l'augmentation du courant.

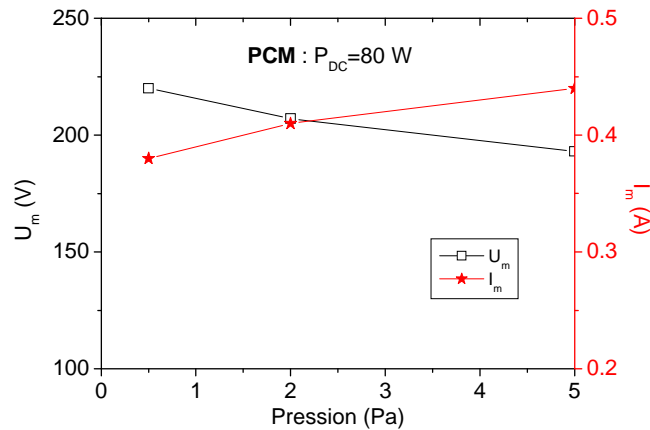


Fig. IV.1 : Evolution de la tension et du courant magnétron lors d'un dépôt en PCM.

IV-2-1-2 RF-IPVD

La Fig. IV.2 représente l'évolution de la tension magnétron et du courant magnétron en fonction de la puissance RF (P_{RF}) appliquée sur la boucle (P_{RF} est nulle pour le cas de la décharge en PCM). Nous avons fixé la puissance DC appliquée sur la cible à 80 W.

Quand P_{RF} est inférieure à 50 W, la tension et le courant magnétron ne varient pas. Il y a une chute de la tension magnétron et un accroissement du courant magnétron lorsque P_{RF} varie de 50 à 100 W. A partir de 100 W, on peut constater une légère augmentation du courant magnétron et en parallèle une diminution de la tension magnétron.

Ce comportement peut s'expliquer de la façon suivante :

- quand P_{RF} est inférieure à 50 W, le plasma secondaire créé par la boucle polarisée en RF est dans le mode dit capacitif : ce plasma est bien localisé dans la zone autour de la boucle et la densité d'électrons est faible. Ainsi le plasma secondaire ne peut pas interagir sur le plasma magnétron.
- l'augmentation du courant magnétron et la chute de la tension magnétron lorsque P_{RF} varie de 50 à 100 W sont liées au couplage de la boucle RF. Cette gamme de puissance correspond au passage du **mode de couplage capacitif** vers le **mode de couplage inductif** (chapitre II). La densité d'électrons en mode inductif est environ une dizaine de fois plus grande que celle

en mode capacitif [69] et l'ionisation des atomes d'argon est plus efficace. Les ions d'argon ainsi créés peuvent diffuser vers la cible et vont par ce biais augmenter la densité d'ions d'argon dans le plasma magnétron. Il en résulte un accroissement du flux et du courant d'ions vers la cible, et donc une augmentation du courant magnétron (équation IV.1). La tension magnétron ainsi diminue, la puissance DC appliquée sur la cible demeurant constante.

- dès que P_{RF} est assez élevée (supérieure à 100 W), le plasma secondaire passe en mode inductif. Comme la densité d'électrons dans le plasma secondaire augmente avec la puissance RF dans le mode inductif [69], le courant magnétron ainsi croît et la tension magnétron décroît avec l'augmentation de la puissance RF appliquée sur la boucle (de 100 à 250 W).

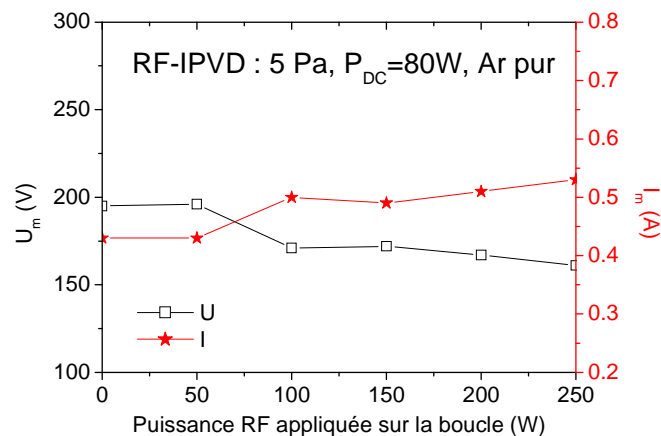


Fig. IV.2 : Tension et courant magnétron en fonction de la puissance rf appliquée sur la boucle.

IV-2-1-3 HIPIMS

La Fig. IV.3 illustre les variations de la tension et du courant de cathode lors d'une impulsion. Au début de l'impulsion, lorsque la tension de -1000 V environ est appliquée, le temps de réponse du courant est très rapide (temps de montée de quelques μs) grâce au système de **préionisation** qui permet de maintenir le courant magnétron à 4 mA pendant le post-décharge. Après chaque impulsion, la tension magnétron est voisine de 0. En effet, la densité électronique résiduelle étant grande, il y a besoin juste d'une très faible tension pour imposer un courant magnétron de 4 mA. Dans certain cas, lorsque la densité électronique résiduelle entre deux impulsions devient très faible, la tension de préionisation prend des valeurs relativement élevées (environ à -200 V) comme le montre la Fig. IV.3.

Pendant une impulsion, nous observons que la tension de la décharge diminue lorsque le courant augmente. Deux raisons peuvent être invoquées pour expliquer ce phénomène :

- l'impédance du plasma diminue avec l'augmentation du courant de la décharge,
- la tension aux bornes du condensateur de l'alimentation pulsée diminue pendant la décharge.

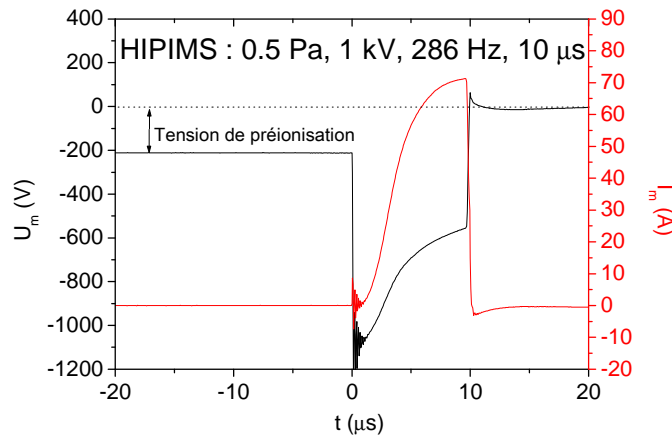


Fig. IV.3 : Tension et courant de cathode lors d'une impulsion en dépôt HIPIMS

a) L'effet de la pression

La tension et le courant magnétron sont présentés pour différentes pressions, respectivement sur les figures IV.4a et IV.4b. A plus faible pression, le temps de montée du courant ($t_{\text{délai}}$) est plus important alors que le courant se sature à une valeur moins grande. Pour des pressions supérieures à 2 Pa, le comportement de la tension et du courant magnétron en fonction du temps est peu sensible à la valeur de la pression [84].

On peut constater sur la Fig. IV.4a que la tension magnétron, juste avant l'impulsion n'est pas nulle mais présente une certaine valeur voisine de -200 V, c'est la **tension de préionisation**.

La Fig. IV.4c représente cette tension de préionisation sur une période du signal, pour différentes pressions. La tension de préionisation apparaît plus rapidement et est plus élevée (en valeur absolue) pour les faibles pressions.

A plus forte pression, la densité électronique pendant l'impulsion est plus importante et le coefficient de diffusion des électrons est plus faible à haute pression. Par conséquent la densité électronique résiduelle est plus élevée pour les fortes pressions. La tension de

préionisation (environ -200 V), nécessaire pour maintenir un courant supérieur à 4 mA, apparaît donc plus tard et est moins élevée (en valeur absolue).

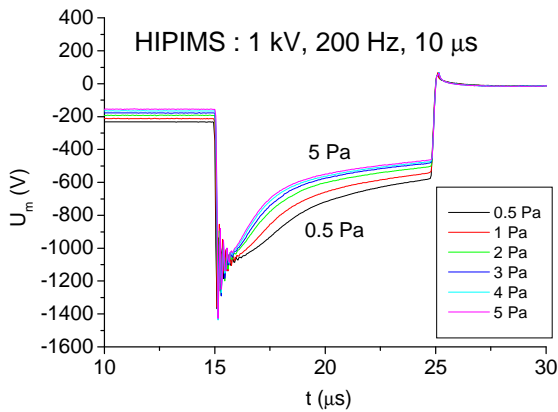


Fig. IV.4a : Tension magnétron pour différentes pressions en dépôt HIPIMS.

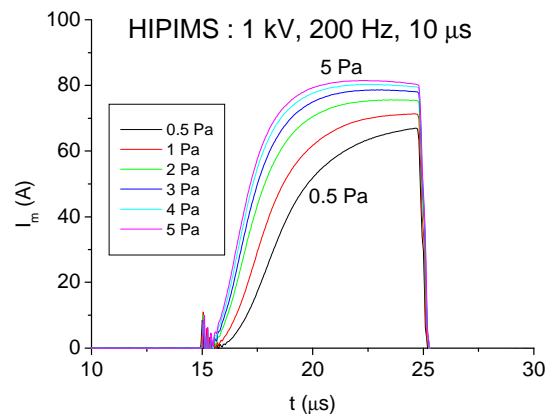


Fig. IV.4b : Courant magnétron pour différentes pressions en dépôt HIPIMS.

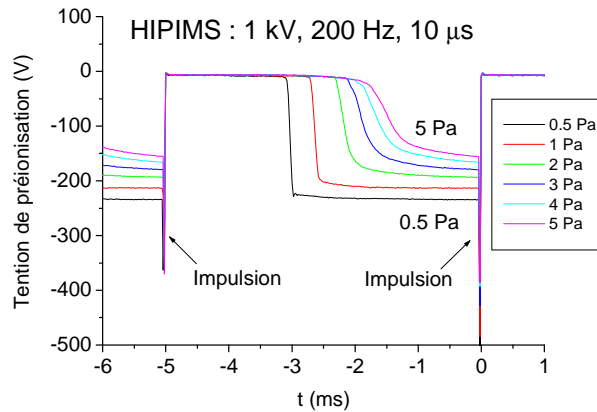


Fig. IV.4c : Tension de préionisation pour différentes pressions en dépôt HIPIMS.

b) L'effet de la durée d'impulsion

Les Fig. IV.5a et Fig. IV.5b représentent respectivement la tension et le courant magnétron dans une impulsion pour différentes durées d'impulsion (τ). Les comportements du courant et de la tension sont similaires pour les différentes durées d'impulsion. Cependant la puissance moyenne dans une impulsion croît avec la durée d'impulsion (Fig. IV.5c). La densité et la température électronique augmentant avec la puissance appliquée, il est donc préférable de travailler avec des durées d'impulsion élevées pour augmenter la densité électronique du plasma. Mais pour des durées d'impulsion au-delà de 10 μ s, des arcs électriques apparaissent dans la décharge. **Nous avons donc choisi de travailler à $\tau=10 \mu$ s.**

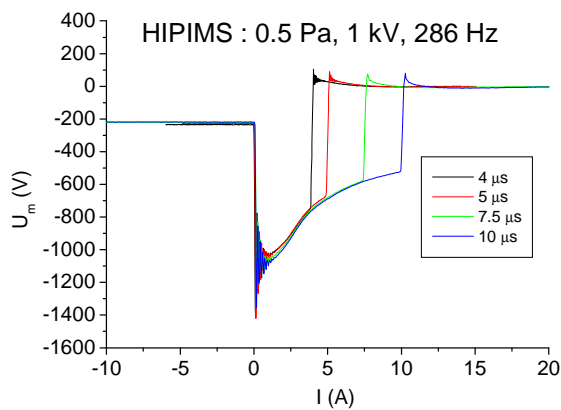


Fig. IV.5a : Tension magnétron pour différentes durées d'impulsion.

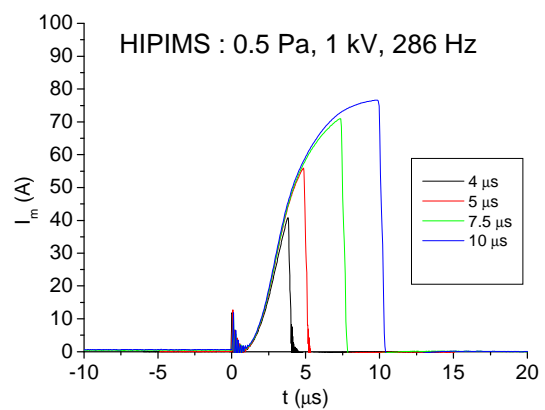


Fig. IV.5b : Courant magnétron pour différentes durées d'impulsion.

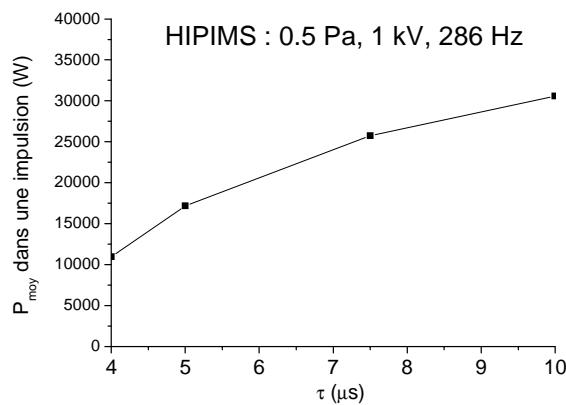


Fig. IV.5c : Variation de la puissance moyenne pour différentes durées d'impulsion.

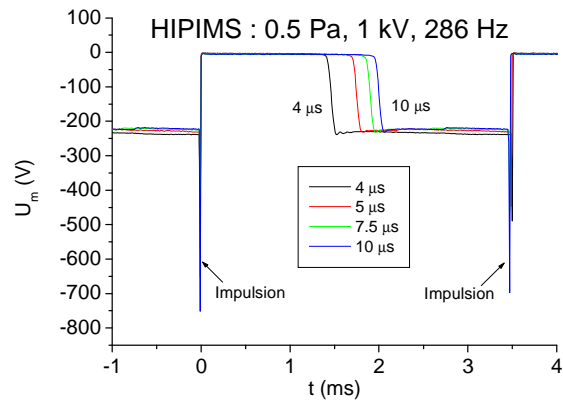


Fig. IV.5d : Tension de préionisation pour différentes durées d'impulsion.

Comme représenté sur la Fig. IV.5d, la tension de préionisation s'établit plus tard pour une durée d'impulsion de 10 µs. En effet, la densité résiduelle de charges initiale juste après une impulsion est plus grande lorsque τ est plus grand, le temps de décroissance pour atteindre une densité nécessitant une tension de préionisation de -200 V est donc plus important.

c) L'effet de la fréquence

Comme il est représenté sur les figures IV.6a, Fig. IV.6b et Fig. IV.6c, le comportement de la tension, du courant magnétron et de la tension de préionisation ne varie pas avec la fréquence du signal. La fréquence ne joue pas sur la puissance moyenne de l'impulsion mais joue sur la puissance moyenne du signal appliqué sur la cible. Dans ces conditions, pour

conserver une puissance moyenne constante sur une période avec différents paramètres de dépôt, nous avons fait varier la fréquence du signal.

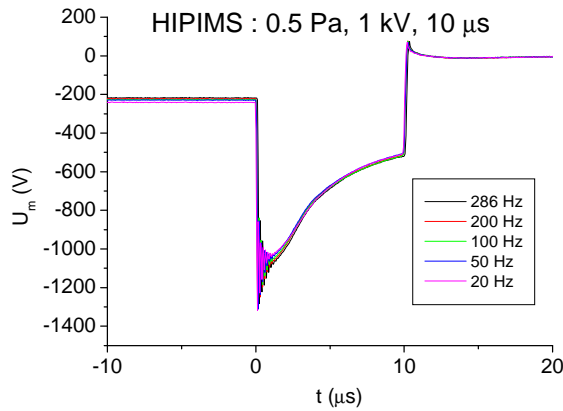


Fig. IV.6a : Variation de la tension magnétron pour différentes fréquences de l'impulsion.

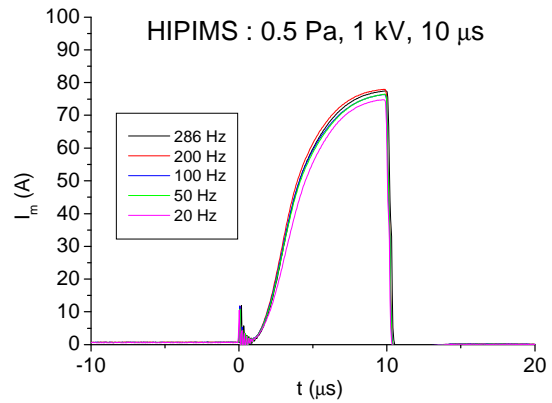


Fig. IV.6b : Variation du courant magnétron pour différentes fréquences de l'impulsion.

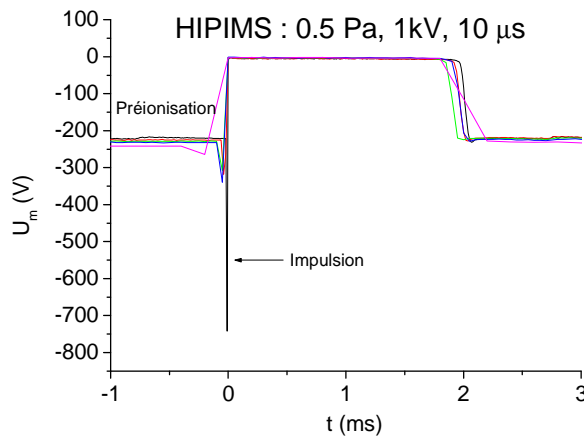


Fig. IV.6c : Variation de la tension de préionisation pour différentes fréquences de l'impulsion.

IV-2-1-4 Conclusion

En PCM, nous avons observé que le courant magnétron augmente et la tension magnétron diminue avec la pression de travail.

En RF-IPVD, nous avons observé la transition du mode de couplage capacitif vers le mode de couplage inductif (entre 50 et 100 W de P_{RF}). Le courant magnétron est plus fort en mode inductif et il augmente avec la puissance RF appliquée sur la boucle.

HIPIMS, nous avons observé que la pression de travail a une forte influence sur le courant magnétron. La puissance moyenne dans une impulsion augmente avec la durée de l'impulsion mais n'est pas modifiée par la fréquence du signal appliqué. Nous avons choisi une durée d'impulsion de 10 μ s pour déposer les films de Ta, notre but étant de travailler avec une puissance moyenne élevée dans l'impulsion tout en évitant de faire apparaître des arcs synonymes d'instabilité et donc de films de mauvaise qualité. Nous avons fait varier la fréquence du signal pour appliquer toujours la même puissance moyenne (80 W) sur la cible, cette valeur moyenne de puissance correspond à la valeur de la puissance DC appliquée sur la cible pour le procédé PCM et le procédé RF-IPVD.

IV-2-2 Etude des décharges par spectroscopie d'émission optique

Un spectre d'émission optique (SEO) est le résultat de la désexcitation radiative des différentes espèces excitées du plasma. Il permet donc d'identifier une partie des espèces présentes dans la décharge, d'obtenir des informations sur la densité des espèces excitées et sur la densité électronique.

IV-2-2-1 RF-IPVD

Nous avons optimisé les paramètres d'acquisition des spectres d'émission optique (largeur de fente, durée d'acquisition). La fibre optique est placée, perpendiculairement à l'axe cible - substrat, au niveau de la boucle derrière une lentille convexe pour capter le maximum de lumière provenant de la zone de la boucle.

Nous avons fait varier la puissance appliquée sur la boucle en fixant la pression de travail à 5 Pa (plasma d'Ar pur) et la puissance DC au niveau de la cible à 80 W.

La Fig. IV.7 représente quatre spectres d'émission optique du plasma RF-IPVD pour différentes puissances appliquées sur la boucle. Nous avons identifié les raies en utilisant les données publiées sur le site NIST [85]. Nous avons trouvé des raies correspondant au Ta atomique, mais pas de raie de Ta ionique. **Ceci confirme qu'en dépôt RF-IPVD, même à forte pression, le taux d'ionisation des atomes pulvérisés est très faible. Bien entendu**

cette affirmation se doit d'être modulée par le fait qu'en SEO ne sont observées que les espèces excitées.

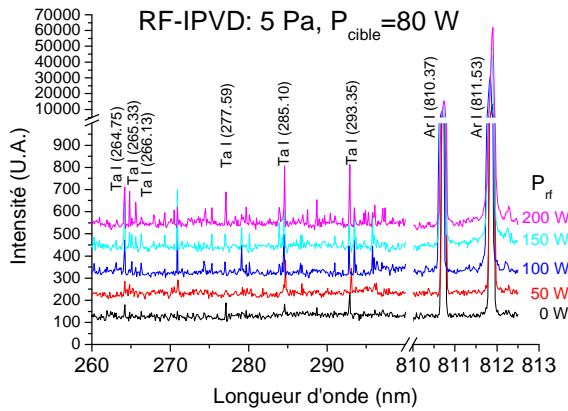


Fig. IV.7 : Spectre d'émission optique d'un plasma RF-IPVD utilisé lors de dépôts de films minces de Ta pour différentes puissances RF (P_{RF}) appliquées sur la boucle.

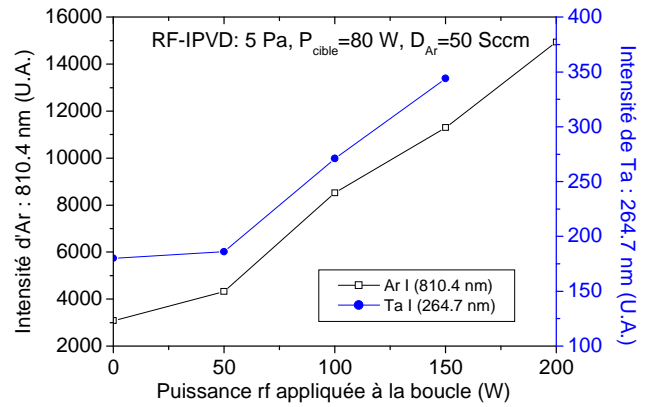


Fig. IV.8 : Intensité des raies d'Argon (810.4 nm) et de tantale (264.7 nm) en fonction de la puissance rf de la boucle.

Pour étudier plus précisément, l'effet de la puissance (P_{RF}) de la boucle sur l'excitation des atomes présents dans la décharge RF-IPVD, nous avons reporté sur la Fig. IV.8 l'intensité des raies atomiques d'Ar (810.4 nm) et de Ta (264.7 nm) en fonction de la puissance (P_{RF}). Nous pouvons constater qu'il y a un changement de pente entre 50 et 100 W qui est lié à la transition du mode capacitif vers le mode inductif et que l'intensité des raies d'Ar et de Ta augmente avec P_{RF} (après 50 W). Ceci est logique et nous l'expliquons ainsi :

L'intensité lumineuse issue de la désexcitation radiative d'un niveau excité, pour un élément A, peut s'exprimer de la façon suivante :

$$I(A^*) \propto n_A n_e C_{exc}(T_e) \quad (IV.2)$$

où n_A est la concentration atomique de l'espèce A, n_e la densité électronique et $C_{exc}(T_e)$ le taux d'excitation de l'état fondamental (A) par impact électronique vers l'état excité (A^*). Ce dernier coefficient est fonction de la fonction de distribution électronique.

En appliquant une puissance RF sur la boucle, la température électronique diminue avec la pression mais varie peu avec la puissance RF [69]. Ainsi, le coefficient $C_{exc}(T_e)$ ne varie pas avec la puissance RF appliquée sur la boucle.

La concentration d'atomes d'Ar à l'état fondamental (n_{Ar}), dépend essentiellement de la pression de travail (p). Pour nos conditions expérimentales, la pression est fixée à 5 Pa, n_{Ar} est donc constante.

La concentration d'atomes de Ta (n_{Ta}) dépend du flux de pulvérisation d'atomes de Ta. Comme la tension magnétron ne varie pas beaucoup (de 196 à 161 V) avec la puissance RF appliquée sur la boucle, on peut constater que le rendement de pulvérisation ($Y_{at/ion}$) est linéaire avec la tension magnétron (U) (vu Fig. II.6). Ainsi le flux d'atomes pulvérisés (F_{at})* est proportionnel à la puissance DC appliquée à la cible (P_{DC}) qui est constante et ainsi la concentration d'atomes de Ta (n_{Ta}) est constante.

Ainsi l'intensité des raies d'Ar et de Ta est quasiment liée à la densité d'électrons.

$$I(Ar) \propto n_e \quad (IV.3)$$

En mode capacitif (P_{RF} inférieure à 50 W), la densité électronique (n_e) est faible. En mode inductif (P_{RF} supérieure à 50 W), la densité est beaucoup plus grande que celle obtenue en régime capacitif et elle augmente avec la puissance RF. Ainsi l'intensité des raies d'Ar ou de Ta ne varie pas beaucoup lorsque P_{RF} est inférieure à 50 W et augmente vite dès que P_{RF} est supérieure à 50 W.

La figure IV.2 qui illustre les variations de la tension et du courant magnétron en fonction de la puissance RF appliquée sur la boucle montre que la transition capacitif \rightarrow inductif se situe entre 50 et 100 W. Ceci est confirmé par la variation des intensités de raies Ar et Ta observées en SEO (Fig. IV.8), variation se situant plutôt vers 50 W. La densité électronique augmentant avec la puissance RF d'une part, cette même puissance étant plus absorbée en mode inductif qu'en mode capacitif d'autre part, fait qu'il vaut mieux travailler à haute puissance. Mais à haute puissance, la tension d'autopolarisation de la boucle RF augmente, augmentation pouvant induire une pulvérisation de la boucle, et donc une contamination des films minces.

L'ensemble de ces arguments fait que nous avons choisi une puissance RF de la boucle égale à 250 W pour étudier l'effet de la polarisation du porte-substrat sur les propriétés physiques des films déposés en RF-IPVD.

* $F_{at} = Y_{at/ion} * F_{ion} \propto U_m * I_{ion} \propto U_m * I_m = P_{DC}$

IV-2-2-2 HIPIMS

La fibre optique est toujours placée, perpendiculairement à l'axe cible - substrat, mais nous l'avons rapprochée de la cible (2 à 3 cm de la cible) afin d'analyser le plasma du magnétron.

Nous avons fixé le pic de la tension à 1 kV et la durée d'impulsion à 10 μ s (durée classique pour cette alimentation [82]) pour le procédé HIPIMS. Pour garder la même puissance moyenne (80 W) qu'en procédé PCM, la fréquence a été fixée à 286 Hz pour 0.5 Pa et à 200 Hz pour 5 Pa.

Nous pouvons observer, à 0.5 Pa sur la Fig. IV.9a pour un dépôt en PCM, une seule raie correspondant aux atomes de Ta et plusieurs raies de Ta ionique en HIPIMS. Pour une pression de travail de 5 Pa en HIPIMS, nous visualisons sur la Fig. IV.9b des raies de Ta ionique et un faible raie de Ta atomique. Ces résultats prouvent que **les atomes de Ta pulvérisés sont ionisés à haute pression et même à basse pression en HIPIMS**. En comparant avec la Fig. IV.7, nous pouvons conclure que **le taux d'ionisation des atomes pulvérisés Ta en procédé HIPIMS est beaucoup plus grand qu'en procédé IPVD**.

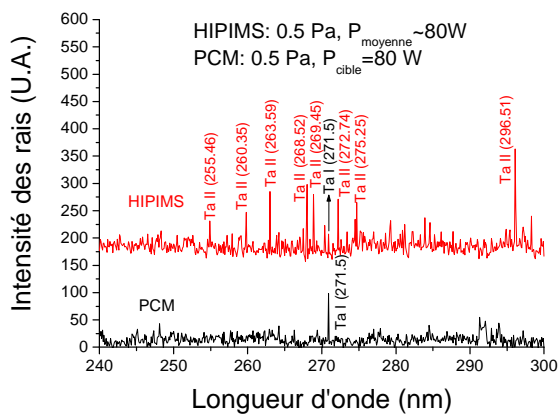


Fig. IV.9a : Spectre d'émission optique en PCM et HIPIMS à 0.5 Pa

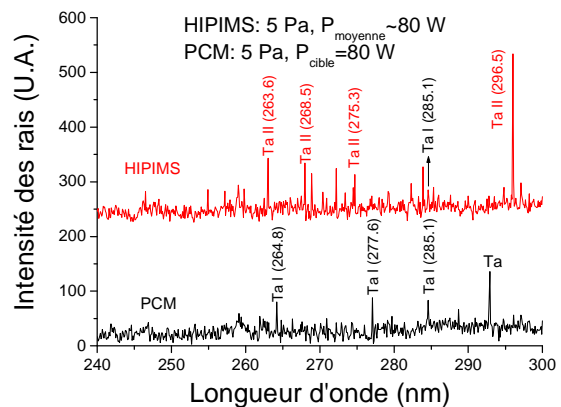


Fig. IV.9b : Spectre d'émission optique en PCM et HIPIMS à 5 Pa

En **conclusion** de cette étude menée sur les propriétés électronique et optique des décharges PCM, RF-IPVD et HIPIMS, nous avons mis en évidence la transition capacitif-inductif dans le cas d'un dépôt RF-IPVD. Malgré le fait que la densité électronique augmente avec la puissance RF en mode inductif, le taux d'ionisation des atomes de Ta pulvérisés reste très faible. Par contre, nous avons confirmé qu'en HIPIMS, le taux d'ionisation des Ta pulvérisés était plus important.

