



HAL
open science

Sélection d'un précurseur pour l'élaboration de couches atomiques de cuivre : application à l'intégration 3D

Thomas Prieur

► **To cite this version:**

Thomas Prieur. Sélection d'un précurseur pour l'élaboration de couches atomiques de cuivre : application à l'intégration 3D. Autre. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENI097 . tel-00961695

HAL Id: tel-00961695

<https://theses.hal.science/tel-00961695>

Submitted on 20 Mar 2014

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Thomas PRIEUR

Thèse dirigée par **Élisabeth BLANQUET** et
codirigée par **Arnaud MANTOUX** et **Alexis FARCY**

préparée au sein du **Laboratoire SIMaP**
dans l'**École Doctorale I-MEP²**

Sélection d'un précurseur pour l'élaboration de couches atomiques de cuivre : application à l'intégration 3D

Thèse soutenue publiquement le **22 novembre 2012**
devant le jury composé de :

Mr Christophe VALLÉE

Professeur à l'Université Joseph Fourier, Président

Mr Pascal DOPPELT

Directeur de recherches au LSPM Paris, Rapporteur

Mr Constantin VAHLAS

Directeur de recherches au CIRIMAT Toulouse, Rapporteur

Mme Anne-Lise THOMANN

Chargée de recherches au GREMI Orléans, Examinatrice

Mme Élisabeth BLANQUET

Directrice de recherches au SIMaP Grenoble, Examinatrice

Mr Arnaud MANTOUX

Maître de conférences à l'Université Joseph Fourier, Examineur

Mr Stéphane DANIÈLE

Professeur à l'Université Claude Bernard, Examineur

Mr Christian DUSSARRAT

Ingénieur à Air Liquide, Invité

Mr Alexis FARCY

Ingénieur à STMicroelectronics, Invité



Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les personnes ayant participé à ce travail et que j'aurai oublié, mais je ne doute pas que je les ai déjà remerciés de visu. Je m'excuse également par avance pour tout nom que j'aurais pu accrocher sur ces quelques paragraphes.

Je remercie en premier lieu STMicroelectronics d'avoir financé cette thèse, j'espère qu'elle leur aura permis de se doter d'une solution pour les problèmes techniques futurs. Je remercie donc Pascal Ancey et Jean Michailos de m'avoir accueilli dans leur équipe, et je remercie tout particulièrement Alexis Farcy qui a su me guider durant ma thèse et ma rédaction, apportant sa rigueur, ses qualités de communication et sa bonne humeur à toutes nos réunions d'avancement. Merci également à Julie Guillan pour son aide.

Je remercie Michel Pons de m'avoir accueilli chaleureusement au laboratoire SIMaP, et pour avoir toujours été à l'écoute lors de nos demandes de sponsoring d'activité entre doctorants. À ne pas en douter, ces activités ont fortement contribué à passer trois excellentes années. Je remercie Élisabeth Blanquet, de m'avoir guidé durant cette thèse et pour ses conseils toujours avisés. Je ne remercierai jamais assez Arnaud Mantoux pour son encadrement, sa disponibilité, sa gentillesse, pour m'avoir fait découvrir le ski de rando ainsi que pour nos nombreuses discussions, pas forcément scientifiques. Quel bonheur de travailler dans un environnement où on se sent si bien !

Je remercie également les nombreuses personnes extérieures ayant participé à cette thèse, sans qui ce travail aurait perdu une grande partie de son sens. Je pense principalement à Chrisitan Dussarrat et Stéphane Danièle, qui ont tout d'abord pu permettre ce travail en fournissant des molécules plus qu'intéressantes, mais également en apportant leur expertise en ingénierie chimique.

Je remercie tout particulièrement Christophe Vallée d'avoir présidé ce jury de thèse qui, avec ses 9 membres, ne pouvait pas être qualifié de « petit » jury. Je remercie également Constantin Vahlas et Pascal Doppelt d'avoir rapporté cette thèse, et pour y avoir apporté des remarques particulièrement justes et intéressantes. Je remercie également Anne-Lise Thomann d'avoir examiné cette thèse et y avoir apporté son expertise dans le domaine de la PVD.

Je remercie également toutes les personnes du laboratoire ayant participé à cette thèse. Dans le désordre je citerai Raphaël Boichot, Virginie Brizé, Fabien Volpi, Mireille Maret, Éric Chainet, Ioana Nuta, Christian Chatillon, Audrey Soum-Glaude, Alexandre Crisci, mais également l'ensemble du personnel technique, et plus particulièrement Magalie, Roman (vive la DH !), Laurent, Colin ou en-

core Papi Pierre pour leur aide, mais surtout leur bonne humeur. Je tiens également à remercier tous les « experts » en caractérisations diverses et variées, je pense notamment à Frédéric Charlot, Hervé Roussel, Stéphane Coindeau et Francine Roussel du CMTC ou encore Denis Guiheux de ST. Merci à eux pour leur aide et le temps qu'ils m'ont consacré.

Une fois n'est pas coutume, je vais inclure dans cette page des non-remerciements. Et il y a malheureusement beaucoup de personnes que je dois non-remercier, personnes qui en apportant leur enthousiasme et leur amitié n'ont pas contribué à écourter les pauses café, ni au réveil facile le lendemain de « réunions » après le travail.

Je vais commencer donc par particulièrement non-remercier les gens qui ont partagé mon bureau : Jérôme, je ne te remercie pas pour exhiber ton corps nu tous les midis, et pour tes légendaires quizz historico-cyclo-napoléoniens. Que de temps perdu qui aurait pu être consacré à la science ! Je ne remercierai pas non plus Ludovic, qui m'a donné l'adresse d'un marchand de champagne qui n'a pas contribué au déroulement calme du pot de thèse. Ces deux-là mériteraient un non-remerciement général pour l'ensemble de leur œuvre ! Gaby et Pepito méritent également un paquet de non-remerciements pour leurs nombreux débats foot, qui est, admettons-le, un sport de danseuses/plongeuses.

Je ne remercie pas les stagiaires que j'ai dû encadrer, à savoir Guillaume et Quentin, pour vous être occupé de tâches/mesures qui m'incombaient. J'aurais tellement aimé passer quelques heures par jour en plus au labo à travailler !

Je ne remercierai pas non plus Maelig pour ses adresses de jeux Flash, ou pour encore nous faire tous culpabiliser, car, quoi qu'il advienne, Maelig sera toujours au labo avant toi le matin et partira après toi le soir. Je ne remercierai pas Julien pour nos nombreuses discussions, professionnelles ou non, qui finalement prenaient pas mal de temps dans la journée. Je ne remercierai pas Liang de m'avoir obligé à parler anglais au travail, ce qui m'a valu d'être embauché à l'étranger à la suite de cette thèse. Je ne remercierai pas « l'autre » bureau des thésards de l'étage/équipe, rempli d'un Savoyard indépendantiste aux grosses cuisses, d'un Parisien barbu doté d'une carte de fidélité de la moitié des bars de Grenoble, et d'un petit nouveau dont je n'ai malheureusement pas eu le temps de trouver de reproches.

Je ne remercierai pas la « promo » SIMaP 2012/2013, je pense notamment à JeanJean, Audrey, Thibault, Romain, Coco et Clairette, et bien d'autres, pour m'avoir embarqué dans des soirées/journées ski/via ferrata ou autre. J'en profite pour ne pas remercier Vincent, qui m'a permis d'avoir un point de vue « différent » de la montagne.

Je ne remercierai pas la « team ski » pour les nombreuses réunions que nous avons dû faire à Eve, rendant difficiles les réveils le lendemain matin. Bon au moins ça a permis de rencontrer un bon paquet de gens bien sympas.

Je finirai par ne pas remercier la FILF libre (Fédération Inter Labo de Frisbee pour les non-initiés), à cause desquels j'avais régulièrement de sacrées courbatures aux jambes le mercredi !

Pour conclure, je remercierai mes parents de m'avoir permis d'arriver jusqu'ici, et je remercie particulièrement Angela de s'être si bien occupé de moi, notamment pendant la rédaction !

Sommaire

Introduction	13
Chapitre 1 : contexte de l'étude et revue bibliographique.....	17
I. Contexte industriel	19
1. More Moore than Moore	19
2. Évolution des technologies d'intégration.....	20
a) Les « System on Chip » (SoC)	20
b) Les « System in Package » (SiP).....	21
3. Dimensions et réalisation des TSV	23
a) Termes et définitions	23
b) Réalisation des TSV	24
c) Diffusion du cuivre dans le silicium.....	25
d) Dimensions des TSV et défis technologiques	26
II. Dépôt de couches minces en microélectronique	29
1. Mécanismes de nucléation et de croissance de films minces.....	29
2. Le dépôt physique en phase vapeur	30
a) Principe.....	30
b) Différents types de PVD utilisées.....	31
c) Spécificités de la PVD.....	32
3. Le dépôt chimique en phase vapeur	33
a) Principe.....	33
b) Spécificités de la CVD	34
c) Différents types de CVD utilisés	35
d) Utilisations et limites de la CVD.....	36
4. Le dépôt de couches atomiques ou ALD	37
a) Historique et principe	37
b) Influence des temps d'injection.....	38
c) Influence de la température de dépôt.....	38

d)	Influence du nombre de cycles ALD	39
e)	Applications de l'ALD	40
f)	L'ALD assistée par plasma.....	41
g)	Utilisation de l'ALD dans l'industrie du semi-conducteur.....	42
5.	Comparaison PVD / CVD / ALD.....	42
6.	Le remplissage électrolytique	43
a)	Principe.....	43
b)	Caractéristiques notables de l'ECD	44
7.	Conclusion sur le contexte de l'étude	44
III.	Chimie des précurseurs	45
1.	Précurseurs de tantale.....	46
a)	Précurseurs halogénés.....	47
b)	Précurseurs organométalliques	47
i.	<i>TBTDET</i>	48
ii.	<i>PDMAT</i>	49
iii.	<i>Autres précurseurs organométalliques</i>	50
c)	Conclusions sur les précurseurs de tantale	51
2.	Précurseurs de cuivre	52
a)	CuCl.....	52
b)	β -dicétonates, β -diiminates et β -cétoniminates de cuivre (I) et (II).....	54
i.	<i>Cuivre (I)</i>	55
ii.	<i>Cuivre (II)</i>	59
c)	Amidates de cuivre (I).....	62
d)	Autres précurseurs de cuivre	64
e)	Conclusions sur la chimie des précurseurs de cuivre	64
IV.	Objectifs des travaux de thèse	67
Chapitre 2 :	techniques expérimentales	69
I.	Élaboration : le réacteur ALD	71
1.	Structure générale du réacteur.....	71
2.	Les différentes sources	72
a)	Source des précurseurs solides ou liquides : les bulleurs	72
b)	Source des précurseurs solides ou liquides : la nacelle	74
c)	Les sources de gaz : le panneau de gaz	74
d)	Particularité du réacteur : la vanne virtuelle	75
e)	Scénarii d'ouverture et fermetures de vannes.....	76
3.	La distribution des gaz : l'hexagone	77
4.	Zone de chauffage et de dépôt	79

a)	Zone de réaction	79
b)	Porte-substrats disponibles	80
i.	Porte-substrat en quartz.....	80
ii.	Porte-substrat chauffant	80
iii.	Microbalance à quartz.....	81
5.	Le système de pompage	84
6.	L'automate de contrôle	84
II.	Étude du précurseur : le spectromètre de masse	85
1.	Principe de la méthode de spectrométrie de masse sur cellule d'effusion	86
2.	Description du spectromètre de masse utilisé au laboratoire	88
3.	La cellule d'effusion : principe général	89
a)	Taille de l'orifice de la cellule d'effusion.....	89
b)	Flux de molécules en sortie de cellule	89
c)	Libre parcours moyen.....	90
d)	Application numérique	90
4.	La cellule d'effusion dédiée à l'analyse des organométalliques	91
a)	Cellule seule	91
b)	Le craqueur	94
III.	Détermination de la pression de vapeur	95
IV.	Conclusions	98
 Chapitre 3 : Dépôts ALD de cuivre		99
I.	Précurseurs de cuivre étudiés	101
II.	Étude du précurseur KI5 (Cu ^I)	102
III.	Étude du précurseur (Cu ^I (^s Bu-amd)) ₂	102
IV.	Étude du précurseur CpCu ^I PEt ₃	103
1.	Rappels bibliographiques	103
2.	Purification du précurseur	103
3.	Microgravimétrie à quartz.....	105
a)	Influence de la température	105
b)	Influence des temps d'injection.....	106
4.	Dépôts sur substrats.....	108
5.	Reproductibilité des dépôts ALD.....	109

6.	Conclusions sur l'utilisation du CpCuPEt_3 en ALD	110
V.	Étude du précurseur $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{hx}-(^{\text{Et}}\text{N})_2)_2$	111
VI.	Conclusions sur l'évaluation de ces précurseurs.....	112
VII.	Étude du précurseur Cutapene.....	113
1.	Données bibliographiques	113
2.	Étude thermodynamique du Cutapene	113
a)	Mesure de la pression de vapeur du précurseur	113
i.	<i>Protocole de mesure</i>	113
ii.	<i>Résultats</i>	114
b)	Étude du précurseur en spectrométrie de masse	115
i.	<i>Déroulement de la manipulation</i>	115
ii.	<i>Étude en cellule simple</i>	116
iii.	<i>Étude en cellule tandem</i>	118
iv.	<i>Conclusion sur l'étude en spectrométrie de masse et mécanismes de dépôt ALD</i>	120
3.	Dépôts de couches atomiques de cuivre avec le précurseur Cutapene	121
a)	Choix du substrat.....	121
i.	<i>Comparaison substrat Si et substrat TaN/Ta</i>	122
ii.	<i>Comparaison de différents substrats</i>	122
iii.	<i>Analyse en diffraction de rayons X</i>	124
iv.	<i>Discussions sur l'influence du substrat</i>	126
b)	Méthode de mesure de la quantité de matière déposée adaptée aux dépôts non continus 128	
i.	<i>Mesure du taux de recouvrement</i>	128
ii.	<i>Mesure du nombre de grains</i>	129
c)	Influence de la température	132
i.	<i>Taux de recouvrement</i>	132
ii.	<i>Étude AFM</i>	133
iii.	<i>Évolution de la morphologie à basse température</i>	134
d)	Influence des temps d'injection.....	136
e)	Influence du nombre de cycles	137
f)	Influence du gaz réactif	141
VIII.	Conclusions	143
Chapitre 4 : Métallisation des via traversants		145
I.	Dépôts ALD de TaON.....	147
1.	Rappels bibliographiques	147
a)	Caractéristiques idéales d'une barrière à la diffusion du cuivre	147
b)	Précurseurs existants.....	147
2.	Caractéristiques du précurseur utilisé	148

a)	Description du précurseur.....	148
b)	Pression de vapeur	149
i.	<i>Protocole de mesure</i>	149
ii.	<i>Résultats</i>	150
3.	Optimisation du dépôt ALD de TaO _x N _y	151
a)	Microgravimétrie à quartz	151
i.	<i>Influence de la température</i>	151
ii.	<i>Influence des durées d'injection</i>	152
iii.	<i>Conclusions sur l'étude par microgravimétrie à quartz</i>	154
b)	Étude sur substrat silicium.....	154
i.	<i>Influence de la température</i>	154
ii.	<i>Influence du nombre de cycles ALD</i>	156
iii.	<i>Morphologie des dépôts</i>	157
iv.	<i>Caractérisation chimique des films déposés</i>	158
4.	Conclusions sur l'étude du précurseur de tantale IGTDT	160
II.	Métallisation de TSV.....	161
1.	Présentation des substrats modèles	161
2.	Dépôt ALD de TaO _x N _y sur substrat modèle	162
3.	Dépôt ALD de cuivre sur substrat modèle.....	163
4.	Dépôt ALD de TaO _x N _y et de cuivre sur substrats modèles.....	164
a)	Morphologie des dépôts.....	164
b)	Caractérisation de la structure cristalline de la couche barrière ALD	166
c)	Conclusions	167
5.	Utilisation des dépôts ALD de cuivre comme couche d'accroche.....	167
a)	Échantillon étudié.....	167
b)	Caractéristiques électriques des films de cuivre ALD.....	168
c)	Essais de dépôts électrolytiques de cuivre sur des couches d'accroche ALD	168
6.	Conclusions sur la métallisation de TSV	169
III.	Conclusions	170
	Conclusions et perspectives.....	171
	Bibliographie.....	175

Introduction

Force est de constater que même s'il peut être hâtif de parler d'Âge du silicium, la microélectronique et les technologies de l'information qui en découlent ont changé nos vies. Auparavant réservées aux seuls *geeks* les plus avertis, les technologies de l'information modernes font désormais partie de notre quotidien, et il est toujours surprenant de voir l'engouement que peut susciter la commercialisation du dernier téléphone à la mode. Cette démocratisation, si elle est en partie due à des interfaces et des logiciels de plus en plus conviviaux et ergonomiques, repose sur la capacité des industriels du secteur à proposer des appareils aux fonctions toujours plus nombreuses et attirantes pour le grand public. L'existence même de ces appareils étant tributaire de la disponibilité de puces permettant de remplir les différentes fonctions, c'est l'industrie de la microélectronique qui a permis son propre essor, en proposant des composants toujours plus puissants, abordables et aux fonctions diversifiées des applications de calculs originelles.

Avec l'augmentation exponentielle des coûts de mise en œuvre des technologies avancées, une diversification toujours plus importante des composants (MEMS, capteurs divers et variés, biopuces...) et une volonté toujours plus grande de réduire la taille des composants et de proposer des puces regroupant un grand nombre de fonctions, l'intégration 3D se présente aujourd'hui comme une évidence. En empilant différentes puces, il est en effet possible d'obtenir des circuits intégrés plus petits, multifonctions et intégrant des procédés de production différents pour chaque fonction, permettant d'optimiser les coûts en utilisant les technologies avancées uniquement où cela est nécessaire.

Afin de réaliser les connexions entre les puces empilées, différentes technologies existent : la plus performante et la plus prometteuse se base sur l'utilisation de via traversants ou TSV (*Through Silicon Via*), qui sont des connexions de cuivre réalisées à travers la puce. Les TSV ont donc une épaisseur de quelques dizaines de μm , et un diamètre le plus petit possible afin d'en intégrer le plus grand nombre. Ceci mène un facteur de forme des TSV, rapport entre la hauteur et le diamètre, de plus en plus important.

Le remplissage des TSV est un véritable défi à relever, les techniques de dépôt utilisées actuellement dans l'industrie de la microélectronique ne permettant pas l'élaboration de films continus sur des substrats aussi complexes. À ce jour, la technique la plus adaptée pour le dépôt sur des surfaces à géométries complexes est le dépôt de couches atomiques (ALD, *Atomic Layer Deposition*), qui est une technique de dépôt chimique basée sur la saturation de surface du substrat par les précurseurs gazeux utilisés. Ces derniers sont le point clé du procédé : leurs propriétés gouvernent la réaction menant au

dépôt ALD, et par conséquent les propriétés des couches minces obtenues, en termes de températures de dépôt, de vitesses de croissance ou encore de propriétés physico-chimiques des films obtenus. Par ailleurs, le cahier des charges de l'industrie de la microélectronique est particulièrement précis, notamment dans le cadre de la métallisation des TSV.

Ce travail de thèse vise à sélectionner des précurseurs ALD de cuivre et de tantale. Pour cela, il convient de développer une méthodologie qui englobe à la fois, la sélection des précurseurs, l'étude de leurs propriétés chimiques et thermodynamiques, ainsi que l'élaboration de couches minces. Afin de mener à bien cette étude, des collaborations scientifiques ont été mises en place avec des chimistes, industriels ou académiques, spécialistes des précurseurs innovants pour l'ALD.

Après avoir défini un cahier des charges du précurseur désiré, différentes molécules ont été évaluées à travers des études thermodynamique et des dépôts ALD, afin de valider ou non leurs qualités en tant que précurseurs. Le précurseur le plus prometteur a été par la suite étudié plus en détail en spectrométrie de masse sur cellule d'effusion, afin de connaître en détail son comportement thermodynamique, et ainsi pouvoir en déduire les mécanismes mis en jeu lors de dépôts ALD. Les caractéristiques des dépôts ont ensuite été étudiées de façon plus approfondie, dans le but de proposer un procédé optimisé en termes de vitesse de croissance et de qualités physico-chimiques des films obtenus.