IV-3 Les propriétés physiques des films minces de Ta

Dans cette section nous allons présenter les propriétés des films minces de Ta réalisés par pulvérisation cathodique conventionnelle (PCM), RF-IPVD et HIPIMS. La cinétique de dépôt, la densité et la résistivité des films minces ainsi que leur contamination oxygène seront quantifiées par des techniques comme la réflectométrie X, la rétrodiffusion coulombienne (RBS), l'analyse par réactions nucléaires (NRA) et la méthode des 4 pointes. L'objectif est de comparer les trois procédés de dépôt et d'améliorer les propriétés des films minces en termes de masse volumique, de résistivité et de taux de recouvrement.

IV-3-1 La pulvérisation cathodique magnétron conventionnelle

Pour le procédé PCM, nous avons essentiellement étudié l'influence de trois paramètres de dépôt sur les propriétés des films de Ta: la pression, la puissance DC appliquée sur la cible et la tension de polarisation au niveau du porte-substrat.

IV-3-1-1 L'effet de la pression

a) Corrélation entre la cinétique de dépôt et la masse volumique des films minces de Ta

La figure IV.10 représente la vitesse de dépôt des films de Ta et la vitesse de dépôt des atomes de Ta (nombre d'atomes de Ta déposés par cm^2 et minute) en fonction de la pression pour le procédé PCM. On peut constater que la vitesse de dépôt des atomes diminue quand la pression de dépôt augmente, alors que la cinétique de croissance du film mince augmente. Ces deux comportements antagonistes induisent une décroissance de la masse volumique du film de Ta lorsque la pression augmente comme la figure IV.11 montre.

La masse volumique des films de Ta peut être déterminée en considérant d'une part le rapport entre la vitesse de dépôt des atomes de Ta (v_{at}) et la cinétique de croissance (v) des films et d'autre part la masse d'un atome de Ta ($181 \text{ g}/6.02 \cdot 10^{23}$) par la formule suivante :

$$d = \frac{v_{at} (at * cm^{-2} * min^{-1})}{v (cm * min^{-1})} \times \frac{181(g)}{6.02 \cdot 10^{23}} \quad (IV.4)$$

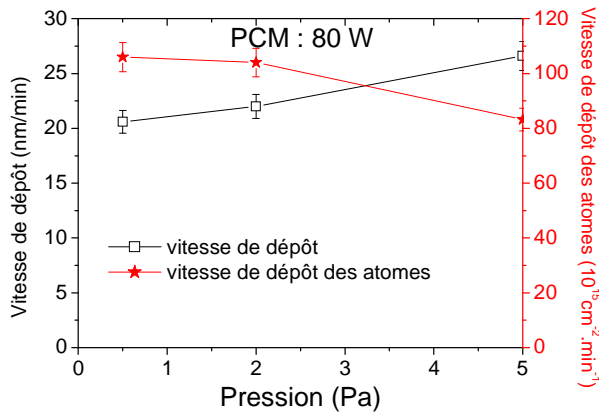


Fig. IV.10 : Vitesse de dépôt des films de Ta et vitesse de dépôt des atomes de Ta en fonction de la pression pour le procédé PCM.

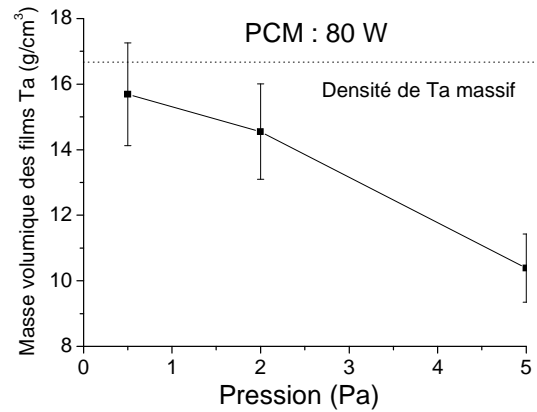


Fig. IV.11 : Masse volumique des films de Ta en fonction de la pression pour le procédé PCM.

Dans la section II-4 de ce mémoire, nous avons mentionné l'existence, en pulvérisation cathodique, de deux régimes, **balistique** et **thermalisé**, pour les espèces pulvérisées ; ces deux régimes sont liés au libre parcours moyen (λ_{pm})^{*} des atomes éjectés de la cible.

Quand la pression de dépôt augmente, le libre parcours moyen des espèces présentes dans le plasma diminue, par conséquent les atomes pulvérisés de Ta subissent de plus en plus de collisions avec les atomes d'Ar de la phase gazeuse. Leurs énergies cinétiques diminuent et leurs trajectoires sont fortement déviées. Il s'ensuit une réduction de la vitesse de dépôt des atomes de Ta. La cinétique de croissance du film de Ta plus élevée à haute pression qu'à basse pression est essentiellement liée à la chute de la masse volumique du film aux fortes pressions.

La masse volumique du film de Ta est de 15.7 g/cm^3 à 0.5 Pa (régime balistique), cette valeur est très proche de celle du matériau massif qui s'élève à 16.65 g/cm^3 . Le rapport r des masse

volumiques ($r = \frac{\text{Masse volumique du film}}{\text{Masse volumique du matériau massif}}$) est alors voisin de 1. Ce rapport

décroît en fonction de la pression et atteint 0.62 à 5 Pa (régime thermalisé).

$$* \lambda_{pm}^{-1} = 8,34 \cdot 10^{14} p_g \frac{(\sigma_a + \sigma_g)}{4} \sqrt{1 + \frac{M_a}{M_g}}$$

En régime balistique, les atomes de Ta pulvérisés subissent peu de collisions, avec le gaz neutre (atomes d'Ar) ; ils atteignent le substrat en conservant leur énergie cinétique initiale (quelques eV). Cette énergie facilite la diffusion des atomes à la surface du film en croissance et favorise la formation d'un film dense.

En régime thermalisé, l'énergie des atomes atteignant le substrat devient comparable à l'énergie thermique des atomes du gaz neutre, à savoir de l'ordre de 0.025 eV (à 300 K). Cette faible énergie ne permet pas aux atomes de diffuser à la surface du film en croissance ce qui conduit à des films relativement poreux.

M. Xia et al. [86] a calculé l'évolution de la masse volumique de films minces de nickel en fonction de l'énergie cinétique des atomes incidents arrivant sur le substrat. Il a montré que le rapport r peut évoluer de 0.6 à 1 quand l'énergie cinétique des particules incidentes varie de 0 à 2 eV. Ceci corrobore nos résultats précédents.

b) La résistivité et la contamination oxygène des films minces de Ta

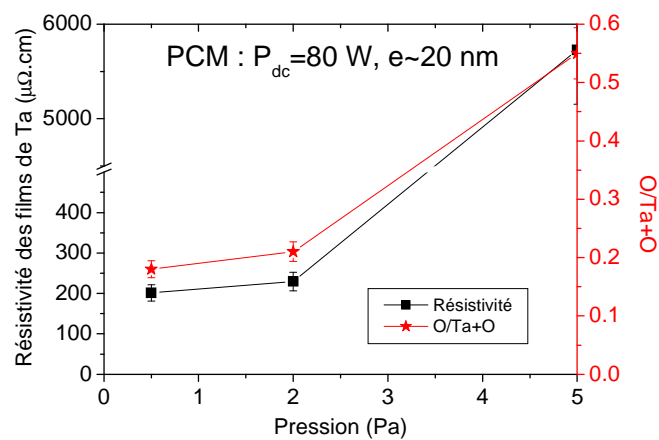


Fig. IV.12 : Résistivité et contamination en oxygène des films de Ta élaborés par PCM en fonction de la pression. Pour mesurer la résistivité, les films sont déposés sur SiO₂/Si, et pour déterminer la contamination en oxygène, les films sont déposés sur Si.

La figure IV.12 représente la résistivité des films de Ta et leur contamination en oxygène en fonction de la pression de dépôt. Pour les mesures de la résistivité, les films sont déposés sur SiO₂, et pour les mesures de la contamination en oxygène, les films sont déposés sur Si. Ces films sont élaborés par PCM et leur épaisseur est proche de 20 nm. La résistivité et la contamination en oxygène des films de Ta augmentent avec la pression. A 0.5 Pa, la

résistivité du film de Ta vaut $201 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, ce qui correspond à la résistivité d'un film de Ta- β ($150\text{-}250 \mu\Omega\cdot\text{cm}$) [87][88][89]. A 5 Pa, la résistivité des films de Ta est très élevée ($\sim 5700 \mu\Omega\cdot\text{cm}$). Cette forte valeur est à corrélérer à la faible masse volumique des films (10.4) et à leur forte contamination en oxygène (55%).

Nous avons tenté d'expliquer la contamination en oxygène dans la structure. Les atomes d'oxygène peuvent se situer à la surface du film, à l'interface film/substrat ou encore dans le volume du film. La figure IV.13 représente la quantité d'atomes de Ta et O en fonction du temps de dépôt pour des films de Ta élaborés à faible pression 0.5 Pa . On peut constater que le nombre d'atomes de Ta par cm^2 croît linéairement en fonction du temps de dépôt (ou encore de l'épaisseur du film) alors que le nombre d'atomes d'O par cm^2 reste constant. Ceci signifie que les atomes d'oxygène ne sont pas localisés dans le volume du film. La figure IV.14 montre l'évolution de la quantité d'atomes de Ta et d'O en fonction du temps de dépôt pour des films de Ta réalisés à haute pression (5 Pa). Dans ce cas précis l'évolution du nombre d'atomes de Ta et d'O est similaire. On peut conclure que les atomes d'O sont présents dans tout le volume du film. Ces différents résultats laissent supposer que les films de Ta s'oxydent lorsqu'ils sont sortis du réacteur de dépôt. C'est la surface du film qui s'oxyde en premier. Si les films sont assez denses comme ceux réalisés à basse pression (0.5 Pa), les atomes d'O ne diffusent pas dans le volume du film. Par contre, les films élaborés à haute pression (5 Pa) présentent une faible masse volumique favorable à la diffusion des atomes d'O.

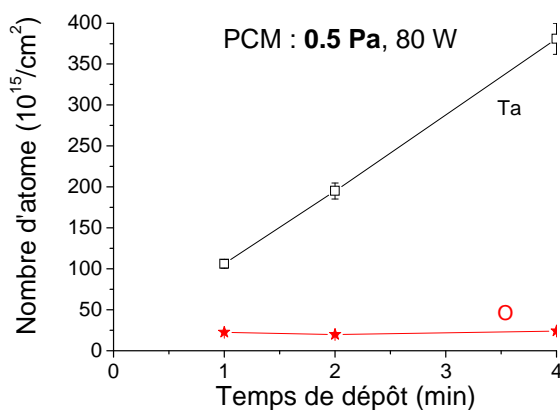


Fig. IV.13 : Nombre d'atomes (Ta et O) par cm^2 en fonction du temps de dépôt pour des films élaborés par PCM à **0.5 Pa**

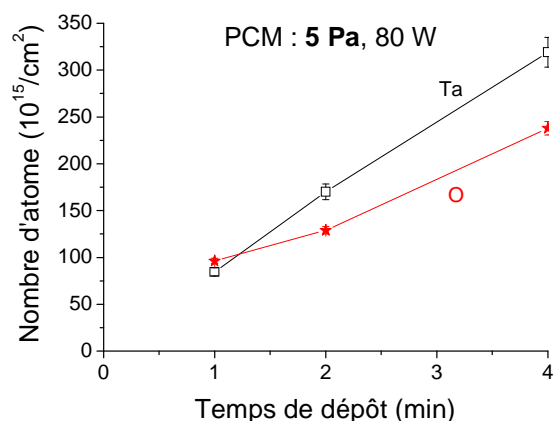


Fig. IV.14 : Nombre d'atomes (Ta et O) par cm^2 en fonction du temps de dépôt pour des films élaborés par PCM à **5 Pa**

IV-3-1-2 L'effet de la polarisation du substrat

Nous avons polarisé négativement le porte-substrat pour essayer d'améliorer les propriétés des films de Ta. Sur les figures IV.15 et IV.16 sont reportées la résistivité et la contamination oxygène pour des films de Ta de 20 nm d'épaisseur environ élaborés par PCM à 0.5 et 5 Pa respectivement. C'est la valeur absolue de la polarisation du porte-substrat qui est mentionnée en abscisse sur les deux figures.

A *basse pression (0.5 Pa)*, la masse volumique des films de Ta est proche de celle du Ta massif, la résistivité et la contamination oxygène ne varient pratiquement pas en fonction de la polarisation du porte-substrat.

A *haute pression (5 Pa)* par contre on observe une forte décroissance de la résistivité et une réduction de la contamination oxygène avec la polarisation du porte-substrat. Pour un porte-substrat connecté à la masse, la résistivité du film de Ta atteint une valeur très élevée : $\sim 5700 \mu\Omega.cm$. Une polarisation du porte-substrat de $-60 V$ permet de la faire chuter d'un facteur 3 environ ($\sim 1800 \mu\Omega.cm$). Cette dernière valeur est toutefois bien élevée comparée à la valeur obtenue pour des films réalisés à 0.5 Pa ($200 \mu\Omega.cm$).

Ce comportement s'explique par le fait qu'à *basse pression (0.5 Pa)* les films sont déjà denses et peu d'ions Ar^+ sont disponibles pour interagir avec le substrat et densifier le film, alors qu'à *haute pression (5 Pa)* les films sont « poreux » et le flux d'ions disponibles est beaucoup plus important pour interagir avec le film en cours de croissance et le densifier.

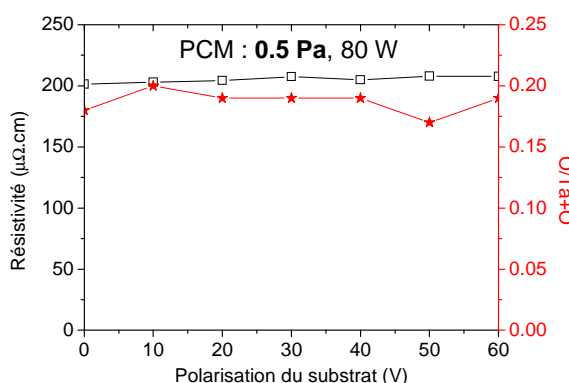


Fig. IV.15 : Résistivité et contamination en oxygène en fonction de la polarisation du porte-substrat pour des films de Ta élaborés par PCM à **0.5 Pa**.

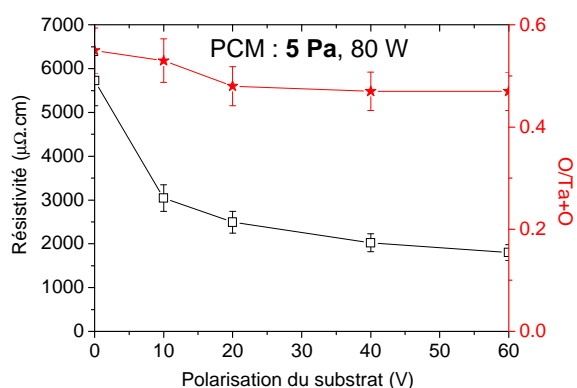


Fig. IV.16 : Résistivité et contamination en oxygène en fonction de la polarisation du porte-substrat pour des films de Ta élaborés par PCM à **5 Pa**.

IV-3-1-3 Conclusion

Nous pouvons conclure que les films réalisés à basse pression (0.5 Pa) présentent les meilleures caractéristiques en termes de masse volumique, résistivité et contamination d'oxygène. Mais les dépôts en PCM à 0.5 Pa étant très directs, ils ne permettent pas de recouvrir correctement des substrats de forme complexe [90] et/ou des tranchées ou vias.

IV-3-2 RF-IPVD

Dans le cadre de l'étude des propriétés physiques des films de Ta élaborés par RF-IPVD, nous nous sommes intéressés à deux paramètres de dépôt : la puissance RF injectée au niveau de la boucle et la tension de polarisation appliquée sur le porte-substrat, sachant qu'il a été précédemment montré qu'un tel procédé n'est efficace (en terme de présence d'ions dans la phase vapeur) qu'à haute pression [81]. Ainsi les résultats présentés ci-dessous ne seront réalisés qu'à haute pression (5 Pa).

IV-3-2-1 L'effet de la puissance RF injectée au niveau de la boucle

La figure IV.17 présente l'évolution de la résistivité et de la contamination en oxygène de films de Ta déposés en RF-IPVD en fonction de la puissance RF injectée sur la boucle. Ce paramètre de dépôt a une forte influence sur les caractéristiques du film. La contamination oxygène, évaluée par NRA, diminue de 55 à 32 % quand la puissance de la boucle augmente de 50 à 300 W. La résistivité présente un comportement relativement similaire : elle décroît fortement entre 50 et 150 W puis se stabilise au-delà. Ces résultats sont à relier au courant magnétron qui croît lorsque la puissance appliquée sur la boucle varie entre 50 et 300 W (Fig. IV.2)

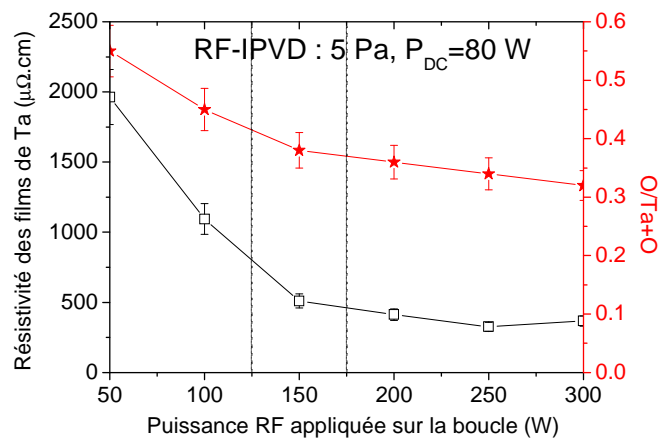


Fig. IV.17 : Résistivité et contamination en oxygène des films de Ta, déposés en RF-IPVD, en fonction de la puissance RF appliquée sur la boucle (porte-substrat étant en flottant). Pour mesurer la résistivité, les films sont déposés sur SiO₂/Si, et pour déterminer la contamination en oxygène, les films sont déposés sur Si.

La figure IV.18 présente l'évolution de la masse volumique du film de tantale en fonction de la puissance appliquée sur la boucle. La masse volumique augmente légèrement de 10,4 à 11,7 dès que la puissance de la boucle augmente de 0 à 150 W. Cette variation est attribuée à la masse volumique électronique (n_e) qui est modifiée lorsqu'on polarise la boucle. n_e croît lorsque la puissance au niveau de la boucle augmente. Cette évolution de n_e est favorable à une densification du film en croissance.

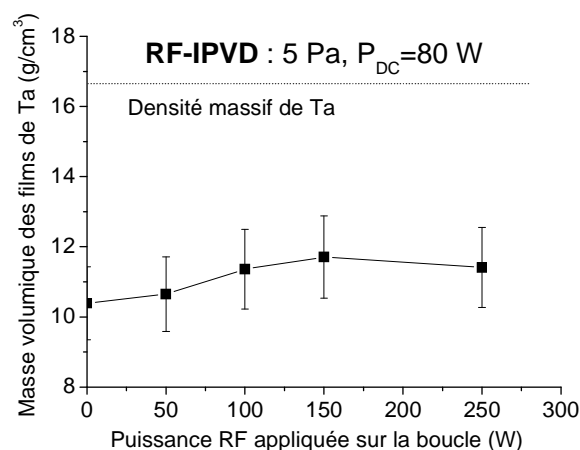


Fig. IV.18 : Masse volumique des films de tantale en fonction de la puissance RF appliquée sur la boucle

Cependant la masse volumique du film de Ta (11,7 g/cm³) ainsi élaboré est loin de la densité du matériau massif (16,65). Dans l'objectif de densifier davantage le film et de réduire la résistivité, nous avons polarisé négativement le porte-substrat de façon à favoriser le bombardement ionique.

IV-3-2-2 L'effet de la polarisation du porte-substrat

La figure IV.19 présente la cinétique de dépôt des films de Ta et la vitesse de dépôt des atomes de Ta en fonction de la tension de polarisation négative appliquée sur le porte-substrat. C'est la valeur absolue de la tension qui est reportée sur la figure IV.19. La puissance RF appliquée sur la boucle a été fixée à 250 W, valeur correspondant à la masse volumique la plus élevée du film précédemment observé.

La vitesse de dépôt des atomes de Ta diminue légèrement pour des tensions de polarisation au-delà de -20 V. On peut, peut-être, attribuer ces faibles décroissances à un effet de re-pulvérisation des atomes de Ta par les ions Ar^+ . La chute de la vitesse de dépôt est liée à la densification du film mince de Ta par la polarisation négative du porte-substrat.

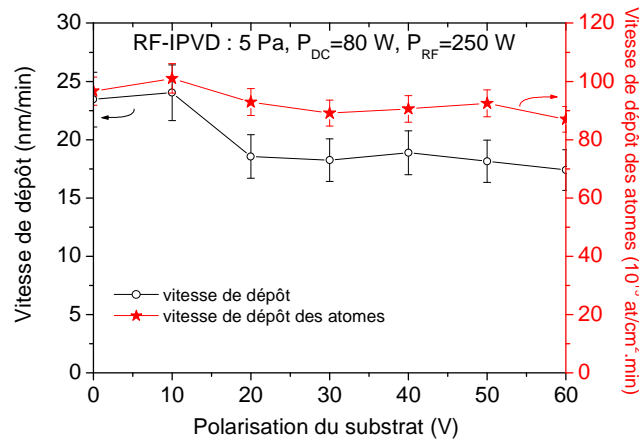


Fig. IV.19 : Cinétique de dépôt des films et vitesse de dépôt des atomes de Ta en RF-IPVD en fonction de la tension de polarisation appliquée sur le porte-substrat.

L'évolution de la masse volumique du film de Ta en fonction de la polarisation négative appliquée sur le porte-substrat est représentée sur la figure IV.20. C'est la valeur absolue de la tension qui est reportée sur la figure. La masse volumique du film de tantale augmente lorsque la tension de polarisation varie entre 0 et -20 V puis se stabilise au-delà (-20 → -60 V). La polarisation du porte-substrat permet d'atteindre des masses volumiques de 15,6, valeur très proche de celle du matériau massif ($16,65 \text{ g/cm}^3$)

Cette densification est attribuée au bombardement des ions positifs (Ta^+ et Ar^+) au niveau du substrat. En effet, les atomes pulvérisés peuvent être ionisés par collisions électroniques dans le plasma secondaire ou peuvent être ionisés par effet d'échange de charge avec l'ion d'argon pendant le trajet vers le substrat [91].

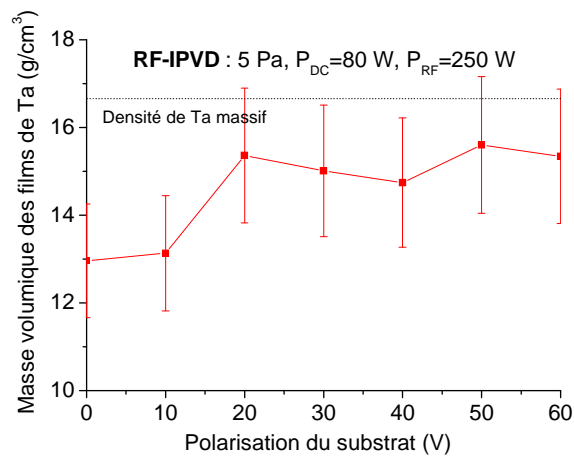


Fig. IV.20 : Masse volumique du film de tantale déposé en IPVD en fonction de la tension de polarisation appliquée sur le porte-substrat.

La figure IV.21 représente la résistivité et la contamination oxygène des films de Ta déposés par RF-IPVD. On observe ici une forte variation de ces deux paramètres en fonction de la polarisation du porte-substrat. La résistivité décroît de 500 à 150 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ (valeur de résistivité correspondant à celle de Ta- β [88][92]) lorsque la tension de polarisation varie de 0 à -60V. En parallèle, on constate une forte réduction de la contamination oxygène qui passe de 35 à 18 %. La réduction de la résistivité peut s'expliquer par une réduction de la contamination oxygène et par la densification du film. La réduction de la contamination oxygène est aussi liée à la densification du film. Il y a donc ici une bonne corrélation entre la masse volumique du film, sa résistivité et sa contamination en oxygène.

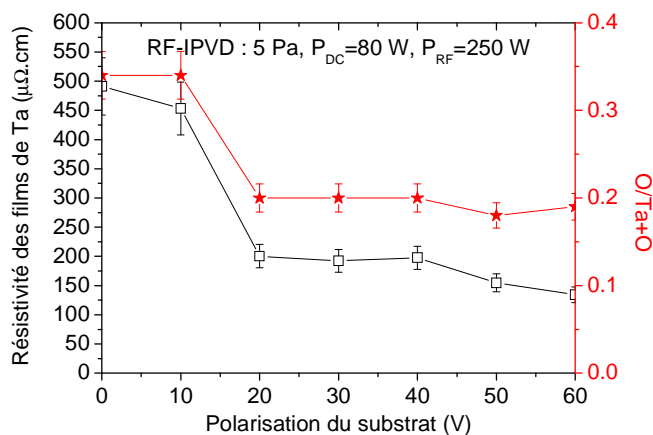


Fig. IV.21 : Résistivité et contamination oxygène des films de Ta déposés en RF-IPVD en fonction de la tension de polarisation sur le porte-substrat. Pour mesurer la résistivité, les films sont déposés sur SiO₂/Si, et pour déterminer la contamination en oxygène, les films sont déposés sur Si.

IV-3-2-3 Conclusion

Nous avons observé que les propriétés des films minces de Ta (masse volumique, contamination en oxygène et résistivité) ont été améliorées en augmentant la puissance RF appliquée sur la boucle. Ces mêmes propriétés ont été optimisées en polarisant négativement le porte-substrat. Nous avons obtenu les mêmes propriétés en RF-IPVD à 5 Pa qu'en PCM à 0.5 Pa. Ainsi le procédé RF-IPVD à haute pression devrait permettre de remplir les tranchées [90] avec des films présentant de « bonnes » propriétés.

IV-3-3 HIPIMS

Dans le cadre de l'étude des propriétés des films de Ta élaborés par la technique HIPIMS, nous nous sommes intéressés à deux paramètres de dépôt : la pression de travail et la tension de polarisation appliquée sur le porte-substrat. La puissance moyenne a été fixée à 80 W pour tous les dépôts, puissance comparable à celle utilisée en PCM et appliquée à la cible en IPVD.

IV-3-3-1 L'effet de la pression

L'évolution de la vitesse de dépôt et de la résistivité des films Ta en fonction de la pression sont présentées sur la Fig. IV.22, le porte-substrat étant relié à la masse. La vitesse de dépôt décroît légèrement de 6.2 à 5.3 nm/min quand la pression varie de 0.5 à 5 Pa. Le procédé de dépôt HIPIMS induit des vitesses de dépôt quatre fois plus faibles que le procédé PCM pour une même puissance moyenne appliquée sur la cible*.

La résistivité des films de Ta augmente fortement en fonction de la pression pour atteindre à 5 Pa la valeur $\sim 2700 \mu\Omega.cm$. Dans l'objectif de réduire la résistivité des films, en particulier à haute pression, nous avons polarisé négativement le porte-substrat.

* Cet effet peut s'expliquer :

- Par un phénomène d'auto-pulvérisation [93] : les particules pulvérisées sont ionisées et redirigées vers la cible
- L'effet non linéaire du rendement de pulvérisation en fonction de l'énergie des ions incidents [94]

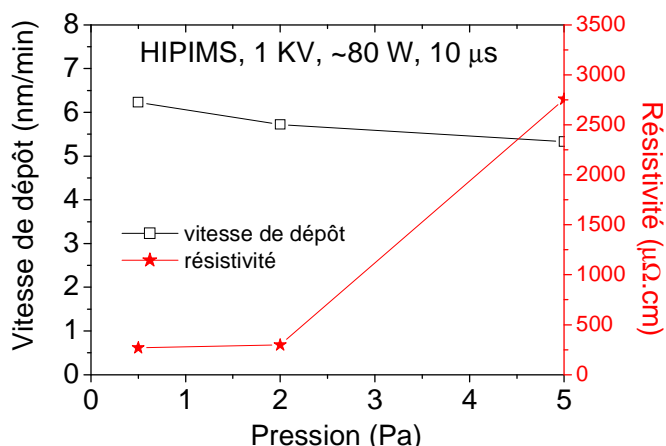


Fig. IV.22 : Vitesse de dépôt et résistivité des films de Ta déposés en HIPIMS en fonction de la pression. Le porte-substrat est relié à la masse.

IV-3-3-2 L'effet de la polarisation du substrat

La Fig. IV.23 représente l'évolution de la vitesse de dépôt et de la vitesse de dépôt des atomes des films de Ta élaborés par le procédé HIPIMS en fonction de la tension de polarisation négative appliquée sur le porte-substrat. C'est la valeur absolue de la tension qui est reportée sur la Fig. IV.23. Nous pouvons constater que la vitesse de dépôt diminue avec la tension de polarisation : de 5,3 nm/min pour un porte-substrat non polarisé, elle chute à 3,5 nm/min pour une tension de polarisation de -60V. Par contre la vitesse de dépôt des atomes de Ta est pratiquement constante pour ces valeurs de polarisation.

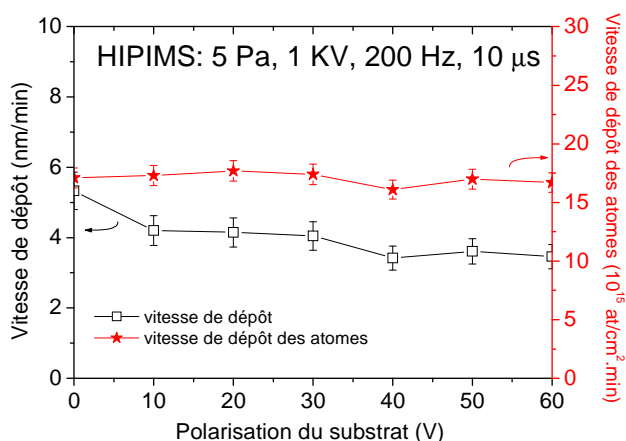


Fig. IV.23 : Cinétique de croissance et vitesse de dépôt des atomes des films de Ta déposés en HIPIMS à 5 Pa en fonction de la tension de polarisation appliquée sur le porte-substrat (c'est la valeur absolue de la tension de polarisation du substrat qui est reportée en abscisse).

L'évolution de la masse volumique des films de Ta en fonction de la tension de polarisation est illustrée sur la Fig. IV.24. On observe une augmentation de la masse volumique des films de 10.5 à 14.7 g/cm³ lorsque la tension de polarisation varie de 0 à -60 V. Nous avons montré (Fig. IV.9), que le procédé HIPIMS était efficace pour ioniser les atomes de Ta pulvérisés. Les ions de Ta (Ta⁺) arrivant au niveau du substrat polarisé négativement, sont accélérés dans la gaine entourant celui-ci. Ils acquièrent par ce biais une énergie cinétique susceptible de densifier le film de Ta.

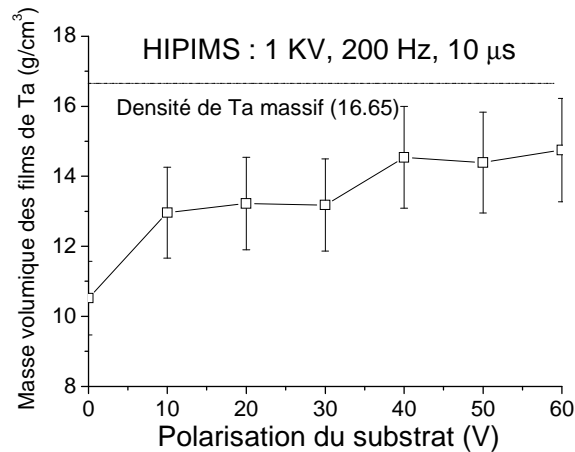


Fig. IV.24 : Masse volumique des films de Ta déposés à 5 Pa en HIPIMS en fonction de la tension de polarisation appliquée sur le porte-substrat.

La figure IV.25 présente l'évolution de la résistivité et de la contamination oxygène des films de Ta réalisés en mode HIPIMS à 5 Pa en fonction de la tension de polarisation appliquée sur le porte-substrat. On constate une très forte décroissance de la contamination oxygène : cette grandeur décroît de 51 à 16 % quant la tension de polarisation varie de 0 à -60 V. La résistivité des films a un comportement très similaire : nous pouvons constater une nette diminution de 2700 à 490 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ lorsque la tension de polarisation passe de 0 à -10 V ; au-delà la décroissance est moins marquée. Pour une polarisation de -60V, la résistivité des films de Ta est de 186 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, ce qui correspond à des films de Ta- β .

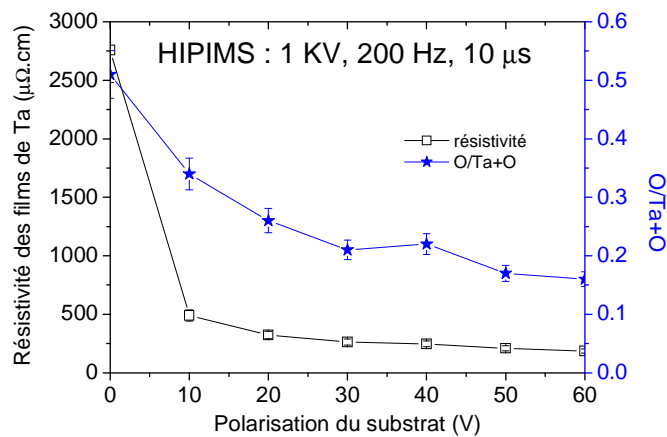


Fig. IV.25 : Résistivité et contamination oxygène des films de Ta déposés à 5 Pa en mode HIPIMS en fonction de la tension de polarisation appliquée sur le porte-substrat. Pour mesurer la résistivité, les films sont déposés sur SiO₂/Si, et pour déterminer la contamination en oxygène, les films sont déposés sur Si.

IV-3-3-3 Conclusion

Nous avons montré que les films de Ta déposés en mode HIPIMS à 5 Pa avec une polarisation du porte substrat de -60 V présentent en termes de masse volumique, de contamination oxygène et de résistivité les mêmes performances que des films de Ta élaborés en PCM à 0.5 Pa. Mais la pression élevée de 5 Pa utilisée pour le procédé HIPIMS, nous permet de penser qu'il sera plus aisé de recouvrir des pièces de formes complexes et de remplir des tranchées ou des trous pour ces conditions expérimentales.

IV-3-4 Morphologie des films de Ta

La morphologie des films de Ta dépend fortement de la pression de dépôt (0.5 Pa, 5 Pa) et du procédé utilisé (PCM, RF-IPVD, HIPIMS) comme le montre les différentes images MEB (Fig. IV.26, IV.27, IV.28, IV.29) représentant des coupes transverses de films de Ta.

La Fig. IV.26 est une image MEB d'un film de Ta déposé par le procédé PCM à faible pression 0.5 Pa. Nous pouvons observer que le film est dense.

La Fig. IV.27 représente une image MEB d'un film de Ta déposé par le procédé HIPIMS à faible pression 0.5 Pa (tension de l'alimentation : 1 kV, période du signal : 3.5 ms, durée d'impulsion : 10 μ s). La croissance du film est nettement colonnaire.

Un film de Ta déposé par PCM à 5 Pa (Fig. IV.28) est caractérisé par une structure très poreuse. Si on compare les figures IV.25 et IV.27, il est clair que le procédé PCM induit des films denses seulement à basse pression (0.5 Pa).

La dernière figure (Fig. IV.29) représente un film déposé par le procédé RF-IPVD à 5 Pa. Sa structure colonnaire est semblable à celle d'un film déposé par le procédé HIPIMS à 0.5 Pa.

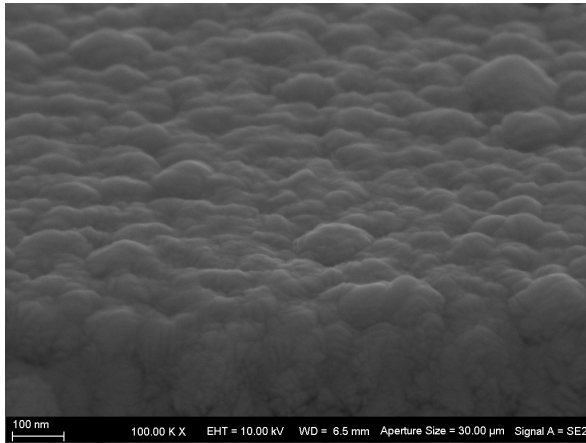


Fig. 3.26 : Image MEB d'un film Ta déposé par PCM conventionnel (0.5 Pa, 80 W).

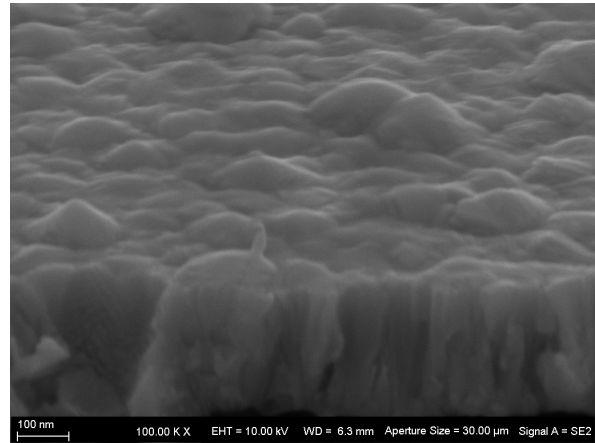


Fig. 3.27 : Image MEB d'un film Ta déposé par HIPIMS (0.5 Pa, 1 kV, 3.5 ms, 10 μ s).

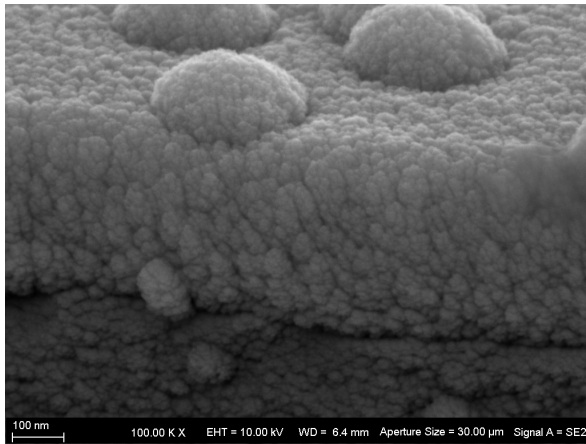


Fig. IV.28 : Image MEB d'un film Ta déposé par PCM conventionnel (5 Pa, 80 W).

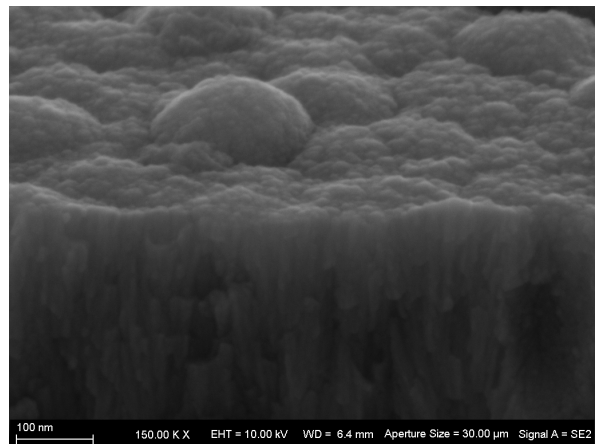


Fig. IV.29 : Image MEB d'un film Ta déposé par rf-IPVD (5 Pa, P_{cible} =80 W, P_{boucle} =250 W).

IV-4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les caractéristiques des décharges d'Ar pur induites par les 3 procédés de pulvérisation (**PCM conventionnelle**, **RF-IPVD** et **HIPIMS**) et les propriétés des films minces de Ta obtenus par ces mêmes procédés. Deux pressions de travail ont été privilégiées : 0.5 Pa et 5 Pa. Le porte substrat a été polarisé négativement (0 à -60 V) pour mettre en évidence le rôle des ions sur les performances des films minces de Ta réalisés.

Pour le procédé RF-IPVD, la puissance RF appliquée sur la boucle a une faible influence sur la tension et le courant magnétron. Le second plasma créé par la boucle ionise peu les atomes de Ta pulvérisés mais semble, par contre, favoriser leur excitation.

Pour le procédé HIPIMS, la tension de décharge dans le pulse s'élève à 1kV et le courant de décharge peut atteindre 80A. Cette dernière valeur est 200 fois plus importante que celle relevée en PCM conventionnelle. Il s'ensuit que les atomes de Ta pulvérisés sont effectivement ionisés.

Nous avons obtenu par **le procédé PCM** à basse pression (0.5 Pa) des films de Ta présentant d'excellentes propriétés en termes de masse volumique, contamination en oxygène et résistivité. Le procédé PCM permet d'élaborer des films minces de Ta homogènes sur des substrats plans mais le recouvrement de substrats de forme complexe par cette méthode est très médiocre surtout à basse pression.

Le procédé RF-IPVD à haute pression (5 Pa) associé à une polarisation négative du porte-substrat conduit à des films de Ta présentant des propriétés similaires à ceux réalisés à basse pression (0.5 Pa) par la technique PCM. Le taux d'ionisation des atomes de Ta étant faible, l'amélioration des caractéristiques des films essentiellement due à la polarisation négative du porte-substrat est peut être due à un apport d'énergie thermique.

Enfin **le procédé HIPIMS** comme le procédé PCM induit des films de bonnes qualités à basse pression de dépôt. A haute pression, il faut polariser négativement le porte-substrat pour obtenir des films de qualité. La présence d'ions Ta, est ici un avantage pour recouvrir les substrats de forme complexe.

Chapitre V

Le dépôt de TaN_x par PCM et HIPIMS

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés des décharges PCM et HIPIMS en milieu réactif, ainsi qu'à l'étude des films TaN_x réalisés par ces deux procédés de dépôt. Dans un premier temps, nous nous focaliserons sur les propriétés physiques de la décharge (caractéristiques courant-tension du magnétron) et sur l'identification des espèces présentes dans la phase gazeuse par spectroscopie d'émission optique (SEO). Dans un second temps nous présenterons les propriétés des films de TaN_x .

V-1 Les conditions expérimentales

A la section IV.1, nous avons présenté les différentes conditions expérimentales concernant les dépôts des films de Ta. Pour les dépôts de TaN_x , nous nous sommes placés en milieu réactif Ar+N₂ et nous avons joué sur le taux d'azote ($\tau_{N_2} = d_{N_2} / (d_{Ar} + d_{N_2})$) [0.2 à 20%] pour modifier la teneur en azote des films de TaN_x (tableau V.1).

| Pression (Pa) | $d_{Ar} + d_{N_2}$ (sccm) | d_{N_2} (sccm) | τ_{N_2} (%) |
|---------------|---------------------------|------------------|------------------|
| 0.5-5 | 50 | 0.1-10 | 0.2-20 |

Tableau V.1 : Débits des gaz Ar et N₂ pour le dépôt de TaN_x

Pour le procédé PCM, nous avons fait varier la puissance DC (P_{DC}) appliquée sur la cible de 80 à 160 W et la pression de travail (p) de 0.5 à 5 Pa.

Pour le procédé HIPIMS, la durée de l'impulsion (τ) a varié de 5 à 10 μ s, la fréquence (f) de 200 à 1000 Hz et la pression de travail (p) de 0.5 à 5 Pa. Nous avons fixé le pic de tension (U) à 1 kV. Nous avons choisi certaines fréquences pour garder une puissance moyenne à environ 80 W comparable avec le procédé PCM. Par exemple, pour une durée de 10 μ s, nous avons choisi les fréquences de 286 Hz à 0.5 Pa, de 238 Hz à 2 Pa et de 200 Hz à 5 Pa.

Avant chaque dépôt, la cible de tantale est nettoyée par plasma de PCM en Ar pur pour avoir une surface propre et identique avant tous les dépôts.

V-2 Les propriétés des décharges

Nous présentons dans ce paragraphe (i) les caractérisations électriques des décharges PCM et HIPIMS et (ii) l'identification des espèces présentes.

V-2-1 Les caractérisations électriques des décharges étudiées

V-2-1-1 La section efficace d'ionisation de l'azote moléculaire et de l'argon

Dans l'objectif d'expliquer le comportement des deux décharges étudiées, PCM et HIPIMS, nous présentons les sections efficaces d'ionisation des deux gaz, argon et azote moléculaire (Fig. V.1). La section efficace d'ionisation de l'azote moléculaire est la synthèse de deux processus réactionnels (*Y. Itikawa et al.* [95]):

- l'ionisation de l'azote moléculaire ($N_2 + e \rightarrow N_2^+ + 2e$)
- et l'ionisation dissociative de l'azote moléculaire $N_2 + e \rightarrow N^+ + N + 2e$.

La section efficace d'ionisation de l'argon est la somme de la section efficace :

- de simple ionisation $Ar + e \rightarrow Ar^+ + 2e$
- et de double ionisation $Ar + e \rightarrow Ar^{2+} + 3e$ (pondérée d'un facteur 2) (*J. Bretagne et al.* [96]).

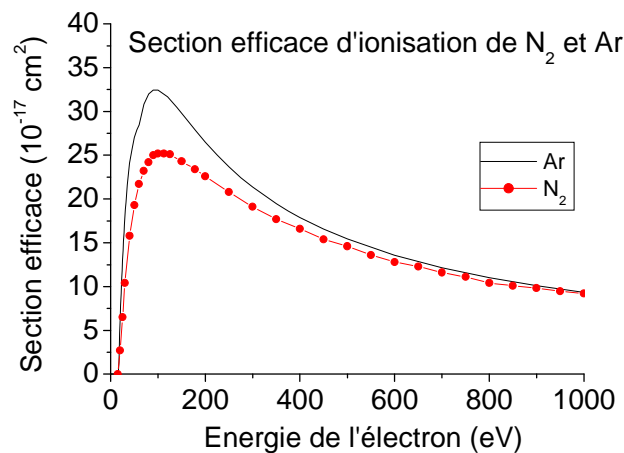


Fig. V.1 : Section efficace d'ionisation de l'argon et de l'azote moléculaire.

Nous observons que la section efficace d'ionisation de l'argon est plus élevée que celle de l'azote moléculaire dans le cas d'un impact avec un électron dont l'énergie est inférieure à 1000 eV qui est la tension maximum appliquée dans la thèse.

V-2-1-2 Les caractérisations électriques de la décharge PCM

L'évolution du courant et de la tension au niveau de la cathode magnétron en fonction du taux d'azote τ_{N_2} est représentée sur le Fig. V.2. La pression de travail a été fixée à 0.5 Pa et la puissance DC appliquée sur la cible à 80W.

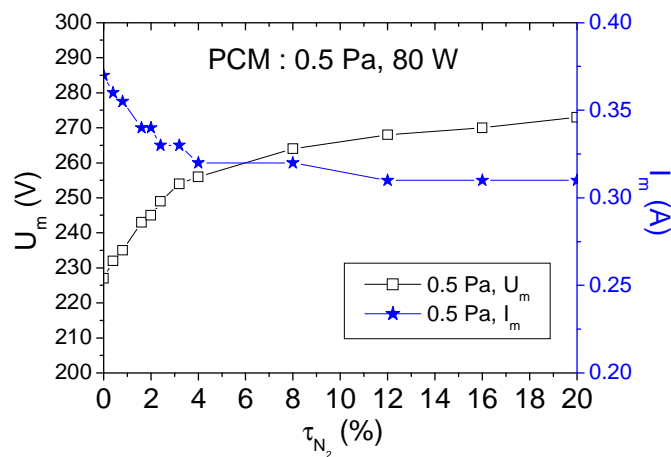


Fig. V.2 : Evolution de la tension et du courant magnétron de la décharge PCM en fonction de τ_{N_2} . ($p=0.5$ Pa, $P_{DC}=80$ W)

Nous observons deux comportements différents : la transition mode métallique - mode nitruré et le mode nitruré. Pour un faible taux d'azote dans la décharge ($\tau_{N_2} < 4$ %), le courant magnétron décroît alors que la tension croît avec τ_{N_2} . Pour des taux d'azote plus élevés ($\tau_{N_2} > 4$ %), le courant et la tension varient très peu. Ce comportement s'explique ainsi : auparavant rappelons

- que le courant magnétron (I_m) peut s'exprimer de la façon suivante :

$$I_m = (1 + \gamma_e) I_{ion} \quad (V.1)$$

où I_{ion} est le courant d'ions incidents et γ_e^* le coefficient d'émission secondaire.

* $\gamma_e = 0.016(E_i - 2\phi)$

- que la section efficace d'ionisation de N_2 étant plus faible que celle d'Ar (Fig. V.1), la densité d'ions ainsi que **le courant d'ions (I_{ion}) diminue avec l'augmentation du taux d'azote** dans la phase gazeuse.
- que le coefficient d'émission secondaire (γ_e) du film nitruré TaN est plus faible que celui du film métallique Ta (le travail de sortie d'un électron provenant d'une liaison Ta-N est plus élevé que celui d'un électron issu d'une liaison métallique Ta).

Aussi en fonction du taux de N_2 dans la phase gazeuse, nous pouvons remarquer que pendant la transition mode métallique - mode nitruré ($\tau_{N_2} < 4 \%$), le rapport (N/Ta) qui caractérise la composition surfacique de la cible, augmente avec le taux d'azote dans la phase gazeuse. Ainsi γ_e **diminue avec le taux d'azote**.

En conclusion, I_{ion} et γ_e diminuent avec l'augmentation du taux d'azote dans la décharge. D'après l'équation V.1, le courant magnétron doit également décroître ; c'est ce que nous observons sur la figure V.2. La puissance DC étant fixée, la tension magnétron augmente.

Quand $\tau_{N_2} > 4 \%$, la surface de la cible est saturée en azote et par conséquent sa composition ne varie pas avec le taux d'azote τ_{N_2} . Le coefficient d'émission secondaire (γ_e) est donc constant dans cette zone. Mais le flux d'ions (I_{ion}) diminue avec τ_{N_2} . Cette décroissance pourrait expliquer que le courant magnétron diminue légèrement et que la tension magnétron augmente légèrement avec τ_{N_2} (Fig. V.2).

La figure V.3 présente l'évolution de la tension magnétron en fonction du taux d'azote pour deux pressions de travail différentes : 0.5 et 5 Pa. La puissance DC magnétron est toujours fixée à 80W.

Nous observons que la transition régime métallique - régime nitruré dépend de la pression de dépôt. L'apparition du régime nitruré se situe à un taux d'azote plus faible lorsque la pression de travail est plus élevée (5 Pa) : à 5 Pa la transition a lieu pour un taux d'azote égal à 2 %, à 0.5 Pa pour un taux de 4 %.

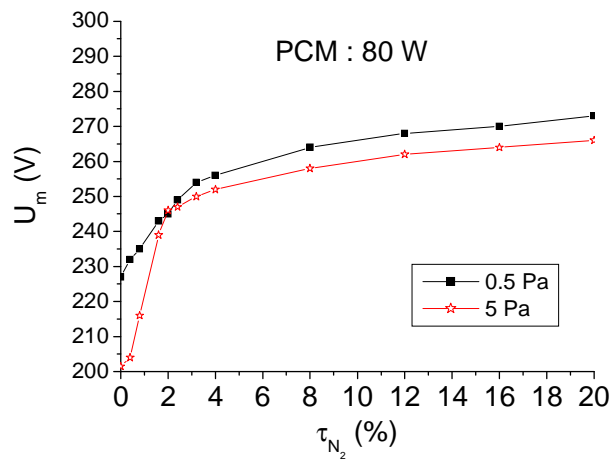


Fig. V.3 : Evolution de la tension magnétron de la décharge PCM en fonction du taux d'azote pour deux pressions (0.5 et 5 Pa), $P_{DC}=80$ W.

La transition semble dépendre de la pression partielle d'azote qui est plus élevée pour une pression de travail plus importante, pour un même taux d'azote.

V-2-1-3 Les caractéristiques électriques dans la décharge HIPIMS

Dans le cas d'un plasma non réactif, nous avons analysé les effets de la pression de travail, de la durée de l'impulsion et de la fréquence du signal (paragraphe IV.2.3). Nous présentons ici la même analyse effectuée dans le cas d'un plasma réactif $Ar+N_2$. Les Fig. V.4a et Fig. V.4b présentent respectivement l'évolution de la tension et du courant dans une impulsion en fonction du taux d'azote.

a) Comportement du courant

Nous observons sur la Fig. V.4b que le courant augmente plus vite et sature aussi plus vite en Ar pur qu'avec un mélange $Ar + N_2$. Plus le taux d'azote dans la phase gazeuse est élevé, moins vite le courant croît et moins il atteint une valeur importante. Le temps de saturation est également plus long. Pour les concentrations d'azote importantes (12 et 20 %), la saturation du courant n'est pas atteinte au bout d'une impulsion (10 μs) du fait que γ_e de TaN est plus faible que γ_e de Ta et que la section efficace d'ionisation par impact électrons pour N_2 est plus faible que celle pour Ar.

b) Comportement de la tension

Nous observons que la valeur absolue de la tension magnétron (Fig. V.4a) diminue alors que le courant magnétron (Fig. V.4b) augmente dans une impulsion. Au chapitre IV, nous avons expliqué le comportement du courant magnétron par la diminution de l'impédance du plasma et la chute de la tension aux bornes du condensateur de l'alimentation. La tension diminue plus rapidement dès que le courant est plus élevé : l'impédance du plasma décroît plus vite (un plasma dense sera davantage conducteur) et la décharge du condensateur est plus rapide.

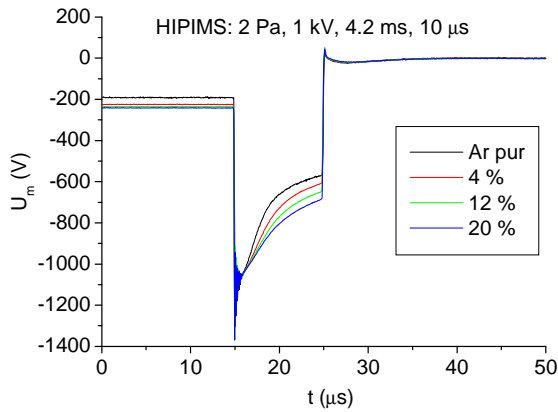


Fig. V.4a : Evolution de la tension magnétron dans une impulsion pour différents taux d'azote ($p=0.5$ Pa, $U=1$ kV, $f=238$ Hz, $\tau=10$ μ s).

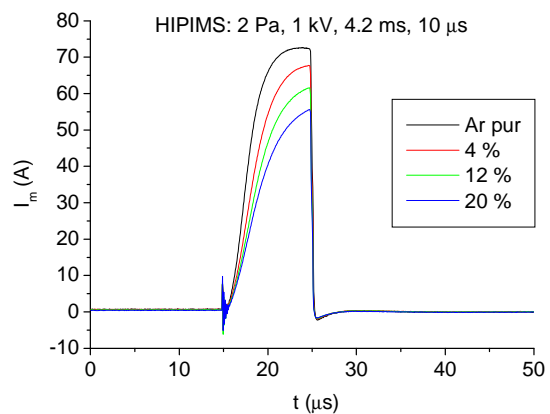


Fig. V.4b : Evolution du courant magnétron dans une impulsion pour différents taux d'azote ($p=0.5$ Pa, $U=1$ kV, $f=238$ Hz, $\tau=10$ μ s).

V-2-2 L'analyse des décharges par spectroscopie d'émission optique

V-2-2-1 L'identification des espèces présentes

Les raies des spectres d'émission optique permettent d'identifier la nature des différentes espèces présentes dans le plasma. Pour identifier les raies observées, nous avons comparé les spectres obtenus pour différentes compositions de la phase gazeuse : Ar pur et mélanges Ar+N₂. Les valeurs théoriques des raies atomiques et des raies moléculaires d'azote sont données par le site NIST [85], les thèses de *F. Delmotte* [97] et *F. Debal* [98]. Pour chaque espèce (atome, ion ou molécule), nous avons essayé de trouver quelques raies représentatives, c'est-à-dire suffisamment intenses et bien isolées des autres raies. Les longueurs d'onde des raies que nous avons choisies pour chaque espèce sont reportées dans le tableau V.2. Il est

difficile de rendre l'analyse quantitative car l'intensité des raies dépend de beaucoup de paramètres (densité et fonction de distribution des énergies des électrons, section efficace d'excitation etc...). Nous avons analysé qualitativement l'intensité des raies.

| Elément | Longueur d'onde des raies (nm) | Transition |
|----------------|--------------------------------|---|
| Ta [99] | 264.7 | $3776 (3/2) \rightarrow 5d^3 6s^2 4F_{3/2}$ |
| Ta^+ [100] | 263.6 | $5d^2 s^2 \rightarrow 5d^2 ({}^4F) 6s$ |
| N_2 [97][98] | 316 | $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ |
| Ar [85] | 763.5 | $3p^5 ({}^2P^{\circ}_{3/2}) 4p \rightarrow 3p^5 ({}^2P^{\circ}_{3/2}) 4s$ |

Tableau V.2 : Raies choisies pour les différents éléments présents dans le plasma.

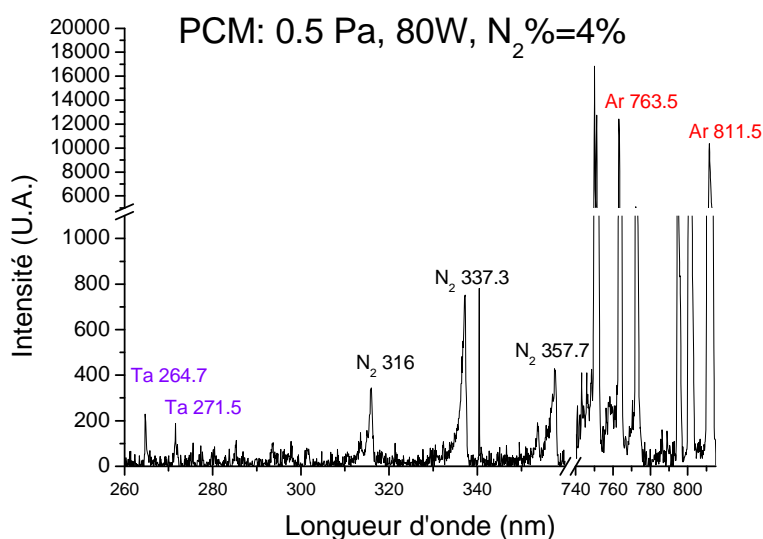


Fig. V.5 : Spectre typique d'émission optique obtenu en plasma réactif $Ar+N_2$ en mode PCM. Les paramètres de décharge sont les suivants : $P_{DC}=80$ W, $p=0.5$ Pa et $\tau_{N_2} = 4$ %.

Au chapitre IV, nous avons déjà présenté les mécanismes physiques intervenant au niveau de l'intensité des raies de Ta et d'Ar atomique.

L'intensité de la raie d'Ar (transition $i \rightarrow j$) atomique peut s'exprimer de la façon suivante :

$$I_{Ar_{ij}} \propto C_{Ar}^{exc} [Ar] n_e \quad (V.2)$$

où C_{Ar}^{exc} , le taux d'excitation de l'Ar, $[Ar]$ la densité d'argon à l'état fondamental, et n_e la densité d'électrons.