Les précurseurs ALD de tantale ont été également étudiés selon la même méthodologie, le dépôt d'une couche barrière en nitrure de tantale étant nécessaire entre le silicium et le cuivre afin d'éviter l'interdiffusion de ces deux éléments. Un précurseur prometteur a été étudié en dépôt ALD et également d'un point de vue thermodynamique. Cela nous a permis de proposer un procédé complet pour les dépôts de couche barrière et de couche de cuivre pour la métallisation de TSV à hauts facteurs de forme.

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du groupe TOP (Thermodynamique et Optimisation des Procédés) du laboratoire SIMaP (Science et Ingénierie des Matériaux et des Procédés), en collaboration avec STMicroelectronics. Le groupe TOP possède une solide expertise en thermodynamique, *via* des études expérimentales ou théoriques, en modélisation multiéchelles et en techniques d'élaboration par voies chimiques en phase vapeur (CVD, ALD). Ce tissu de compétences complémentaires permet de comprendre et d'optimiser un procédé de dépôt de bout en bout, depuis le comportement thermodynamique des molécules et leurs interactions au cours de la croissance, jusqu'à l'élaboration de couches minces, en passant par la modélisation du réacteur et des réactions chimiques menant au dépôt. Ainsi, l'originalité de ce travail de thèse est l'association de compétences thermodynamiques lors de l'étude de précurseurs avec des compétences en procédés d'élaboration ALD. Cette étude s'est déroulée également en collaboration avec STMicroelectronics Crolles, leader dans la fabrication de puces destinées aux applications mobiles et donc intéressé par l'intégration 3D.

Le premier chapitre de ce tapuscrit introduit les enjeux industriels de cette étude, en mettant en évidence la nécessité de développer une technique de dépôt innovante pour la métallisation des TSV. Après avoir détaillé les spécificités des différentes techniques de dépôt utilisées dans l'industrie de la microélectronique, nous montrerons la difficulté de sélectionner un précurseur idéal pour les dépôts

ALD de cuivre et de tantale. Pour cela, nous présenterons une revue bibliographique des différents précurseurs existants.

Le second chapitre s'attachera à détailler les moyens techniques spécifiques et nécessaires pour mener à bien cette étude. Ainsi, nous décrirons le procédé ALD mis en œuvre lors de l'élaboration de couches minces à base de cuivre et de tantale, puis nous détaillerons le spectromètre de masse et le bâti de mesure de perte de masse, grâce auxquels les propriétés thermodynamiques des précurseurs ont pu être évaluées.

Au cours du troisième chapitre, nous commencerons par évaluer différents précurseurs ALD de cuivre afin d'affiner nos critères de sélection pour retenir le précurseur le plus prometteur. Celui-ci sera étudié de façon détaillée, d'abord sur un plan thermodynamique en examinant sa pression de vapeur et en analysant sa stabilité à différentes températures. Puis nous l'étudierons au cours de dépôts ALD en évaluant l'influence des différents paramètres du procédé. Ainsi, nous proposerons un procédé ALD optimisé pour le dépôt de cuivre menant à des couches minces de cuivre aux propriétés physico-chimiques définies dans le cahier des charges.

Pour finir, nous décrirons dans le quatrième chapitre l'étude d'un précurseur de tantale novateur dans le but de réaliser des couches barrières à la diffusion du cuivre à base de tantale. De manière similaire au chapitre 3, l'influence des différents paramètres de dépôts sera examinée, afin d'aboutir à un procédé de dépôt optimisé. Nous étudierons ensuite la capacité de l'ALD à réaliser des dépôts sur des substrats à géométrie complexes tels que des TSV à haut facteur de forme. Enfin, nous vérifierons que les dépôts ALD de cuivre peuvent servir de couches d'accroche pour le remplissage électrolytique des TSV, dernière étape de la métallisation.

Chapitre 1 : contexte de l'étude et revue bibliographique

Dans ce chapitre, nous commencerons par définir les enjeux industriels de cette étude, en mettant en évidence la nécessité de développer une technique de dépôt innovante pour la métallisation des TSV. Nous détaillerons ensuite les différentes techniques de dépôt de couches minces et de remplissage existantes dans l'industrie de la microélectronique, afin d'en déduire les avantages et les inconvénients propres à chacune. Après avoir mis en évidence les particularités de sélection des précurseurs ALD de cuivre et de tantale, nous présenterons une revue bibliographique des précurseurs de cuivre et de tantale existants. Enfin, nous définirons les objectifs de ce travail de thèse.

I. Contexte industriel

1. More Moore than Moore

Avec l'émergence de l'industrie du semi-conducteur, Gordon Moore, alors ingénieur chez Fairchild Semiconductor et futur cofondateur d'Intel, énonçât une loi qui dirigera cette industrie jusqu'à nos jours : la célèbre Loi de Moore [1], qui postule que le nombre de transistors dans un microprocesseur doit doubler tous les deux ans, à coût égal. Ce rythme soutenu a permis la révolution numérique que nous connaissons aujourd'hui, et la démocratisation de l'informatique. Mais cette approche « More Moore » commence à se heurter à des limites physiques - nécessité de graver à des échelles qui se rapprochent de l'échelle atomique - et économiques - augmentation exponentielle des coûts pour passer d'un nœud technologique au suivant, la complexité des appareillage utilisés augmentant fortement.

D'un autre côté, l'industrie a suivi une approche appelée « More than Moore » visant à utiliser les technologies de la microélectronique dans d'autres applications, comme les capteurs, les radiofréquences et les biocapteurs.

Ces deux approches, schématisées sur la figure 1, ont permis conjointement l'essor des télécommunications modernes, avec l'avènement des téléphones portables, des systèmes de géolocalisation, mais aussi du multimédia nomade, *via* l'introduction sur le marché des puces nécessaires à la fabrication de tels dispositifs.

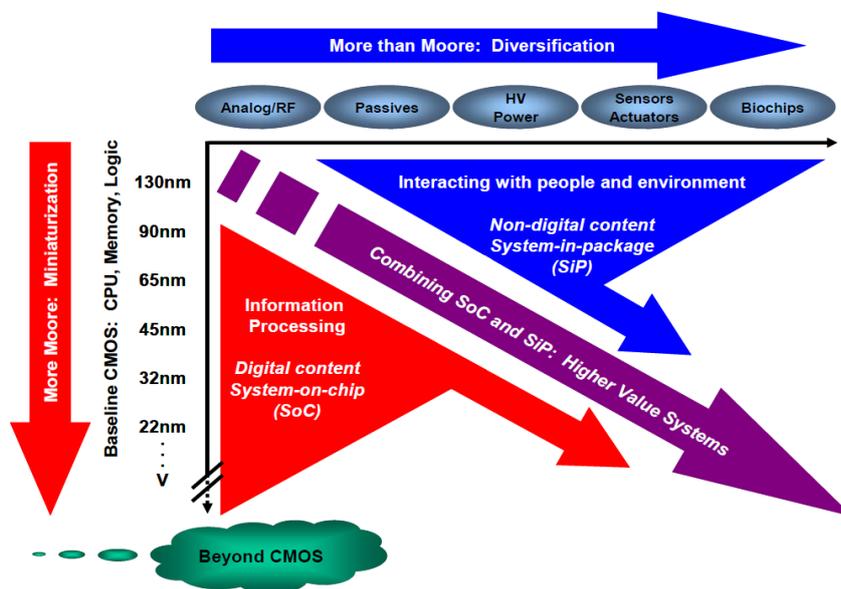


Figure 1: Comparaison entre l'approche "More Moore" et "More than Moore" [2].

1. Moore, Electronics, 1965. **38**: p. 1-4.
2. Gagnard and Mourier, Microelectronic Engineering, 2010. **87**: p. 470-476.

Du côté des utilisateurs, la demande est de toujours avoir plus de fonctionnalités dans les appareils utilisés. Il est difficile, voire impossible pour la plupart des consommateurs, d'envisager à l'heure actuelle un téléphone dépourvu d'appareil photo, de fonctions multimédias ou encore d'un navigateur internet ; fonctions qu'il faut intégrer au maximum au sein d'une même puce, afin d'avoir des téléphones portables aux dimensions raisonnables. Pour intégrer toutes ces fonctionnalités dans une seule puce, différentes approches ont été mises en place.

2. Évolution des technologies d'intégration

a) Les « System on Chip » (SoC)

La voie traditionnelle consiste à simplement fabriquer une puce de grande surface, dans laquelle toutes les fonctions voulues sont placées, par exemple un processeur générique associé à un processeur graphique et à une puce d'entrées / sorties. Ce type d'intégration appelée *système sur puce*, ou plus communément SoC (*System on Chip*), dont un exemple est présenté dans la figure 2, est dans la directe lignée de la loi de Moore.

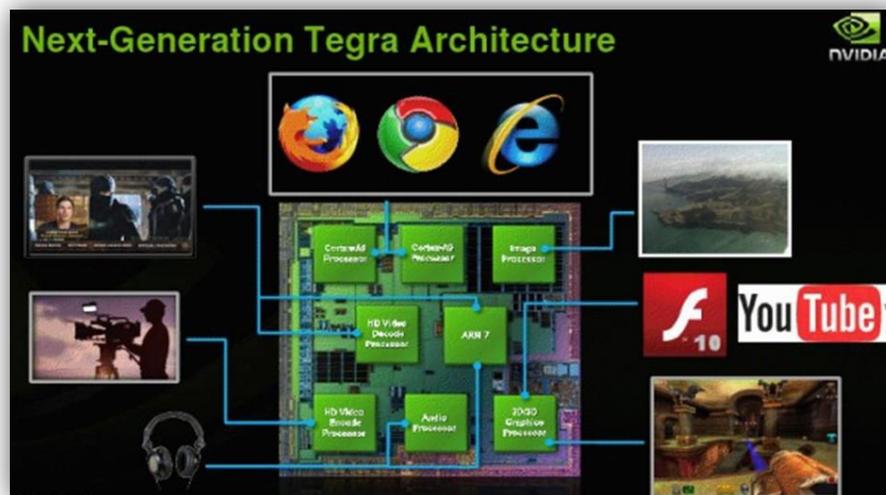


Figure 2: Exemple de SoC typique: le processeur multifonction nVidia Tegra, destiné au marché des téléphones intelligents.

Ce type de système pose malgré tout certains problèmes :

- diminution significative des rendements : fabriquer une grande puce, plutôt que plusieurs petites, multiplie le risque de défaillances, car une seule partie non fonctionnelle rend le circuit complet défectueux ;
- difficultés d'intégration : l'ensemble des parties de la puce est soumis à des contraintes liées à la fabrication des autres, par exemple : traitements thermiques, exposition à des chimies incompatibles ;
- contrainte de nœuds technologiques : l'ensemble de la puce doit être fabriqué en utilisant les technologies de la fonction demandant les technologies les plus avancées. Ainsi, un circuit de puissance nécessitant d'être gravé en 250 nm, associé à un processeur nécessitant d'être gravé

en 32 nm, devra être gravé au nœud technologique du processeur, utilisant les techniques de fabrication les plus avancées et les plus coûteuses ;

- intégration hétérogène très difficile : il est impossible d'intégrer des technologies très différentes ensemble. À titre d'exemple, il est difficile de réaliser un MEMS (*Micro Electro-Mechanical System*) complexe en même temps qu'un circuit logique avancé, puisqu'ils ne sont pas fabriqués sur les mêmes lignes de production.

Tous ces points rendent la réalisation de SoC intégrant des technologies hétérogènes très coûteuses ; c'est pourquoi il a été choisi de suivre en parallèle une approche alternative : les *System in Package* (SiP).

b) Les « System in Package » (SiP)

Dans cette approche, les différentes puces dédiées aux différentes fonctions sont fabriquées de façon classique et indépendante, puis encapsulées dans le même boîtier, au lieu de les fabriquer sur le même substrat. Ainsi, les problèmes d'intégration sont minimisés, et le client reçoit un boîtier multipuces réalisant toutes les fonctions désirées, comme le montre la figure 3.

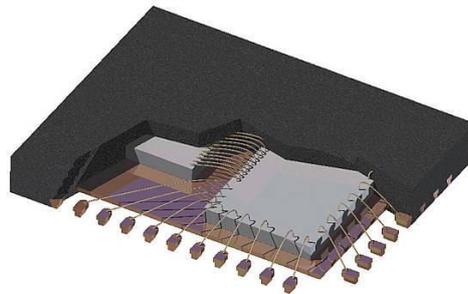


Figure 3: Vue écorchée d'un SiP typique, composé de 2 puces différentes (Elmos Semiconductor).

Les SiP évoluent dans le but d'augmenter la densité d'intégration. Une première évolution est l'empilement des puces au sein du boîtier, permettant de diminuer drastiquement la surface de la puce. Les dimensions sont en effet un paramètre très important dans certaines applications, notamment les applications liées à la mobilité. Les puces empilées peuvent alors être reliées entre elles par des fils (*wire bonding*), eux-mêmes connectés au substrat du boîtier, comme le montre la figure 4.

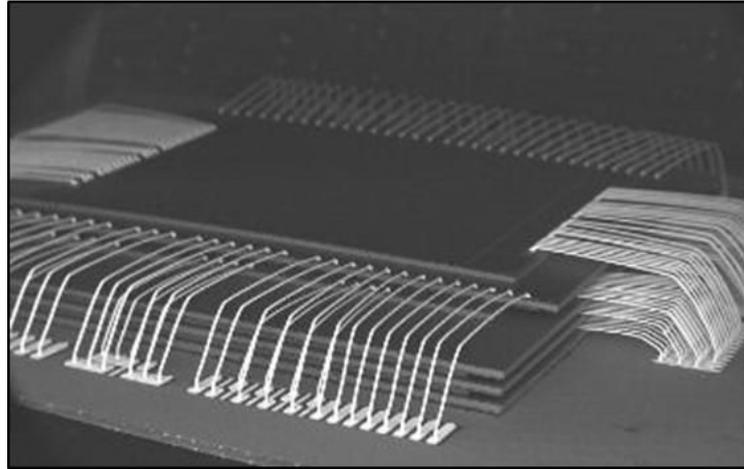


Figure 4: SiP composé de différentes puces empilées reliées entre elles par des fils (Toshiba).

La prochaine étape de cette évolution est l'utilisation de connexions verticales traversant les puces : les *Through Silicon Via* (TSV), tel que le montre la figure 5. Les TSV sont des connexions directement d'un niveau de métal vers le support de la puce, ou encore vers une autre puce. L'utilisation de TSV répond à une nécessité croissante d'augmenter les interactions interpuces en augmentant le nombre d'entrées – sorties, les technologies de *wire bonding* étant limitées naturellement, le nombre de fils ne pouvant pas être très grand à cause de leur taille macroscopique.

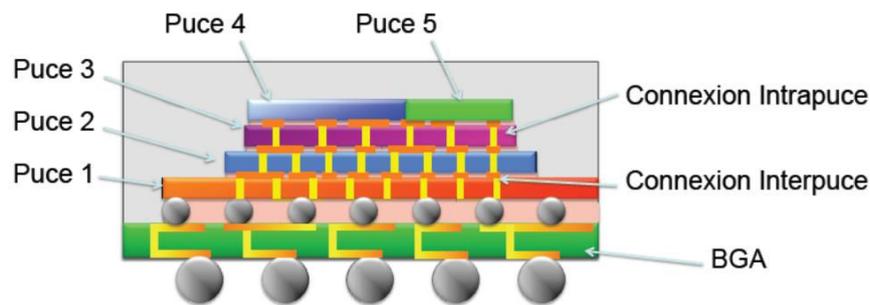


Figure 5 : Empilement de différentes puces reliées entre elles par des TSV. Le BGA (Ball Grid Array) est l'interface électrique connectant le système à l'extérieur.

L'utilisation de TSV permet également d'améliorer les performances globales de la puce en diminuant les temps de propagation du signal [3, 4]. Ces avantages permettent la réalisation de circuits innovants, tout en permettant une réduction des coûts : empiler deux puces réalisées avec les procédés du nœud technologique 32 nm permettrait d'atteindre la même densité et les mêmes performances qu'une seule puce gravée en 28 nm. Pour toutes ces raisons, l'intégration 3D et l'utilisation des TSV est pressenti comme l'avenir de la microélectronique au détriment du *wire bonding*, comme le montre l'engouement pour ces techniques dans la littérature (figure 6).

3. Zhang, Roy, *et al.*, Circuits and Systems, 2001. ISCAS 2001. The 2001 IEEE International Symposium on, 2001: p. 414-417 vol. 4.
 4. Zhang, Roy, *et al.*, Quality Electronic Design, 2001 International Symposium on, 2001: p. 217-222.

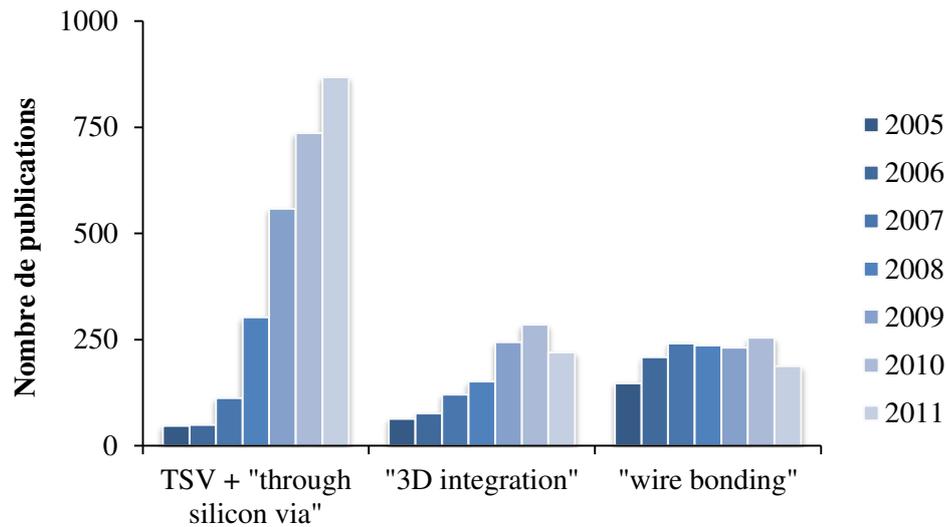


Figure 6: Comparaison du nombre de publications disponibles sur le site "Web of Knowledge" de différentes requêtes.

3. Dimensions et réalisation des TSV

a) Termes et définitions

La figure 7 présente le schéma d'un via (traversant ou classique) vu en coupe, sur lequel sont schématisés les différents termes utilisés dans ce travail. Ainsi, trois zones sont distinctes sur un via : le champ, correspondant au haut du via, le flan de via et le fond de via.

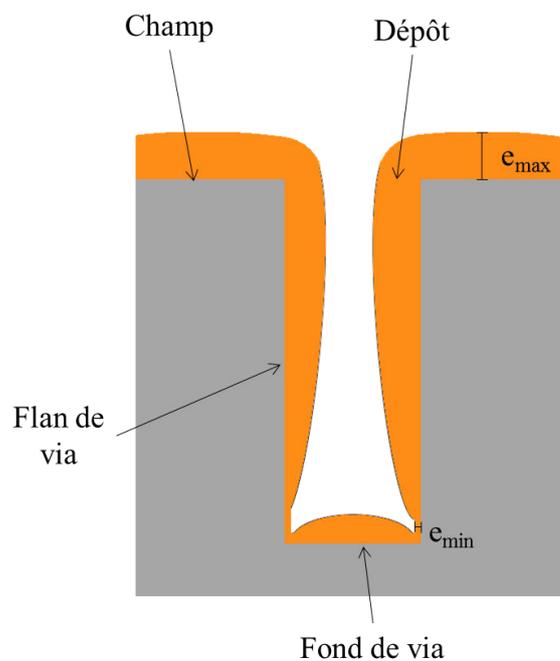


Figure 7 : Schéma d'une vue en coupe d'un via recouvert d'un dépôt orange non-conforme.

Lors d'un dépôt, ici schématisé en orange, il est possible que l'épaisseur déposée ne soit pas uniforme sur toute la structure, le dépôt étant généralement plus important sur champ qu'en fond de via. On définit alors la conformité C du dépôt comme étant le rapport entre les épaisseurs minimales et maximales du dépôt :

$$C = \frac{e_{min}}{e_{max}} \quad (1)$$

Un film dit *conforme* aura donc une conformité proche de 1. Généralement, l'épaisseur maximale correspond au dépôt sur champ et l'épaisseur minimale est située en fond de via proche des flans.

b) Réalisation des TSV

La réalisation des TSV est effectuée selon le procédé damascène, en 5 étapes, illustrées dans la figure 8:

1. gravure du via à travers l'oxyde de silicium ;
2. dépôt d'une couche d'isolation en SiO_2 ;
3. métallisation selon les étapes suivantes :
 - a. dépôt d'une couche mince conductive et barrière à la diffusion du cuivre,
 - b. dépôt d'une couche d'accroche de cuivre,
 - c. remplissage du via grâce à un dépôt électrolytique de cuivre ;
4. polissage de l'excès de dépôt pour révéler les via.

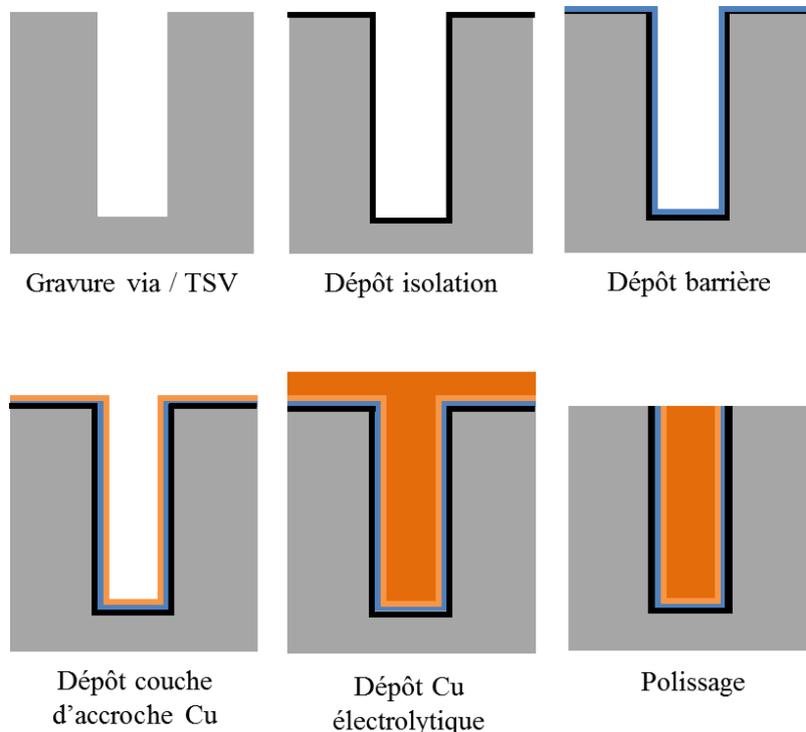


Figure 8 : Schéma de principe du procédé damascène.

c) Diffusion du cuivre dans le silicium

Le dépôt d'une couche barrière est rendu nécessaire par le comportement du cuivre en présence de silicium. En effet, le cuivre est un des métaux ayant le coefficient de diffusion le plus élevé dans le silicium, comme le montre la figure 9. Le cuivre forme également des siliciures de cuivre conductifs en présence de silicium, comme le montre le diagramme d'équilibre de phases cuivre-silicium sur la figure 10.

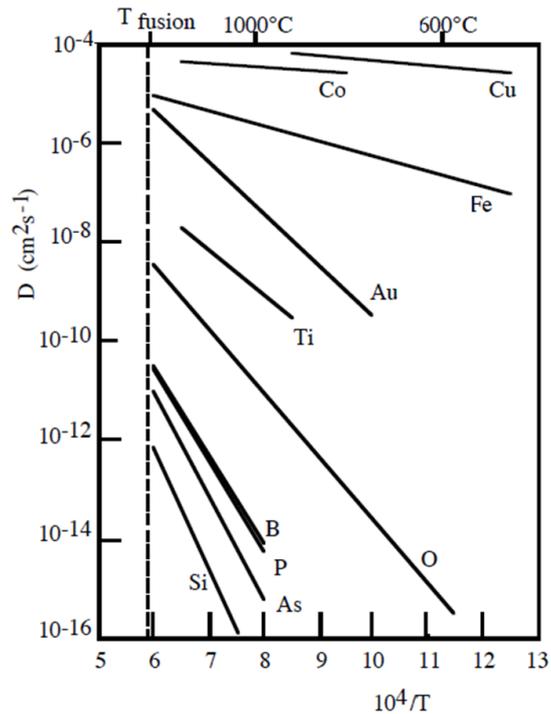


Figure 9 : Coefficient de diffusion de plusieurs éléments dans le silicium [5].

5. Mathiot, Cours "Dopage et Diffusion dans le Silicium", in Support de cours de Master, Université de Strasbourg.

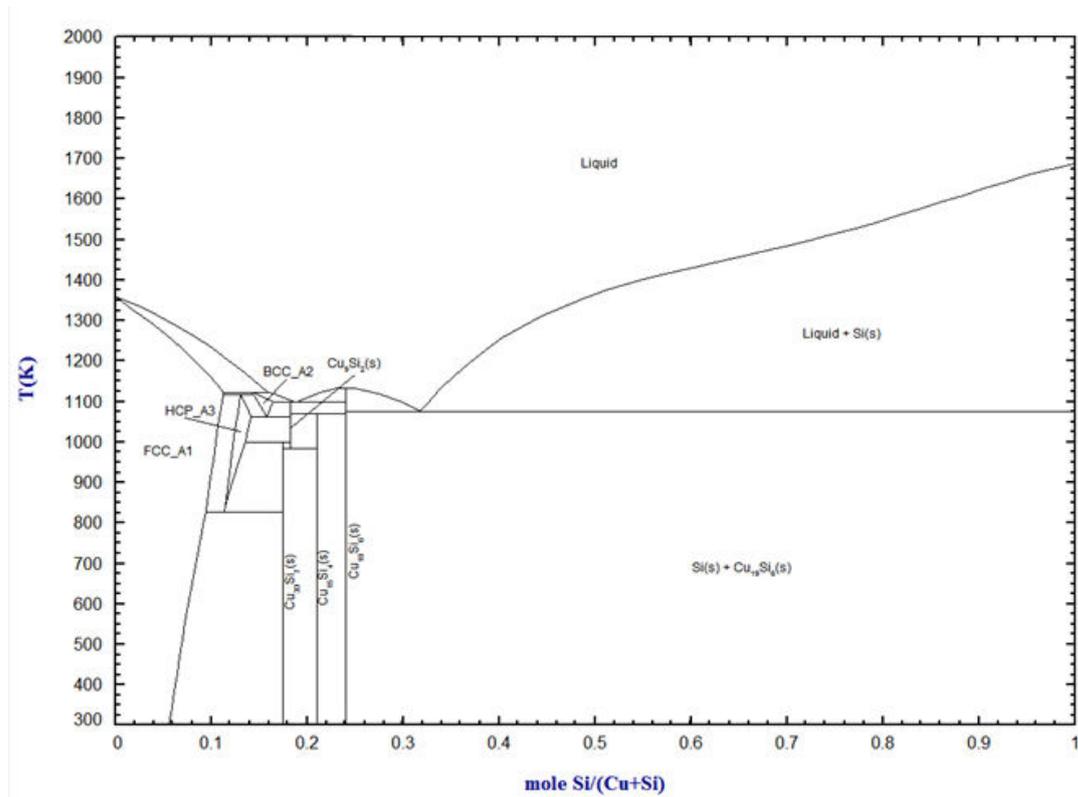


Figure 10 : Diagramme de phase silicium - cuivre, issu de la base de données FTLite du logiciel de simulations thermodynamiques FactSage [6].

Ainsi, une couche mince de cuivre déposée directement sur un substrat de silicium pourra immédiatement diffuser au sein de ce dernier, et créer des courts-circuits entre différents via. Également, on peut calculer que le coefficient de diffusion du cuivre dans le silicium à 400°C est d'environ $4,7 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [7, 8]. Lors d'un recuit à 400°C pendant 30 min, recuit généralement utilisé en fin de fabrication de circuits intégrés, une contamination très localisée s'étend après recuit sur $8,5 \text{ mm}^2$! Il est donc nécessaire d'utiliser une couche barrière à la diffusion du cuivre entre le silicium et la couche d'accroche en cuivre. La nature de la barrière peut différer, mais les matériaux qui sont utilisés usuellement en microélectronique sont les nitrures de tantale et de titane [9-11].

d) Dimensions des TSV et défis technologiques

Les TSV ont des dimensions de l'ordre de la dizaine de micromètres, contrastant avec les dimensions des interconnexions intrapuce qui sont de l'ordre de la dizaine de nanomètre, avec notamment un facteur de forme (rapport hauteur / diamètre) très important (figure 11). À cause de ces dimensions, la métallisation, l'un des points-clés de la réalisation des interconnexions en général et des TSV en particulier, nécessite de relever plusieurs défis.

6. CRTS and GTT, *FactSage 6.3*, FactSage.com.
7. Hall and Racette, *Journal of Applied Physics*, 1964. **35**: p. 379-397.
8. Istratov and Weber, *Journal of The Electrochemical Society*, 2002. **149**: p. G21-G30.
9. Oku, Kawakami, *et al.*, *Applied Surface Science*, 1996. **99**: p. 265-272.
10. Wittmer, *Applied Physics Letters*, 1980. **36**: p. 456-458.
11. Olowolafe, Mogab, *et al.*, *Journal of Applied Physics*, 1992. **72**: p. 4099-4103.

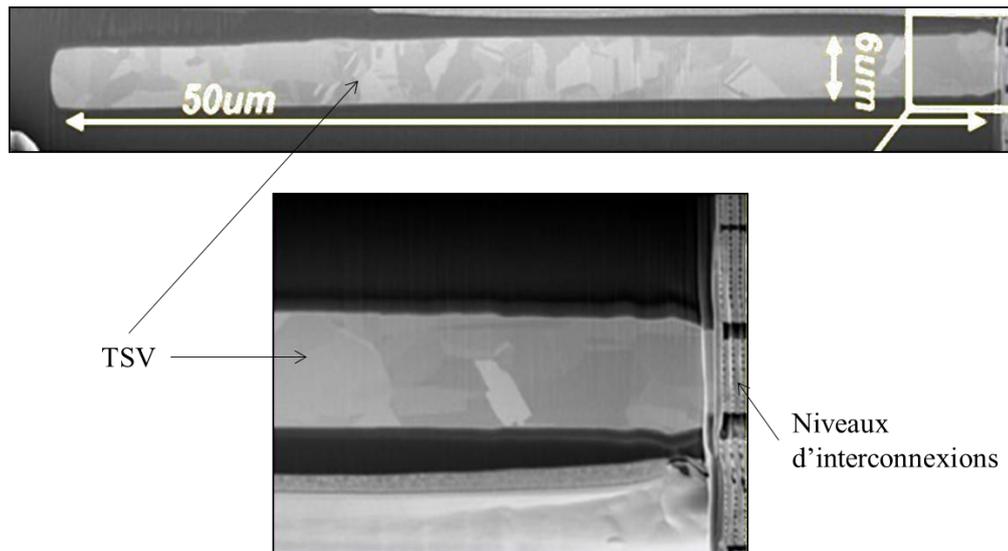


Figure 11 : Micrographie d'un TSV fabriqué à STMicroelectronics connecté à un des premiers niveaux de métal de la puce. Les transistors sont ici trop petits pour être visibles.

La hauteur de ces TSV correspondant à l'épaisseur de la puce qu'ils traversent, les puces sont amincies au maximum, afin de limiter le facteur de forme des TSV. On atteint ainsi des épaisseurs de 80 μm aujourd'hui et de 50 μm demain [12], les technologies de découpage et de manipulation des puces nécessitant des développements pour réduire cette valeur. L'augmentation du nombre des TSV, pour toujours plus de performances, nécessite de réduire leur diamètre, et donc d'augmenter fortement leur facteur de forme. Comme le montre le figure 12, celui-ci atteindra une valeur de 20 dans un futur proche, tandis que les facteurs de forme des interconnexions intrapuces n'évolueront que peu.

12. ITRS, *International Technology Roadmap for Semiconductors*, 2011.

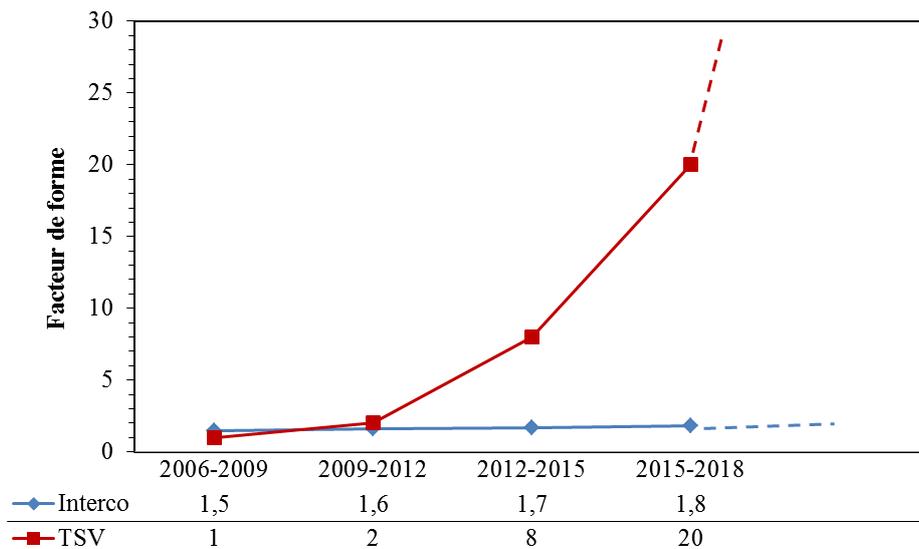


Figure 12 : Évolution des facteurs de forme des via à différents niveaux [12].

De plus, il est très intéressant économiquement de diminuer le diamètre du TSV : la surface occupée par celui-ci subit les mêmes étapes de production que le reste de la puce, étapes très coûteuses dans les technologies avancées, sans qu'il soit nécessaire d'y graver quoi que ce soit. La simple diminution d'un facteur $\sqrt{2}$ permet de diminuer la surface des TSV d'un facteur 2, et donc de doubler leur densité ou de diminuer leur surface sur le circuit. Le diamètre des TSV doit donc suivre une loi d'évolution similaire à la loi de Moore pour la taille des transistors des circuits intégrés, leur hauteur n'évoluant pas à la même vitesse.

Enfin, certaines applications, comme les interposeurs, nécessitent l'utilisation d'un substrat épais couplé à une densité de TSV maximale. L'interposeur est un élément passif reliant les différentes puces entre elles ainsi qu'au substrat, et réalisant l'adaptation des connexions électriques [13, 14], celles-ci pouvant fortement différer selon la taille et le design des puces. Le schéma de principe d'un interposeur est montré sur la figure 13. L'interposeur servant également à rigidifier l'ensemble du SiP, il doit être relativement épais, typiquement de plusieurs centaines de μm , tout en conservant une densité de connexions interpuce élevée.

-
12. ITRS, *International Technology Roadmap for Semiconductors*, 2011.
 13. Sunohara, Tokunaga, *et al.*, Electronic Components and Technology Conference, 2008. ECTC 2008. 58th, 2008: p. 847-852.
 14. Zhang, Chai, *et al.*, Electronic Components and Technology Conference, 2009. ECTC 2009. 59th, 2009: p. 305-312.

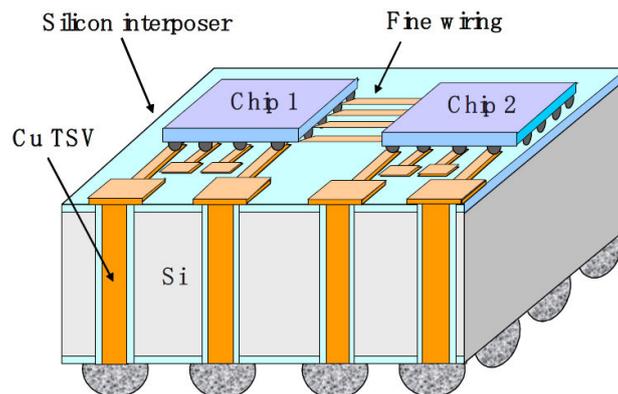


Figure 13 : Schéma d'un interposeur, réalisant l'adaptation entre les connectiques des différentes puces et du substrat [13].

Il est donc clairement dans l'intérêt de l'industriel d'augmenter drastiquement le facteur de forme des TSV.

Les techniques de dépôt étant actuellement conçues pour des facteurs de forme peu élevés, il est nécessaire de développer des solutions technologiques innovantes permettant de réaliser la métallisation des TSV de hauts facteurs de forme.

Durant cette thèse, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux dépôts des couches barrière et d'accroche, dépôts qui doivent être conformes et continus, malgré les dimensions agressives des via.

Nous allons maintenant détailler et comparer les différentes techniques de dépôt permettant la métallisation du via, du dépôt de la barrière au dépôt électrolytique de cuivre.

II. Dépôt de couches minces en microélectronique

Dans cette partie, après avoir rappelé les mécanismes généraux de nucléation et de croissance de films minces, nous nous attacherons à décrire les techniques de dépôt les plus répandues en microélectronique, en séparant les dépôts de couches minces et les techniques de remplissage des via.

1. Mécanismes de nucléation et de croissance de films minces

Lors du dépôt d'un film mince, les mécanismes mis en jeu dépendent principalement de l'interaction entre le substrat et le film en cours de croissance. On distingue ainsi trois différents types de croissances, schématisées sur la figure 14 :

13. Sunohara, Tokunaga, *et al.*, Electronic Components and Technology Conference, 2008. ECTC 2008. 58th, 2008: p. 847-852.

- a) de faibles interactions chimiques entre les atomes du substrat et ceux du film mince, par rapport aux interactions entre atomes du film mince, mène à une croissance en îlots ou en grains, aussi appelée croissance 3D ou encore croissance Volmer-Weber ;
- b) *a contrario*, de fortes interactions mènera à un dépôt par monocouches, parfaitement couvrant. Ce type de croissance est appelée croissance Frank-Van der Merve ;
- c) enfin, dans le cas intermédiaire, la croissance Stranski-Krastanov décrit une croissance d'abord par monocouches, grâce à de fortes interactions substrat-dépôt, puis tridimensionnelle, lorsque le film mince atteint une épaisseur critique. Cette croissance tridimensionnelle peut-être provoquée par le relâchement des contraintes accumulées dans le film lors des premiers instants d'une croissance épitaxiale.

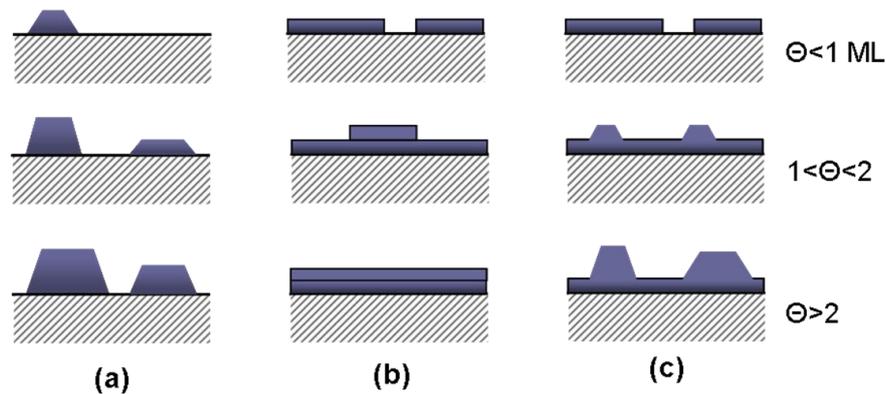


Figure 14 : Schéma représentant les différents modes de croissances de films minces : (a) croissance Volmer-Weber, (b) croissance Frank-Van der Merve, (c) croissance Stranski-Krastanov.

Selon l'application désirée, il peut être intéressant de privilégier un type de croissance plutôt qu'un autre. Ceci peut se faire, notamment, en modifiant la chimie de surface du substrat en réalisant une préparation spécifique, ou en modifiant le type de substrat utilisé.

Après ces rappels sur les mécanismes de croissance, nous allons décrire les techniques de dépôts les plus couramment utilisées dans l'industrie de la microélectronique.

2. Le dépôt physique en phase vapeur

a) Principe

Le terme de dépôt physique en phase vapeur (PVD, Physical Vapor Deposition) est un terme générique, désignant les techniques de dépôt de couches minces basées sur un transport en phase gazeuse du matériau à déposer, qui se condense sur un substrat « froid », comme le montre la figure 15. Afin d'assurer un transport balistique des particules, le tout doit être placé dans un vide poussé.