L'énergie nécessaire pour exciter l'atome d'argon dans son état $3p^5 ({}^2P^{\circ}_{3/2}) 4p$ est de 13.17 eV.

L'intensité de la raie de Ta atomique peut s'écrire comme suit :

$$I_{Ta} \propto C_{Ta}^{exc} [Ta] n_e \quad (V.3)$$

Pour les raies de Ta ionique, le niveau excité de Ta^+ (Ta^{+*}) peut être peuplé par **deux** impacts électroniques:

(i) d'abord l'ionisation :



L'énergie seuil d'ionisation est de 7,55 eV.

(ii) et ensuite l'excitation par un autre impact électronique :



Soit C_{Ta}^{ion} la section efficace d'ionisation correspondant à l'équation V.4 et $C_{Ta^+}^{exc}$ la section efficace d'excitation pour l'équation V.5.

Le niveau excité de Ta^+ peut aussi être peuplé par **un** impact électronique:



Soit $C^{ion+exc}$ la section efficace d'ionisation + excitation pour l'équation V.6.

En considérant les 3 équations 4.4, 4.5, et 4.6, la densité des ions Ta^+ au niveau excité peut s'écrire :

$$[Ta^{+*}] = C_{Ta}^{ion} C_{Ta^+}^{exc} [Ta] n_e^2 + C_{Ta}^{ion+exc} [Ta] n_e \quad (V.7)$$

Et ainsi l'intensité des raies de Ta^+ peut être exprimée de la façon suivante:

$$I_{Ta^+} \propto [Ta^{+*}] \propto C_{Ta}^{ion} C_{Ta^+}^{exc} [Ta] n_e^2 + C_{Ta}^{ion+exc} [Ta] n_e \quad (V.8)$$

Pour les **raies de la molécule d'azote** (N_2), la principale espèce excitée est peuplée par impact électronique sur une molécule N_2 à l'état fondamental :



L'énergie nécessaire pour exciter l'azote moléculaire dans son état $C^3\Pi_u$ est de 11.03 eV.

L'intensité des raies de N_2 :

$$I_{N_2} \propto C_{N_2}^{exc} [N_2] n_e \quad (V.11)$$

Les atomes Ta peuvent être excités ou ionisés par collisions avec des atomes d'argon métastable. Et les molécules d'azote peuvent aussi être excitées en plusieurs étapes par collision avec des atomes d'Ar métastable. Les excitations ou ionisations Penning dépendent de la pression.

V-2-2-2 L'analyse du plasma PCM par spectroscopie d'émission optique

La Fig. V-5 représente un spectre caractéristique d'un plasma $Ar+N_2$ en PCM conventionnel. Nous avons identifié les raies des espèces Ta, N_2 et Ar et nous avons choisi certaines raies représentatives pour chaque espèce (Tableau V.2). Nous n'avons pas trouvé de raie pour Ta^+ et N. Nous avons analysé l'évolution des intensités des raies choisies en fonction du taux d'azote de la phase gazeuse, à pression constante.

La Fig. V.6 représente l'évolution de l'intensité normalisée des raies de Ar, Ta et N_2 en fonction du taux d'azote en plasma PCM à 0.5 Pa et 80 W. Le débit total $Ar+N_2$ est fixé à 50 sccm.

Nous observons que **l'intensité de la raie d'argon** diminue avec l'adjonction d'azote dans la phase gazeuse. L'intensité de la raie d'azote est quasiment linéaire en fonction du taux d'azote.

Le seuil de dissociation (9.6 eV) et le seuil d'excitation de N_2 vers l'état $C^3\Pi_u$ (11.03 eV) sont plus faibles que le seuil d'excitation de l'argon (13.17 eV). La température électronique peut donc diminuer un peu avec le taux d'azote et par voie de conséquence C_{Ar}^{exc} (équation V.2) et l'intensité de la raie d'Ar.

D'après l'équation V.11, **l'intensité des raies d'azote moléculaire** est proportionnelle à la densité d'azote moléculaire $[N_2]$ présent dans le plasma. $[N_2]$ est lié au taux d'azote. D'après la figure 4.6, l'intensité de la raie N_2 est linéaire avec le taux d'azote, ce qui conduit à penser que $C_{N_2}^{exc} n_e$ varie peu avec le taux d'azote dans le cas étudié.

L'intensité de la raie de Ta (espèce pulvérisée) en fonction du taux d'azote met en évidence une transition de l'état de surface de la cible. L'intensité de la raie Ta décroît rapidement quand le taux d'azote augmente de 0 à 4 %. Dans l'intervalle 6 % - 20 % de taux d'azote l'intensité de cette même raie diminue légèrement.

Le rendement de pulvérisation diminue quand la surface de la cible est nitrurée et le nombre d'atomes de Ta par unité de surface diminue également dès que la surface de la cible est

couverte par une couche de TaN_x . Ces deux observations nous conduisent à penser que le flux des atomes de Ta pulvérisés ainsi que leur densité dans la phase gazeuse diminuent en fonction du taux d'azote

Lorsque l'on augmente le taux d'azote dans la décharge, les processus d'excitation de l'azote à énergie modérée (vers des niveaux vibrationnels et électroniques à seuil énergétique inférieur à 7-8 eV) entre en compétition avec l'excitation de Ta qui est de ce fait réduite. Ainsi l'intensité de la raie de Ta décroît fortement avec le taux d'azote dans la région de transition ($\tau_{N_2} < 4\%$). Ce résultat est à relier à la chute du courant magnétron en fonction du taux d'azote (Fig. V.1).

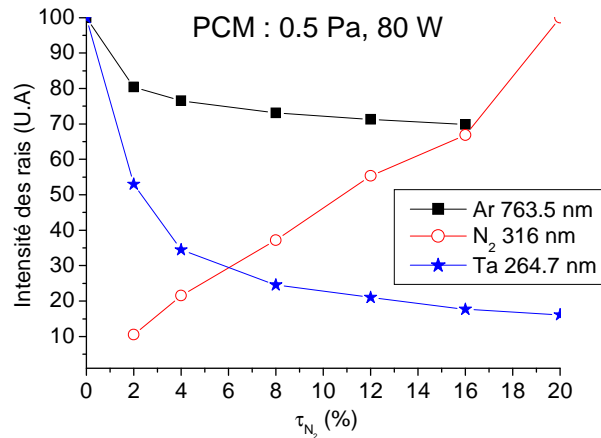


Fig. V.6 : Evolution de l'intensité des raies en fonction du taux d'azote à 0.5 Pa en PCM ($P_{DC}=80\text{ W}$) (normalisation des raies en divisant par leur intensité maximum).

V-2-2-3 L'analyse du plasma HIPIMS par spectroscopie d'émission optique

Le principal avantage du procédé HIPIMS est d'ioniser les particules pulvérisées. Nous avons identifié les raies de Ta et Ta^+ (Fig V.7) sur les spectres obtenus en plasma PCM et HIPIMS pour les mêmes conditions expérimentales ($p=0.5\text{ Pa}$, Ar pur, $P_{moy} \sim 80\text{ W}$).

En mode HIPIMS, l'intensité des raies de Ta^+ est plus importante que l'intensité des raies de Ta, tandis qu'en mode PCM l'intensité des raies de Ta^+ est pratiquement nulle. **Ces observations confirment l'efficacité d'ionisation des atomes pulvérisés (Ta) du procédé HIPIMS.**

Nous avons étudié l'effet des paramètres de dépôt sur I_{Ta} (intensité de la raie Ta), I_{Ta^+} (intensité de la raie Ta^+) et sur le rapport de I_{Ta^+} / I_{Ta} qui dépend du taux d'ionisation des atomes pulvérisés (Ta).

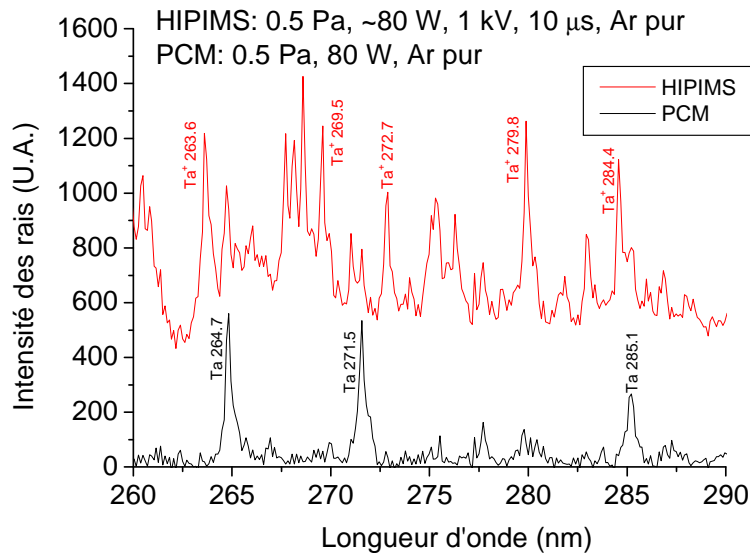


Fig. V.7 : Mise en évidence de l'ionisation des atomes de Ta pulvérisés par le procédé HIPIMS. [PCM : $p=0.5$ Pa, $P_{DC}=80$ W, Ar pur, HIPIMS : $p=0.5$ Pa, $U=1$ kV, $P_{moy}\sim 80$ W, $\tau=10$ μ s, Ar pur]

a) Influence du taux d'azote

L'évolution de l'intensité de la raie Ta^+ (I_{Ta^+}), de l'intensité de la raie Ta (I_{Ta}) et du rapport (I_{Ta^+} / I_{Ta}) en fonction du taux d'azote est représentée sur la fig. V.8. Les conditions expérimentales de la décharge sont les suivantes : le pic de tension est de 1 kV, la fréquence et la durée d'impulsion sont fixées respectivement à 286 Hz et 10 μ s, la pression à 0.5 Pa et le débit total à 50 sccm.

Nous observons que l'intensité de la raie Ta^+ (I_{Ta^+}) et l'intensité de la raie Ta (I_{Ta}) diminuent avec l'augmentation du taux d'azote. I_{Ta^+} décroît plus vite que I_{Ta} ce qui conduit à une décroissance du rapport I_{Ta^+} / I_{Ta} avec l'augmentation du taux d'azote (Fig. V.8).

Le courant magnétron diminue avec l'augmentation du taux d'azote (fig. V.4b). Le flux des électrons secondaires est donc réduit avec l'augmentation du taux d'azote. Ce flux est la

source des électrons rapides qui permettent d'ioniser l'argon dans leur négative (région magnétisée). La densité des électrons rapides est donc plus faible à fort taux d'azote et par conséquent il y a moins d'ions créés. On peut donc conclure que l'augmentation du taux d'azote réduit légèrement la densité des électrons. D'après les équations V.3 et V.8 (premier terme), l'intensité de la raie de Ta est proportionnelle à la densité d'électrons et l'intensité de Ta^+ au carré de la densité d'électrons ; il s'ensuit que I_{Ta} et I_{Ta^+} décroissent en fonction du taux d'azote et que la décroissance de I_{Ta^+} est plus rapide.

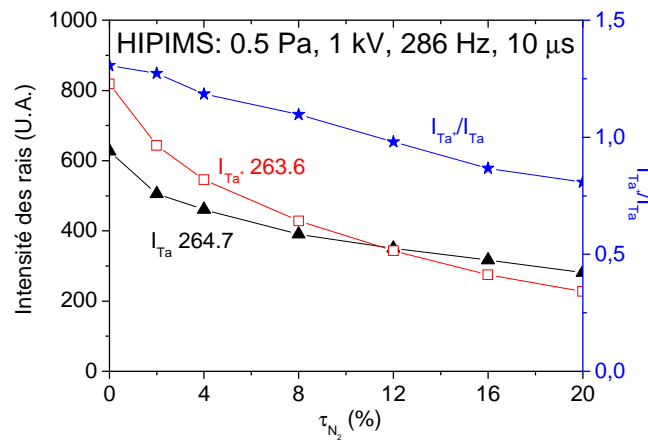
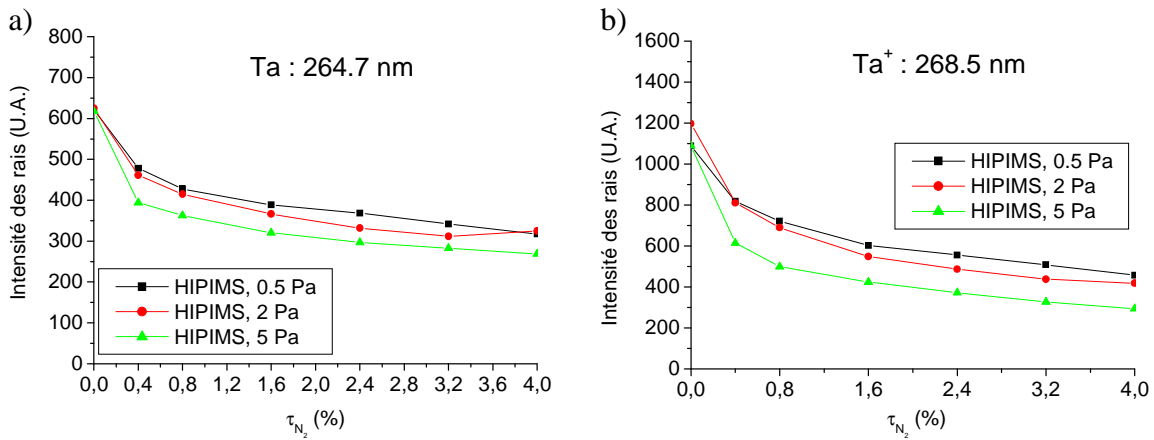


Fig. V.8 : Evolution de I_{Ta^+} , I_{Ta} et I_{Ta^+}/I_{Ta} en fonction du taux d'azote pour le procédé HIPIMS ($p=0.5$ Pa, $U=1$ kV, $f=286$ Hz, $\tau=10$ μ s).

b) Influence de la pression de dépôt

La pression a un rôle mineur sur l'évolution des raies de Ta et Ta^+ comme le montre la figure V.9.



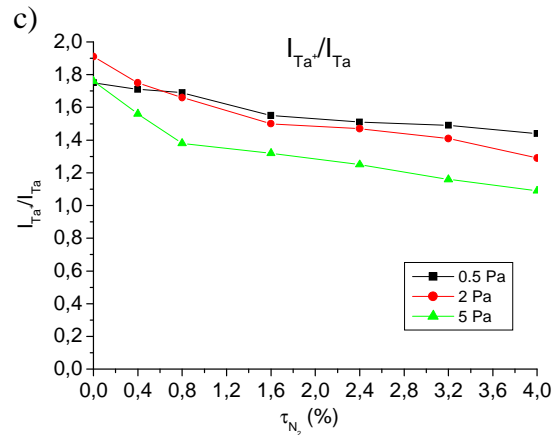


Fig. V.9 a), b) et c) : Evolution de l'intensité normalisée des raies I_{Ta} , I_{Ta^+} et du rapport I_{Ta^+}/I_{Ta} en fonction du taux d'azote en HIPIMS pour trois pressions de dépôt : 0.5 Pa, 2 Pa et 5 Pa aux faibles taux d'azote dans la phase gazeuse.

V-2-3 Conclusion

De cette étude il ressort deux points essentiels :

- quel que soit le procédé de dépôt considéré (PCM ou HIPIMS), on observe deux régions, la transition mode métallique - mode nitruré et le mode nitruré. Cette transition métallique/nitrure apparaît à plus faible taux d'azote en HIPIMS qu'en PCM.
- on visualise la raie Ta^+ seulement pour le procédé HIPIMS. Ce résultat met en évidence l'ionisation des atomes (Ta) pulvérisés en HIPIMS.

V-3 Les propriétés des films minces de TaN_x

Nous avons réalisé les films minces de TaN_x par les deux procédés de dépôt : PCM et HIPIMS. La cinétique de croissance, la composition, les liaisons chimiques, la morphologie et la microstructure des films ont été caractérisés par les techniques d'analyse précédemment mentionnées (chapitre III) : réflectométrie X pour l'épaisseur, RBS et NRA pour la composition, XPS pour les liaisons chimiques, MEB et diffraction X pour la morphologie et la microstructure des films.

V-3-1 La vitesse de dépôt

V-3-1-1 La vitesse de dépôt en PCM : Influence du taux d'azote

La fig. V.10 représente la cinétique de croissance du film mince TaN_x déposé par PCM en fonction du taux d'azote. La pression de dépôt a été fixée à 0.5 Pa, la puissance à 80 W et le débit total ($Ar + N_2$) à 50 sccm. Le débit d'azote a varié entre 0 et 10 sccm et le taux d'azote (τ_{N_2}) entre 0 et 20 %.

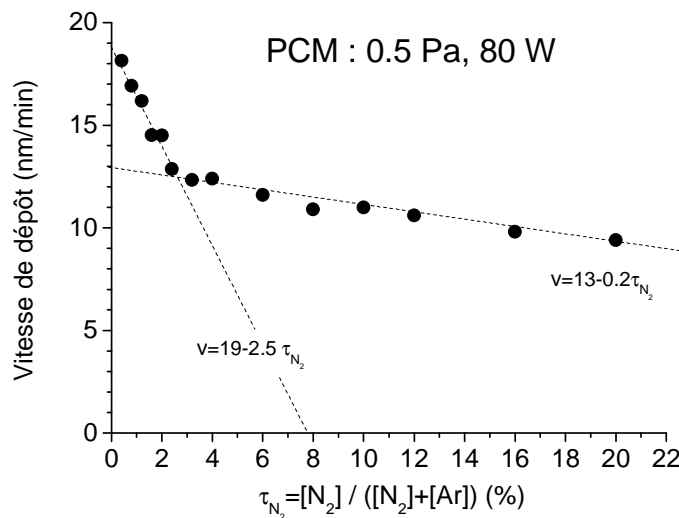


Fig. V.10 : Evolution de la vitesse de dépôt de TaN_x déposé par PCM en fonction du taux d'azote ($p=0.5$ Pa, $P_{DC}=80$ W).

Nous observons que la vitesse de dépôt décroît avec le taux d'azote présent dans la phase gazeuse. Nous pouvons remarquer que la vitesse de dépôt décroît rapidement avec le taux d'azote quand ce dernier est inférieur à 4 %, c'est-à-dire quand la transition mode métallique - mode nitruré a lieu. Dans un schéma de dépendance linéaire, on observe une décroissance dix fois plus grande de la vitesse de dépôt dans la transition métal/nitride comparé au mode nitruré.

Des résultats similaires ont été montrés par *C. C. Chang et al.* [101] : la vitesse de dépôt d'un film de TaN_x déposé également en PCM ($\tau_{N_2}=15$ %) est deux fois moins élevée que celle d'un film de Ta et cette même vitesse décroît plus vite à faible taux d'azote (τ_{N_2} : 1–5 %).

Le comportement observé concernant la cinétique de croissance du film peut s'expliquer de la façon suivante : **pour un faible taux d'azote** ($\tau_{N_2} < 4\%$), la surface de la cible est partiellement nitrurée et son taux de nitruration augmente avec le taux d'azote présent dans la décharge. Comme la liaison chimique Ta-N est plus forte que la liaison Ta-Ta, le rendement de pulvérisation est plus faible dans le cas d'une cible nitrurée que dans le cas d'une cible métallique. Par conséquent, la vitesse de dépôt décroît en fonction du taux de nitruration de la surface de la cible de Ta (ou du taux d'azote dans le plasma).

Dans le mode nitruré ($\tau_{N_2} > 4\%$), la surface de la cible de Ta est saturée en azote, son état de surface ne change plus avec le taux d'azote, le rendement de pulvérisation comme la vitesse de croissance du film évoluent peu.

V-3-1-2 La vitesse de dépôt en HIPIMS : influence du taux d'azote

La Fig. V.11 représente l'évolution de la vitesse de dépôt de TaN_x déposé par HIPIMS en fonction du taux d'azote. Le taux d'azote a varié entre 0.4 et 4 %. Le pic de tension a été maintenu à 1 kV, la durée d'impulsion à 10 μs . La puissance moyenne sur une période du signal est environ 80 W.

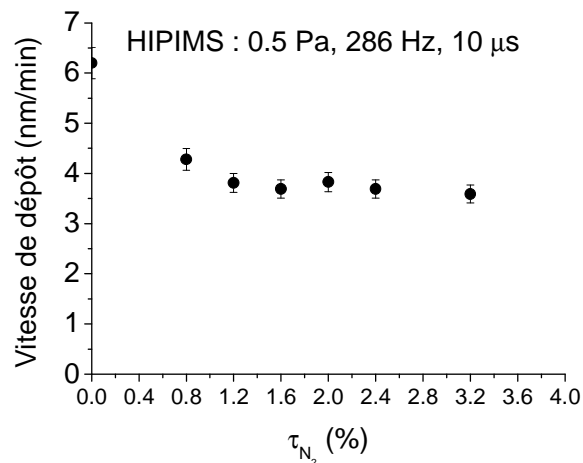


Fig. V.11 : Evolution de la vitesse de dépôt de couches films de TaN_x déposé par HIPIMS en fonction du taux d'azote ($p=0.5$ Pa, $U=1$ kV, $f=286$ Hz, $\tau=10$ μs).

Nous observons deux régions : une première région ($\tau_{N_2} < 1,2\%$) où la vitesse de dépôt décroît fortement et une deuxième région où la cinétique de croissance évolue très peu ($\tau_{N_2} > 1,2\%$). Comme pour le procédé PCM (Fig. V.10), cette chute de la vitesse de dépôt en

fonction du taux d'azote est liée à la transition mode métallique - mode nitruré. Par contre, dans le cas du procédé HIPIMS, cette transition s'étend sur un plus faible taux d'azote.

La vitesse de dépôt de TaN_x par HIPIMS est environ un tiers de celle de TaN_x par PCM conventionnelle pour une puissance moyenne comparable. Ce résultat est à rapprocher de la vitesse de dépôt de Ta par ces deux mêmes techniques avec une même puissance moyenne (Chapitre IV).

V-3-2 La composition des films de TaN_x

Nous avons déterminé la composition des films de TaN_x par RBS (quantité d'éléments lourds : Ta) et NRA (quantité d'éléments légers : N et O). La composition de surface des films a été mesurée par XPS. Nous avons étudié l'influence de la pression de dépôt, du taux d'azote dans la décharge, de la durée de l'impulsion sur la composition des films déposés par HIPIMS. Les résultats sont comparés à la composition des films déposés par PCM.

V-3-2-1 La composition des films TaN_x déposées en PCM

a) Influence du taux d'azote dans la décharge

L'évolution de la composition (rapport atomique N/Ta et O/Ta) des couches minces de TaN_x d'environ 20 nm obtenues par PCM à 80 W (0.5 Pa) en fonction de taux d'azote dans la décharge est représentée sur la fig. V.12. La pression a été fixée à 0.5 Pa et la puissance à 80 W. Le débit total ($Ar+N_2$) a été fixé à 50 sccm, le débit d'azote a varié entre 0 et 10 sccm, et le taux d'azote entre 0 et 20 %.

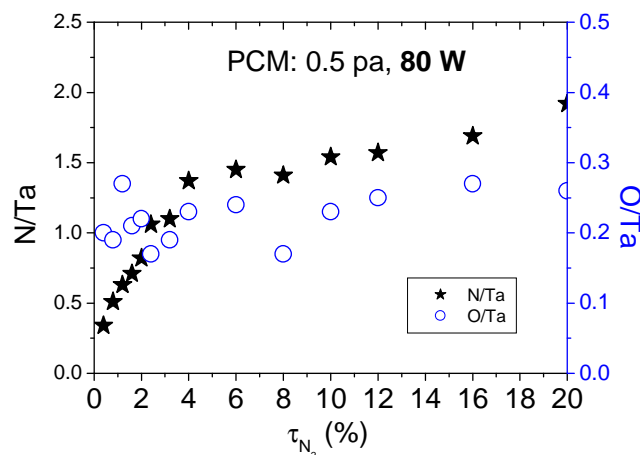


Fig. V.12 : Evolution de la composition des films minces de TaN_x déposés par PCM en fonction du taux d'azote ($p=0.5$ Pa, $P_{DC}=80$ W, $e\sim 20$ nm), via les rapports atomiques N/Ta et O/Ta.

Nous observons la transition mode métallique / mode nitruré. En fait, nous pouvons constater que le rapport atomique N/Ta augmente rapidement avec le taux d'azote dans le plasma tant que ce dernier est inférieur à 4 %. Cette valeur correspond à l'obtention de la composition TaN. Pour des taux d'azote supérieurs à 3.5-4 %, la composition du film TaN_x augmente progressivement jusqu'à 1.7, qui correspond à la composition de la phase orthorhombique Ta_3N_5 . Ce résultat est à corrélérer avec la vitesse de dépôt (Fig. V.10) qui décroît fortement à mesure que le taux d'azote augmente dans la transition mode métallique / mode nitrure et moins rapidement dans le mode nitruré.

Nous avons montré au niveau du chapitre IV que la quantité d'oxygène présente dans **les films denses** de Ta (PCM : 0.5 Pa, 80 W) est presque constante en fonction de l'épaisseur des films, c'est-à-dire que la contamination en oxygène se limite à la surface des films. Dans le chapitre V, les films de TaN_x sont minces (environ 20 nm), le rapport O/Ta représente la contamination surfacique des films, ce rapport est important (entre 0.2 et 0.3).

La surface de la cible de Ta consiste en un film mince de TaN_x dont la composition est en **équilibre dynamique** avec le plasma présent. Les atomes d'azote créés par dissociation de N_2 dans le plasma sont très réactifs. Ils diffusent rapidement vers la cible où ils forment avec celle-ci une couche mince de TaN_x à sa surface, laquelle est pulvérisée par **les ions Ar^+** . De nouveaux atomes N arrivent et réagissent avec la « nouvelle » surface de la cible de Ta pour former un nouveau film de TaN_x . La composition de la surface de la cible dépend du taux d'azote et de la puissance appliquée sur la cible. Quand ces deux paramètres sont fixés, la composition de la surface de la cible est stable.

Quand le taux d'azote est faible, la composition de la surface de la cible est pauvre en azote. Lorsque le taux d'azote augmente dans la décharge, la composition de la surface de la cible s'enrichit en azote. Pour des taux d'azote importants dans la décharge, la surface de la cible est saturée en azote. Sa composition est alors stable et proche de Ta_3N_5 .

Pour une puissance DC de 80 W et une pression de dépôt de 0.5 Pa, la surface de la cible est saturée pour un taux d'azote dans la phase gazeuse de 4 %. Ce résultat est à relier au comportement de la tension et du courant magnétron en fonction du taux d'azote qui présente un coude pour cette même valeur (Fig. V.2), et qui traduit le passage du régime métallique au régime nitruré.

b) Influence de la puissance appliquée sur la cathode

L'évolution de la composition (rapport atomique N/Ta) des films minces de TaN_x d'environ 40 nm obtenus par PCM à 160 W en fonction du taux d'azote est représentée sur la fig. V.13. La pression de travail a été fixée à 0.5 Pa et la puissance DC à 160 W. Le débit total ($Ar+N_2$) a été maintenu à 50 sccm, le débit d'azote a varié entre 1 à 9 sccm et le taux d'azote entre 2 et 18 %, ce qui donne une variation du taux d'azote dans la phase gazeuse entre 2 et 18 %.

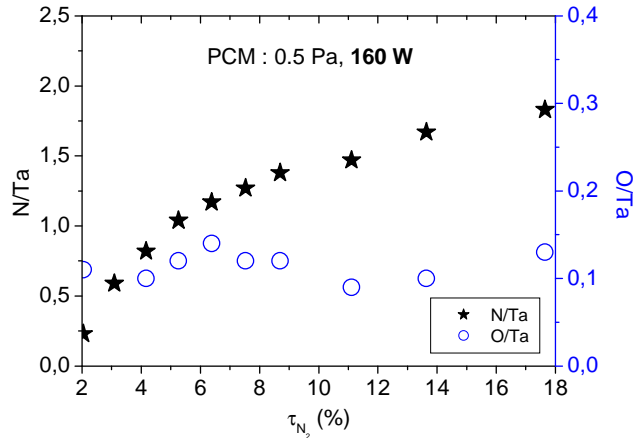


Fig. V.13 : Evolution de la composition des films minces de TaN_x déposés par PCM en fonction du taux d'azote ($p=0.5$ Pa, $P_{DC}=160$ W, $e\sim 40$ nm), via les rapports atomiques N/Ta et O/Ta du à la contamination en oxygène de la cible.

Le passage au mode nitruré est beaucoup plus progressif pour une puissance DC de 160W que pour une puissance de 80W (Fig. V.12). On atteint la composition TaN pour 5 % de taux d'azote dans le plasma. Au-delà, le rapport N/Ta augmente jusqu'à 1.8 pour 18 %. La composition des films atteint la stœchiométrie de Ta_3N_5 ($x=1,66$) pour des taux d'azote supérieurs à 11 %. On peut en conclure que la surface de la cible se sature en azote pour un taux d'azote plus important lorsque la puissance appliquée sur la cible est plus élevée. En effet, une puissance élevée favorise le mécanisme de pulvérisation au détriment du mécanisme de nitruration.

Des résultats similaires ont été trouvés par *D. Benzeggouta* dans le cas d'un dépôt de RuO_2 par PCM. Le film de RuO_2 se saturait en oxygène pour des débits d'oxygène dans la phase gazeuse plus importants lorsque la puissance DC appliquée sur la cible de ruthénium était plus élevée [84].

c) Influence de la pression de travail

La fig. V.14 représente la variation de la composition (rapport atomique N/Ta) des films minces de TaN_x déposés par PCM à 0.5 Pa et à 5 Pa. La puissance appliquée sur la cathode a été fixée à 80 W et le débit total des gaz ($Ar + N_2$) à 50 sccm. Le débit d'azote a varié entre 0 et 10 sccm et le taux d'azote entre 0 et 20 %.