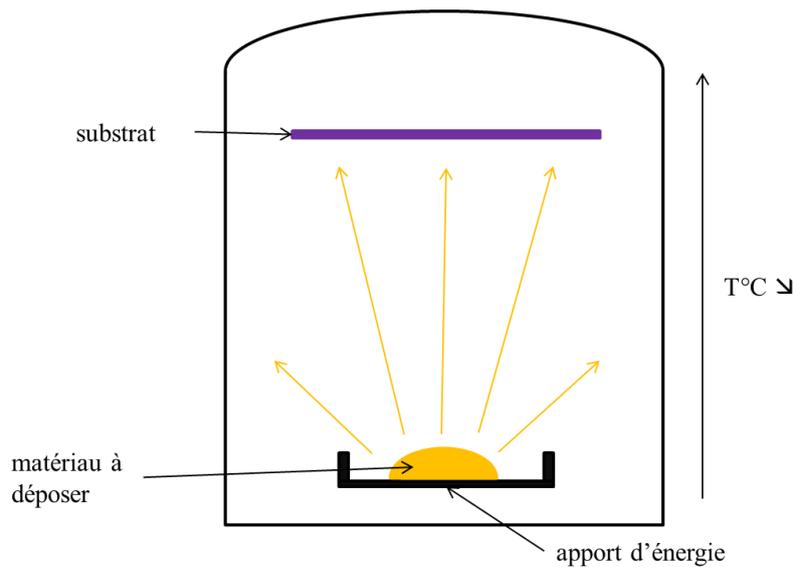


Figure 15 : Schéma de principe de la PVD. Le matériau à déposer est vaporisé, puis transporté en phase gazeuse jusqu'au substrat froid où il se dépose par condensation.

b) Différents types de PVD utilisées

La PVD possède de nombreuses variantes, qui se distinguent principalement par un moyen de vaporisation du matériau cible différent : la cible peut être simplement chauffée (évaporation sous vide), vaporisée grâce à l'exposition à un laser (ablation laser, ou encore PLD pour *Pulsed Laser Deposition*), un plasma (pulvérisation cathodique ou *sputtering*) ou un faisceau d'ions. Ces différentes variantes présentent des caractéristiques très différentes, notamment en terme de conformité des dépôts obtenus [15]. En microélectronique, c'est la PVD assistée par plasma, I-PVD (*Ionized PVD*) [16-18] qui prédomine. Cette technique consiste à vaporiser et à ioniser les atomes de la cible par un plasma dense, ions qui sont ensuite accélérés vers le substrat afin de réaliser une croissance privilégiée au fond des via et améliorer la conformité des dépôts.

-
15. Thomann, Vahlas, *et al.*, *Chemical Vapor Deposition*, 2011. **17**: p. 366-374.
 16. Hopwood, *Physics of Plasmas*, 1998. **5**: p. 1624-1631.
 17. Fu, Ding, *et al.*, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1999. **17**: p. 2830-2834.
 18. Ding, Gopalraja, *et al.*, *Solid-State and Integrated Circuits Technology*, 2004. *Proceedings. 7th International Conference on*, 2004: p. 486-488 vol.1.

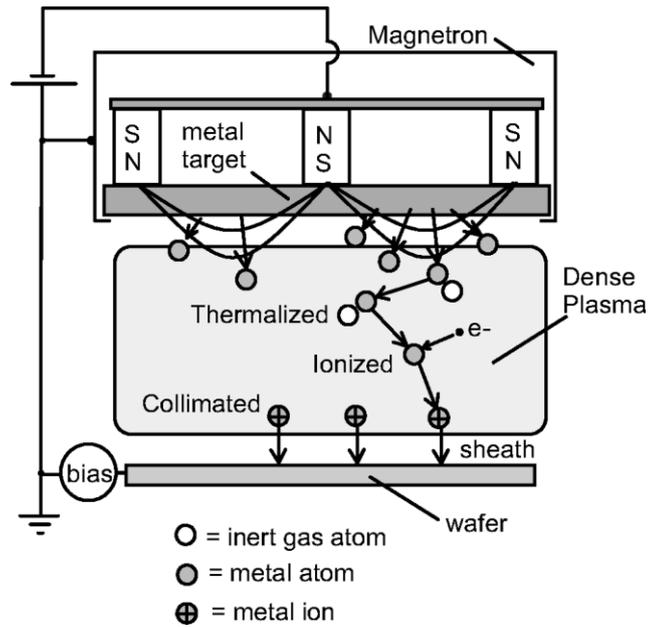


Figure 16 : Schéma de principe de l'I-PVD. Les atomes de la cible sont ionisés en passant à travers le plasma dense, puis attirés vers le substrat polarisé pour réaliser le dépôt [16].

c) Spécificités de la PVD

Largement décrite dans la littérature [19-21], la PVD est la technique de dépôt de couches minces la plus simple à mettre en place, la moins coûteuse et qui permet de déposer aisément différents types de matériaux. Ces avantages en font la technique la plus utilisée de l'industrie pour le dépôt de films minces, tels que les dépôts de couches barrière à la diffusion en nitrure de tantale et couche d'accroche en cuivre dans les interconnexions. Lors du dépôt PVD dans des via, le régime de transport des particules provenant de la source provoque un dépôt plus important sur le haut du via qu'en fond de via, comme le montre la figure 17. Ainsi, la conformité du film s'en retrouve dégradée, ce qui est la principale limite de la PVD. Cela peut en effet causer des discontinuités dans les dépôts (cas d'un dépôt peu épais en surface, peu de matière étant alors transportée jusqu'au fond du via) ou la formation de vides lors d'un dépôt important menant à une obstruction du haut du via.

16. Hopwood, *Physics of Plasmas*, 1998. **5**: p. 1624-1631.
19. Reichelt and Jiang, *Thin Solid Films*, 1990. **191**: p. 91-126.
20. Rossnagel, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2003. **21**: p. S74-S87.
21. Mahan, *Physical vapor deposition of thin films*, 2000, Wiley.

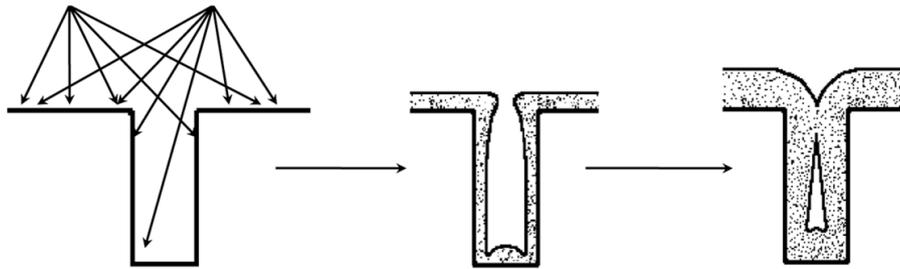


Figure 17 : La non-conformité des films obtenus par PVD rend la métallisation difficile: trop fins, ils ne sont pas continus et peuvent laisser ainsi des parties non métallisées; trop épais, le via se ferme avant d'être totalement rempli.

Également, à cause de ce problème de conformité, il est nécessaire de déposer une grande quantité de matière sur champ pour obtenir un film continu en fond de via, augmentant considérablement les temps de dépôt et donc le coût de l'opération. La PVD est limitée à un facteur de forme d'environ 8 [22]. Malgré de nombreuses recherches récentes [23-25], il apparaît nécessaire aujourd'hui d'utiliser des techniques de dépôt novatrices pour l'application TSV, comme les dépôts chimiques en phase vapeur que nous allons décrire maintenant.

3. Le dépôt chimique en phase vapeur

a) Principe

Le dépôt chimique en phase gazeuse, ou CVD (*Chemical Vapor Deposition*) est basé sur la réaction chimique entre deux réactifs appelés *précurseurs*, et dont l'un des produits de réaction est le matériau que l'on souhaite déposer. Contrairement à la PVD, le substrat est ici un point chaud, où l'énergie nécessaire à la réaction est amenée. Le principe de la CVD est illustré dans la figure 18 : les précurseurs sont transportés sous forme gazeuse jusqu'au substrat, s'adsorbent à sa surface, diffusent éventuellement et finalement réagissent entre eux pour former le matériau solide et d'éventuels produits de réaction volatils.

-
- 22. Lühn, Van Hoof, *et al.*, *Microelectronic Engineering*, 2008. **85**: p. 1947-1951.
 - 23. Helmersson, Lattemann, *et al.*, *Thin Solid Films*, 2006. **513**: p. 1-24.
 - 24. Diehl, Kitada, *et al.*, *Microelectronic Engineering*, 2012. **92**: p. 3-8.
 - 25. Ishizaka, Sakuma, *et al.*, *Microelectronic Engineering*, 2012. **92**: p. 76-78.

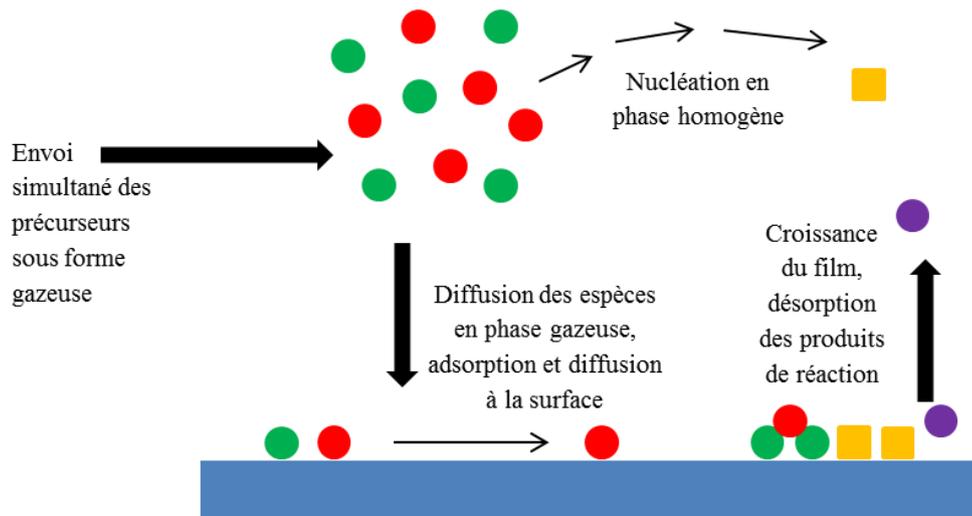
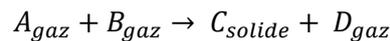


Figure 18 : Schéma de principe de la CVD. Les précurseurs sont représentés par des points rouges et vert, les produits de réaction volatils par des points mauves et le matériau déposé par des carrés orange.

La CVD est donc basée sur la réaction chimique schématisée suivante :



Où A et B sont les précurseurs gazeux, C le matériau déposé et D les produits de réaction volatils. Cette réaction est généralement une réaction d'oxydoréduction, où le premier précurseur qui contient l'espèce que l'on souhaite déposer est oxydé, pour la réalisation d'oxyde, ou réduit, pour la réalisation de métaux ou de nitrures, par le second précurseur. L'espèce réactive, oxydante ou réductrice, est généralement une molécule facilement synthétisable et largement disponible, tels que de l'eau, du dioxygène ou du protoxyde d'azote pour les oxydants, de l'hydrogène (moléculaire ou atomique) ou de l'ammoniac pour les espèces réductrices.

b) Spécificités de la CVD

Le principal paramètre influent sur le dépôt CVD, outre la nature des précurseurs, est la température de dépôt. La figure 19 montre les 3 régimes typiques de la croissance en CVD en fonction de la température :

- à basse température, la croissance est limitée par la cinétique de réaction à la surface du substrat, dépendante de l'énergie d'activation de la réaction. La constante de vitesse k , proportionnelle à la vitesse de croissance, suit alors une loi d'Arrhénius : $k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$, avec v la vitesse de croissance, A une constante pré-exponentielle, R la constante des gaz parfaits et E_a l'énergie d'activation de la réaction ;
- à plus haute température, la croissance est limitée par le transport de matière : l'énergie thermique apportée au niveau du substrat est suffisante pour faire réagir immédiatement les réactifs y ayant diffusé, la réaction est donc limitée par la diffusion des espèces en phase gazeuse ou par le flux de précurseur apporté au sein de la chambre de réaction ;
- enfin, des pré-réactions en phase gazeuse ou une décomposition du précurseur en produits volatils en amont du substrat peuvent causer une baisse de la vitesse de croissance à haute température.

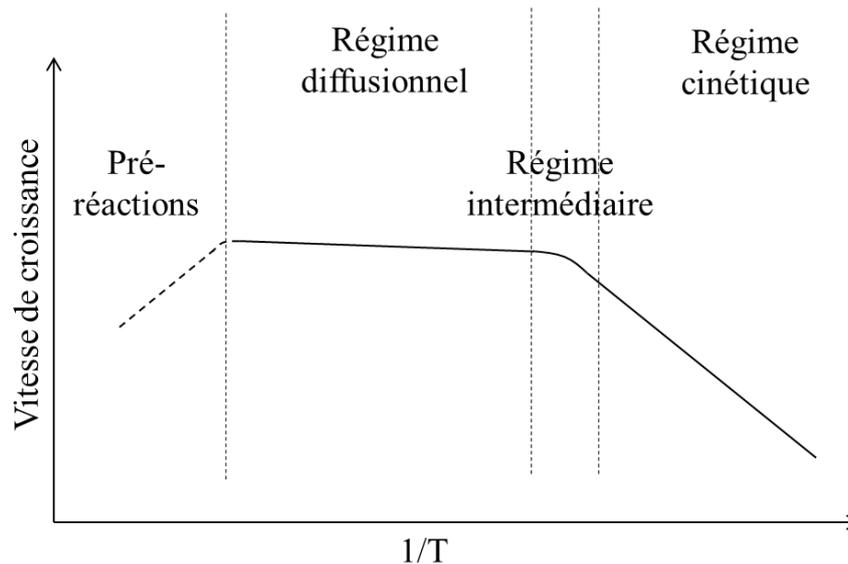


Figure 19 : Vitesse de croissance en fonction de la température du dépôt CVD. À basse température, la vitesse suit une loi d'Arrhénius, puis la croissance est limitée par la quantité de précurseur amenée au niveau du substrat, et enfin la cinétique peut être limitée par les pré-réactions en phase gazeuse.

L'un des avantages de la CVD est qu'elle permet des dépôts bien plus conformes que la PVD [15], car les espèces peuvent diffuser à la surface, surtout en régime cinétique, et réagir dans des espaces difficilement accessibles par PVD (figure 20).

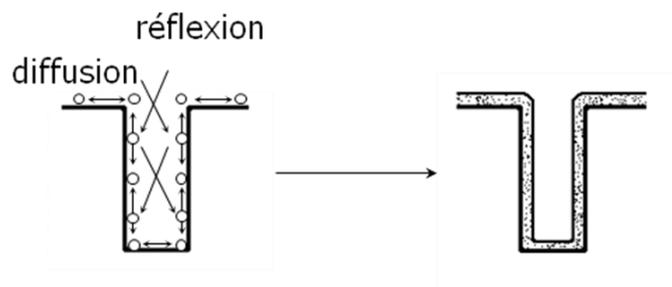


Figure 20 : La diffusion des espèces à la surface du substrat permet d'obtenir des dépôts conformes en CVD.

c) Différents types de CVD utilisés

Il existe de nombreux types de CVD, qui peuvent se différencier selon différents critères. Un de ces critères peut être le moyen d'activation de la réaction chimique, avec notamment :

- la PE-CVD (« *Plasma Enhanced CVD* »), où l'énergie thermique apportée au substrat en CVD classique est associée à un plasma afin d'augmenter la réactivité des espèces. Le plasma est utilisé afin de former de nombreux radicaux, augmentant fortement la réactivité des précurseurs et par conséquent les vitesses de dépôt. De la même façon, cette méthode peut également contribuer à abaisser la température de dépôt ;

26. Claudel, *Elaboration et caractérisation de couches de nitrure d'aluminium par CVD haute température en chimie chlorée*, 2009, Institut National Polytechnique de Grenoble

15. Thomann, Vahlas, *et al.*, *Chemical Vapor Deposition*, 2011. **17**: p. 366-374.

- la HT-CVD (« *High Temperature CVD* »), où les hautes températures (>1000°C typiquement) permettent d'accéder à des vitesses de croissance importantes, les vitesses atteintes pouvant être de plus de 100 $\mu\text{m.h}^{-1}$, les vitesses en CVD traditionnelle étant plutôt de quelques $\mu\text{m.h}^{-1}$;
- la MO-CVD (« *Metal-Organic CVD* »), où au moins un des précurseurs est un organométallique¹, organométallique qui sera bien plus réactif qu'un précurseur classique, afin de diminuer l'énergie d'activation et la température de dépôt.

Le critère de différenciation peut également être un moyen procédé, tels que :

- la DLI-CVD (« *Direct Liquid Injection CVD* »), où l'un des précurseurs, liquide ou en solution, est injecté sous forme de gouttelettes dans la chambre de réaction, afin d'augmenter la quantité de précurseur transporté jusqu'à la chambre de réaction et ainsi d'augmenter la vitesse de croissance ;
- la SA-CVD (« *Sub-Atmospheric CVD* »), où la pression de la chambre de réaction durant le dépôt est inférieure à la pression atmosphérique, afin de limiter les préreactions en phase gazeuse qui amènent à une non-conformité des films *via* la formation de particules en phases homogène.

d) Utilisations et limites de la CVD

La CVD est principalement utilisée en microélectronique pour faire croître, à partir de tétraéthoxysilane (TEOS) et d'ozone, l'oxyde de silicium où sont gravés les via des différents niveaux d'interconnexion ou les TSV. Ce dépôt est en effet rapide (vitesses d'environ 100 nm.min^{-1}), et ce matériau se prête mal à d'autres techniques de dépôt (PVD ou ECD). La CVD est également mise en œuvre pour le dépôt de la couche d'isolation en silice des TSV, la PE-CVD étant utilisée pour des facteurs de forme de 2 à 3 et la SA-CVD pour des facteurs de forme allant jusqu'à 8. Des dépôts CVD sont également réalisés pour la croissance de tungstène pour la réalisation de contacts entre les transistors et le premier niveau de métal.

Un premier enjeu pour la CVD est l'obtention de dépôts homogènes sur un substrat : un très grand contrôle des flux et des températures est nécessaire, afin d'avoir exactement les mêmes conditions de dépôt sur toute la surface du substrat. À titre d'exemple, une légère variation de température sur la surface du substrat générera une inhomogénéité de dépôt.

Autre enjeu, les préreactions en phase gazeuse amènent à une non-conformité des dépôts, ce qui est gênant dans les applications nécessitant une grande conformité. Les CVD à basses pressions ont été développées notamment pour résoudre ce problème, mais la diminution de la pression nécessaire pour l'augmentation de la conformité voulue provoque une diminution des vitesses de croissance. Afin de s'affranchir des problèmes liés aux préreactions en phase gazeuse, la technique ALD, que nous allons décrire maintenant, a été développée.

¹ À propos de la nature des précurseurs, il est également intéressant de noter que le terme d'organométallique est souvent utilisé de façon abusive. Au sens strict du terme, un organométallique est une molécule présentant une liaison métal-carbone, et beaucoup de précurseurs présentent seulement des liaisons métal-oxygène ou métal-azote. Il serait donc préférable de parler de complexes de coordination, mais les ligands utilisés étant composés uniquement de carbone, hydrogène, oxygène et azote la dénomination organométallique est passée dans le langage commun de la CVD.

4. Le dépôt de couches atomiques ou ALD

a) Historique et principe

Le dépôt de couches atomiques (ALD, « Atomic Layer Deposition ») est une forme particulière de CVD, développée par T. Suntola dans les années 70 et 80, et fut d'abord appelée *Atomic Layer Epitaxy* [27, 28]. La principale différence avec la CVD générique est l'absence de préreactions en phase gazeuse ; les précurseurs sont en effet introduits séquentiellement dans la chambre de réaction, et non simultanément, et chaque injection de précurseur est séparée par une purge du réacteur à l'aide d'un gaz neutre (figure 21).