Nous observons que pour des faibles taux d'azote dans la phase gazeuse (pour $\tau_{N_2} < 2\%$), le rapport atomique N/Ta, croit plus vite à **5 Pa qu'à 0.5 Pa** pour une même composition de phase gazeuse. La composition TaN est donc atteinte plus rapidement à pression élevée. Par contre la composition Ta_3N_5 est atteinte pour des compositions similaires dans le plasma. Quelle que soit la pression de dépôt, les deux courbes obtenues présentent un coude caractéristique d'un changement de régime. Mais les changements de régime ne correspondent pas aux mêmes stœchiométries finales des couches minces.

La pression partielle d'azote dans la décharge est proportionnelle à la pression totale et au taux d'azote. La pression partielle d'azote est plus importante à pression totale plus élevée pour un même taux d'azote. La composition du film TaN_x semble dépendre directement de la pression partielle d'azote dans la phase gazeuse. Ce résultat est à relier au comportement de la tension de la décharge PCM en fonction du taux d'azote qui présente un coude pour un taux d'azote plus faible lorsque la pression est plus forte (Fig. V.3).

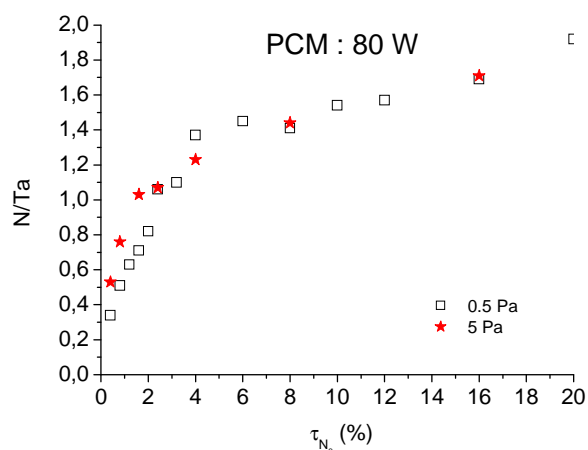


Fig. V.14 : Evolution du rapport atomique N/Ta des films TaN_x déposés par PCM en fonction du taux d'azote à deux pressions ($p=0.5$ ou 5 Pa, $P_{DC}=80$ W) de dépôt.

V-3-2-2 La composition des films TaN_x déposée en HIPIMS

a) Influence du taux d'azote

L'évolution de la composition (rapport atomique N/Ta et O/Ta) des films de TaN_x déposés en HIPIMS en fonction du taux d'azote est représentée sur la Fig. V.15. La pression de travail a été fixée à 0.5 Pa et le débit total ($d_{Ar} + d_{N_2}$) à 50 sccm. Le taux d'azote a donc varié entre 0.4 et 20 %. Le pic de tension a été maintenu à 1 kV, la durée d'impulsion à 10 μs . La fréquence de répétition a légèrement varié entre 286 à 333 Hz afin que la puissance moyenne sur une période du signal soit égale à 80W quel que soit le taux d'azote, puissance identique à celle utilisée en dépôt PCM.

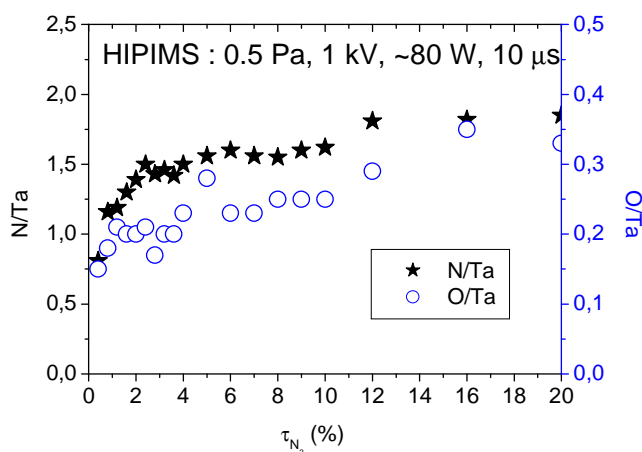


Fig. V.15 : Evolution de la composition des films de TaN_x déposés par HIPIMS en fonction du taux d'azote ($p=0.5$ Pa, 1 kV, ~ 80 W, $\tau=10$ μs , $e\sim 20$ nm).

Dès que le taux d'azote croît de 0.4 à 2.4 %, on constate une très forte croissance du rapport N/Ta (0.81 \rightarrow 1.5).

Puis on observe deux paliers : la stœchiométrie du film se stabilise autour des valeurs N/Ta=1,5-1,6 (Ta_3N_5) pour des taux d'azote dans la phase gazeuse compris entre 2,4 et 10%. Au-delà ($\tau_{N_2} > 12\%$), on observe un second palier, où le rapport N/Ta est proche de 1,8, correspondant à des films sur-stœchiométriques en azote.

Si l'on compare la composition des films de TaN_x déposés par PCM à 0.5 Pa et 80 W (Fig. V.12) à ceux déposés par HIPIMS à 0.5 Pa et 80 W (puissance moyenne sur une période du signal) (Fig. V.15), nous pouvons remarquer que les films réalisés par HIPIMS se saturent

plus vite en azote c'est-à-dire pour des valeurs plus faibles du taux d'azote ($\tau_{N_2} = 2.4 \%$) que ceux réalisés par PCM ($\tau_{N_2} = 4 \%$).

Dans le cas du procédé conventionnel de dépôt PCM, la composition des films TaN_x lorsque la puissance appliquée sur la cible est plus importante, a tendance à se saturer en azote pour une phase gazeuse plus riche en azote. Dans le cas du procédé HIPIMS, la puissance moyenne sur une **impulsion** étant très importante (~ 2.5 kW), le mécanisme de pulvérisation de la cible de Ta est donc, dans l'impulsion, prépondérant par rapport au mécanisme de nitruration. Le phénomène de pulvérisation a lieu juste dans l'impulsion (quelque μs) alors que le mécanisme de nitruration s'étend pendant toute la post-décharge. Les atomes d'azote provenant de la dissociation de la molécule d'azote peuvent nitrurer la cible après une impulsion. Ainsi la durée de nitruration est beaucoup plus longue que la durée d'impulsion (ou le temps effectif de pulvérisation). Par conséquent, le changement de régime entre la transition mode métallique - mode nitruré et le mode nitruré, apparaît pour des taux d'azote plus faibles en HIPIMS qu'en PCM.

b) Influence de la pression de dépôt

La Fig. V.16 représente la composition (rapport atomique N/Ta) des films de TaN_x déposés par HIPIMS à 0.5 et 5 Pa. Le débit total ($Ar + N_2$) a été fixé à 50 sccm, le taux d'azote a varié entre 0.4 et 4 %. Le pic de tension a été maintenu à 1 kV, la durée d'impulsion à 10 μs . La fréquence de répétition a légèrement varié entre 286 à 333 Hz afin que la puissance moyenne sur une période du signal soit égale à 80W, quel que soit le taux d'azote.

Pour une même composition de la phase gazeuse, nous pouvons constater que les films de TaN_x sont plus riches en azote lorsqu'ils sont déposés à 5 Pa (pour $\tau_{N_2} < 1.6 \%$). Nous pouvons également remarquer que la composition des films se sature pour un taux d'azote plus faible lorsque la pression de dépôt est fixée à 5 Pa. Ces deux comportements, en fonction de la pression de dépôt, ont été aussi observés dans le cas du procédé PCM (Fig. V.14).

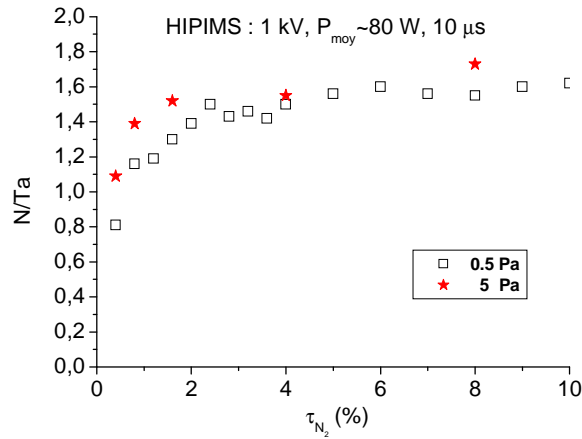


Fig. V.16 : Evolution de la composition (rapport atomique N/Ta) des films de TaN_x déposés par HIPIMS en fonction du taux d'azote pour deux pressions ($p=0.5$ Pa, $f=286$ Hz, $\tau=10$ μ s ; $p=5$ Pa, $f=200$ Hz, $\tau=10$ μ s).

V-3-3 La masse volumique des films de TaN_x

La masse volumique du film mince de TaN_x a été calculée à partir de la formule suivante :

$$d = \sum_i \frac{N_i \times m_i}{N_{Av} \times t} \quad (V.12)$$

où N_i est le nombre d'atomes i par unité de surface, m_i la masse de l'atome i , N_{Av} le nombre d'Avogadro et t l'épaisseur du film.

Dans le cas du film étudié, la masse volumique s'écrit :

$$d = \frac{(N_{Ta} \times m_{Ta}) + (N_N \times m_N) + (N_O \times m_O)}{N_{Av} \times t} \quad (V.13)$$

où N_{Ta} est mesuré par RBS, N_N et N_O sont mesurés par NRA. L'épaisseur (t) est mesurée par réflectométrie X.

La masse d'un atome de Ta est très différente de la masse d'un atome N : la masse volumique des films de TaN_x dépend donc de leur composition. La figure V.17 compare la masse volumique des films minces de TaN_x élaborés par deux procédés de dépôt (PCM et HIPIMS), à deux pressions différentes (0,5 et 2 Pa) en fonction de la composition des films.

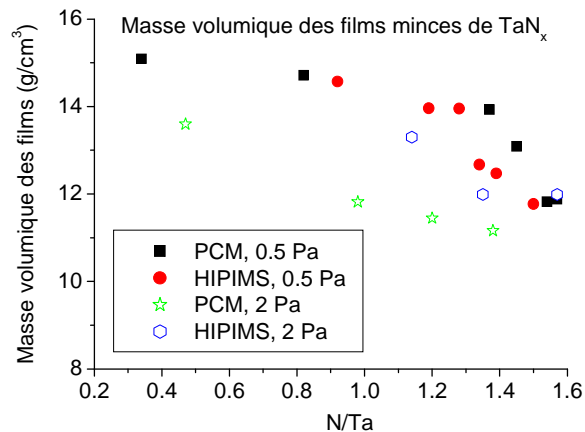


Fig. V.17 : Masse volumique des films minces de TaN_x élaborés par deux procédés différents de dépôt (PCM et HIPIMS) et à deux pressions de travail (0.5 et 2 Pa) en fonction du rapport atomique N/Ta (PCM : $P=80$ W ; HIPIMS: $U=1$ kV, $P_{moy}\sim 80$ W, $\tau=10$ μ s).

Quel que soit le procédé de dépôt utilisé et quelle que soit la pression de travail, la masse volumique des films minces de TaN_x décroît avec le rapport atomique N/Ta. A faible pression (0.5 Pa), les deux procédés conduisent à des films minces de TaN_x présentant des masses volumiques similaires. On observe une baisse de 20 % de la masse volumique quand on augmente la pression à 2 Pa pour les films élaborés en PCM. Par contre la réduction de masse volumique est beaucoup plus faible pour les films élaborés en HIPIMS à cette même pression. Une conclusion semblable avait été émise dans le cas des films de Ta pur. Ce résultat doit d'être retenu pour l'application de recouvrement de surface complexe et/ou de remplissage de via.

V-3-4 La résistivité des films de TaN_x

Nous avons effectué des mesures de résistivité sur les films minces obtenus pour certaines conditions de synthèse.

La figure V.18 présente la résistivité des films de TaN_x en fonction du taux d'azote dans le plasma de décharge. Les conditions de dépôt pour les deux procédés sont les suivantes : PCM (80 W, 0.5 Pa et 2 Pa) et HIPIMS [1 kV, ~ 80 W, 10 μ s, (0.5 Pa, 286 Hz), et (2 Pa, 238 Hz)].

Nous observons que la résistivité des films de TaN_x déposés par PCM à 0.5 Pa varie peu (de 234 à 288 $\mu\Omega.cm$) quand le rapport N/Ta augmente de 0.34 à 1.06. Par contre, une forte croissance est observée (de 516 à 1308 $\mu\Omega.cm$) quand ce rapport (N/Ta) augmente de 1.37 à 1.57. Le film est très résistif (5960 $\mu\Omega.cm$) dès que le rapport (N/Ta) est supérieur à 1.66.

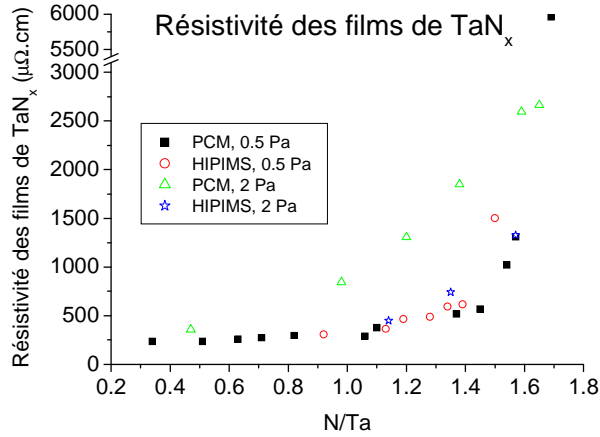


Fig. V.18 : Résistivité des films minces de TaN_x élaborés par deux procédés de dépôt différents (PCM et HIPIMS) à deux pressions différentes (0.5 et 2Pa) en fonction du rapport atomique N/Ta (PCM : $P_{DC}=80$ W ; HIPIMS : $U=1$ kV, $P_{moy}\sim 80$ W, $\tau=10$ μ s).

La résistivité des films minces de TaN_x déposés par HIPIMS à 0.5 ou 2 Pa, en fonction du rapport atomique N/Ta, est similaire à celle obtenue pour des films déposés par PCM à 0.5 Pa. La résistivité des films minces de TaN_x déposés par PCM à 2 Pa est plus élevée pour une composition de film donnée que celle obtenue par le même procédé à 0.5 Pa ou par HIPIMS. Il est rapporté dans la littérature que la résistivité des films minces déposés par PCM augmente avec la pression de travail [102]. L'évolution de la résistivité en fonction du rapport atomique N/Ta est en bon accord avec l'évolution de la masse volumique des films : la résistivité est d'autant plus faible que le film est dense.

A faible pression, les deux procédés conduisent à des films TaN_x présentant la même résistivité. Par contre à haute pression, le procédé HIPIMS permet de conserver une faible résistivité ce qui n'est pas le cas du procédé PCM.

Nos résultats sont en accord avec ceux de la littérature où il est rapporté dans de nombreux articles que la résistivité des films minces de TaN_x déposés par PCM, augmente avec le rapport atomique (N/Ta) (ou le taux d'azote dans le plasma de décharge) [101] et avec la pression de travail [102].

V-3-5 La nanostructure des films de TaN_x

Il est bien connu que les propriétés des films minces, en particulier la résistivité, dépendent de la composition et de la masse volumique des films, mais l'homogénéité et la nanostructure des films joue également un rôle.

V-3-5-1 La nanostructure des films de TaN_x élaborés par RF-PCM

Les films minces de TaN_x ont été réalisés dans le réacteur *Alcatel SCM 650*. Les conditions expérimentales de dépôt sont les suivantes: $P_{RF}= 400\text{ W}$ (2.2 W/cm^2), $p=0.5\text{ Pa}$ et τ_{N_2} est compris entre 2 et 7.4 %.

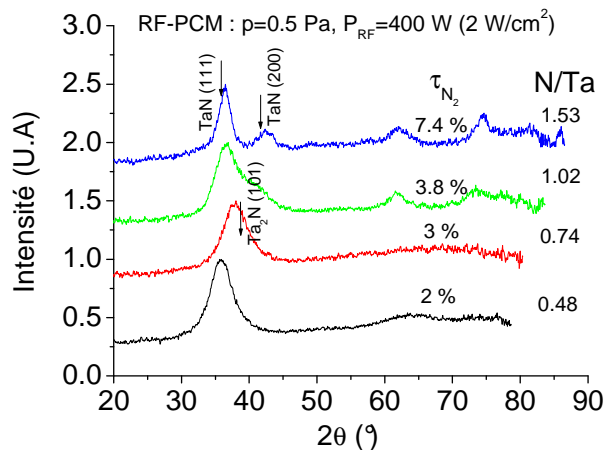


Fig. V.19 : Spectres de diffraction X de TaN_x pour différents taux d'azote dans la décharge. Les films sont élaborés par PCM [$P_{rf}= 400\text{ W}$ (2.2 W/cm^2), $p=0.5\text{ Pa}$, τ_{N_2} de 2 à 7.4 %].

| τ_{N_2} (%) | Composition du film (N/Ta) | Position du pic 2θ (°) | Largeur à mi-hauteur (rad) | Taille des grains (nm) |
|------------------|----------------------------|-------------------------------|----------------------------|------------------------|
| 2 | 0.48 | 35.9 | 0.0111 | 2.5 |
| 3 | 0.74 | 38.17 | 0.0131 | 2.2 |
| 3.8 | 1.02 | 37.26 | 0.0144 | 2 |
| 7.4 | 1.53 | 36.33 | 0.0065 | 4.7 |

Tableau V.3 : Taille moyenne des cristallites pour différents taux d'azote dans la phase gazeuse. Les films sont élaborés par PCM dans le réacteur *Alcatel SCM 650* [$P_{rf}= 400\text{ W}$ (2.2 W/cm^2), $p=0.5\text{ Pa}$, τ_{N_2} de 2 à 7.4 %].

La figure V.19 représente les spectres de diffraction X des films de TaN_x pour différentes compositions (N/Ta). La taille moyenne des cristallites (t_{hkl}), déterminées par la méthode de Scherrer (équation III.9), est reportée dans le tableau V.3. Un film sera considéré comme amorphe si la taille des différentes cristallites (t_{hkl}) est inférieure à 2 nm.

Le spectre de diffraction du film $TaN_{0.48}$ ($\tau_{N_2} = 2 \%$) présente un pic de diffraction relativement large, positionné à $2\theta = 35.9^\circ$. La taille moyenne des cristallites déduite de ce pic est de 2.5 nm.

Pour une décharge plus riche en azote ($\tau_{N_2} = 3 \%$), le film cristallise sous la forme Ta_2N , la taille des grains étant de 2.2 nm.

Pour $\tau_{N_2} = 3.8 \%$, le film est très désordonné avec une taille de grains très faible 2 nm. C'est la phase cubique face centrée de TaN qui commence à se former. C'est peut-être un mélange de Ta_2N et TaN.

Si on augmente encore le taux d'azote ($\tau_{N_2} = 7.4 \%$) dans la phase gazeuse, la phase cristalline TaN cubique face centrée s'étend. La taille moyenne des cristallites est alors de 4.7 nm.

En résumé, les films de TaN_x élaborés par RF-PCM sont plutôt polycristallins. Les films de TaN_x à faible composition d'azote sont quasiment amorphes : la taille moyenne des grains est très faible. Le film à fort taux d'azote (N/Ta=1.53) est mieux cristallisé.

V-3-5-2 La nanostructure des films de TaN_x élaborés par DC-PCM

Les films de TaN_x sont déposés dans le réacteur *Alliance Concept AC450*. Les conditions expérimentales de dépôt sont les suivantes : $P_{DC} = 160$ W (2 W/cm²), $p = 0.5$ Pa, τ_{N_2} (taux d'azote dans la décharge) est compris entre de 2 et 7.5 %.

La Fig. V.20 représente les spectres de diffraction X des films de TaN_x pour différents taux d'azote (τ_{N_2}). La taille moyenne des cristallites, évaluée par la méthode de Scherrer (équation III.9), est reportée dans le tableau V.4. Nous pouvons observer que le principal pic de

diffraction se situe entre $2\theta=35^\circ$ et $2\theta=40^\circ$. La position de ce pic évolue vers les faibles valeurs de 2θ lorsque le taux d'azote augmente dans la décharge.

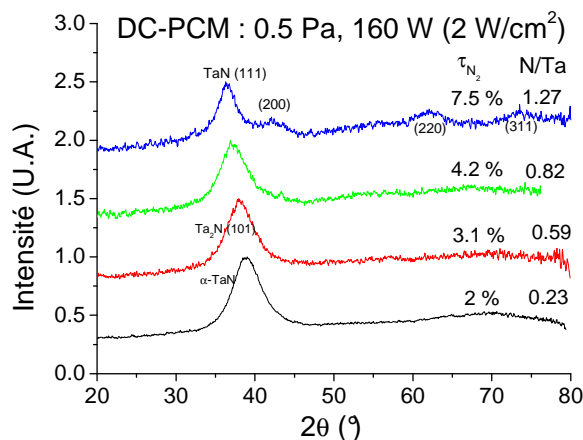


Fig. V.20 : Spectres de diffraction X de TaN_x pour différents taux d'azote dans la décharge. Les films sont élaborés par PCM dans le réacteur d'*Alliance Concept AC450* [$P_{DC}= 160\text{ W}$ (2 W/cm^2), $p=0.5\text{ Pa}$, τ_{N_2} de 2 à 7.5 %].

| τ_{N_2} (%) | Composition du film (N/Ta) | Position du pic 2θ ($^\circ$) | Largeur à mi-hauteur (rad) | Taille des grains (nm) |
|------------------|----------------------------|--|----------------------------|------------------------|
| 2 | 0.23 | 39.09 | 0.013 | 2.3 |
| 3.1 | 0.59 | 38.27 | 0.0125 | 2.3 |
| 4.2 | 0.82 | 37.32 | 0.012 | 2.4 |
| 7.5 | 1.27 | 36.6 | 0.0093 | 3.6 |

Tableau V.4 : Taille moyenne des cristallites pour différents taux d'azote dans la phase gazeuse. Les films sont réalisés dans le réacteur d'*Alliance Concept AC450*. [$P_{DC}= 160\text{ W}$ (2 W/cm^2), $p=0.5\text{ Pa}$, τ_{N_2} de 2 à 7.5 %].

Pour le film $TaN_{0.23}$ ($\tau_{N_2}=2\%$), le spectre comporte un pic relativement large à $2\theta=39^\circ$. Ce pic pourrait correspondre au pic de $\alpha\text{-Ta(N)}$, les cristaux associés étant petits (2.3 nm).

Pour $\tau_{N_2}=3.1\%$, le pic de diffraction se décale vers les plus faibles valeurs de 2θ (38°). Cette position est peut être due à la présence de la phase Ta_2N (101). La taille moyenne des cristallites est inchangée (2.3 nm).

Pour un taux d'azote de 4.2 %, le pic de diffraction est positionné à 37° en 2θ . Le pic n'est pas symétrique. On pourrait être en présence d'un mélange de deux phases : Ta_2N et TaN . La taille moyenne des cristallites est de 2.4 nm.

Le film de TaN_x , élaboré à partir d'une phase gazeuse comportant 7.5 % d'azote, se cristallise sous la forme TaN cubique avec une taille moyenne pour les cristallites de 3.6 nm.

Le pic principal de diffraction X observé se décale vers les valeurs plus faibles de 2θ lorsque le film de TaN_x s'enrichit en azote. Il s'ensuit que la taille de la maille augmente avec x (TaN_x). Comme pour le procédé RF-PCM, les films de TaN_x élaborés par le procédé DC-PCM sont presque amorphes à faible taux d'azote et mieux cristallisés pour des taux plus élevés (7.5 %).

V-3-5-3 La nanostructure des films de TaN_x élaboré par HIPIMS

La figure V.21 représente les spectres de diffraction X des films de TaN_x élaborés par HIPIMS pour différents taux d'azote. La taille moyenne des cristallites est reportée dans le tableau V.5. Les conditions de dépôts sont les suivantes $U=1$ kV, $\tau=10$ μ s, $p=0.5$ Pa, $P_{moy}\sim 80$ W, $d_{total}=50$ sccm, $d_{total}=50$ sccm (débit total : Ar+N₂) et τ_{N_2} de 0.2 à 4 %.

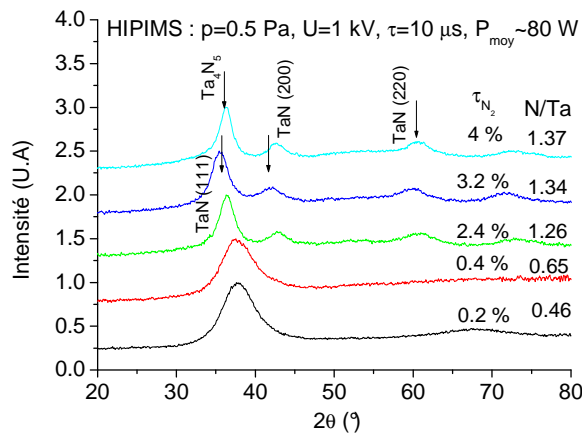


Fig. V.21 : Spectres de diffraction X obtenus sur des films de TaN_x élaborés par HIPIMS pour différents taux d'azote ($U=1$ kV, $\tau=10$ μ s, $p=0.5$ Pa, $P_{moy}\sim 80$ W, $d_{total}=50$ sccm, τ_{N_2} de 0.2 à 4 %).

Les spectres obtenus sont très similaires aux spectres des films de TaN_x déposés par PCM. Le pic principal, pour les différents spectres, est positionné entre 35° et 38° en 2θ . La position de ce pic évolue vers les faibles valeurs de 2θ lorsque le taux d'azote augmente. La taille moyenne des cristallites est calculée à partir de ce pic (tableau V.5).

| τ_{N_2} (%) | Composition du film (N/Ta) | Largeur à mi-hauteur (rad) | Position du pic 2θ (°) | Taille de grains (nm) |
|------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| 0.2 | 0.46 | 0.0141 | 38.01 | - |
| 0.4 | 0.65 | 0.0141 | 37.88 | - |
| 2.4 | 1.26 | 0.0073 | 36.37 | 4 |
| 3.2 | 1.34 | 0.0079 | 35.57 | 3.8 |
| 4 | 1.37 | 0.0063 | 36.2 | 5.1 |

Tableau V.5 : Taille moyenne des cristallites des films de TaN_x élaborés par HIPIMS dans le réacteur d'Alliance Concept AC450 pour différents taux d'azote ($U=1$ kV, $f=286$ Hz, $\tau=10$ μ s, $p=0.5$ Pa, $d_{total}=50$ sccm, τ_{N_2} de 0.2 à 4%).

Pour un taux d'azote compris entre 0.2 et 0.4 %, on observe des pics de diffraction larges, correspondant à une structure amorphe. Les anneaux sont positionnés autour de $2\theta = 37.9^\circ$, cette position correspond à la phase cristalline Ta_2N (101). La taille moyenne des cristallites est petite, environ 1.9 nm.

Pour $\tau_{N_2} \geq 2.4$ %, on voit apparaître sur les spectres de diffraction trois pics. Pour $\tau_{N_2} = 2.4$ %, ces trois pics sont aux positions suivantes : 36.3, 42.7 et 60.9° (2θ). Ces positions peuvent correspondre aux phases **TaN (111)**, **TaN (200)** et **TaN (220)** respectivement. La taille moyenne des cristallites est de 4 nm.

La position des pics des spectres de diffraction des films $TaN_{1.34}$ (3.2 % de taux d'azote) et $TaN_{1.26}$ (2.4 % de taux d'azote) correspond à la phase **TaN cubique**. Les pics de diffraction pour le film $TaN_{1.34}$ (35.6°, 42.2° et 60°) apparaissent à des valeurs légèrement plus faibles que ceux du film $TaN_{1.26}$. La taille moyenne des cristallites est aussi plus faible (3.8 nm).

Pour le taux d'azote le plus fort ($\tau_{N_2} = 4$ %), le spectre du film $TaN_{1.37}$ comporte 3 pics positionnés à 36.4°, 42.6° et 60.6° (2θ). La position de ces pics, pour des valeurs de 2θ un peu plus élevées, peut signifier qu'une autre phase Ta_4N_5 est en train de se former (la phase Ta_4N_5 et la phase TaN ont des positions de pic de diffraction très proches). La taille moyenne des cristallites est 5.1 nm : elle est plus élevée que la taille des grains du film $TaN_{1.34}$ obtenu avec 3.2 % taux d'azote.

Quel que soit le procédé de dépôt (PCM ou HIPIMS), la taille moyenne des cristallites des films de TaN_x ($x > 1$) est plus grande que celle des films de TaN_x ($x < 1$). Par contre les films de

TaN_x ($x>1$) élaborés par HIPIMS sont mieux cristallisés que les films TaN_x ($x>1$) réalisés par PCM.

V-3-6 L'étude des liaisons chimiques des films de TaN_x

Nous avons étudié les énergies de liaison des électrons de cœur des atomes présents dans les films de TaN_x par XPS. Nous avons choisi un niveau d'énergie électronique pour chaque atome du film (Ta, N et O) : 4f pour l'élément Ta et 1s pour les éléments N et O. Notre but était de comprendre l'évolution de ces différentes liaisons chimiques en fonction du taux d'azote dans le plasma de dépôt.

| Composition | Ta 4f ^{5/2} (eV) | Ta 4f ^{7/2} (eV) | Références |
|--------------------------------|---------------------------|---------------------------|------------|
| Ta métal | 23.4 | 21.6 | [103] |
| TaN | 24.8 | 23.5 | [44] |
| Ta ₃ N ₅ | 25.8 | 25 | [104] |
| Ta ₂ O ₅ | 28.4 | 26.2 | [103] |

Tableau V.6 : Energies de liaison relevées dans la littérature de Ta 4f^{5/2} et Ta 4f^{7/2} pour différents types de matériaux

V-3-6-1 Les films de TaN_x élaborés par RF-PCM

a) Ta 4f

Sur la figure V.22 est reportée l'énergie de liaison du niveau Ta 4f des films de TaN_x pour différentes compositions de ce film (N/Ta). Les films de TaN_x sont déposés ici dans le réacteur *Alcatel SCM 650*. Les conditions expérimentales de dépôt sont les suivantes: $P_{RF}=400$ W (2.2 W/cm²), $p=0.5$ Pa et τ_{N_2} est compris entre de 2 et 13.8 %.

L'énergie de liaison de Ta 4f (Fig. V.22) dans un environnement chimique est un doublet qui est constitué de 2 états : 4f^{7/2} et 4f^{5/2}, séparés de 1.9 ± 0.1 eV. Le rapport d'intensité de ces deux composantes est de 4/3 [103], [105]. La position de ce doublet dépend de l'environnement chimique de l'atome de Ta. Sur la figure V.22, l'énergie de liaison de Ta 4f se scinde en deux doublets : le doublet de plus basse énergie correspond au Ta métallique ou à la liaison Ta-N située dans le volume du film et le doublet de plus haute énergie à la liaison Ta-O localisée principalement à la surface de l'échantillon.

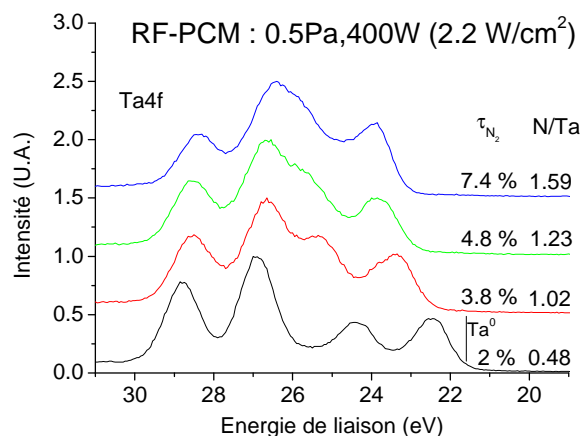


Fig. V.22 : Spectres XPS de TaN_x pour différents taux d'azote dans la décharge. Les films sont réalisés par PCM dans le réacteur Alcatel SCM 650 : $P_{rf}=400\text{ W}$ (2.2 W/cm^2), $p=0.5\text{ Pa}$, τ_{N_2} de 2 à 7.4 %.

Pour le film TaN_x réalisé à partir d'une décharge gazeuse comprenant 2 % d'azote ($\tau_{N_2}=2\%$), l'énergie de liaison de l'état $4f^{7/2}$ du doublet de plus basse énergie est 22.5 eV. Si on se reporte aux données du tableau V.6, cette valeur se situe au milieu de l'intervalle 21.6 eV (Ta métallique) – 23.5eV (TaN). Cette position pourrait correspondre à la liaison chimique Ta_2N [101]. Cette hypothèse est corroborée par la composition atomique N/Ta de 0.48 du film mesurée par microanalyse nucléaire.

Pour le film TaN_x réalisé à partir d'une décharge gazeuse comprenant 3.8 % d'azote ($\tau_{N_2}=3.8\%$), l'énergie de liaison de l'état Ta $4f^{7/2}$ (du doublet de plus basse énergie) est décalée vers les plus hautes énergies : 23.4 eV. Cette valeur correspond à la liaison chimique TaN (tableau V.6). Ce résultat est confirmé par la composition atomique du film N/Ta=1.02 déterminée par microanalyse nucléaire et diffraction X.

Pour $\tau_{N_2}=4.8\%$ et $\tau_{N_2}=7.4\%$, l'énergie de liaison du pic Ta $4f^{7/2}$ (du doublet de plus basse énergie) vaut 23.7 eV et 23.9 eV respectivement. Ces positions se situent entre 23.5 eV (TaN) – 25 eV (Ta_3N_5), ces résultats sont à corrélés à la composition Ta_4N_5 et $TaN_{1.6}$ des films mesurés par microanalyse nucléaire.

Nous pouvons conclure que l'énergie de liaison de Ta $4f^{7/2}$ (doublet de basse énergie) augmente avec le rapport N/Ta caractérisant la composition du film TaN_x . L'atome d'azote

étant plus électronégatif que l'atome de Ta, les électrons covalents ont tendance à se rapprocher du noyau d'azote. Les atomes de Ta dans l'environnement chimique de Ta-N présentent une charge « positive » qui augmente l'énergie de liaison des électrons dans l'atome de Ta.

Pour le film TaN_x réalisé à partir d'une décharge gazeuse comprenant 2 % d'azote, les énergies de liaison de Ta $4f^{7/2}$ et Ta $4f^{5/2}$ du doublet de plus haute énergie sont 26.9 et 28.8 eV respectivement. Ces deux valeurs correspondent au matériau Ta_2O_5 (tableau V.6).

Pour $\tau_{N_2} = 3.8$ et 4.8 %, le doublet de plus haute énergie se décale légèrement vers les basses énergies (28.6 eV pour $4f^{5/2}$ et 26.7 eV pour $4f^{7/2}$). Pour $\tau_{N_2} = 7.4$ %, à nouveau un décalage de 0.2 eV est observé. Toutefois ces différentes positions correspondent à la liaison chimique Ta-O dans le matériau Ta_2O_5 . Quelle que soit la composition du film TaN_x , sa surface s'oxyde de façon similaire et il se forme le composé Ta_2O_5 .

b) N 1s

L'analyse XPS du niveau N 1s (Fig. V.23) est plus difficile à cause de la superposition avec ce dernier du niveau Ta $4p^{3/2}$. Pour analyser le pic du niveau N 1s, nous avons déconvolué le spectre en trois pics (E. R. Engbrecht et al. [106]): un pic de Ta $4p^{3/2}$ (distribution Gaussienne centrée sur une énergie de liaison comprise entre 401-403 eV, avec une largeur à mi-hauteur de 6.4-6.6 eV) et deux pics de N 1s centrés sur les énergies de liaison 398 et 396.7 eV (distribution Gaussienne avec une largeur à mi-hauteur de 1.8 eV). Ces deux dernières énergies de liaison correspondent respectivement à la liaison simple ($Ta-N$) et la liaison double ($Ta=N$) [107]. Ces mêmes énergies sont aussi caractéristiques des liaisons tantale-azote au sein des poudres TaN (phase conductrice) [44] et Ta_3N_5 (phase isolante) [49].

L'énergie de liaison d'électron de N 1s correspondant à la liaison chimique $Ta=N$ est plus faible que celle correspondant à $Ta-N$. En effet la liaison chimique $Ta=N$ est plus forte et la distance entre les atomes N et Ta est plus faible que dans le cas de la liaison simple $Ta-N$, ainsi les électrons covalents se décalent davantage vers l'atome N ce qui réduit l'énergie de liaison des électrons du niveau 1s [107].

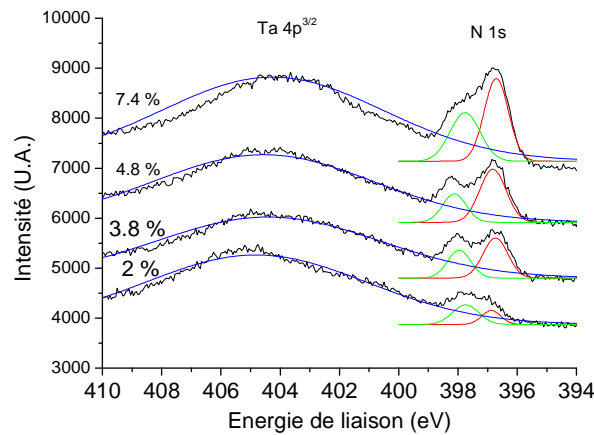


Fig. V.23 : Spectres XPS de TaN_x pour différents taux d'azote dans la décharge. Les films sont réalisés par PCM dans le réacteur *Alcatel SCM 650* : $P_{rf} = 400$ W (2 W/cm²), $p = 0.5$ Pa, τ_{N_2} de 2 à 7.5 %.

Dans le tableau V.7, nous avons reporté le rapport des surfaces entre le pic 2 (centré sur 396.7 eV et correspondant à la liaison $Ta = N$) et le pic 1 (centré sur 398 eV et correspondant à la liaison $Ta - N$).

| τ_{N_2} | S_{pic2}/S_{pic1} | Composition (N/Ta) |
|--------------|---------------------|--------------------|
| 2 % | 0.71 | 0.48 |
| 3.8 % | 1.44 | 1.02 |
| 4.8 % | 1.71 | 1.23 |
| 7.4 % | 1.87 | 1.53 |

Tableau V.7 : Rapport des surfaces entre le pic 2 N1s (centré sur 396.7 eV et correspondant à la liaison $Ta = N$) et le pic 1 N1s (centré sur 398 eV et correspondant à la liaison $Ta - N$).

Avec 2 % de taux d'azote dans la phase gazeuse, le rapport S_{pic2}/S_{pic1} est égal à 0.71. Ce rapport augmente avec le taux d'azote dans la phase gazeuse, c'est-à-dire que la contribution de la double liaison est plus importante quand le film de TaN_x s'enrichit en azote. Cette double liaison semble associée à des films de TaN_x à caractère résistif. Ce résultat est à corréler à la résistivité de TaN_x qui augmente avec la composition en azote des films.

V-3-6-2 Les films de TaN_x élaborés par HIPIMS

Sur la figure V.24 est reportée l'énergie de liaison du niveau Ta 4f des films de TaN_x élaborés par HIPIMS pour différents taux d'azote dans la phase gazeuse. Les films de TaN_x sont déposés ici dans le réacteur d'Alliance Concept AC450. Les conditions expérimentales de dépôt sont les suivantes: $U=1$ kV, $f=1000$ Hz, $\tau=5$ μ s, $p=0.5$ Pa et τ_{N_2} de 0 à 17.6 %.

Comme nous l'avons mentionné au paragraphe V.3.6.1, le spectre XPS de Ta 4f de la Fig. V.24 est constituée de deux doublets : le doublet de plus basse énergie correspond au Ta métallique ou à la liaison Ta-N présente dans le « volume » du film et le doublet de plus haute énergie correspondant à la liaison Ta-O localisée principalement à la surface de l'échantillon. Ces deux doublets sont bien séparés pour les films réalisés à faible taux d'azote. Ils se superposent à fort taux d'azote car le doublet de plus faible énergie a tendance à se décaler vers les énergies plus élevées avec l'augmentation du taux d'azote.

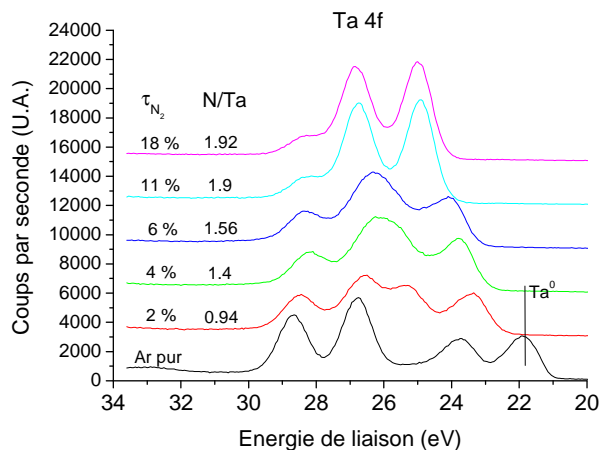


Fig. V.24 : Spectres XPS de TaN_x pour différents taux d'azote dans la décharge. Les films sont réalisés par HIPIMS dans le réacteur d'Alliance Concept AC450 pour différents taux d'azote ($U=1$ kV, $f=1$ kHz, $\tau=5$ μ s, $p=0.5$ Pa, τ_{N_2} de 0 à 18 %).

Pour le film Ta réalisé en **argon pur**, l'énergie de liaison de l'état Ta 4f^{7/2} du doublet de plus basse énergie est égale à 21.9 eV, cette valeur correspondant à la liaison métallique [103]. L'énergie de liaison de ce même état Ta 4f^{7/2} vaut 23.4 eV pour $\tau_{N_2} = 2$ %, cette nouvelle valeur correspondant à la liaison TaN. Ce dernier résultat est à corrélérer avec la composition du film $TaN_{0.94}$ mesurée par microanalyse nucléaire.

Pour l'échantillon $TaN_{1.41}$ ($\tau_{N_2} = 4 \%$) et $TaN_{1.56}$ ($\tau_{N_2} = 6 \%$), l'énergie de liaison de l'état Ta $4f^{7/2}$ vaut 23.75 eV et 24.1 eV respectivement, ces valeurs sont comprises dans l'intervalle 23.5 eV (TaN) – 25 eV (Ta_3N_5).

Pour $\tau_{N_2} = 11$ et 18% , les spectres présentent un aspect différent. Le doublet de plus faible énergie est dominant et l'état Ta $4f^{7/2}$ se positionne à 25 eV qui correspond à la liaison chimique Ta_3N_5 . Par contre ce résultat n'est pas corrélé aux compositions mesurées par microanalyse nucléaire.

Le doublet de plus haute énergie, qui correspond à l'oxyde de tantale (Ta_2O_5) présent à la surface des films, se décale un peu vers les énergies plus faibles et son intensité diminue lorsque le pourcentage d'azote croît dans les films. Ce résultat montre que la contamination en oxygène à la surface des films est plus faible pour les films riches en azote.

V-4 Application du film TaN_x : support pour la croissance de nanotubes de carbone

La croissance de nanotubes de carbone sur des films de TaN_x , par le procédé CCVD (catalytic chemical vapor deposition) au CEA à Saclay, a été réalisée. Deux articles [16] et [43], placés à la fin du mémoire, résument les différents résultats obtenus.

V-5 Conclusion

Nous observons le courant magnétron et l'intensité des raies optiques (I_{Ar} , I_{Ta}) diminuent avec le taux d'azote dans la phase gazeuse (τ_{N_2}) dans le cas d'un plasma créé par le **procédé PCM**. Nous avons constaté une chute du courant magnétron dans l'impulsion et l'intensité des raies optique (I_{Ta} , I_{Ta}^+) en fonction du taux d'azote dans le **procédé HIPIMS**. Nous observons deux régions, la transition mode métallique / mode nitruré et le mode nitruré **en deux procédés**. Le mode nitruré apparaît pour un taux d'azote plus faible en HIPIMS qu'en PCM.

Nous visualisons la raie Ta⁺ seulement pour le procédé HIPIMS ce qui met en évidence, en HIPIMS, l'ionisation des atomes (Ta) pulvérisés.

A basse pression, les propriétés macroscopiques (par exemple la masse volumique et la résistivité) des films minces de TaN_x réalisés par HIPIMS sont similaires à celles obtenues pour des films déposés en PCM. Par contre les films minces de TaN_x (x>1) par HIPIMS sont mieux cristallisés que ceux en PCM. **A forte pression**, le procédé de HIPIMS améliore la masse volumique et la résistivité des films minces de TaN_x. Ainsi le procédé HIPIMS peut être envisagé pour remplir des tranchées ou des vias.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Les besoins industriels dans le domaine des couches minces ne cessent d'augmenter. Cette thèse a été consacrée à l'étude de couches minces de TaN_x déposées par pulvérisation cathodique magnétron (i) conventionnelle (PCM) et (ii) à fort taux d'ionisation de la vapeur pulvérisée (IPVD). Nous nous sommes intéressés à deux types de procédé IPVD : RF-IPVD et HIPIMS. Nous avons d'abord comparé les caractéristiques des décharges d'argon et les propriétés des films minces de Ta déposés par les trois techniques : PCM, RF-IPVD et HIPIMS. Puis nous avons étudié les caractéristiques du plasma réactif $N_2 + Ar$ obtenu par PCM et HIPIMS et les propriétés des films de TaN_x associés.

Les décharges d'Ar obtenues par PCM, rf-IPVD et HIPIMS

La décharge d'Ar en mode PCM et pour une puissance DC de 80W est caractérisée par un courant magnétron qui augmente et une tension qui diminue pour une pression de travail croissante.

Dans le cas d'une **décharge d'Ar en mode RF-IPVD**, nous avons montré que la puissance rf appliquée sur la boucle a une faible influence sur la tension et le courant magnétron : le courant magnétron augmente alors que la tension diminue avec la puissance rf appliquée sur la boucle. Le second plasma créé par la boucle ionise peu les atomes de Ta pulvérisés mais semble, par contre, favoriser leur excitation. Nous avons mis en évidence la présence de la transition **mode capacitif - mode inductif** pour une puissance rf comprise entre 50 à 100 W.

Dans le cas de la **décharge d'Ar en mode HIPIMS**, nous avons détecté la présence d'ions de Ta^+ dans la vapeur pulvérisée à basse pression (0.5 Pa) et à haute pression (5 Pa). Cette présence est à associer à la très forte puissance régnant au niveau de l'impulsion, environ 400 fois plus importante que la puissance utilisée dans le cas du procédé PCM.

Les décharges réactives $Ar+N_2$ obtenues par PCM et HIPIMS

Comme la section efficace d'ionisation de l'argon est plus petite que celle de l'azote moléculaire pour des électrons d'énergie inférieure à 1 keV, le courant magnétron et l'intensité des raies optiques (I_{Ar} , I_{Ta}) diminuent avec le taux d'azote dans la phase gazeuse (τ_{N_2}) dans le cas d'un plasma créé par **le procédé PCM**.

Pour le plasma réactif Ar+N₂ créé par le **procédé HIPIMS**, nous avons constaté une chute du courant magnétron dans l'impulsion en fonction du taux d'azote. Nous avons mis en évidence la présence d'ions de Ta⁺ dans la vapeur pulvérisée, même si les intensités des raies de tantale atomique et ionique et leur rapport (I_{Ta} , I_{Ta}^+ et $\frac{I_{Ta}^+}{I_{Ta}}$) diminuent avec le taux d'azote τ_{N_2} .

Quel que soit le procédé de dépôt considéré (PCM et HIPIMS), on observe la transition mode métallique - mode nitruré au niveau du plasma, grâce aux caractéristiques courant-tension du magnétron et/ou aux mesures de spectroscopie d'émission optique.

Les propriétés des films de Ta obtenues par PCM, rf-IPVD et HIPIMS

Nous avons montré que les films de Ta réalisés par **PCM** à basse pression (0.5 Pa) présentent d'excellentes propriétés en termes de masse volumique, contamination oxygène et résistivité. Le procédé PCM permet d'élaborer des films minces de structure β -Ta. La masse volumique de ces films diminue avec la pression de travail. Nous avons pu constater que la contamination en oxygène se limite à la surface du film dans le cas de films denses (réalisés à basse pression 0,5Pa), par contre cette contamination est présente dans tout le volume des films poreux (films obtenus à haute pression 5Pa).

Le procédé **RF-IPVD** associé à une polarisation négative du porte substrat et pour une pression de travail de 5Pa et le procédé **PCM** à basse pression (0,5Pa) permettent d'obtenir des films de Ta présentant des propriétés similaires (masse volumique, résistivité et contamination en oxygène).

Nous n'avons pas amélioré les propriétés des films de Ta par la technique **HIPIMS** par rapport à la technique **PCM**. Mais cette nouvelle technique permet de travailler à haute pression (5Pa) et en polarisant négativement le porte-substrat, on peut atteindre les performances des films de Ta réalisés par PCM à basse pression (0,5Pa). La présence d'ions Ta et la pression de travail élevée, sont ici des atouts certains pour recouvrir les substrats de forme complexe avec des films de Ta présentant des qualités optimums ce qui n'est pas le cas du procédé PCM.

Les propriétés des films de TaN_x obtenues par PCM et HIPIMS

Dans le cas du procédé PCM, nous avons observé la transition mode métallique - mode nitruré au niveau des propriétés des films (vitesse de dépôt, composition). Cette même transition avait déjà été observée au niveau de la décharge.

Nous avons vu une transition similaire mode métallique – mode nitruré pour le procédé **HIPIMS** au niveau des caractéristiques des films. Mais cette transition apparaît pour un taux d'azote plus faible qu'en **PCM** pour une puissance moyenne équivalente (80 W). A basse pression, les propriétés macroscopiques (masse volumique - résistivité) des films minces de TaN_x réalisés par HIPIMS sont similaires à celles obtenues pour des films déposés en PCM. Par contre les films minces de TaN_x (x>1) obtenus par HIPIMS sont mieux cristallisés que ceux réalisés par PCM. A forte pression, le procédé HIPIMS améliore la masse volumique et la résistivité des films minces de TaN_x. Ainsi le procédé HIPIMS peut être envisagé pour remplir des tranchées ou des vias.

Nous avons réalisé des nanotubes de carbone (NTCs) par le procédé de CCVD (au Laboratoire Francis Perrin, Service des Photons Atomes et Molécules, CEA-CNRS URA 2453) sur des films de TaN_x [16][43]. Nous avons trouvé que les propriétés des NTCs (longueur et diamètre) sont liées à la composition des films de TaN_x [16]. Nous avons poursuivi nos travaux de recherche au niveau de l'interaction multiple - TaN_x – catalyseur – précurseurs carbonés – qui a lieu lors de la croissance des nanotubes de carbone (NTCs). En particulier, nous nous sommes intéressés au comportement du film TaN_x lors d'un recuit à 850°C, température de croissance des NTCs [43].

Perspectives:

Lors de ce travail de thèse, nous avons comparé les performances des trois techniques de dépôt PCM, rf-IPVD et HIPIMS au travers des propriétés de la décharge et des films élaborés à partir de ces procédés. Nous avons essayé de contrôler les caractéristiques du film TaN_x en termes de composition, masse volumique, microstructure et résistivité mais nous n'avons pas abordé l'aspect « barrière de diffusion ». Pour étudier ce dernier volet, nous pourrions déposer

une couche de cuivre sur le film de TaN_x ou la bicouche de Ta/ TaN_x réalisés par les trois procédés étudiés dans ce mémoire et vérifier l'effet de barrière de diffusion lors de divers traitements thermiques.

Nous n'avons pas eu le temps de déposer les films de Ta et TaN_x sur des substrats de forme complexe (tranchées ou vias). La vérification de la conformité des dépôts est ici essentielle pour valider ou non les méthodes IPVD qui ont été développées dans ce but.

Nous poursuivons actuellement nos travaux sur le contrôle de la morphologie des nanotubes de carbone. Notre objectif est d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes qui gouvernent la croissance des nanotubes à l'interface catalyseur/carbone/surface du support. Alors que l'étude a commencé avec comme support des dépôts de nitrure de tantale (TaN_x), nous avons élargi les matériaux au nitrure de titane (TiN_x) et depuis quelques mois au nitrure d'aluminium (AlN_x). Cette thématique fait l'objet d'un projet CAPES-COFECUB N°669/10.

Conclusion générale

Bibliographie

Bibliographie :

- [1] S. Iijima, « Helical microtubules of graphitic carbon », *Nature*, vol. 354, p. 56, 1991.
- [2] G. R. Lee, H. Kim, H. S. Choi, et J. J. Lee, « Superhard tantalum-nitride films formed by inductively coupled plasma-assisted sputtering », *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, p. 5207, 2007.
- [3] C. Angelkort, A. Berendes, H. Lewalter, W. Bock, et B. O. Kolbesen, « Formation of tantalum nitride films by rapid thermal processing », *Thin Solid Films*, vol. 437, p. 108, 2003.
- [4] N. Terao, « Structure of Tantalum Nitrides », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 10, p. 248, 1971.
- [5] Y. Kang, C. Lee, et J. Lee, « Effects of processing variables on the mechanical properties of Ta/TaN multilayer coatings », *Materials Science and Engineering B*, vol. 75, p. 17, 2000.
- [6] Y. X. Leng et al., « Biomedical properties of tantalum nitride films synthesized by reactive magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 398-399, p. 471, 2001.
- [7] S. K. Kim et B. C. Cha, « Deposition of tantalum nitride thin films by D.C. magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 475, p. 202, 2005.
- [8] T. Riekkinen, J. Molarius, T. Laurila, A. Nurmela, I. Suni, et J. K. Kivilahti, « Reactive sputter deposition and properties of TaN thin films », *Microelectronic Engineering*, vol. 64, p. 289, 2002.
- [9] A. Z. Moshfegh et O. Akhavan, « Retardation of Ta silicidation by bias sputtering in Cu/Ta/Si(111) thin films », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 34, p. 2103, 2001.
- [10] T. Laurila, K. Zeng, J. K. Kivilahti, J. Molarius, et I. Suni, « Chemical stability of Ta diffusion barrier between Cu and Si », *Thin Solid Films*, vol. 373, p. 64, 2000.
- [11] Y. K. Lee, K. Maung Latt, K. JaeHyung, T. Osipowicz, et K. Lee, « Study of diffusion barrier properties of ionized metal plasma (IMP) deposited tantalum (Ta) between Cu and SiO₂ », *Materials Science and Engineering B*, vol. 68, p. 99, 1999.
- [12] T. Oku, E. Kawakami, M. Uekubo, K. Takahiro, S. Yamaguchi, et M. Murakami, « Diffusion barrier property of TaN between Si and Cu », *Applied Surface Science*, vol. 99, p. 265, 1996.
- [13] H. Kizil et C. Steinbrüchel, « TiN, TaN and WxN as diffusion barriers for Cu on SiO₂: capacitance–voltage, leakage current, and triangular-voltage-sweep tests after bias temperature stress », *Thin Solid Films*, vol. 449, p. 158, 2004.
- [14] Y.-L. Kuo, J.-J. Huang, S.-T. Lin, C. Lee, et W. Lee, « Diffusion barrier properties of sputtered TaN_x between Cu and Si using TaN as the target », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 80, p. 690, 2003.
- [15] R. Hübner et al., « Structure and thermal stability of graded Ta–TaN diffusion barriers between Cu and SiO₂ », *Thin Solid Films*, vol. 437, p. 248, 2003.
- [16] B. Bouchet-Fabre et al., « Tantalum based coated substrates for controlling the diameter of carbon nanotubes », *Carbon*, vol. 47, p. 3424, 2009.
- [17] C.-K. Hu et J. M. E. Harper, « Copper interconnections and reliability », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 52, p. 5, 1998.
- [18] J. Torres, « Advanced materials for future interconnections of the future need and strategy », *Applied Surface Science*, vol. 91, p. 112, 1995.
- [19] S. P. Murarka, R. J. Gutmann, A. E. Kaloyeros, et W. A. Lanford, « Advanced multilayer metallization schemes with copper as interconnection metal », *Thin Solid Films*, vol. 236, p. 257-266.
- [20] B. Cao, G.-P. Li, X.-M. Chen, S.-J. Cho, et H. Kim, « Atomic Diffusion in Cu/Si (111) and Cu/SiO₂/Si (111) Systems by Neutral Cluster Beam Deposition », *Chinese Physics Letters*, vol. 25, p. 1400, 2008.