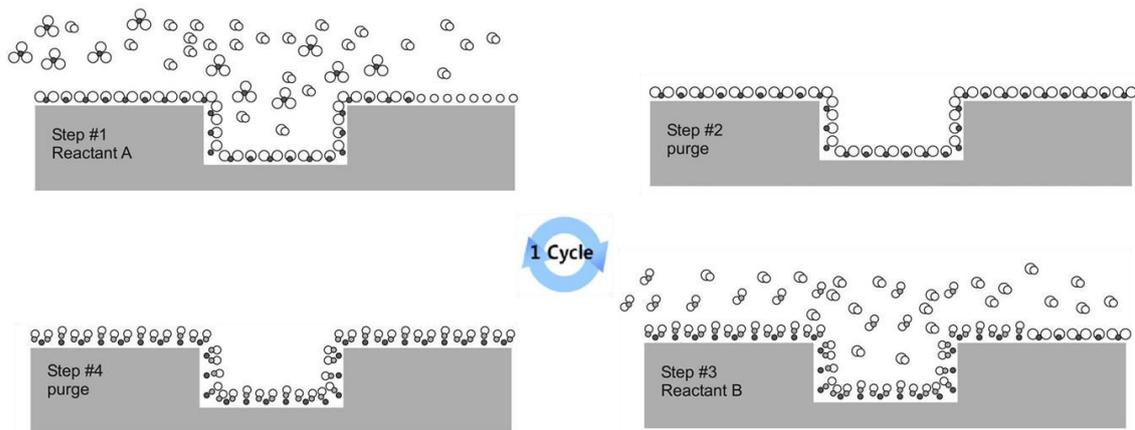


Figure 21 : Schéma de principe de l'ALD [29].

Chaque cycle est composé des temps suivants :

1. le premier précurseur est introduit sous forme gazeuse dans la chambre de réaction. Certaines molécules sont adsorbées (physiquement ou chimiquement) à la surface du substrat et y diffusent. Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à que la surface soit complètement saturée d'une monocouche de précurseur ;
2. un gaz neutre, souvent de l'argon, est introduit dans la chambre de réaction afin de la purger. Les molécules de précurseur restant en phase gazeuse sont alors évacuées ;
3. le deuxième précurseur est injecté, et réagit avec la monocouche du premier précurseur adsorbé. Il en résulte la croissance du film, et l'émission de produits de réaction volatils ;
4. une deuxième purge est effectuée, afin d'éliminer les produits de réaction ainsi que les molécules du deuxième précurseur présent en phase gazeuse.

C'est le principe de saturation de surface qui permet d'obtenir des dépôts ALD théoriquement parfaitement conformes, et amène plus facilement à une homogénéité de dépôts sur le substrat. Ainsi, la nature du substrat a, en ALD, une forte influence sur les mécanismes de formation de la première monocouche : la présence de sites actifs, tels que des groupements -OH, est nécessaire à la surface du substrat afin que le précurseur s'y adsorbe. Cette dépendance du substrat est également liée à la chimie

27. Suntola and Hyvarinen, Annual Review of Materials Science, 1985. **15**: p. 177-195.
 28. Tuomo, Thin Solid Films, 1992. **216**: p. 84-89.
 29. Puurunen, Journal of Applied Physics, 2005. **97**: p. 121301-52.

employée : certains précurseurs auront plus tendance à se chimisorber, nécessitant la présence de sites actifs, tandis que d'autres se physisorberont préférentiellement, rendant la présence de sites actifs moins critique.

b) Influence des temps d'injection

La durée de chacun de ces temps est un paramètre très important, et il faut qu'elle soit suffisamment longue pour que chaque étape remplisse son rôle. Une purge trop courte entraînera des réactions en phase gazeuse, une purge trop longue aura comme conséquence une désorption des précurseurs et une diminution de la vitesse de croissance. La figure 22 montre la quantité de précurseur adsorbée sur le substrat pendant un temps d'injection t dans différents cas [29] : saturation sans désorption du précurseur (a), saturation et désorption du précurseur pendant la purge (b), saturation et désorption d'un excès de précurseur (c), adsorption sans saturation (d) et temps trop court pour saturer la surface (e). L'adsorption sans saturation (d) correspond à dépôt continu, le précurseur réagit sans nécessité de second précurseur (dépôt de plus d'une monocouche par cycle). Cela correspond donc à un dépôt de type CVD, et peut amener à une dégradation de la conformité des dépôts.

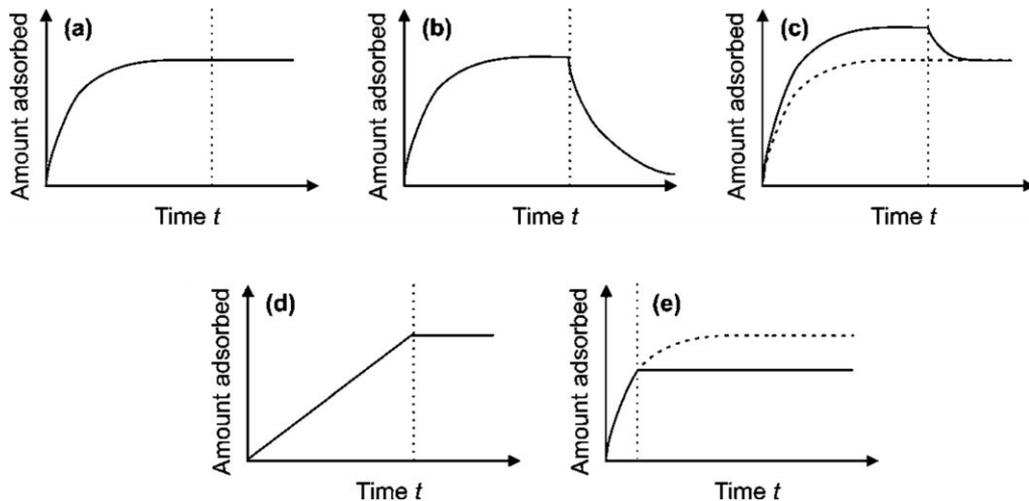


Figure 22 : Exemples de prises de masse de l'échantillon durant l'injection de précurseur. La ligne pointillée verticale marque la fin de l'injection et le début de la purge.

c) Influence de la température de dépôt

L'autre paramètre clé de l'ALD est la température de dépôt. Comme le montre la figure 23, celle-ci peut influencer de différentes façons la vitesse de croissance : une vitesse de croissance trop élevée peut être causée par une température trop basse (courbe L1, condensation du précurseur sur le substrat) ou trop haute, à cause d'une dégradation du précurseur résultant sur des produits de réactions non volatils (courbe H1). À contrario, une vitesse de croissance basse peut résulter d'une température trop basse, où l'énergie thermique apportée n'est pas suffisante pour activer la réaction chimique, et la vitesse de croissance suit alors une loi d'Arrhenius (courbe L2), ou alors la température trop élevée de la chambre amène à un déplacement de l'équilibre adsorption-désorption du précurseur vers la désorption, voire à la sublimation de la couche déposée (courbe H2).

29. Puurunen, Journal of Applied Physics, 2005. 97: p. 121301-52.

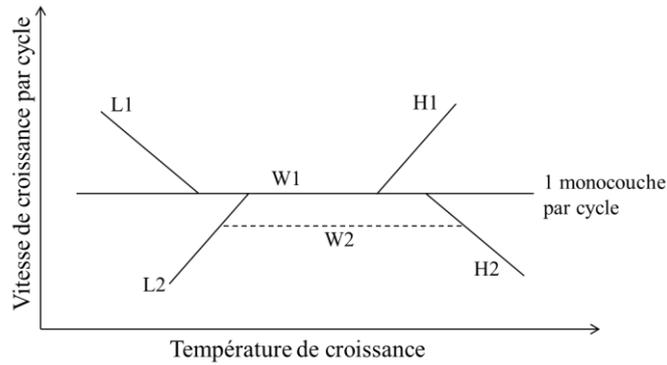


Figure 23 : Courbes typiques de l'influence de la température sur la vitesse de croissance en ALD.

Entre ces régimes à trop hautes et trop basses températures, il existe une fenêtre du procédé où la modification de la température n'a pas d'influence sur la vitesse de croissance. Cette zone est traditionnellement appelée « fenêtre ALD ». Dans cette zone, la vitesse de croissance est idéalement d'une monocouche par cycle (ligne W1), mais en réalité elle se situe très souvent en dessous (ligne W2) à cause de l'encombrement stérique des précurseurs ou de leurs produits de décomposition lors de leur adsorption sur le substrat.

d) Influence du nombre de cycles ALD

Dans la fenêtre ALD, la vitesse de croissance par cycle est donc théoriquement fixée pour une chimie donnée. L'épaisseur du film déposé est alors directement proportionnelle au nombre de cycles ALD. Néanmoins, comme le montre la figure 24, le substrat peut avoir une influence sur la vitesse de dépôt [30].

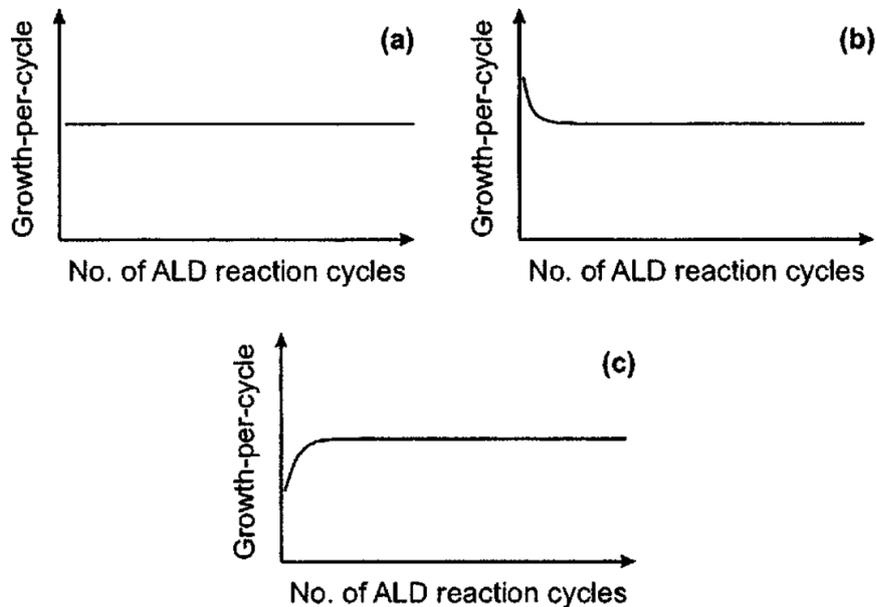


Figure 24 : Exemples de vitesses de croissance par cycle : (a) croissance linéaire, (b) vitesse augmentée par le substrat, (c) vitesse limitée par le substrat.

30. Puurunen and Vandervorst, Journal of Applied Physics, 2004. 96: p. 7686-7695.

Ainsi, lorsque la vitesse de dépôt est plus faible pendant les premiers cycles (c), on assiste à un temps de nucléation, durant lequel une couche continue de matériau déposée se forme, sur lequel le dépôt se fera de manière plus rapide. Une fois ce film réalisé, la vitesse de dépôt est constante. À l'inverse, le film déposé peut limiter la vitesse de dépôt (b), la vitesse de dépôt sera alors supérieure durant les premiers instants de la croissance.

Ainsi, un temps de nucléation nul correspond à un dépôt identique sur le substrat et sur le matériau déposé, un temps de nucléation positif correspond à un substrat limitant la croissance et un temps de nucléation négatif correspond à un substrat augmentant la vitesse de dépôt, ou à un matériau déposé limitant le dépôt.

e) Applications de l'ALD

Du fait de l'utilisation de deux précurseurs différents, l'ALD se prête particulièrement à l'élaboration de matériaux binaires, tels des oxydes ou des nitrures. Le matériau modèle de l'ALD est un oxyde, l' Al_2O_3 , et a été largement étudié [29, 31]. C'est avec ce matériau que Elam *et al* [32] ont obtenu des dépôts conformes grâce à l'ALD dans des tranchées à très haut facteur de forme, jusqu'à 1000 (figure 25). La conformité de l'ALD a également été étudiée d'une manière théorique dans la littérature [33-35], montrant principalement que la conformité peut être atteinte dans des tranchées à très haut facteur de forme grâce à une exposition importante du substrat au précurseur, exposition exprimée en Langmuir, correspondant au temps d'exposition multiplié par la pression partielle de précurseur dans la chambre.

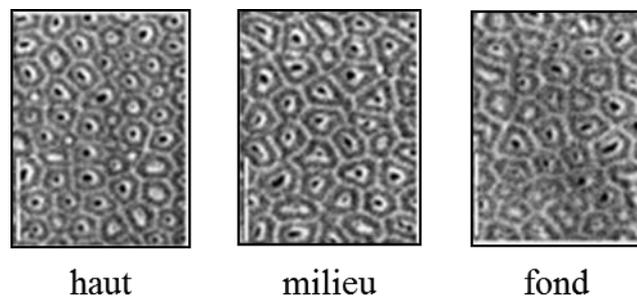


Figure 25 : Vue en coupe de nanopores de facteur de forme 1000 recouverts d'alumine ALD, observés à différentes hauteurs [32]. Le dépôt est similaire quelques soit la profondeur analysée, preuve de sa conformité.

Cette conformité permet d'envisager de nombreuses applications à l'ALD, dont voici quelques exemples [36] :

- dépôt d'isolant et de métal sur un substrat à très grande surface spécifique, pour réaliser des capacités MIM (Métal-Isolant-Métal) à très grande capacité surfacique [37] ;

-
29. Puurunen, Journal of Applied Physics, 2005. **97**: p. 121301-52.
 31. George, Chemical Reviews, 2009. **110**: p. 111-131.
 32. Elam, Routkevitch, *et al.*, Chemistry of Materials, 2003. **15**: p. 3507-3517.
 33. Gordon, Hausmann, *et al.*, Chemical Vapor Deposition, 2003. **9**: p. 73-78.
 34. Dendooven, Deduytsche, *et al.*, Journal of The Electrochemical Society, 2009. **156**: p. P63-P67.
 35. Kim, Ahn, *et al.*, Journal of Applied Physics, 2007. **101**: p. 073502-7.
 36. Kim, Lee, *et al.*, Thin Solid Films, 2009. **517**: p. 2563-2580.

- dépôts sur nanotubes, ou fabrication de nanotubes de différents matériaux [38, 39] ;
- applications solaires, pour la réalisation de cellules à couches minces [40] ;
- et, dans notre cas, les dépôts conformes pour les TSV en microélectronique.

f) L'ALD assistée par plasma

Comme pour la CVD, les réactions mises en œuvre en ALD peuvent être activées thermiquement ou à l'aide d'un plasma (PE-ALD). Le plasma permet d'atteindre des vitesses de dépôt plus élevées, à des températures moindres, grâce à l'augmentation de la réactivité des espèces et à la formation de radicaux, mais au prix d'une conformité moindre, à cause de la recombinaison des radicaux [41, 42]. Les plasmas utilisés sont généralement des plasmas d'oxygène, azote, ammoniac ou hydrogène, pour la formation d'oxydes, de nitrures ou de métaux.

Les procédés PE-ALD peuvent être de différents types (figure 26) [43] :

- les réacteurs ALD à plasma direct sont les réacteurs les plus répandus et les plus simples à mettre en œuvre. Dans ce type de réacteur, le plasma est généré entre deux électrodes, le substrat étant situé sur l'une de ces électrodes ;
- les réacteurs ALD à plasma déporté (*remote plasma* en anglais), où le plasma est généré dans une zone éloignée du substrat, la densité d'ions et d'électrons étant alors faible au niveau du substrat. Ainsi, le risque d'endommager la surface du substrat avec le plasma (gravure plasma) est faible, puisque les espèces diffusant jusqu'au substrat sont des radicaux à temps de vie longs. De plus, la géométrie de ces réacteurs permet une homogénéisation des flux plus aisée ;
- les réacteurs d'ALD assisté par radicaux (RE-ALD, *Radical Enhanced ALD*) sont similaires aux réacteurs à plasmas déportés, le plasma étant situé encore plus loin du substrat, afin d'éviter tout bombardement de la cible par les ions et électrons du plasma. La frontière entre PE-ALD à plasma déporté et RE-ALD étant fine, la confusion est souvent faite [44].

-
37. Klootwijk, Jinesh, *et al.*, Electron Device Letters, IEEE, 2008. **29**: p. 740-742.
38. Bae, Yoo, *et al.*, Chemistry of Materials, 2008. **20**: p. 756-767.
39. Shin, Jeong, *et al.*, Advanced Materials, 2004. **16**: p. 1197-1200.
40. Kessels, Hoex, *et al.*, Photovoltaic Specialists Conference, 2008. PVSC '08. 33rd IEEE, 2008: p. 1-5.
41. Knoop, Langereis, *et al.*, Journal of The Electrochemical Society, 2010. **157**: p. G241-G249.
42. Musschoot, Dendooven, *et al.*, Surface and Coatings Technology, 2012.
43. Heil, van Hemmen, *et al.*, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2007. **25**: p. 1357-1366.
44. Niskanen, *Radical Enhanced Atomic Layer Deposition of Metals and Oxides*, 2006, University of Helsinki.

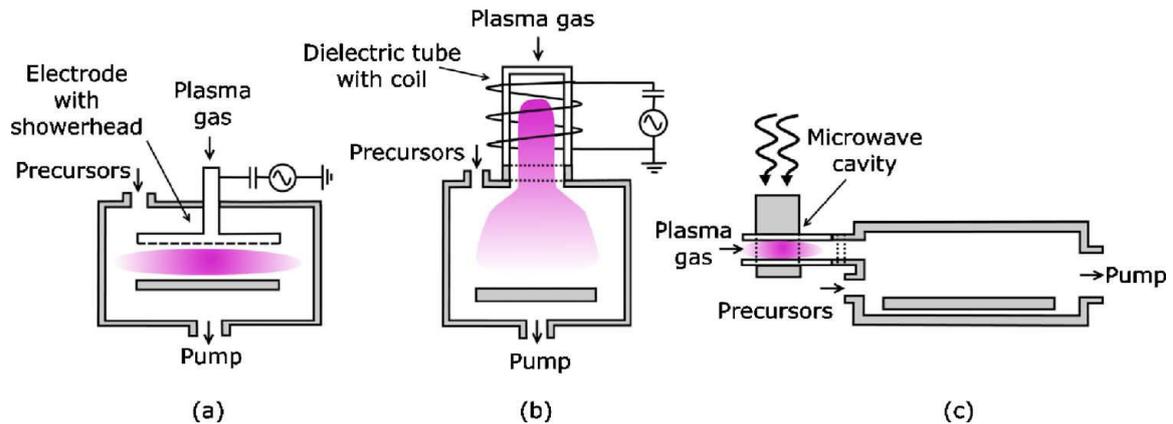


Figure 26 : Différents types de réacteurs PE-ALD : plasma direct (a), plasma déporté (b) ou ALD assisté par radicaux (c) [43].

Connue et utilisée depuis le début des années 90, notamment avec l'utilisation de plasma d'hydrogène [45], la PE-ALD ne connaît un grand intérêt que depuis le milieu des années 2000 [46]. C'est malgré tout cette technique qui est privilégiée au niveau industriel aujourd'hui, permettant des rendements plus importants [46].

g) Utilisation de l'ALD dans l'industrie du semi-conducteur

Malgré des résultats très prometteurs pour la métallisation des via classiques [47, 48], l'ALD est aujourd'hui utilisée seulement pour des applications spécifiques, comme le dépôt de films minces d'oxydes à haute permittivité pour la réalisation d'isolant de capacités MIM 3D [49, 50]. Néanmoins, l'intégration de l'ALD dans l'industrie pour le dépôt de couches barrière et d'accroche semble nécessaire dans un futur proche, la demande en dépôts conformes dans des tranchées à facteur de forme important étant pressentie comme de plus en plus forte.

5. Comparaison PVD / CVD / ALD

Pour conclure sur les techniques de dépôt de films minces, voici un tableau récapitulatif des avantages et inconvénients de celles utilisées dans l'industrie aujourd'hui.

-
- 45. de Keijser and van Opdorp, Applied Physics Letters, 1991. **58**: p. 1187-1189.
 - 46. Profijt, Potts, *et al.*, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2011. **29**: p. 050801-26.
 - 47. H, Surface and Coatings Technology, 2006. **200**: p. 3104-3111.
 - 48. Besling, Ignacimoutou, *et al.*, Microelectronic Engineering, 2004. **76**: p. 60-69.
 - 49. Blanquet, Monnier, *et al.*, ECS Meeting Abstracts, 2011. **1101**: p. 1391-1391.
 - 50. Monnier, *Etude des dépôts par plasma ALD de diélectriques à forte permittivité diélectrique (dits «High-K») pour les applications capacités MIM*, 2010, Université de Grenoble.

	PVD	CVD	ALD
Vitesse de dépôt (\approx coût du dépôt)	😊	😞	😞
Conformité des films	😞	😊	😊
Uniformité sur substrat plan	😊	😊	😊
Mise en œuvre (développement nécessaire)	😊	😊	😞
Contrôle de l'épaisseur	😞	😞	😊
Réalisation de composés binaires	😞	😊	😊

6. Le remplissage électrolytique

a) Principe

Le dépôt électrolytique, électrochimique ou encore ECD (« *ElectroChemical Deposition* »), est une technique de dépôt très utilisée dans différents pans de l'industrie. Dans l'industrie du semi-conducteur, elle sert pour le remplissage rapide des via avec un métal (cuivre ou aluminium). Son principe de mise en œuvre est simple : le substrat est plongé dans un électrolyte contenant des sels métalliques. Les ions métalliques sont réduits en appliquant une différence de potentiel entre le substrat et une contreélectrode. Afin que la réaction se fasse de façon homogène sur toute la surface du substrat, il faut que celui-ci ait une surface conductive : il est donc nécessaire que la résistivité de la couche d'accroche soit la plus faible possible.

Pour que le remplissage des via se fasse de façon conforme, plusieurs additifs sont ajoutés à l'électrolyte : un *suppresseur*, un *accélérateur* et un *nivelant*. Ces additifs, détaillés ci-dessous, combinent leurs effets pour ralentir le dépôt en haut de via et l'accélérer en bas de via (figure 27) :

- les supresseurs sont des macromolécules, comme par exemple le polyéthylène glycol (PEG), ayant tendance à rester en surface du substrat sans diffuser dans les tranchées, qui réagissent avec des chlorures ajoutés en solution, pour former un film protégeant la surface et limitant la réduction du métal à cet endroit [51-53] ;
- les accélérateurs inhibent l'effet des supresseurs, tout en ayant tendance à se placer dans les via. Ils permettent donc la croissance dans les tranchées. Les accélérateurs sont souvent des molécules sulfurées dont le SPS ($\text{HSO}_3(\text{CH}_2)_3\text{S}^-$) est un exemple [51, 53-55] ;
- les nivelants, tel que la molécule JGB (Janus Green B), ont le même type d'action que les supresseurs, mais ont tendance à se placer dans les zones de forte densité de courant (pics,

-
51. Tan and Harb, Journal of The Electrochemical Society, 2003. **150**: p. C420-C425.
 52. Moffat, Wheeler, *et al.*, Journal of The Electrochemical Society, 2004. **151**: p. C262-C271.
 53. Militzer, Freundlich, *et al.*, Materials Science Forum, 2004. **467 - 470**: p. 1339-1344.
 51. Tan and Harb, Journal of The Electrochemical Society, 2003. **150**: p. C420-C425.
 53. Militzer, Freundlich, *et al.*, Materials Science Forum, 2004. **467 - 470**: p. 1339-1344.
 54. Kim, Kim, *et al.*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003. **542**: p. 61-66.
 55. Kim and Kim, Electrochemical and Solid-State Letters, 2004. **7**: p. C98-C100.

protubérances...). Ils auront donc tendance à limiter le dépôt dans les points hauts du substrat [56-58].

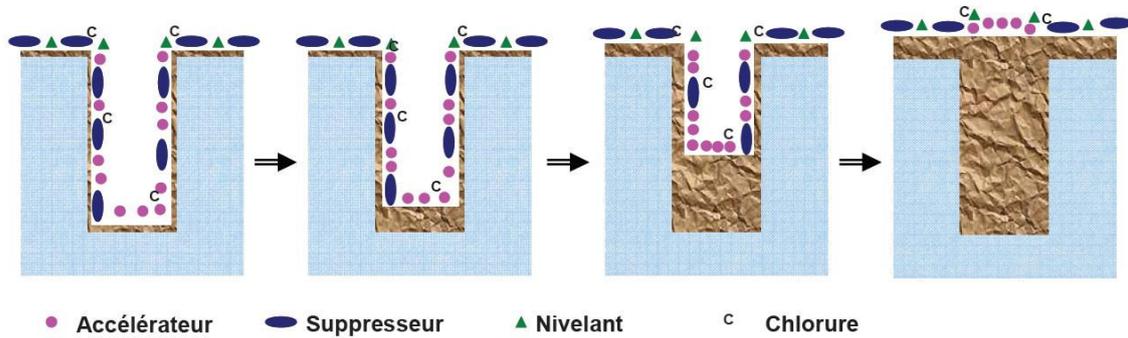


Figure 27 : Remplissage conforme d'un via pendant un dépôt électrolytique, à l'aide des différents additifs de l'électrolyte [59].

b) Caractéristiques notables de l'ECD

Les électrolytes utilisés en ECD possèdent très généralement un pH acide. Ceci a des répercussions sur tout le procédé de fabrication de la puce : les halogènes éventuellement présents comme impuretés dans les films minces réagiront dans un tel bain pour former des acides halogénés. La formation de ces acides forts dégrade les interfaces des matériaux et par voie de conséquence la fiabilité des puces et les rendements de production. L'industrie du semi-conducteur a développé donc une *peur du fluor* [60], et en moindre mesure du chlore, tout produit chimique contenant des halogènes est dès lors proscrit dans un procédé de fabrication. Nous verrons par la suite que cela a un impact important sur notre travail.

L'ECD demande une optimisation fine des paramètres procédés (densité de courant appliqué au substrat) et chimiques (nature et quantité des additifs), mais est aujourd'hui incontournable dans la microélectronique grâce à ses vitesses de dépôt atteignant plusieurs $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ en production et de très bonne qualité de film, d'un point de vue contamination et cristallographique, ce qui mène à d'excellentes caractéristiques électriques.

7. Conclusion sur le contexte de l'étude

Pour conclure sur le contexte de l'étude, nous proposons d'étudier la technique ALD comme alternative à la PVD pour les dépôts de couche barrière en nitrure de tantale et d'accroche en cuivre dans des TSV. Ceci afin de gagner en conformité, permettre d'atteindre des facteurs de forme élevés pour les TSV et éviter des temps de dépôts longs en PVD, puisqu'il est nécessaire de déposer une grande quantité de matière sur le champ des via pour avoir la continuité en fond de tranchée.

-
- 56. Kelly, Tian, *et al.*, Journal of The Electrochemical Society, 1999. **146**: p. 2540-2545.
 - 57. Kondo, Matsumoto, *et al.*, Journal of The Electrochemical Society, 2004. **151**: p. C250-C255.
 - 58. Kondo, Yamakawa, *et al.*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003. **559**: p. 137-142.
 - 59. Carreau, *Contrôle microstructural du cuivre aux dimensions nanométriques : Application à la maîtrise de la résistivité des interconnexions en microélectronique*, 2008, Institut polytechnique de Grenoble.
 - 60. Mocella, Journal of Fluorine Chemistry, 2003. **122**: p. 87-92.

Nous allons donc maintenant passer en revue les études réalisées antérieurement à cette thèse à propos de dépôts chimiques de nitrure de tantale et de cuivre.

III. Chimie des précurseurs

Les dépôts chimiques en phase vapeur sont limités par la chimie des précurseurs disponibles. Dans notre cas, le précurseur idéal doit avoir les caractéristiques suivantes :

- une grande volatilité, permettant son transport à basse température ;
- une température de dépôt faible, idéalement en dessous de 300°C afin d'éviter des problèmes de fiabilité liés à la diffusion du cuivre dans le reste de la puce ;
- une grande stabilité thermique dans la plage de températures de transport et à des températures inférieures à la température de dépôt ;
- une synthèse aisée, transposable à grande échelle ;
- une formulation chimique dépourvue d'éléments incompatibles avec la microélectronique, tels que les halogènes ;
- une taille petite, afin de limiter l'encombrement stérique et augmenter ainsi la densité de molécule recouvrant la surface à saturation, augmentant par ce biais la vitesse de dépôt en ALD.

Les chimistes possèdent des armes pour améliorer ces différentes propriétés [61]. La volatilité peut par exemple être augmentée de différentes manières : tout d'abord, il est possible de limiter les interactions électrostatiques entre molécules en évitant de synthétiser des molécules polaires, ce qui revient à synthétiser des molécules symétriques ; la taille des molécules peut également être augmentée, pour limiter les interactions entre molécules ; un autre moyen souvent utilisé est de placer des groupements $-CF_3$ au sein de la molécule, groupements qui vont agir comme des réserves d'électrons et se repousser entre les différentes molécules, augmentant la volatilité [62]. Mais ces différents moyens entrent en contradiction entre eux, et avec le cahier des charges énoncées ci-dessus : le fluor est interdit, la symétrie dans la molécule baissera sa réactivité et l'augmentation de l'encombrement stérique dégradera probablement les vitesses de dépôt en ALD.

Il est possible d'obtenir certaines caractéristiques physico-chimiques des précurseurs à l'aide de différentes techniques. La volatilité, ou la pression de vapeur du produit, peut être mesurée par thermogravimétrie, la dérivée de la courbe par rapport au temps à une température étant proportionnelle à la perte de masse du produit, ou par des expériences de pertes de masse, technique que nous détaillerons par la suite. La thermogravimétrie permet également d'estimer la stabilité thermique du produit, cette stabilité pouvant également être mesurée avec plus de précision lors d'expériences de spectrométrie de masse sur cellule d'effusion, technique que nous détaillerons également par la suite. Ces techniques permettent d'appréhender plus finement le comportement des précurseurs lors des dépôts.

61. Doppelt, *Coordination Chemistry Reviews*, 1998. **178–180, Part 2**: p. 1785-1809.

62. Baum, *Journal of The Electrochemical Society*, 1987. **134**: p. 2616-2619.

Un important travail de recherche doit être entrepris afin d'obtenir le précurseur idéal. Nous allons maintenant présenter les précurseurs de tantale et de cuivre utilisés dans la littérature pour les dépôts chimiques, en nous intéressant plus particulièrement à ceux utilisés en ALD.

1. Précurseurs de tantale

Dans un premier temps, il est nécessaire de s'intéresser aux précurseurs de tantale pour la réalisation de la couche barrière à la diffusion en nitrure de tantale. Dans ce manuscrit, nous aborderons simplement le nitrure de tantale TaN pour décrire l'ensemble des phases Ta_xN_y pouvant exister ; le but du travail présenté ici est d'obtenir le matériau présentant les propriétés attendues, sans discuter de sa cristallinité ou de sa stœchiométrie. Malgré tout, c'est la phase TaN, la plus conductive [63] qui est généralement recherchée ; dans cette phase, le tantale est de degré d'oxydation (III). Dans le cadre de notre application, les propriétés importantes pour les films déposés sont principalement la faible résistivité et de bonnes propriétés barrières. Un film de nitrure de tantale homogène peut avoir une résistivité d'environ $200 \mu\Omega.cm$ [64], mais certaines recherches ont pu dépasser cette limite en réalisant des gradients de composition au sein du film, descendant la résistivité jusqu'à $80 \mu\Omega.cm$ [65]. Les propriétés barrière, quant à elles, dépendent principalement de la morphologie du film : la diffusion du cuivre à travers la couche barrière peut être limitée grâce à des couches amorphes, la diffusion se faisant préférentiellement le long de joints de grains [66], et grâce à une forte densité de film [67]. Cette propriété barrière se mesure par la température de défaillance du film, à laquelle le cuivre diffusera à travers le film pour atteindre le silicium situé à la base de l'empilement. Cette mesure s'effectue en réalisant un dépôt de cuivre sur la couche barrière à caractériser, puis en recuisant l'ensemble de l'empilement à différentes températures. La température de rupture correspond alors à la température où des siliciures de cuivres, ou du cuivre pur, sont détectables dans le silicium. Cette température est typiquement d'environ $600^\circ C$ [65, 68], et peut atteindre plus de $700^\circ C$ pour des films de très bonne qualité [63].

L'atome de tantale étant très généralement de degré d'oxydation (V) au sein des précurseurs, son degré d'oxydation ne sera pas systématiquement mentionné pour chaque précurseur cité par la suite, sauf quand il sera différent de (V).

Les précurseurs de tantale peuvent être classés en deux catégories : les précurseurs halogénés et les précurseurs organométalliques. Les précurseurs halogénés sont plus simples à synthétiser, mais peuvent rentrer en conflit avec les procédés utilisés en microélectronique et donnent lieu à des dépôts à des températures généralement plus hautes. Ces caractéristiques font qu'ils sont historiquement les premiers précurseurs à avoir été étudiés, mais les recherches actuelles se font surtout avec des précurseurs organométalliques.

63. Rossnagel and Kim, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2003. **21**: p. 2550-2554.

64. Brady, Fuss, *et al.*, Thin Solid Films, 1980. **66**: p. 287-302.

65. Shen and Ramanathan, Microelectronic Engineering, 2006. **83**: p. 206-212.

66. Kim, Lee, *et al.*, Journal of the Korean Physical Society, 2004. **45**: p. 1065.

67. Cho, Kim, *et al.*, Journal of The Electrochemical Society, 1999. **146**: p. 3724-3730.

65. Shen and Ramanathan, Microelectronic Engineering, 2006. **83**: p. 206-212.

68. Kim, Lavoie, *et al.*, Journal of Applied Physics, 2004. **95**: p. 5848-5855.

a) Précurseurs halogénés

Les premiers dépôts CVD de nitrures de tantale ont probablement été réalisés par Hieber et al, en 1974 [69]. Le pentachlorure de tantale utilisé a permis des dépôts assez peu résistifs ($<300 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) à haute température ($\approx 1000^\circ\text{C}$).

Des études avec ce même précurseur utilisé en ALD montrent l'élaboration de films à plus basse température ($300 - 500^\circ\text{C}$) [68, 70-74]. La plupart de ces études mènent à des films relativement résistifs ($>1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$), les meilleurs résultats ayant été obtenus par Kim et al en 2004 [68], en utilisant la PE-ALD : à seulement 300°C , une résistivité de $350 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ a été atteinte avec une contamination des films en chlore inférieure à $0.5\%^2$. Récemment, Schmidt *et al* ont étudié le dépôt ALD de TaN avec un précurseur chloré novateur, le TPDS (Tantalum Pentachloride, Diethyl Sulfide, $\text{TaCl}_5\text{-SEt}_2$) [75]. Proche du TaCl_5 , ce précurseur a permis des dépôts entre 400 et 500°C , mais de résistivité médiocre : $3 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$.

Afin d'abaisser la température de dépôt, un autre précurseur halogéné a été utilisé, le pentabromure de tantale, TaBr_5 , car l'énergie de liaison Ta-Br est plus faible que celle de la liaison Ta-Cl [76]. Malgré cela, les résultats obtenus sont très semblables à ceux obtenus avec le précurseur chloré, tant en CVD [77, 78] qu'en ALD [73, 74], avec des températures de dépôt comprises entre 350 et 450°C , et des résistivités de films au minimum à $1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$.

Le dernier précurseur de tantale halogéné évalué est le pentafluorure de tantale TaF_5 . Kwon *et al* ont étudié ce précurseur pour le dépôt de TaN [79], et ont montré qu'il permet d'obtenir des films de bonne qualité dans des conditions très intéressantes : une température de dépôt optimisée à seulement 200°C donne des films de résistivité $400 \mu\Omega \cdot \text{cm}$. Ces faibles températures de dépôt ont également été constatées par Lemond *et al* [80]. L'introduction du fluor à la place du chlore ou du brome permet donc de faire chuter drastiquement la température de dépôt.

Il est donc nécessaire de passer sur des précurseurs organométalliques, afin d'abaisser la température de dépôt, et d'éviter toute contamination des films avec des composés halogénés.

b) Précurseurs organométalliques

Les précurseurs organométalliques représentent une grande part des recherches sur les procédés de dépôts par voie chimique, car il en existe potentiellement une infinité, et il est toujours possible

69. Hieber, Thin Solid Films, 1974. **24**: p. 157-164.

68. Kim, Lavoie, *et al.*, Journal of Applied Physics, 2004. **95**: p. 5848-5855.

70. Ritala, Kalsi, *et al.*, Chemistry of Materials, 1999. **11**: p. 1712-1718.

71. Hiltunen, Leskelä, *et al.*, Thin Solid Films, 1988. **166**: p. 149-154.

72. Juppo, Ritala, *et al.*, Journal of The Electrochemical Society, 2000. **147**: p. 3377-3381.

73. Alen, Juppo, *et al.*, Journal of Materials Research, 2002. **107**: p. 1107-1114.

74. Alen, Juppo, *et al.*, Journal of The Electrochemical Society, 2001. **148**: p. G566-G571.

² Les pourcentages cités par la suite s'entendent en pourcentage atomiques.

75. Schmidt, Knaut, *et al.*, Journal of The Electrochemical Society, 2010. **157**: p. H638-H642.

76. Adedeji, Cavell, *et al.*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1979. **75**: p. 603-613.

77. Chen, Peterson, *et al.*, Journal of materials research, 1999. **14**: p. 2043-2052.

78. Kaloyeros, Chen, *et al.*, Journal of The Electrochemical Society, 1999. **146**: p. 170-176.

79. Kwon, Yun, *et al.*, Japanese Journal of Applied Physics, 2009. **48**: p. 025504.

80. Lemonds, Bolom, *et al.*, Thin Solid Films, 2005. **488**: p. 9-14.

d'améliorer les propriétés des chimies existantes en modifiant leurs structures. Malgré cela, seuls deux précurseurs organométalliques de tantale disponibles commercialement dominent largement le marché : le TBTDET et le PDMAT.

i. TBTDET

Le TBTDET (TertiaryButylimido Tris(DiEthylamino)Tantale) se présente sous la forme d'un liquide transparent à la température ambiante. Sa structure chimique est donnée figure 28.

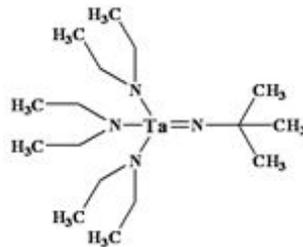


Figure 28 : Représentation du TBTDET, $TaN(CH_3)_3[N(CH_3)_2]_3$.

Le TBTDET a surtout été étudié en ALD thermique en combinaison avec de l'ammoniac [81-84]. Eisenbraun *et al* [81] ont réalisé des films ayant une résistivité élevée, 15 mΩ.cm, à haute température, 450°C, avec une vitesse de dépôt pouvant dépasser le nanomètre par cycle, ce qui représente plus qu'une monocouche atomique, indiquant clairement que le dépôt n'est pas dans un régime uniquement ALD. Straten *et al* [83] ont réalisé le dépôt de TaN à environ 250°C, avec des vitesses de croissance de 0,4 Å.cycle⁻¹ pour les premiers, mais sans évaluer la résistivité des films. Ce précurseur de tantale a également été étudié par Burton *et al* [84] en ALD thermique à environ 225°C afin d'étudier l'impact de l'utilisation d'hydrazine comme réducteur en lieu et place de l'ammoniac. Ils ont ainsi montré que l'utilisation d'hydrazine permet de stabiliser la vitesse de croissance à 0.6 Å.cycle⁻¹ entre 150 et 250°C. Les films déposés ont une résistivité élevée de 10 mΩ.cm. Le TBTDET a été étudié en PE-ALD par les équipes de Rayner, Song et Park [85-87], avec une température de dépôt entre 250 et 350°C. Song *et al* ont pu obtenir des films de faible résistivité, 350 μΩ.cm, largement contaminés en carbone, la phase majoritaire du film étant TaC. De même, avec des films contenant 15% de carbone, Park *et al* ont élaboré des films dont la résistivité de 400 μΩ.cm n'est pas sensible à des phénomènes de vieillissement à l'air. Enfin, Kim *et al* ont comparé l'utilisation du TBTDET avec de l'ammoniac ou un plasma d'ammoniac [66]. Ils ont montré que l'utilisation du plasma permet de baisser la résistivité de 3 à 1 mΩ.cm, tout en conservant de bonnes propriétés de barrière jusqu'à 700°C. Globalement,

-
81. Eisenbraun, van der Straten, *et al.*, Interconnect Technology Conference, 2001. Proceedings of the IEEE 2001 International, 2001: p. 207-209.
 82. Choi, Kim, *et al.*, Interconnect Technology Conference, 2003. Proceedings of the IEEE 2003 International, 2003: p. 129-131.
 83. Straten, Zhu, *et al.*, MRS Online Proceedings Library, 2004. **812**: p. F3.13.
 84. Burton, Lavoie, *et al.*, Journal of The Electrochemical Society, 2008. **155**: p. D508-D516.
 85. Rayner and George, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2009. **27**: p. 716-724.
 86. Song and Rhee, Chemical Vapor Deposition, 2008. **14**: p. 334-338.
 87. Park, Lee, *et al.*, Electrochemical and Solid-State Letters, 2001. **4**: p. C17-C19.
 66. Kim, Lee, *et al.*, Journal of the Korean Physical Society, 2004. **45**: p. 1065.

le TBTDET montre des vitesses et des températures de croissance intéressantes, les films déposés présentant généralement une résistivité plus importante en ALD thermique qu'en PE-ALD.

ii. PDMAT

Le PDMAT (Pentakis-DiMethylAmino Tantale), solide à température ambiante de représentation présentée en figure 29, est construit autour d'un tantale sur lequel sont attachées cinq branches aminées identiques.