- [21] L. Stolt, A. Charai, F. M. D'Heurle, P. M. Fryer, et J. M. E. Harper, vol. 9, p. 1501, 1991.
- [22] C.-T. Lee, D.-S. Liu, et R.-W. Deng, « Diffusion barrier of sputtered W film for Cu Schottky contacts on InGaP layer », *Thin Solid Films*, vol. 468, p. 216, 2004.
- [23] K. Chen et al., « Preferentially oriented and amorphous Ti, TiN and Ti/TiN diffusion barrier for Cu prepared by ion beam assisted deposition (IBAD) », *Surface and Coatings Technology*, vol. 151-152, p. 434.
- [24] G. Ottaviani, « Metallurgical aspects of the formation of silicides », *Thin Solid Films*, vol. 140, p. 3, 1986.
- [25] M. Stavrev, D. Fischer, F. Praessler, C. Wenzel, et K. Drescher, « Behavior of thin Ta-based films in the Cu/barrier/Si system », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 17, p. 993, 1999.
- [26] J. Nazon, F. bernard, J. Sarradin, et J. C. Tedenac, « Couche minces de nitrure de tantale pour barrières de diffusion entre cuivre et silicium », presented at the MATERIAUX 2006, Dijon, 2006.
- [27] J.-C. Zhou, Y.-Z Li, et D.-H Huang, « Fabrication and diffusion barrier properties of nanoscale Ta/Ta-N bi-layer », *materials processing technology*, vol. 209, p. 774-778, 2009.
- [28] Q. Xie et al., « Superior thermal stability of Ta/TaN bi-layer structure for copper metallization », *Applied Surface Science*, vol. 253, p. 1666, 2006.
- [29] S. Kanagaraj, F. R. Varanda, T. V. Zhil'tsova, M. S. A. Oliveira, et J. A. O. Simões, « Mechanical properties of high density polyethylene/carbon nanotube composites », *Composites Science and Technology*, vol. 67, p. 3071, 2007.
- [30] J. K. W. Sandler, J. E. Kirk, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, et A. H. Windle, « Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites », *Polymer*, vol. 44, p. 5893, 2003.
- [31] P. G. Collins, M. S. Arnold, et P. Avouris, « Engineering Carbon Nanotubes and Nanotube Circuits Using Electrical Breakdown », *Science*, vol. 292, p. 706.
- [32] P. Bernier et al., « Carbon single wall nanotubes elaboration and properties », *Carbon*, vol. 36, p. 675, 1998.
- [33] M. Zhang, M. Yudasaka, et S. Iijima, « Single-wall carbon nanotubes: a high yield of tubes through laser ablation of a crude-tube target », *Chemical Physics Letters*, vol. 336, p. 196, 2001.
- [34] R. Sen et al., « Time period for the growth of single-wall carbon nanotubes in the laser ablation process: evidence from gas dynamic studies and time resolved imaging », *Chemical Physics Letters*, vol. 332, p. 467, 2000.
- [35] B. Kitiyanan, W. E. Alvarez, J. H. Harwell, et D. E. Resasco, « Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co-Mo catalysts », *Chemical Physics Letters*, vol. 317, p. 497, 2000.
- [36] H. C. Lee et al., « Multi-barrier layer-mediated growth of carbon nanotubes », *Thin Solid Films*, vol. 516, p. 3646, 2008.
- [37] J. García-Céspedes et al., « Efficient diffusion barrier layers for the catalytic growth of carbon nanotubes on copper substrates », *Carbon*, vol. 47, p. 613, 2009.
- [38] J. Kong, A. M. Cassell, et H. J. Dai, « Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes », *Chemical Physics Letters*, vol. 292, p. 567, 1998.
- [39] L. Delzeit, B. Chen, A. Cassell, R. Stevens, C. Nguyen, et M. Meyyappan, « Multilayered metal catalysts for controlling the density of single-walled carbon nanotube growth », *Chemical Physics Letters*, vol. 348, p. 368, 2001.
- [40] M. Pinault, M. Mayne-L'Hermite, C. Reynaud, V. Pichot, P. Launois, et D. Ballutaud, « Growth of multiwalled carbon nanotubes during the initial stages of aerosol-assisted CCVD », *Carbon*, vol. 43, p. 2968, 2005.
- [41] R. V. Pulikollu et S. M. Mukhopadhyay, « Nanoscale coatings for control of

- interfacial bonds and nanotube growth », *Applied Surface Science*, vol. 253, p. 7342, 2007.
- [42] D. Kim, M. J. Hauffman, W. M. Sigmund, D. Jacques, et R. Andrews, « Observation and formation mechanism of stable face-centered-cubic Fe nanorods in carbon nanotubes », *J. Mater. Res.*, n° 18, p. 1104, 2003.
- [43] C. Jin et al., « Nanostructured tantalum nitride films as buffer-layer for carbon nanotube growth », *Thin Solid Films*, vol. 519, p. 4097, 2011.
- [44] Q. Y. Zhang et al., « Preparation, structure and properties of TaN and TaC films obtained by ion beam assisted deposition », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 127/128, p. 664-668, 1997.
- [45] K. Baba, R. Hatada, K. Udoh, et K. Yasuda, « Structure and properties of NbN and TaN films prepared by ion beam assisted deposition », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 127-128, p. 841, 1997.
- [46] L. Li et al., « Preparation and Microstructure of Tantalum Nitride Thin Film by Cathodic Arc Deposition », *Chinese Physics Letters*, vol. 23, p. 3018, 2006.
- [47] K. Hieber, « Structural and electrical properties of Ta and Ta nitrides deposited by chemical vapour deposition », *Thin Solid Films*, vol. 24, p. 157, 1974.
- [48] M. Lemberger, A. Baunemann, et A. J. Bauer, « Chemical vapor deposition of tantalum nitride films for metal gate application using TBTDET and novel single-source MOCVD precursors », *Microelectronics Reliability*, vol. 47, p. 635, 2007.
- [49] R. Fix, R. G. Gordon, et D. M. Hoffman, « Chemical Vapor Deposition of Vanadium, Niobium, and Tantalum Nitride Thin Films », *Chem. Mater.*, vol. 5, p. 614-619, 1993.
- [50] X. Zhao, N. P. Magtoto, et J. A. Kelber, « Chemical vapor deposition of tantalum nitride with tert-butylimino tris(diethylamino) tantalum and atomic hydrogen », *Thin Solid Films*, vol. 478, p. 188.
- [51] A. Correia Anacleto, A. Zauner, D. Cany-Canian, J. Gatineau, et M.-C. Hugon, « Atomic layer deposition of tantalum nitride based thin films from cyclopentadienyl type precursor », *Thin Solid Films*, vol. 519, p. 367.
- [52] Q. Xie et al., « Diffusion barrier properties of TaN_x films prepared by plasma enhanced atomic layer deposition from PDMAT with N₂ or NH₃ plasma », *Microelectronic Engineering*, vol. 85, p. 2059, 2008.
- [53] M. H. Tsai, S. C. Sun, C. E. Tsai, S. H. Chuang, et H. T. Chiu, « Comparison of the diffusion barrier properties of chemical-vapor-deposited TaN and sputtered TaN between Cu and Si », *Journal of Applied Physics*, vol. 79, p. 6932, 1996.
- [54] W.-H. Lee, J.-C. Lin, et C. Lee, « Characterization of tantalum nitride films deposited by reactive sputtering of Ta in N₂/Ar gas mixtures », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 68, p. 266, 2000.
- [55] U. Helmersson, M. Lättemann, J. Bohlmark, A. P. Ehasarian, et J. T. Gudmundsson, « Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications », *Thin Solid Films*, vol. 513, p. 1, 2006.
- [56] J.C. Imbert et al., « IPVD deposition of titanium based thin films », *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, p. 717, 2005.
- [57] S. J. Jung, K. H. Lee, J. J. Lee, et J. H. Joo, « Study of chromium and chromium nitride coatings deposited by inductively coupled plasma-assisted evaporation », *Surface and Coatings Technology*, vol. 169-170, p. 363, 2003.
- [58] V. Kouznetsov, K. Macák, J. M. Schneider, U. Helmersson, et I. Petrov, « A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities », *Surface and Coatings Technology*, vol. 122, p. 290, 1999.
- [59] S. P. Bugaev, N. N. Koval, N. S. Sochugov, et A. N. Zakharov, « Investigation of a high-current pulsed magnetron discharge initiated in the low-pressure diffuse arc plasma »,

- Discharges and Electrical Insulation in Vacuum*, vol. 2, p. 1074, 1996.
- [60] D. J. Christie, W. D. Sproul, D. C. Carter, et F. Tomasel, « A novel pulsed supply with arc handling and leading edge control as enabling technology for high power pulsed magnetron sputtering », *Society of Vacuum Coaters*, vol. 505, p. 113, 2004.
- [61] A. P. Ehiasarian et R. Bugyi, « Industrial Size High Power Impulse Magnetron Sputtering », 2004.
- [62] M. Ganciu et al., « Preionised pulsed magnetron discharges for ionised physical vapour deposition », *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 7, p. 2481, 2005.
- [63] J. Alami et al., « Phase tailoring of Ta thin films by highly ionized pulsed magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 515, p. 3434, 2007.
- [64] A. P. Ehiasarian, W.-D. Münz, L. Hultman, U. Helmersson, et I. Petrov, « High power pulsed magnetron sputtered CrNx films », *Surface and Coatings Technology*, vol. 163-164, p. 267-272, 2003.
- [65] A. P. Ehiasarian, P. E. Hovsepian, L. Hultman, et U. Helmersson, « Comparison of microstructure and mechanical properties of chromium nitride-based coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering and by the combined steered cathodic arc/unbalanced magnetron technique », *Thin Solid Films*, vol. 457, p. 270, 2004.
- [66] A. Guillaumot, F. Lapostolle, C. Dublanche-Tixier, J. C. Oliveira, A. Billard, et C. Langlade, « Reactive deposition of Al-N coatings in Ar/N₂ atmospheres using pulsed-DC or high power impulse magnetron sputtering discharges », *Vacuum*, vol. 85, p. 120, 2010.
- [67] J. L. Vossen et W. Kern, *Thin Film Processes*. Bristol: Academic Press, 1978.
- [68] J. A. Hopwood, *Thin Films: Ionized Physical Vapor Deposition*. San Diego: Academic Press, 1999.
- [69] J.-C. Imbert, « Etude spatio-temporelle d'un procédé de pulvérisation cathodique magnétron à fort degré d'ionisation de la vapeur pulvérisée », Thèse de doctorat, Université de Paris XI, 2006.
- [70] M. A. Lieberman et R. W. Boswell, « Modeling the transitions from capacitive to inductive to wave-sustained rf discharges », *J. Phys. IV France*, vol. 8, p. 145, 1998.
- [71] K. Nakamura, Y. Kuwashita, et H. Sugai, « New inductive rf discharge using an internal metal antenna », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 34, p. 1686, 1995.
- [72] A. Ricard, C. Nouvellon, S. Konstantinidis, J. P. Dauchot, M. Wautelet, et M. Hecq, « Density and temperature in an inductively amplified magnetron discharge for titanium deposition », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 20, p. 1488, 2002.
- [73] M. Ganciu et al., *World Patent N°(2005) 090632*.
- [74] P. Sigmund, *Phys. Rev.*, vol. 184, p. 383, 1969.
- [75] E. W. McDaniel, *Collision phenomena in ionized gases*. New York: Wiley, 1964.
- [76] « <http://elements.chimiques.free.fr/fr/> ». .
- [77] W. D. Westwood, *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 15, p. 1, 1978.
- [78] « <http://www.alliance-concept.com/> ». .
- [79] B. Agius, M. Froment, et co-auteur, *Surfaces, interfaces et films minces*. Bordas Paris: Dunod, 1990.
- [80] W. E. Beadle, J. C. C. Tsai, et R. D. Plummer, *Quick Reference Manual for Silicon Integrated Circuit Technology*. New York: John Wiley & Sons Inc, 1985.
- [81] L. de Pouques et al., « Comparison of the ionisation efficiency in a microwave and a radio-frequency assisted magnetron discharge », *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, p. 800 – 803, 2005.
- [82] D. Benzeggouta, M. C. Hugon, J. Bretagne, et M. Ganciu, « Study of a HPPMS discharge in Ar/O₂ mixture: I. Discharge characteristics with Ru cathode », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 18, 2009.

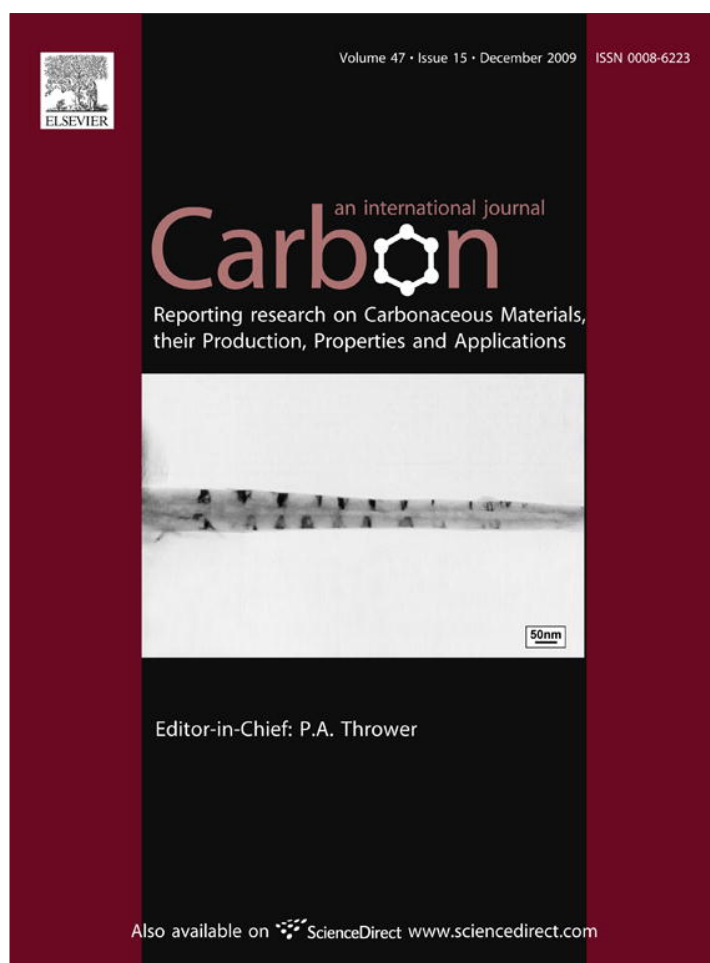
- [83] M. A. Lieberman et A. J. Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing*. Wiley, New York, USA: , 1994.
- [84] D. Benzeggouta, « Etude de procédés de dépôts de films minces par décharge magnétron fortement ionisée », Thèse de doctorat, Université de Paris XI, 2008.
- [85] « http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html ». .
- [86] M. Xia, X. Liu, et P. Gu, *Appl. Opt.*, p. 6553, 1993.
- [87] N. Schwartz, W. A. Reed, P. Polash, et M. H. Read, « Temperature coefficient of resistance of beta-tantalum films and mixtures with B.C.C.-tantalum », *Thin Solid Films*, vol. 14, p. 333, 1972.
- [88] P. N. Baker, « Preparation and properties of tantalum thin films », *Thin Solid Films*, vol. 14, p. 3, 1972.
- [89] A. Schauer et M. Roschy, « R.F. SPUTTERED B-TANTALUM AND B.C.C. TANTALUM FILMS », *Thin Solid Films*, vol. 12, p. 313, 1972.
- [90] P. Vasina, « Plasma diagnostics focused on new magnetron sputtering devices for thin film deposition », Thèse de doctorat, Université de Paris XI et Masaryk University, 2005.
- [91] D. Benzeggouta, M. C. Hugon, et J. Bretagne, « Study of a HPPMS discharge in Ar/O₂ mixture: II. Plasma optical emission and deposited RuO_x film properties », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 18, 2009.
- [92] L. A. Clevenger, A. Mutscheller, J. M. E. Harper, C. Cabral Jr., et K. Barmak, *J. Appl. Phys.*, vol. 72, p. 4918, 1992.
- [93] D. J. Christie, *J. Vac. Sci Technol.*, vol. 23, p. 330, 2005.
- [94] J. Emmerlich, S. Mraz, R. Snyders, K. Jiang, et J. M. Schneider, « The physical reason for the apparently low deposition rate during high-power pulsed magnetron sputtering », *Vacuum*, vol. 82, p. 867, 2008.
- [95] Y. Itikawa et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 15, p. 985, 1986.
- [96] J. Bretagne, G. Callede, M. Legentil, et V. Puech, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 19, p. 761, 1986.
- [97] F. Delmotte, « Dépôts de films minces SiN_x assistés par plasma de haute densité. Etudes corrélées de la phase gazeuse, de l'interface SiN_x/InP et de la passivation du transistor bipolaire à hétérojonction InP. », Thèse de doctorat, Université de Paris XI, 1998.
- [98] F. Debal, « Tomographie optique spectroscopique et modélisation de décharges de pulvérisation réactive "DC magnétron". Cas des mélanges argon-azote », Thèse de doctorat, Université de Mons-Hainaut, 1998.
- [99] P. F. A. Klinkenberg, G. J. Van Den Berg, et J. C. Van Den Bosch, « Structure and zeeman-effect in the spectrum of the tantalum atom Ta I », *Physica*, vol. 16, p. 816, 1950.
- [100] C. C. Kiess, « Description and Analysis of the Second Spectrum of Tantalum, Tall », *Journal of Research of the National Bureau of Standards—A. Physics and Chemistry*, vol. 66, p. 111, 1962.
- [101] C.-C. Chang, J. S. Jeng, et J. S. Chen, « Microstructural and electrical characteristics of reactively sputtered Ta-N thin films », *Thin Solid Films*, vol. 413, p. 46-51, 2002.
- [102] S. M. Kang, S. G. Yoon, S. J. Suh, et D. H. Yoon, « Control of electrical resistivity of TaN thin films by reactive sputtering for embedded passive resistors », *Thin Solid Films*, vol. 516, p. 3568-3571, 2008.
- [103] O. Kerrec, D. Devilliers, H. Groult, et P. Marcus, « Study of dry and electrogenerated Ta₂O₅ and Ta/Ta₂O₅/Pt structures by XPS », *Materials Science and Engineering*, vol. 55, p. 134-142, 1998.
- [104] M. Hara, E. Chiba, A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, et K. Domen, « Ta₃N₅ and TaON Thin Films on Ta Foil: Surface Composition and Stability », *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, p. 13441.
- [105] J. A. Wilks, N. P. Magtoto, J. A. Kelber, et V. Arunachalam, « Interfacial reactions

during sputter deposition of Ta and TaN films on organosilicate glass: XPS and TEM results », *Applied Surface Science*, vol. 253, p. 6176-6184, 2007.

[106] E. R. Engbrecht et al., « Chemical vapor deposition growth and properties of TaC_xN_y », *Thin Solid Films*, vol. 418, p. 145-150, 2002.

[107] J. B. Wu et al., « Correlation between N 1s XPS Binding Energy and Bond Distance in Metal Amido, Imido, and Nitrido Complexes », *Inorganic Chemistry*, vol. 42, p. 4516-4518, 2003.

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>

available at www.sciencedirect.comjournal homepage: www.elsevier.com/locate/carbon

Tantalum based coated substrates for controlling the diameter of carbon nanotubes

B. Bouchet-Fabre ^a, A. Fadjie Djomkam ^a, M. Delmas ^a, C. Jin ^b, O. Antonin ^b, M.C. Hugon ^b, M.F. Mayne-L'Hermite ^a, F. Alvarez ^{b,c}, T. Minéa ^{b,*}

^a Laboratoire Francis Perrin, Service des Photons Atomes et Molécules, CEA-CNRS URA 2453, CEA-Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex, France

^b Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas, UMR 8578 CNRS-Université Paris-Sud, Bat. 210, 91405 Orsay Cedex, France

^c UNICAMP, Instituto de Física "Gleb Wataghin" 13081-970 Campinas, SP, CP 6165, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 March 2009

Accepted 31 July 2009

Available online 5 August 2009

ABSTRACT

The diameter of carbon nanotubes deposited on TaN coated silicon substrates by catalytic chemical vapor deposition strongly depends on the N/Ta ratio in the coating. The coating characteristics are tailored by controlling the deposition parameters in a plasma reactive sputtering process. Photoelectron emission spectroscopy and X-ray diffraction of the coatings show the formation of a composite material. The presence of multi-wall nanotubes is confirmed by transmission electron microscopy. The results show that the structure of the TaN coating modifies the catalyst (Fe) effect changing the kinetics of the nanotube growth.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

In recent years important scientific and technological advances have been reported on the fabrication and applications of carbon nanotubes (CNTs) [1–4]. To prevent the diffusion of the catalyst used in the process, oxides or nitrides coated substrates are necessary, avoiding inter-metallic compound formation that inhibits the CNT growth. For specific applications, however, conducting substrates are desirable. Moreover, it is still challenging to obtain CNTs on naked substrates such as silicon, graphite, or steel. Hitherto, most of the reported papers deal with the microscopic control of the structure, size, and spatial distribution of the catalyst metal seeds, i.e., focusing the study on the catalyst–nanotube interaction [5].

In this paper we report that the role of the Ta based coating on the CNT growth is twofold. First, it acts as an efficient catalyst (Fe) diffusion barrier on the silicon substrate. Second, we shall show that its role is more complex than a simple barrier. Indeed, a strong dependence between the nanostructure of the Ta coated substrates and the CNT diameter and length

is reported. Therefore, to stress the coating–nanotube interaction, we shall use the term “buffer layer” instead of diffusion barrier for the Ta based coating.

2. Experimental

The buffer layers were obtained by radio-frequency reactive magnetron sputtering. By choosing adequate deposition parameters the stoichiometry and nanostructure of the material are controlled. The deposition chamber background pressure is 10^{-5} Pa (0.2 ppm residual oxygen). We have studied the growth of CNTs on Ti and Ta based buffer layers deposited on mirror polished crystalline (1 1 1) silicon. However, in this paper we only report results obtained on Ta based films, a less studied compound. The films (130 ± 10 nm thick) were grown by sputtering a Ta target (99.9999% purity). The film composition is controlled by the gaseous flux ratio $R = [N_2]/[Ar + N_2]$ feeding the reactor. Due to the high Ta–O affinity, ~3–5 at.% oxygen is incorporated in the films. The CNTs were grown at 850 °C on the coated Si by aerosol-assisted catalytic chemical vapor deposition (CCVD) using toluene diluted ferrocene

* Corresponding author. Fax: +33 1 69 15 78 44.

E-mail address: tiberiu.minea@u-psud.fr (T. Minéa).

0008-6223/\$ - see front matter © 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

doi:10.1016/j.carbon.2009.07.058

precursors (2.5 wt.%, 12' deposition time). Details of the deposition system are reported elsewhere [3]. The films composition was determined *ex situ* by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) using monochromatic radiation (1486.6 eV Al K α line, ~ 0.2 mm² spot and ~ 0.55 eV total resolution). Grazing (1°) X-ray diffraction (XRD) were used to characterize the films (Bruker, $\lambda = 0.15418$ nm). Transmission (TEM) and secondary (SEM) electron microscopy were used to study the morphology of the CNTs.

3. Results and discussion

The buffer layers present two N incorporation kinetics depending on the gaseous mixture $R = [N_2]/[N_2 + Ar]$ used during the films deposition (Fig. 1). Regime I indicates a rapid N incorporation due to the lower flux of nitrogen as compared with tantalum. Regime II is associated with higher nitrogen flux to the growing films, i.e., near to a more stable TaN stoichiometry composition. Fig. 2 shows the evolution of the XPS spectra associated with the Ta4f electron core level for different studied samples. For $0 < N/Ta \leq 0.2$, the local bonding basically correspond to metallic Ta binding energies, i.e., ~ 21.8 and ~ 23.8 eV for the $4f_{7/2}$ and $4f_{5/2}$ core levels, respectively [6,7]. These energies are near to the expected value of the spin-orbit splitting (~ 2 eV). On increasing N, the doublet shifts to higher energies and for $N/Ta \geq 0.7$, the spectra show a relative abrupt shifting, indicating a different Ta bonding environment, i.e., new phases are formed. This transition is probably associated with a Ta₂N_x ~ 55 at.% tantalum nitride phase [8]. On further N increasing, these bands evolve, overlapping the ones associated to TaN4f electron levels. These changes coincide with the N incorporation regimen observed in Fig. 1 ($R \sim 60$ –70%). The bands around ~ 27 eV are associated to $4f_{7/2}$ ($4f_{5/2}$) TaO_x electrons core level [9,10]. As pointed out above, the origin of O is due to the deposition process. Indeed, XRD results indicate the rising of new phases containing O (Fig. 3) [11,12]. The relative wide XPS spectra and XRD diffractograms suggest the presence of a disordered matrix tissue where the different phases are embedded. Considering the fact that both XPS and XRD suggest the presence of phases, the buffer layer is a TaN_x-TaO_y composite material [13]. On

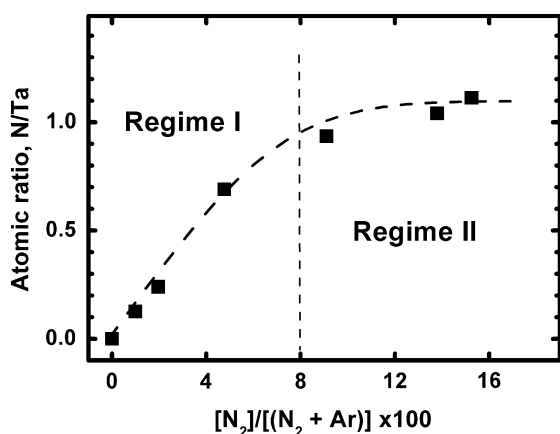


Fig. 1 – N/Ta ratio vs. $R = [N_2]/[N_2 + Ar]$ gaseous flux ratio of the studied buffer layers (deduced from XPS).

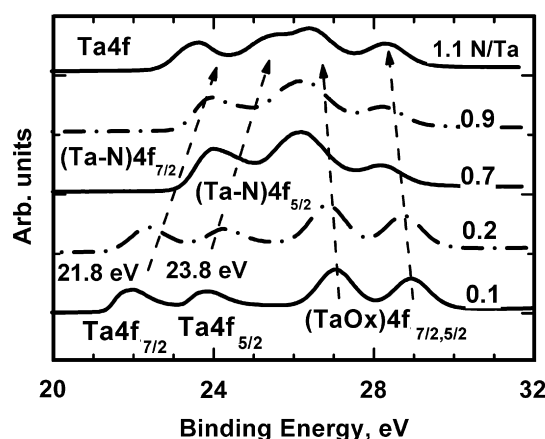


Fig. 2 – XPS spectra associated with the Ta4f electron core level for different ranges of N/Ta ratios of the studied buffer layers.

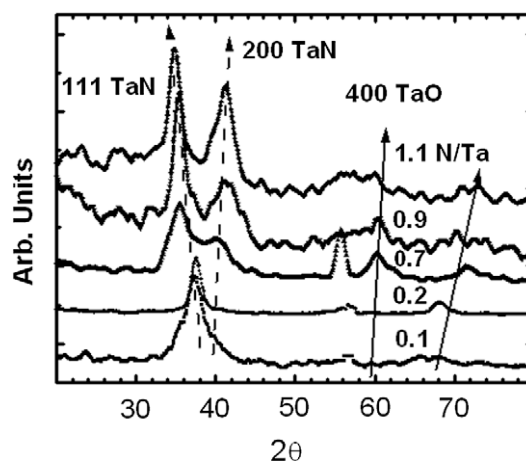


Fig. 3 – X-ray diffraction of the buffer layers at grazing incident angle ($\theta = 1^\circ$) of the same samples studied in Fig. 1.

these quite well characterized coated substrates CNTs were grown by CCVD [2]. Figs. 4 and 5 (inset) shows a TEM and SEM, respectively, micrograph of one of the studied samples. The TEM picture confirms the presence of multi-wall nanotubes and the SEM one the “carpet like” CNT morphology, i.e., vertically aligned by the constraining dense CNT population [14]. The observed dark dots (catalyst) embedded in the nanotubes are due to residual Fe particles coming from the ferrocene employed in the growth process. Fig. 4 represents the statistical analysis by TEM of the diameters of the CNTs deposited on several tailored substrata. The CNT diameter and length distributions were obtained by direct examination of the TEM and SEM pictures, respectively. Fig. 4 shows that for increasing N/Ta ratio in the buffer layer the maximum of the histograms shifts to smaller CNT diameters. Fig. 5 represents the diameter distribution's mode and length vs. N/Ta ratio for the studied samples displayed in Fig. 4. As recently demonstrated, oxygen can prevent ripening by reducing the diffusion rate of catalyst atoms, meaning that the oxygen present in the buffer layer could play an important role on the process [14]. Furthermore, the correlation found between

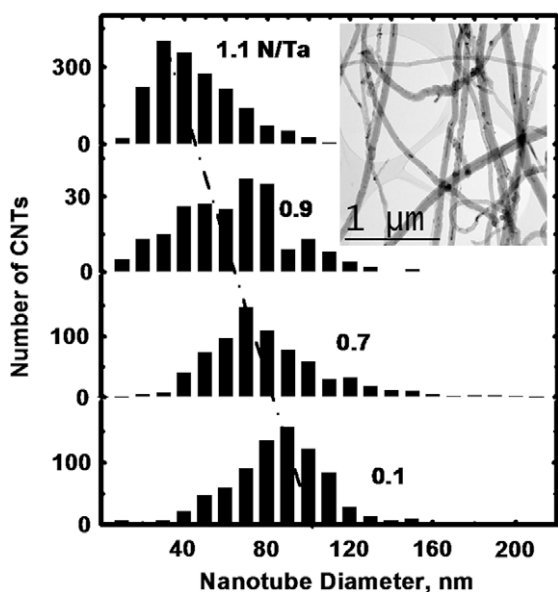


Fig. 4 – Histograms representing the diameters of the CNTs grown on several Ta based coated substrata. The films N/Ta ratios are indicated. Inset: typical TEM image of CNTs grown on the N/Ta (~0.9) partially filled with Fe (dark dots).

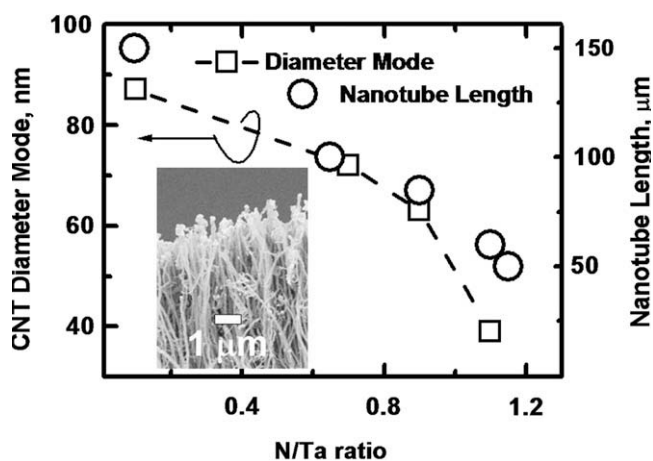


Fig. 5 – CNT diameter mode and nanotube length vs. N/Ta ratio for the study samples corresponding to the data displayed in Fig. 4. Inset: SEM picture showing the CNT carpet.

the buffer layer and CNT size supports the idea that the microstructure of the buffer layer is influencing the CNT growth (Fig. 5). Therefore, the observed changes in the CNT size are most likely due to the interaction catalyst–substrate via the ripening phenomenon already commented. We note, finally, that the examination by atomic force microscopy, XPS, and X-ray diffraction of the buffer layer shows modifications after the CNT growth process. These results will be reported in a paper in preparation.

4. Conclusions

Two conclusions are drawn from this study: first, the TaN buffer layer is a good diffusion barrier for growing carbon nano-

tubes on silicon substrates; second, and more important, the N/Ta ratio composition of the buffer layer strongly influences the nanotube size deposited by catalytic chemical vapor growth, i.e., the nanotube diameter and length decrease on increasing N/Ta ratio. These findings open the possibility to control the carbon nanotube morphology not only by acting on the characteristics of the used catalyst but also by tailoring the buffer layer support.

Acknowledgements

FA is indebted to the RTRA 'Triangle de la Physique', CNRS-Université Paris-Sud, Orsay, for its support during the sojourn in France (Project # 2008-092T).