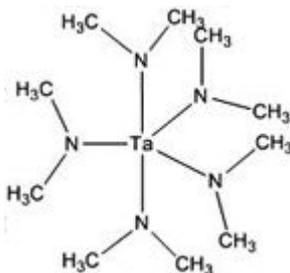


Figure 29 : Représentation du PDMAT, $Ta[N(CH_3)_2]_5$.

Ce précurseur a été énormément étudié en ALD thermique [48, 88-91], où les auteurs rapportent tous une température de dépôt d'environ 250°C. Les dépôts étudiés par Fang *et al* [88] présentent une résistivité élevée de 20 mΩ.cm, les autres auteurs ne rapportent pas la résistivité de leurs films. Le PDMAT a également été étudié en PE-ALD [91-95] dans les mêmes plages de température qu'en ALD thermique, mais avec des résistivités atteintes bien plus faibles, notamment par Kim *et al* qui ont mesuré des résistivités de 350 μΩ.cm sur un film de TaN_{0.75} déposé à 250°C, et Langereis *et al* ont évalué le PDMAT avec des plasmas d'ammoniac, d'azote et d'hydrogène. Ils ont ainsi montré que les plasmas azotés donnent lieu à un dépôt de Ta₃N₅, phase plus résistive que TaN. L'utilisation d'un plasma H₂ comme réactif permet d'atteindre des résistivités de 380 μΩ.cm.

Le PDMAT fut également très étudié au laboratoire SIMaP, tant pour la réalisation de films [96, 97] que d'un point de vue purement thermodynamique [98-101]. Les températures de dépôts rapportées sont cohérentes avec celles de la littérature, entre 150 et 250°C, et les études thermodynamiques permettent de bien comprendre le comportement du précurseur, et ainsi expliquer les processus me-

-
48. Besling, Ignacimoutou, *et al.*, Microelectronic Engineering, 2004. **76**: p. 60-69.
 88. Fang, Aspinall, *et al.*, Journal of Crystal Growth, 2011. **331**: p. 33-39.
 89. Rugge, Park, *et al.*, The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **109**: p. 3764-3771.
 90. Wu, Kohn, *et al.*, Journal of Applied Physics, 2004. **95**: p. 6167-6174.
 91. Maeng, Park, *et al.*, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2006. **24**: p. 2276-2281.
 92. Knoop, Langereis, *et al.*, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2012. **30**: p. 01A101-10.
 93. Langereis, Knoop, *et al.*, Journal of Applied Physics, 2007. **102**: p. 083517-11.
 94. Kim, Detavenier, *et al.*, Journal of Applied Physics, 2005. **98**: p. 014308-8.
 95. Xie, Musschoot, *et al.*, Microelectronic Engineering, 2008. **85**: p. 2059-2063.
 96. Brizé, Prieur, *et al.*, Chemical Vapor Deposition, 2011. **17**: p. 284-295.
 97. Volpi, Cadix, *et al.*, Microelectronic Engineering, 2008. **85**: p. 2068-2070.
 98. Violet, *Etudes thermodynamique et expérimentale du dépôt ALD (Atomic Layer Deposition) de TaN et de son précurseur organométallique PDMAT, Ta[N(CH₃)₂]₅, utilisé en microélectronique*, 2008, Institut Polytechnique de Grenoble.
 99. Violet, Blanquet, *et al.*, Surface and Coatings Technology, 2009. **204**: p. 882-886.
 100. Violet, Nuta, *et al.*, Surface and Coatings Technology, 2007. **201**: p. 8813-8817.
 101. Violet, Nuta, *et al.*, Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2010. **24**: p. 2949-2956.

nant au dépôt. Il est notamment très intéressant de noter que la phase gazeuse est composée de 3 molécules majeures : $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5$, la molécule mère, mais également des radicaux $\bullet\text{OTa}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ et $\bullet\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$, ce dernier étant majoritaire. Il y a donc une contamination en oxygène du précurseur, expliquant d'éventuelles contaminations en oxygène des films déposés, mais également la présence de molécules ayant perdu une branche $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, ce qui augmente fortement la réactivité de la molécule et peut mener à des régimes de dépôts non souhaités : grande sensibilité thermique, pas de saturation de la surface car dimérisation de la molécule et difficulté de trouver la fenêtre ALD.

Comme pour le TBTDET, les films déposés en ALD thermique avec PDMAT présentent des résistivités élevées, qui peuvent être expliquées par une contamination en oxygène du précurseur. Les températures de dépôts couramment utilisées sont de 250°C environ.

iii. Autres précurseurs organométalliques

À côté de ces deux précurseurs couramment utilisés, nous allons maintenant dresser une liste d'autres précurseurs organométalliques utilisés pour l'ALD comme pour la CVD du nitrure de tantale. Nous nous intéresserons ici plus particulièrement aux dépôts dont les propriétés électriques ont été évaluées par les auteurs.

Le PDEAT (Pentakis DiEthylAminoTantalum), proche du PDMAT sur lequel les groupements méthyles sont remplacés par des groupements éthyles, a été étudié par Cho *et al* [67] et par Jun *et al* [102], les premiers réalisant le dépôt avec de l'ammoniac et les seconds avec le précurseur en source unique. La température optimale de dépôt avec ce précurseur est de 350°C, et les résistivités obtenues sont élevées, de 6 mΩ.cm pour Jun *et al* et entre 12 et 60 mΩ.cm pour l'équipe de Cho.

Le $\text{Ta}(\text{NEt}_2)_2(\text{NCy}_2)_2$, complexe où le tantale est de degré d'oxydation (IV), a été évalué par Lehn *et al* [103] en CVD assistée par aérosol à 340°C, en association avec de l'ammoniac. La résistivité des films obtenus est haute, de 250 mΩ.cm ; l'utilisation d'un précurseur contenant un tantale de degré d'oxydation moindre n'a donc pas favorisé le dépôt de nitrure de tantale peu résistif.

Le $\text{TaCp}(=\text{N}^i\text{Bu})(\text{NEt}_2)_2$, synthétisé à partir du TBTDET dont un ligand est remplacé par un cyclopentadienyl (Cp) C_5H_5 , a été étudié en ALD par Correia Anacleto *et al* [104]. Ce précurseur conduit à une température de dépôt plus élevée que le TBTDET, entre 400 et 425°C. La liaison Ta-C au sein du précurseur dûe à l'existence du Cp mène à une grande contamination en carbone des films, et à la formation favorisée de la phase TaC. Bien que cette phase soit normalement conductives, les films obtenus ici présentent une forte résistivité, de l'ordre de 1 Ω.cm. Cette résistivité est du même ordre de grandeur que ce que les auteurs obtiennent avec du TBTDET, ce précurseur ne semble donc pas améliorer la qualité des films.

Lemberger *et al* ont utilisé le TBTEMT ($\text{Ta}(\text{NCMe}_3)(\text{NEtMe}_3)_2$) en CVD sans gaz réactif [105, 106]. Le remplacement d'un groupement éthyle sur deux dans le TBTDET par un groupement mé-

67. Cho, Kim, *et al.*, Journal of The Electrochemical Society, 1999. **146**: p. 3724-3730.

102. Jun, Cho, *et al.*, Japanese Journal of Applied Physics 1998. **37**: p. 30-32.

103. Lehn, van der Heide, *et al.*, Journal of Materials Chemistry, 2004. **14**: p. 3239-3245.

104. Correia Anacleto, Zauner, *et al.*, Thin Solid Films, 2010. **519**: p. 367-372.

105. Lemberger, Thiemann, *et al.*, Surface and Coatings Technology, 2007. **201**: p. 9154-9158.

thyle dans ce précurseur a été réalisé dans le but d'augmenter la volatilité et la stabilité de la molécule. Les films les moins résistifs ont été obtenus à 650°C et ont été mesurés à 2 mΩ.cm. Les auteurs ont également modifié ce TBTEMT pour synthétiser le Ta(NEtMe)(N-ⁱBu)(C(N-ⁱPr)₂-(NEtMe))₂, dont les dépôts à 750°C ont une résistivité élevée de 10-20 mΩ.cm, moins bonne que le TBTEMT de départ.

Enfin, des films de TaCN ont été élaborés par Ohshita *et al* en utilisant du tetra-ethylamido-tantale (Ta(Net₂)₄) et de l'hydrogène en CVD basse pression à 450°C [107]. Les niveaux d'azote dans les films sont en dessous du pour cent, tandis que la contamination en carbone dépasse 10%. Les films ainsi déposés ont une résistivité de 4 mΩ.cm.

c) Conclusions sur les précurseurs de tantale

Pour conclure sur les précurseurs de tantale utilisés pour les dépôts de nitrures de tantale conductifs, il est intéressant de noter que les précurseurs halogénés forment plus facilement des films conductifs que les organométalliques : la plupart des articles à propos des organométalliques traitent de dépôts très résistifs, à cause d'une contamination des films en oxygène. Cette tendance à la contamination en oxygène est aisément explicable car un oxyde de tantale est thermodynamiquement bien plus stable qu'un nitrure [97]³, comme pour la plupart des métaux. Concernant les précurseurs organométalliques, ce sont les plus répandus (TBTDET et PDMAT) qui donnent les meilleurs résultats concernant les résistivités. Le tableau suivant récapitule les différents précurseurs cités ci-dessus ainsi que les conditions qui ont mené aux dépôts les moins résistifs.

Tableau 1 : Récapitulatif des précurseurs de tantale pour CVD/ALD

Précurseur	Technique de dépôt	Températures de dépôt	Performances électriques	Références
TaCl ₅ / TPDS	PE-ALD	300°C	350 μΩ.cm	[68-75]
TaBr ₅	ALD	350 – 450°C	1000 μΩ.cm	[73, 74, 76-78]
TaF ₅	ALD	200°C	400 μΩ.cm	[79, 80]
TBTDET	PE-ALD	300°C	350 μΩ.cm	[66, 81-87]
PDMAT	PE-ALD	250°C	350 μΩ.cm	[48, 88-100]
PDEAT	CVD	350°C	6 mΩ.cm	[67, 102]
Ta(NEt ₂) ₂ (NCy ₂) ₂	AA-CVD	340°C	250 mΩ.cm	[103]
TaCp(=N ⁱ Bu)(NEt ₂) ₂	ALD	400°C	1 Ω.cm	[104]
TBTEMT	CVD	650°C	2 mΩ.cm	[105, 106]
Ta(NEtMe)(N- ⁱ Bu)(C(N- ⁱ Pr) ₂ -(NEtMe)) ₂	CVD	750°C	10-20 mΩ.cm	[106]
(Ta(Net ₂) ₄)	LP-CVD	450°C	4 mΩ.cm	[107]

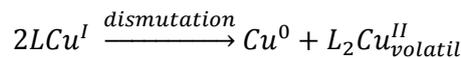
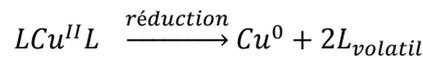
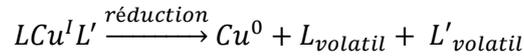
106. Baunemann, Lemberger, *et al.*, Chemical Vapor Deposition, 2007. **13**: p. 77-83.

107. Ohshita, Ogura, *et al.*, Journal of Crystal Growth, 2000. **220**: p. 604-609.

³ 97. Volpi, Cadix, *et al.*, Microelectronic Engineering, 2008. **85**: p. 2068-2070.

2. Précurseurs de cuivre

Nous allons maintenant nous intéresser au dépôt de couches minces de cuivre les plus conductives possibles, la conductivité du cuivre massif étant de $1.67 \mu\Omega.cm$. Le cuivre dans les précurseurs pouvant être de degré (I) ou (II), l'obtention de cuivre métallique (0) peut donc se faire par dismutation ou par réduction :



Il est intéressant de noter que dans le cas de cuivre (I), la dismutation peut dans certains cas empêcher toute saturation de surface, le dépôt se faisant alors de façon similaire à la CVD. Afin de favoriser le dépôt, il peut également être choisi de passer par la formation d'un oxyde, plus favorable thermodynamiquement que la formation de cuivre métallique, puis de réduire cet oxyde. La réaction est alors la suivante :



La réduction pouvant être faite *in situ* à chaque cycle ALD (cycles ALD de 6 temps au lieu de 4, précurseur / purge / oxydant / purge / réducteur / purge), ou *a posteriori* lors d'un recuit sous atmosphère réductrice. Il est à noter qu'un manque de volatilité des ligands peut conduire à leur incorporation dans le film déposé, et donc à une contamination du dépôt.

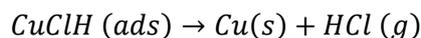
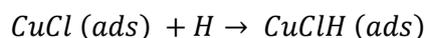
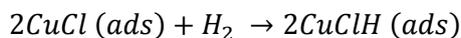
Généralement, c'est la simple réduction qui est privilégiée, plus simple à mettre en œuvre et permettant d'obtenir des films conformes. Dans ce chapitre, nous allons passer en revue les précurseurs de cuivre ayant abouti à des résultats intéressants, en séparant les précurseurs de cuivre (I) et (II).

a) CuCl

Le chlorure de cuivre CuCl est le plus élémentaire et le premier précurseur de cuivre utilisé en ALD. Il a d'abord été évalué par Mårtensson *et al* en 1997 [108] sur des substrats de tantale en association avec du dihydrogène. Les dépôts, effectués à $410^\circ C$, présentent toutes les caractéristiques de dépôts en régime ALD : augmenter le temps d'injection du précurseur est sans effet, et l'épaisseur du film est proportionnelle au nombre de cycles, la vitesse de croissance étant mesurée à $0.8 \text{ \AA} \cdot \text{cycle}^{-1}$. Les auteurs expliquent que la force motrice de la réaction est alors la réduction du CuCl par le tantale du substrat, via la formation de $TaCl_x$, x pouvant aller jusqu'à 5.

108. Mårtensson and Carlsson, Chemical Vapor Deposition, 1997. 3: p. 45-50.

Une étude *ab initio* du dépôt de cuivre à l'aide de CuCl et d'H₂ sur substrat cuivre par la même équipe [109-111] a permis notamment de comprendre le mécanisme de dépôt, qui passe donc par la formation et l'adsorption du complexe CuClH :



La contamination en chlorures est induite également par la dismutation suivante :



Cette contamination reste malgré tout faible, puisque la quantité de chlore mesurée sur les dépôts sur substrat tantale est inférieure à 1%.

Juppo *et al* [112] ont, eux, étudié le dépôt sur des substrats de verre recouvert d'alumine en utilisant du zinc comme agent réducteur. Le chlorure de cuivre et le zinc ont été placés dans des nacelles directement dans le réacteur. Les dépôts, réalisés entre 440 et 500°C, présentent les signes d'un régime CVD : l'épaisseur sur le substrat n'est pas uniforme et le taux de croissance augmente avec les temps d'injection de CuCl et de Zn. Ainsi, la vitesse de dépôt atteint plusieurs nanomètres par cycle, soit bien plus qu'une monocouche, le diamètre atomique du cuivre étant de 2,8 Å. La pureté des films est néanmoins bonne, avec une contamination en zinc d'environ 3% et une contamination en chlore inférieure au pour cent.

Plus tard, Törndahl *et al* ont étudié le chlorure de cuivre pour des dépôts sur silicium et alumine [113-115]. Le dépôt ALD a été réalisé en 6 cycles, passant par la formation d'un oxyde pour le réduire par la suite. L'oxydant utilisé est de l'eau, et le réducteur du dihydrogène, et les températures de dépôt sont similaires aux précédentes (375 – 475 °C). Le cuivre se dépose sous forme de grains dont la taille augmente avec le nombre de cycles (figure 30), passant de 25 nm pour 100 cycles à 50 nm pour 400 cycles sur alumine. L'utilisation d'un oxydant en plus du réducteur a permis d'augmenter significativement la vitesse de croissance, passant de 0,25 à 1,75 Å.cycle⁻¹ dans certains cas. De plus, aucune trace d'oxygène dans les films de cuivre n'a été détectée par XPS, montrant que le passage par une oxydation peut être très bénéfique.

-
109. Mårtensson, Larsson, *et al.*, Applied Surface Science, 1998. **136**: p. 137-146.
 110. Mårtensson, Larsson, *et al.*, Applied Surface Science, 1999. **148**: p. 9-16.
 111. Mårtensson, Larsson, *et al.*, Applied Surface Science, 2000. **157**: p. 92-100.
 112. Juppo, Ritala, *et al.*, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1997. **15**: p. 2330-2333.
 113. Johansson, Törndahl, *et al.*, Materials Science and Engineering: C, 2003. **23**: p. 823-826.
 114. Törndahl, Lu, *et al.*, Journal of Crystal Growth, 2005. **276**: p. 102-110.
 115. Törndahl, Ottosson, *et al.*, Thin Solid Films, 2004. **458**: p. 129-136.

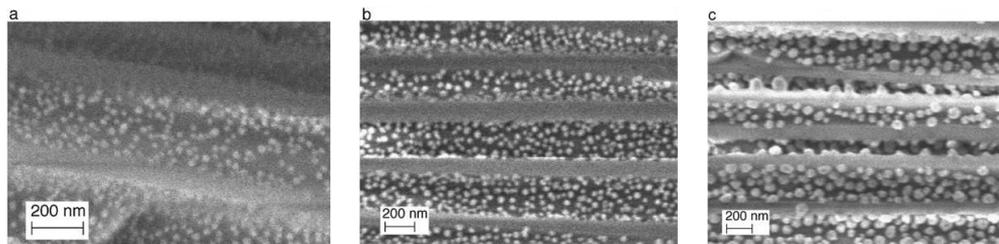


Figure 30 : Évolution de la taille des grains de cuivre déposés en fonction du nombre de cycles ALD : 100 cycles / 25 nm (a), 250 cycles / 40 nm (b) et 500 cycles / 50 nm (c) [113].

Comme pour les précurseurs halogénés de tantale, le CuCl permet le dépôt de films de bonne pureté, mais à haute température et avec le risque d'incorporer du chlore dans les films. Il est donc préférable de travailler avec des précurseurs organométalliques, dont nous allons dresser une liste ci-après.

b) β -dicétonates, β -diiminates et β -cétoniminates de cuivre (I) et (II)

Les β -dicétonates, β -diiminates et β -cétoniminates de cuivre sont des complexes de coordination où un ligand est lié au cuivre *via*, respectivement, deux atomes d'oxygène, deux atomes d'azote ou un atome d'oxygène et un atome d'azote (figure 31).

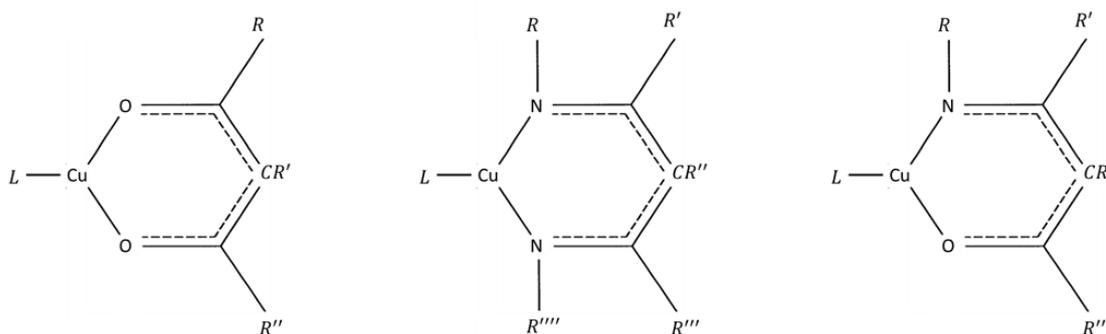


Figure 31 : Schéma de molécules de β -dicétonates (gauche), β -diiminates (milieu) et β -cétoniminates (droite). Les radicaux R sont typiquement des chaînes carbonées ou des groupements CF_3 , et L est un ligand quelconque.