REFERENCES

- [1] Javey A, Guo J, Wang Q, Lundstrom M, Dai H. Ballistic carbon nanotube field-effect transistors. *Nature* 2003;424:654–7.
- [2] Pinault M, Mayne-L'Hermite M, Reynaud C, Pichot V, Launois P, Ballutaud D. Growth of multiwall carbon nanotube during the initial stages of aerosol-assisted CCVD. *Carbon* 2005;43:2968–76.
- [3] Pulikollu RV, Mukhopadhyay SM. Nanoscale coatings for control of interfacial bonds and nanotube growth. *Appl Surf Sci* 2007;253:7342–52.
- [4] Ward JW, Wei BQ, Ajayan PM. Substrate effects on the growth of carbon nanotubes by thermal decomposition of methane. *Chem Phys Lett* 2003;376:717–25.
- [5] Saito T, Ohshima S, Xu W-C, Ago H, Yumura M, Iijima C. Size control of metal nanoparticle catalysts for the gas-phase synthesis of single-walled carbon nanotubes. *J Phys Chem B* 2005;109:10647–52 [and references therein].
- [6] Niu E, Li L, Lv G, Feng W, Chen H, Fan S, et al. Synthesis and characterization of tantalum nitride films prepared by cathodic vacuum arc technique. *Appl Surf Sci* 2007;253:5223–7.
- [7] Penchina CM. Photoemission spectra from conduction bands and core levels of sputter-deposited tantalum films. *Phys Rev B* 1976;14(10):4407–12.
- [8] Frisk K. Analysis of the phase diagram and thermochemistry in the Ta–N and the Ta–C–N system. *J Alloys Compd* 1998;278(1–2):216–26.
- [9] Thomas III JH, Hammer LH. A photoelectron spectroscopy study of CF_4/H_2 reactive ion etching residue on tantalum disilicide. *J Electrochem Soc* 1989;136(7):2004–10.
- [10] Park KW, Sung YE. Pt nanostructured electrode encapsulated by a tantalum oxide for thin-film fuel cell. *J Vac Sci Technol B* 2004;22(6):2628–31.
- [11] Nie HB, Xu SY, Wang SJ, You LP, Yang Z, Ong CK, et al. Structural and electrical properties of tantalum nitride thin films fabricated by using reactive radio-frequency magnetron sputtering. *Appl Phys A* 2001;73(2):229–36.
- [12] Jagadeesh Chandra SV, Mohan Rao G, Uthanna S. Heat treatment induced structural and optical properties of rf magnetron sputtered tantalum oxide films. *Cryst Res Technol* 2007;42(3):290–4.
- [13] Musil J. Hard and super-hard nano-composite coatings. *Surf Coat Technol* 2000;125(1–3):322–30.
- [14] Amana PB, Pint CL, McJilton L, Kim SM, Stach EA, Murray PT, et al. Role of water in super growth of single-walled carbon nanotubes carpets. *Nano Lett* 2009;9(1):44–53.



Contents lists available at ScienceDirect

Thin Solid Films

journal homepage: www.elsevier.com/locate/tsf

Nanostructured tantalum nitride films as buffer-layer for carbon nanotube growth

C. Jin^a, M. Delmas^b, P. Aubert^c, F. Alvarez^{a,d}, T. Minéa^a, M.C. Hugon^a, B. Bouchet-Fabre^{b,*}^a Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas (CNRS-UMR 8578), Univ Paris-Sud, Bat. 210, 91405 Orsay cedex, France^b Laboratoire Francis Perrin, DSM/IRAMIS/SPAM (CNRS-URA 2453), CEA-Saclay, 91191 Gif sur Yvette cedex, France^c Institut d'électronique fondamentale (CNRS-UMR 8622), Univ Paris-Sud, Bât. 220, 91405 Orsay cedex, France^d UNICAMP, Instituto de Física "Gleb Wataghin"13081-970 Campinas, SP, CP 6165, Brazil

ARTICLE INFO

Available online xxx

Keywords:

Material science
Tantalum nitride
Thin films
Chemical vapor deposition
Carbon nanotube
Diffusion barrier

ABSTRACT

Tantalum nitride (TaN_x) films are usually used as barriers to the diffusion of copper in the substrate for electronic devices. In the present work, the TaN_x coating plays an extra role in the iron catalyzed chemical vapor deposition production of carbon nanotubes (CNT). The CNTs were grown at 850 °C on TaN_x films prepared by radio frequency magnetron sputtering. The correlation between the CNT morphology and growth rate, and the pristine TaN_x film nature, is investigated by comparing the evolution of the nano-composition, roughness and nano-crystallinity of the TaN_x films both after annealing and CVD at 850 °C.

© 2011 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

Numerous studies have been devoted to the understanding of the carbon nanotube CNT growth by catalytic chemical vapor deposition CCVD. The growth model generally adopted assumes three stages: (i) the decomposition of the hydro-carbon precursor on the catalytic nanoparticles, (ii) the diffusion of C atoms inside this particle, and (iii) the separation phase in which graphene cylinders precipitate at the surface of the catalytic particle [1]. This description takes into account general observations, such as the catalytic particle location inside the CNTs, and the catalyst-substrate reactivity [2,3]. Indeed, the substrate has important consequences on the CNT growth, a process that is widely optimized on oxides (quartz and silica) but remains random on naked silicon, carbon or steel [4–6]. The probably best option nowadays is coating the unfavorable substrate [7–9] before the CCVD process, using either oxides (Al_2O_3 , In_2O_3 :Sn, SiO_x ...) or nitrides (TiN, SiN_x ...).

We have recently shown that it was possible to grow aligned carbon multiwall nanotubes by the CCVD process on silicon coated by TaN_x thin films [10]. While using the decomposition of ferrocene diluted in toluene at 850 °C, a strong correlation was found between the nitrogen concentration in TaN_x buffers and the CNT growth rate and morphology. In particular we have shown that their length and diameter decrease when the amount of N increases in the thin films. This reveals a strong interaction between Fe based catalyst nanoparticles and the TaN_x phases.

From the literature it is known that TaN_x compounds exhibit a large range of nanostructure and properties associated to the nitrogen

content [11–14]. They present a variable oxidation degree: from the metallic bcc-Ta which is easily covered by a wide gap dielectric oxide like Ta_2O_5 to the stoichiometric cfc-TaN which is oxygen inert. Both tantalum compound families, namely nitrides and oxides, are used as copper diffusion barrier in nanoelectronics [15,16], which is shown to strongly depend on the nitrogen content, acting also on the thermal stability of the films [17]. In this paper, the diffusion at 850 °C of iron in the TaN_x thin films has been studied, in order to gain physical insight about the influence of the initial nano-composition and nanostructure of the films on the phenomenon. We will explore the structure of both pristine and thermal treated TaN_x films. The thermal treatment was done at 850 °C, which is the temperature required for the CNT growth process while using ferrocene, which decomposes at 813 °C. We will focus the study on the interaction between the iron based catalyst and the thin TaN_x films during the CCVD deposition.

2. Experiment

2.1. TaN thin film synthesis and treatment

The TaN_x films (40 and 130 ± 10 nm thick) were sputter deposited from a Ta metallic target on a <100> silicon substrate in reactive Ar/ N_2 plasma excited by a 13.56 MHz radio frequency. The Ar flow rate was fixed at 100 sccm while the N_2 flow rate was varied from 0 to 20 sccm ($\tau = \text{N}_2/[\text{N}_2 + \text{Ar}]$). The plasma power and pressure were set at 400 W and 0.5 Pa respectively. The background pressure was better than 10^{-5} Pa.

The TaN_x films (130 nm thick) were heated up to 850 °C in a quartz reactor and exposed during 12 min to a continuous flow of aerosol composed of ferrocene diluted in toluene (2.5 wt.%), dragged by Ar (3 l/mn). This as-called assisted aerosol CCVD process [18]

* Corresponding author. Tel.: +33 169089788; fax: +33 169081213.
E-mail address: brigitte.bouchet-fabre@cea.fr (B. Bouchet-Fabre).

allows the growth of aligned carbon nanotubes on TaN_x thin films [10]: this is illustrated by Fig. 1, including the CNT carpet obtained for $\tau = 1\%$ and $\tau = 9.1\%$. Pristine TaN_x coated Si were annealed at 850 °C during the same time in the reactor under Ar flux (3 l/mn) without aerosol containing the catalyst.

2.2. TaN thin film characterization

Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) was used for quantitative determination of the Ta content inside 40 nm thick films. Oxygen and nitrogen contents were determined by nuclear reaction analysis (NRA) using ¹⁶O (d,p₀)¹⁷O at 830 keV and $\theta_{lab} = 90^\circ$ and ¹⁴N(d, α)¹²C at 1450 keV and $\theta_{lab} = 150^\circ$ nuclear reactions, respectively. The surface chemical bonding was checked by X-ray photoelectron spectroscopy XPS, (KRATOS AXIS UltraDLD) using Al K α monochromatized source (1486.6 eV). The core levels (Ta4f, N1s, and O1s) were recorded with a resolution of 0.2 eV, in floating configuration with charge compensation. The energy was calibrated with a gold coating on glass. AFM (DIGITAL Instrument 3100) was used to map the surface and to measure the root mean square roughness R_q from 5 μm^2 area, in the tapping mode to avoid mechanical modifications of the surface. The X-ray diffraction pattern was recorded in glancing incidence ($\sim 1^\circ$) using a Bruker diffractometer equipped with a Cu source ($\lambda = 0.154$ nm). The nanocrystals size was evaluated by using the width of the diffraction peaks.

3. Results

3.1. Chemical composition

Figs. 2 and 3 show the [N]/[Ta] and [O]/[Ta] atomic ratio, inside and at the surface for the pristine and the annealed films.

The pristine film composition varies from pure Ta to TaN for τ close to 5% and to Ta₃N₅ for $\tau = 13.8\%$. As expected the oxygen content is very small inside the films. During annealing at 850 °C for 12 min, most of nitrogen is going out of the films except in the vicinity of TaN: in that case we have found a stoichiometry close to Ta₂N. After annealing the [O]/[Ta] ratio inside the films increases from 2 to 3.

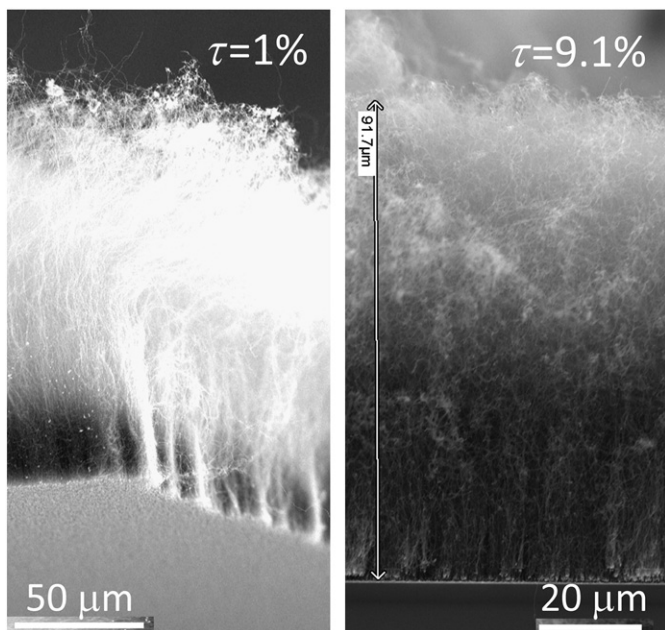


Fig. 1. Typical scanning electron microscopy (SEM) image of aligned carbon nanotubes grown on TaN_x thin films deposited on silicon for $\tau = N_2/[N_2 + Ar]$ taking the values 1% and 9.1%.

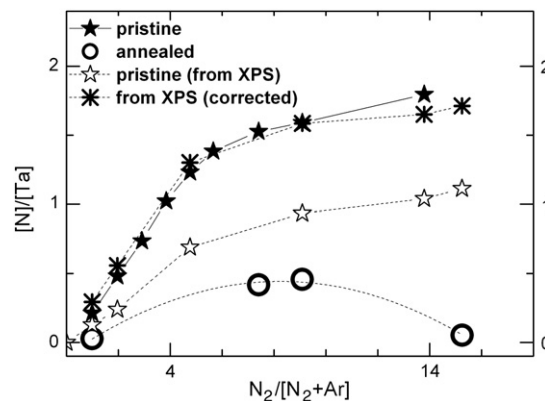


Fig. 2. [N]/[Ta] atomic ratio as a function of $\tau = N_2/[N_2 + Ar]$ in the plasma, in the bulk for pristine (stars) and annealed TaN_x thin films (open circle); Bulk data were recorded by nuclear analysis. The ratio extracted from the N1s and Ta4f core level area for 130 nm films becomes consistent with bulk data (open stars and 8 branches-crosses), oxygen atoms being localized at the extreme surface of the films.

The Ta4f core levels, indicative of the Ta species surrounding at the film's surface are presented in Fig. 4. They may be mostly decomposed in two contributions, each contribution generating a doublet $4f^{7/2}$ and $4f^{5/2}$ separated by 1.9 eV. The core level with the lowest binding energy is asymmetric; its maximum shifts from 21.9 eV (Ta $4f^{7/2}$) for low N content to 23.9 eV for Ta₁N₁. It corresponds to the Ta–N bonding inside the films, which shifts from Ta⁰ (21.6 eV) towards high energy (Ta²⁺) when the nitrogen content increases, due to the electro-negativity of nitrogen. It is interesting to notice that for [N]>[Ta], the charge transfer between N and Ta atoms slightly decreases. The asymmetry of this core level may be reproduced by adding a component (Ta $4f^{7/2}$ located at 285.9 eV), which indicates the progressive formation of TaN phases [19,20].

The highest energy core level is located at 26.7 eV (Ta $4f^{7/2}$) for low N. This value is due to Ta⁵⁺ states, corresponding to Ta₂O₅ [21,22]. It represents 57% of the signal while the TaN_x films are very clean (Fig. 3): we then assume that Ta–O bindings are localized at the extreme surface. When N increases, the superficial oxygen decreases down to [O] = [Ta], with a Ta $4f^{7/2}$ core level located at 26.1 eV.

The ratio [N]/[Ta] extracted from the Ta 4f total area is underestimated (Fig. 2), because only 33% (low N content) to 63% (high N content) of the Ta 4f signal may be attributed to atoms inside the films: the values obtained after correction of XPS data, are consistent with the values obtained by nuclear analysis.

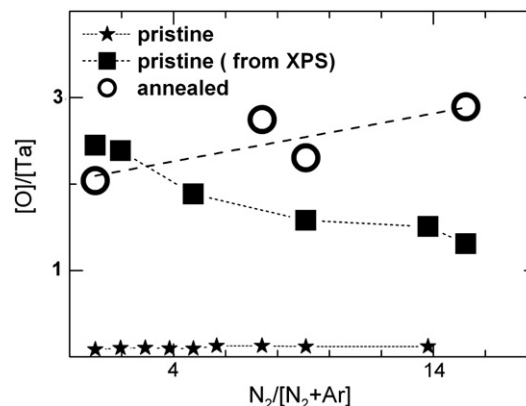


Fig. 3. [O]/[Ta] atomic ratio as a function of $\tau = N_2/[N_2 + Ar]$ in the plasma, for pristine TaN_x thin films in the bulk (stars) and at the surface (square), and for the annealed TaN_x thin films in the bulk (open circle).

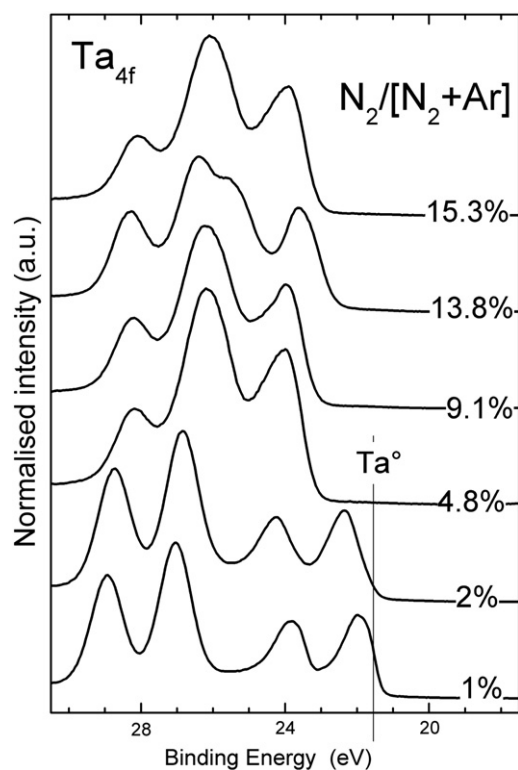


Fig. 4. Ta_{4f} core level for pristine TaN_x thin films produced in different plasma conditions, represented by $\tau = N_2/[N_2 + Ar]$ taking the values 1%, 2%, 4.8%, 9.1%, 13.8% and 15.3%.

3.2. Surface roughness after heat and CCVD treatment

The roughness R_q has been measured by AFM for annealed films and after the CCVD process: R_q attains 13 nm for the initial TaN phase while it reaches 7.5 nm for $\tau = 2\%$ and only 4.5 nm for $\tau = 13.8\%$. After the CCVD process, R_q increases up to 30 nm, 103 nm and 77 nm for $\tau = 2\%$, 4.8% and 13.8% respectively. In both cases, the highest roughness is obtained for the initial Ta–N stoichiometry; nevertheless, the roughness is increased by a factor 4, 8 and 16, for $\tau = 2\%$, 4.8% and 13.8% respectively, when comparing the values after the heat and CCVD treatments.

3.3. TaN_x thin film structure

Fig. 5 shows the diffraction spectra for the pristine films, after the annealing and the CCVD process for $\tau = 2\%$, 4.8%, 9.1% and 13.8%. For $\tau = 2\%$, the initial buffer layer is composed by nanocrystals (~ 8 nm) of a solid solution of α -Ta(N,O) phase. After the annealing, a part of nitrogen evaporates and orthorhombic Ta₂O₅ is formed. After the CCVD deposition, large orthorhombic Ta₂O₅ (~ 20 nm) are present with small tetragonal TaO₂ (~ 11 nm) nanocrystals. Carbon nanotubes present the larger length ($\sim 120 \mu\text{m}$) and mean diameter (~ 80 nm) values [10].

For $\tau = 4.8\%$ the initial buffer layers exhibit the minimum of structural order, with some TaN (~ 4 nm) nanocrystals embedded in a disordered matrix (~ 2 nm coherent domain size), which may be produced by β -Ta(N,O). After the thermal treatment the TaN_{0.8} phase appears and an orthorhombic Ta₂O₅ phase is formed. After the CNT growth, one observes the growth of TaO₂ and TaO nanocrystals (~ 8 nm). In that case a ternary FeTa₂O₆ phase (~ 12 nm) is also detected. Simultaneously the CNTs are shorter ($\sim 60 \mu\text{m}$) and thinner (~ 50 nm).

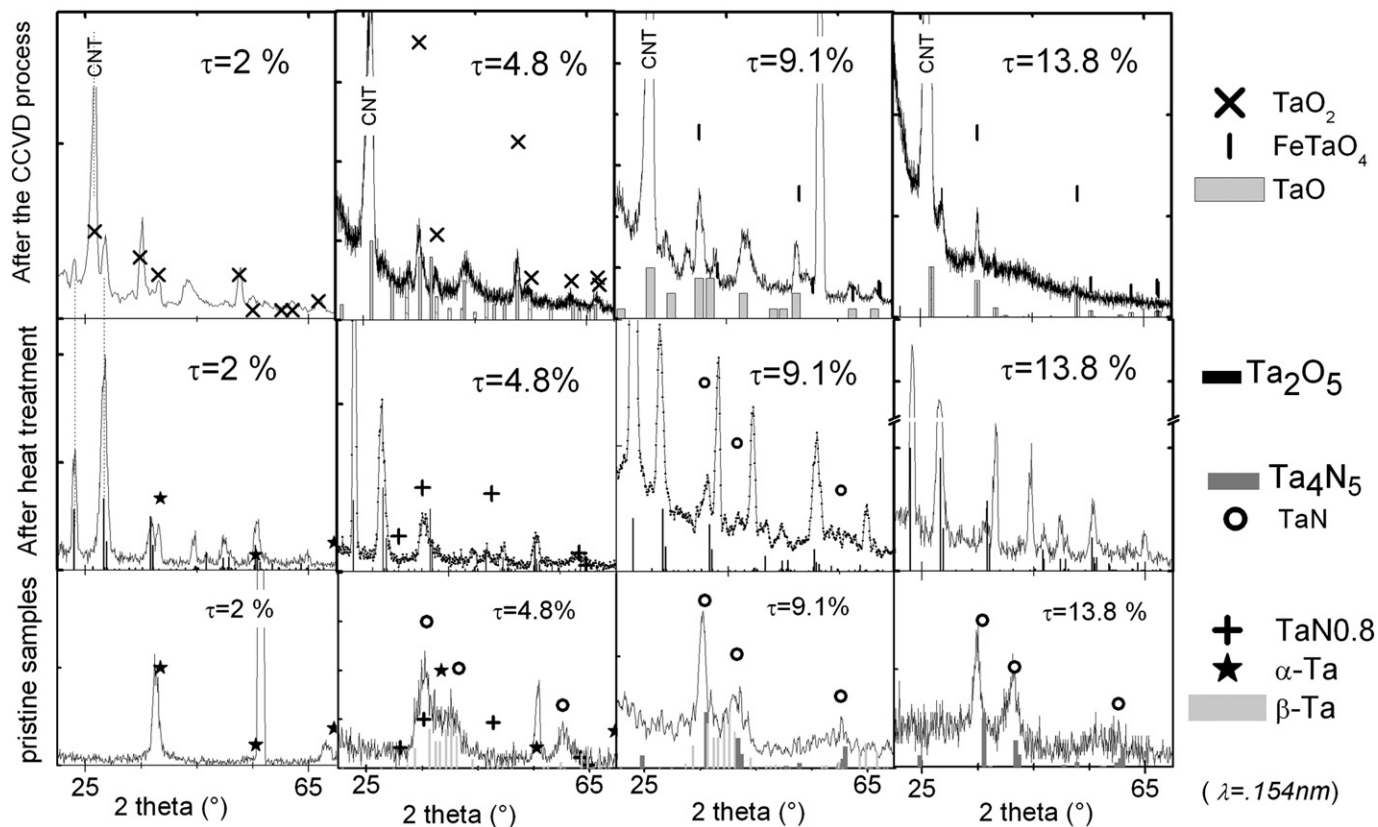


Fig. 5. X-ray diffraction spectra at glancing incidence (-1°) using a Cu K_{α} source ($\lambda = .154$ nm), for TaN_x thin films produced in different plasma conditions, represented by $\tau = N_2/[N_2 + Ar]$, taking the values: 2%, 4.8%, 9.1% and 13.8% (form the left to the right). Spectra have been recorded for pristine films (bottom), after heat treatment at 850° (middle) and after the CNT growth by the CCVD process (top).

For $\tau = 9.1\%$ and $\tau = 13.8\%$ the initial structure is a mixture of TaN and Ta₄N₅. After annealing some peaks may be attributed to small Ta₄N crystallites, while the main organized phase is still Ta₂O₅. For $\tau = 9.1\%$, the CCVD process leads to the formation of FeTaO₄ nanocrystals in addition to TaO₂ and TaO; for $\tau = 13.8\%$ only a few nanocrystals are detected after the CCVD process, which may be attributed either to Ta₂O₅ (13 nm) or FeTaO₄–FeTa₃O₁₂ (16 nm). Consequently CNTs are not growing uniformly on films with the highest τ values (not shown).

Moreover after the CCVD process the ratio between the diffuse background and the nanocrystals strongly increases with τ , meaning that both chemical and topological disorders increase with the N/Ta ratio.

4. Discussion

The evolution of TaN_x film composition with the plasma's conditions is in agreement with previous publication for films deposited by reactive sputtering [13,14,23,24]. The increase of the roughness with [N]/[Ta] after the heat and CCVD treatment is in agreement with other published reports on the evolution of the as-deposited films [25,26]. The buffer layer modification during the CCVD process may be explained by the different nature of the phases containing oxygen and nitrogen. For low N content, the films tend towards α Ta and large Ta₂O₅ crystals at the surface. Close to TaN, only a part of nitrogen evaporates and we can observe TaO₂ and TaO and/or TaFe₂O₆ oxides. For the highest initial N content, most of nitrogen vanishes, creating holes and roughness, leading to a transformation of the TaN_x phases in highly disordered and reactive domains: the ternary oxides dominate. The higher is the initial nitrogen content, the higher is the variety of phases by bonding Fe, O and Ta, and also the lower the proportion of organized binary oxide. These TaN_x thin film features may be at the origin of the CNT morphology evolution with the TaN_x film initial composition [10]. The nano-composition, nanostructure and roughness modifications induced by the temperature rise at the surface of the TaN_x films, lead to the formation of various nanoparticles at the interface MWCNT–TaN_x. The catalytic power of those nanoparticles for the MWCNT production may be different, leading to the observed changes in the MWCNT growth rate and morphology.

5. Conclusion

TaN_x films were deposited on silicon by radio frequency magnetron sputtering and used as a buffer interlayer for the growth of aligned MWCNTs by aerosol assisted CCVD. The composition of the films from pure metallic Ta to Ta₃N₅ was controlled by the gas ratio N₂:Ar used

in the reactive plasma process. The thin films were submitted to the heating up to 850 °C, the required temperature in a CCVD process using ferrocene as a catalyst source. We have shown that it produces a loss of nitrogen, which is replaced by oxygen, except for TaN. We have observed the modifications of the nanostructure and the roughness induced by the temperature rise at the surface of the TaN_x films. They lead to the formation of various nanoparticles at the interface MWCNT–TaN_x during the CCVD process, which may be correlated to the changes in the MWCNT growth rate and morphology.

Acknowledgments

The authors wish to thank the “triangle de la physique” RTRA for its financial support. They want to thank Dr P. Jegou (CEA-SPCSI) and O. Antonin (L.P.G.P-Orsay) for their technical assistance.

References

- [1] R.T.K. Baker, M.A. Barber, P.S. Harris, F.S. Feates, R.J. Waite, J. Catal. 30 (1973) 86.
- [2] M. Mayne, N. Grobert, M. Terrones, R. Kamalakaran, M. Rühle, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, Chem. Phys. Lett. 338 (2001) 101.
- [3] D. Kim, M.J. Hauffman, W.M. Sigmund, D. Jacques, R. Andrews, J. Mater. Res. 18 (2003) 1104.
- [4] R.B. Mathur, S. Chatterjee, B.P. Singh, Compos. Sci. Technol. 68 (2008) 1608.
- [5] L.J. Ci, Z.G. Zhao, J.B. Bai, Carbon 43 (2005) 883.
- [6] W.Z. Li, D.Z. Wang, S.X. Yang, J.G. Wen, Z.F. Ren, Chem. Phys. Lett. 335 (2001) 141.
- [7] R.V. Pulikollu, S.M. Mukhopadhyay, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 7342.
- [8] H.C. Lee, P.S. Alegaonkar, D.Y. Kim, J.H. Lee, T.Y. Lee, S.Y. Jeon, J.B. Yoo, Thin Solid Films 516 (2008) 3646.
- [9] J. Garcia-Cespedes, S. Thomasson, K.B.K. Teo, I.A. Kinloch, W.I. Milne, E. Pascual, E. Bertran, Carbon 47 (2009) 613.
- [10] B. Bouchet-Fabre, A. Fadjie-Djomkam, M. Delmas, C. Jin, O. Antonin, M.C. Hugon, M. Mayne-L'Hermite, F. Alvarez, T. Minéa, Carbon 47 (2009) 3424.
- [11] D.K. Kim, H. Lee, D. Kim, Y.K. Kim, J. Cryst. Growth 283 (2005) 404.
- [12] H. Le Dréo, O. Banakh, H. Keppner, P.A. Steinmann, D. Briand, N.F. de Rooij, Thin Solid Films 515 (2006) 952.
- [13] T.C. Li, B.J. Lwo, N.W. Pu, S.P. Yu, C.H. Kao, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 1031.
- [14] K. Radhakrishnan, N. Geog-Ing, R. Gopalakrishnan, Mater. Sci. Eng. B 57 (1999) 224.
- [15] R. Setzu, E. Baggetta, J.C. Villegier, J. Phys. 97 (2008) 012077.
- [16] Q. Xie, X.P. Qu, J.J. Tan, Y.L. Jiang, M. Zhou, T. Chen, G.P. Ru, Appl. Surf. Sci. 253 (2006) 1666.
- [17] G.S. Chung, Sens. Actuators A 135 (2007) 355.
- [18] M. Pinault, V. Pichot, H. Khodja, P. Launois, C. Reynaud, M. Mayne-L'Hermite, Nano Lett. 5 (2005) 2394.
- [19] O. Kerrec, D. Devilliers, H. Groult, P. Marcus, Mater. Sci. Eng. B55 (1998) 134.
- [20] E. Niu, L. Li, G. Lu, W. Fang, H. Chen, S. Fan, S. Yang, X. Yang, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 5223.
- [21] E. Atanassova, D. Spassov, Appl. Surf. Sci. 135 (1998) 71.
- [22] J.W. Nah, W.S. Choi, S.K. Hwang, C.M. Lee, Surf. Coat. Technol. 123 (2000) 1.
- [23] T. Riekkinen, J. Molarius, T. Laurila, A. Nurmela, I. Suni, J.K. Kivilahti, Microelectron. Eng. 64 (2002) 289.
- [24] Y.M. Lu, R.J. Weng, W.S. Hwang, Y.S. Yang, Thin Solid Films 398–399 (2001) 356.
- [25] W.H. Lee, J.C. Lin, C. Lee, Mater. Chem. Phys. 68 (2001) 266.
- [26] S. Tsukimoto, M. Moriyama, M. Murakami, Thin Solid Films 460 (2004) 222.