Les différences entre chaque molécule se font au niveau de la nature des radicaux notés R, qui sont typiquement des chaînes carbonées de différente taille ou des groupements CF_3 , et de la nature du second ligand L. En règle générale, le degré d'oxydation du cuivre d'une telle molécule est (I) si les deux ligands sont différents et (II) s'ils sont identiques, comme le montrent les figures 17, 27 et 29 de la revue de Rickerby et Steinke [116]. Nous allons détailler les précurseurs de ce type utilisés en ALD ou en CVD.

113. Johansson, Törndahl, *et al.*, *Materials Science and Engineering: C*, 2003. **23**: p. 823-826.

116. Rickerby and Steinke, *Chemical Reviews*, 2002. **102**: p. 1525-1550.

i. Cuivre (I)

β-dicétonates

Les premiers précurseurs commerciaux disponibles pour la CVD du cuivre ont été le Gigacopper, (hfac)Cu(MHY), et le Cupraselect, (hfac)Cu(VTMS), dont les structures chimiques sont présentées figure 32.

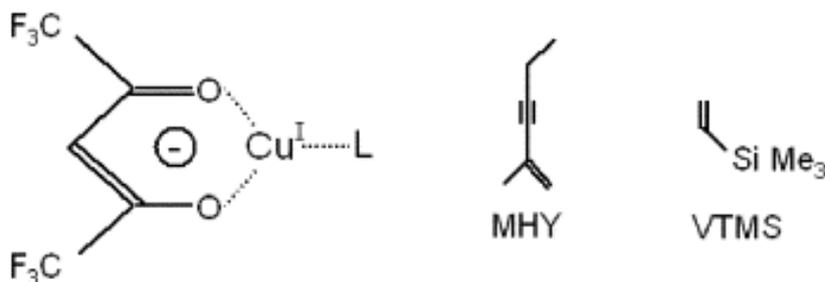
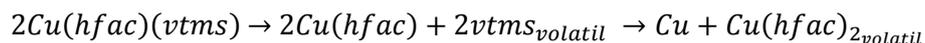


Figure 32 : Schémas des molécules (hfac)Cu(MHY) (hfac)Cu(VTMS) [117].

Le Cupraselect a été évalué notamment par Marcadal *et al* [118] en CVD à injection liquide, et par Hwang *et al* en CVD [119]. Une vitesse de croissance rapide (200 nm.min⁻¹) et des films de faible résistivité, 2 μΩ.cm, ont été obtenus dans les deux cas à environ 200°C. Joulaud *et al* ont comparé Gigacopper et Cupraselect en CVD [117], et ont montré que le Gigacopper permet d'augmenter de 50% la vitesse de croissance à 200°C par rapport au Cupraselect. Les résistivités des films obtenus avec les deux précurseurs sont faibles et similaires, à 3 μΩ.cm. Ces résultats sur Gigacopper ont été confirmés par Vidal *et al* [120] et Toh *et al* [121], qui ont également montré que la croissance est colonnaire à 230°C et latérale à 140°C (figure 33). Girolami *et al* ont étudié les mécanismes de dépôt du Cupraselect [122], et ont déduit que les films croissent selon la dismutation suivante :



117. Joulaud, Angekort, *et al.*, Microelectronic Engineering, 2002. **64**: p. 107-115.
 118. Marcadal, Richard, *et al.*, Microelectronic Engineering, 1997. **37-38**: p. 97-103.
 119. Hwang and Lee, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 1998. **16**: p. 3015-3020.
 120. Vidal, Maury, *et al.*, Journal de Physique, 1999. **09** p. 791-798.
 121. Toh, McNeill, *et al.*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2005. **16**: p. 437-443.
 122. Girolami, Jeffries, *et al.*, Journal of the American Chemical Society, 1993. **115**: p. 1015-1024.

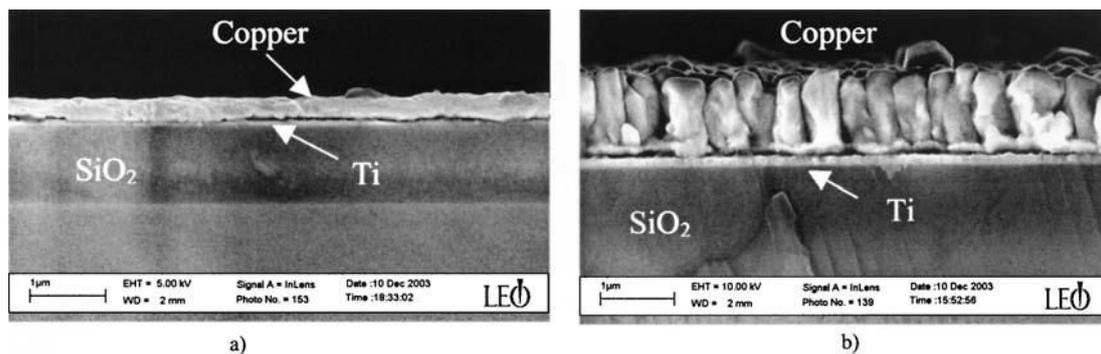


Figure 33 : Différents régimes de croissance du cuivre CVD: croissance latérale à 140°C (a), et colonnaire à 230°C (b) [121].

Différents ligands autres que (MHY) et (VTMS) ont été étudiés en association avec hfac. Kumar *et al* ont notamment évalué les ligands 1,5-cyclooctadiène (COD), 1,3,5,7-cyclooctatetraène (COT), 1,3-butadiène, ainsi que d'autres ligands [123]. Ils ont pu noter que tous ces précurseurs ont des pressions de vapeurs suffisantes pour être transportés en dessous de 100°C, et permettent le dépôt à moins de 200°C. Le ligand (COD) donne les meilleurs résultats en termes de qualité de film, avec des concentrations de cuivre supérieures à 96% et une conductivité d'environ 3 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. De la même façon, Kang *et al* ont comparé deux ligands, le 4-méthyl-1-pentène (MP) et le 3,3-diméthyl-1-butène (DMB) [124]. Comme précédemment, tous ces ligands donnent de très bons résultats, avec des vitesses de croissance élevées à basse température (100 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ à 150 – 200°C), et des résistivités très proches du cuivre massif.

Les β -dicétonates de cuivre fluorés semblent donc donner d'excellents résultats, avec des croissances de films de très bonne qualité à des températures inférieures à 200°C. Malheureusement, ces précurseurs contenant du fluor, ils ne sont pas adaptés au cahier des charges de l'application microélectronique. C'est probablement pour cela qu'ils n'ont pas été étudiés en ALD, étant préférable d'utiliser des ligands composés uniquement d'azote, oxygène, carbone et hydrogène dans ce cas.

Tran *et al* ont notamment travaillé à l'élaboration d'un précurseur β -dicétonate ne contenant pas de fluor. Ils ont évalué les (2-méthyl-3,5-hexandionate)-Cu-(bis(triméthylsilyl)acétylène) (ou (mhd)Cu(BTMSA)) et (1-cyclobutyl-1,3-butandionate)-Cu-(BTMSA) pour une utilisation en CVD [125, 126]. Les vitesses de croissances sont importantes (55 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$) pour des températures entre 200 et 225°C, et la résistivité des films est faible, mesurée à environ 3 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour le (mhd)Cu(BTMSA). De plus, ce dernier est suffisamment volatil pour être transporté à température ambiante. Ces deux précurseurs très prometteurs n'ont pas été évalués en ALD.

121. Toh, McNeill, *et al.*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2005. **16**: p. 437-443.

123. Kumar, Fronczek, *et al.*, Chemistry of Materials, 1992. **4**: p. 577-582.

124. Kang, Han, *et al.*, Thin Solid Films, 1999. **350**: p. 10-13.

125. Tran, Allavena-Valette, *et al.*, Polyhedron, 2009. **28**: p. 4091-4095.

126. Tran and Doppelt, Surface and Coatings Technology, 2007. **201**: p. 9066-9070.

Un autre β -dicétonate, le $(n\text{-Bu}_3\text{P})_2\text{Cu}(\text{acac})$ (bis(tri-*n*-butylphosphane)copper(I)acetylacetonate), montré en figure 34, a été testé par une équipe allemande pour le dépôt ALD d'oxyde de cuivre, qui sera réduit *a posteriori* [127-129]. Ce précurseur, ne contenant pas de fluor, présente une volatilité très faible comparée au Cupraselect : une pression de vapeur de 0,1 mbar est mesurée à 125°C environ, contre 15°C environ pour le Cupraselect. Les auteurs ont donc utilisé une température d'évaporation entre 85 et 100°C, la fenêtre ALD ayant été observée entre 110 et 125°C. Le gaz oxydant utilisé est de l'oxygène ayant circulé dans un bulleur d'eau. Il est intéressant de noter une grande influence du substrat : la vitesse de croissance mesurée sur SiO_2 est bien plus faible que celle sur TaN, elle-même plus faible que sur ruthénium (respectivement 0,05, 0,1 et 0,15 Å.cycle⁻¹). La rugosité d'un film de 3 nm sur SiO_2 a été mesurée à 0,25 nm RMS, valeur faible et proche de la rugosité du substrat. Les oxydes ainsi produits ont été réduits par un recuit sous acide formique (HCOOH) à 115°C pendant 20 min, et leur résistivité élevée, d'environ 1000 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, peut être expliquée par la faible épaisseur des films (moins de 10 nm). Ce précurseur semble très prometteur, mais le fait que les auteurs aient choisi de passer par le dépôt d'un oxyde pour le réduire par la suite semble indiquer un mauvais comportement lors d'une réduction directe pendant un dépôt.

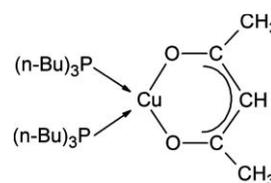


Figure 34 : Formule développée du $(n\text{-Bu}_3\text{P})_2\text{Cu}(\text{acac})$.

β -cétoniminates

Air Products s'est intéressé aux β -cétoniminates à travers de deux précurseurs, les KI3 et KI5 en [130-132], KI étant le sigle de KetoImine, c'est-à-dire cétonimine en français. Ces deux chimies ont été conçues dans le but d'avoir à disposition un bon précurseur de cuivre pour l'ALD. La seule différence entre ces deux précurseurs est la présence sur la molécule de KI5 de groupements CH_3 à la place des groupements CF_3 du KI3, permettant de rendre la molécule compatible avec les exigences de l'industrie microélectronique. Cette simple différence diminue la pression de vapeur d'un facteur 5.

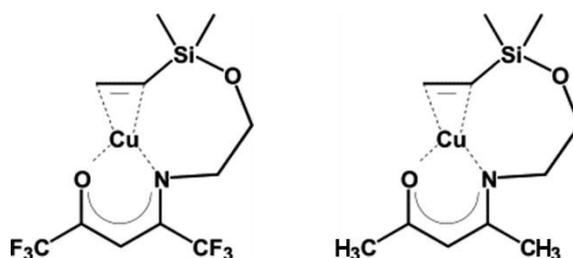


Figure 35 : Molécule de KI3 à gauche et de KI5 à droite.

Le KI5, plus intéressant, car non fluoré, a été utilisé à 250°C en association avec de l'acide formique, les films ainsi obtenus étant très conductifs, avec une résistivité mesurée à 1,77 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. Mais la rugosité des films, mesurée à plus de 60 nm RMS pour un film de 200 nm, est très importante.

127. Mueller, Waechter, *et al.*, Semiconductor Conference Dresden (SCD), 2011, 2011: p. 1-4.
 128. Waechter, Ding, *et al.*, Microelectronic Engineering, 2011. **88**: p. 684-689.
 129. Waechter, Oswald, *et al.*, Journal of The Electrochemical Society, 2009. **156**: p. H453-H459.
 130. Norman, Perez, *et al.*, Microelectronic Engineering, 2008. **85**: p. 2159-2163.
 131. Song, Norman, *et al.*, Microelectronic Engineering, 2010. **87**: p. 249-253.
 132. Norman, Perez, *et al.*, ECS Transactions, 2007. **3**: p. 161-170.

β-diiminate

Peu de β-diiminate de cuivre (I) ont été évalués pour les dépôts chimiques en phase vapeur. Thompson *et al* ont pu réaliser des dépôts ALD à partir de (VTMS)Cu(β-diiminate) présenté en figure 36 [133]. Les films obtenus présentent une grande pureté, avec une concentration de cuivre supérieure à 95%, et une faible rugosité, de 3 nm RMS pour des films de 8 à 70 nm, mais les dépôts se font sans saturation de la surface, suivant une dismutation très similaire à celle du Cupraselect, L étant le ligand diiminate:

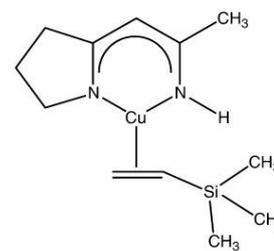


Figure 36 : (VTMS)Cu(β-diiminate) utilisé par Thompson *et al*.

Conclusions

Dans ce dernier cas et dans le cas du Cupraselect, la molécule passe par la formation d'un complexe de cuivre de degré d'oxydation (II), et peut se dismuter avant de saturer la surface du substrat, dégradant la conformité. L'usage de tels précurseurs de cuivre (I) est donc délicat en ALD, il peut donc être intéressant d'utiliser directement des complexes de cuivre (II) pour éviter cette dismutation. Pour conclure sur les β-dicétonates, β-diiminates et β-cétoniminates de cuivre (I), voici un tableau récapitulatif des propriétés intéressantes de ces précurseurs :

Tableau 2 : Récapitulatifs des dépôts obtenus à l'aide de β-dicétonates, β-diiminates et β-cétoniminates de cuivre (I).

Précurseur	Technique de dépôt	Température de dépôt	Résistivité / composition des films	Références
GigaCopper (hfac)Cu ^I (MHY)	CVD	200°C	3 μΩ.cm	[117, 120, 121]
Cupraselect (hfac)Cu ^I (VTMS)	CVD	200°C	2 μΩ.cm	[117-119, 122]
(hfac)Cu ^I (COD)	CVD	200°C	3 μΩ.cm	[123]
(hfac)Cu ^I (MP) / (hfac)Cu ^I (DMB)	CVD	200°C	2 μΩ.cm	[124]
(mhd)Cu ^I (BTMSA)	CVD	225°C	3 μΩ.cm	[125, 126]
(ⁿ Bu ₃ P) ₂ Cu ^I (acac)	ALD	115°C	1000 μΩ.cm (10 nm)	[127-129]
KI5 Cu ^I	CVD	250°C	1,77 μΩ.cm	[130-132]
(VTMS)Cu ^I (β-diiminate)	ALD	120°C	Cu > 95%	[133]

Nous allons maintenant passer en revue les β-dicétonates, β-diiminates et β-cétoniminates de cuivre (II) utilisés pour le dépôt de films de cuivre. Ce type de précurseur ayant été utilisé en ALD par plusieurs équipes, nous nous focaliserons sur les dépôts ALD et non CVD.

133. Thompson, Zhang, *et al.*, Thin Solid Films, 2009. **517**: p. 2845-2850.

ii. Cuivre (II)

Les précurseurs de cuivre (II) utilisés en ALD sont généralement des β -dicétonates ou des β -cétonimines. Nous allons commencer par décrire les β -dicétonates.

β -dicétonates

Le β -dicétonate fluoré $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ a été utilisé par Solanki et Pathangey [134] et par Solanki, Huo et McAndrew [135] pour le dépôt ALD. Les films ont été déposés par oxydation / réduction *in situ*, en utilisant donc des cycles ALD de 6 temps : précurseur / purge / oxydant / purge / réducteur / purge. L'oxydant utilisé est de l'eau, tandis que cinq réducteurs ont été évalués : méthanol, éthanol, isopropanol, monoxyde de carbone et formaline (37% formol, 10% méthanol + eau). Comme attendu en observant le diagramme d'Ellingham en figure 37, la formoline donne les meilleurs résultats grâce à une forte capacité de réduction du formol HCOH et une capacité de celui-ci de former facilement HCOOH en absorbant un atome d'oxygène. Le dépôt, réalisé à 300°C avec formoline, donne des films peu contaminés et peu oxydés (3% carbone et 3% oxygène), et la résistivité obtenue est égale à celle du cuivre massif pour des dépôts de plus de 60 nm. De plus, l'ALD a permis de diminuer la rugosité du film, passant d'un film de 8 nm RMS en CVD à 4 nm RMS en ALD, pour des films de respectivement 60 et 80 nm d'épaisseur.

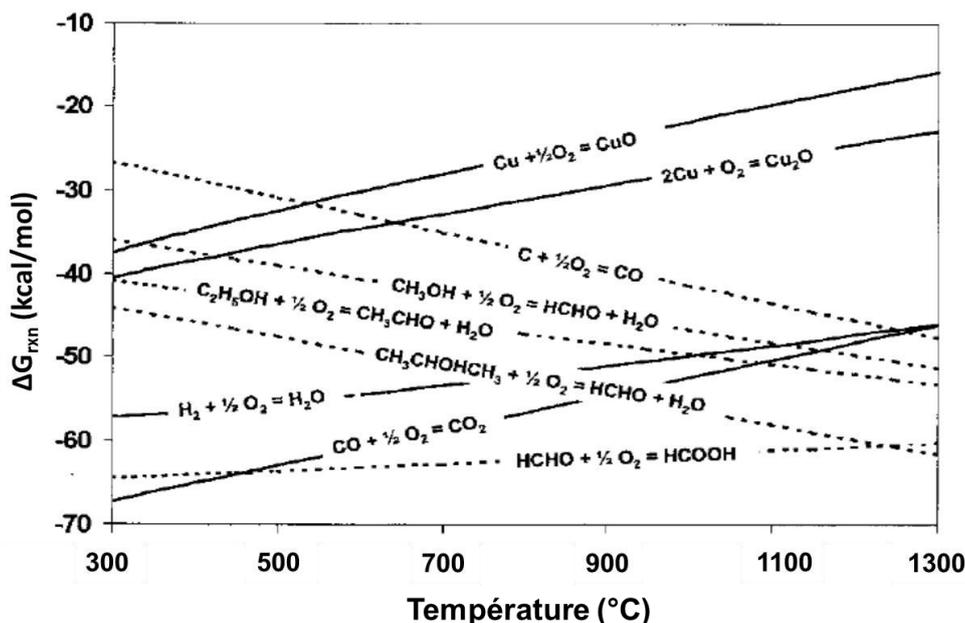


Figure 37 : Diagramme d'Ellingham d'efficacité de réduction de différents réactifs [135].

Malgré ces bonnes performances, ce précurseur contenant du fluor ne peut pas être recommandé pour l'usage en microélectronique.

134. Solanki and Pathangey, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2000. **3**: p. 479-480.

135. Huo, Raj, *et al.*, *Journal of materials research*, 2002. **17**: p. 2394-2398

135. Huo, Raj, *et al.*, *Journal of materials research*, 2002. **17**: p. 2394-2398

Utrianen *et al* ont évalué le précurseur non fluoré $\text{Cu}(\text{acac})_2$, [136] dont le ligand acac (acetylacetonato) est présenté sur la figure 38. Le résultat le plus intéressant de cette étude est que le précurseur réagit pour former un dépôt seulement dans une plage de température où il se décompose, et ce phénomène est exacerbé sur les substrats de verre. Ce précurseur ne semble donc pas adapté au dépôt ALD thermique à cause de son instabilité. Wu *et al* ont, eux, réalisé des dépôts PE-ALD avec ce même précurseur [137], dont les caractéristiques sont très bonnes : grande pureté (plus de 95% de cuivre), faible résistivité ($5,3 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour des films de 30 nm) et bonne continuité. Ce précurseur semble donc plus adapté aux dépôts assistés par plasma qu'au dépôt thermique.

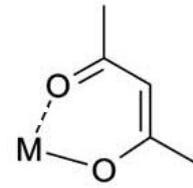


Figure 38 : Schéma du ligand acac.

Moon *et al* ont quant à eux utilisé le bis(1-diméthylamino-2-méthyl-2-butoxy)Cu (MABOC) pour le dépôt PE-ALD à basse température [138, 139]. La fenêtre ALD a été observée entre 100 et 180°C, et sur ces films, ils ont pu réaliser le dépôt électrolytique de cuivre, montrant que la résistivité des films, mesurée à $5 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, est suffisamment faible. Les dépôts adoptent des morphologies néanmoins très différentes dans la fenêtre ALD comme le montre la figure 39, passant de grains d'environ 50 nm à 100°C à de plus gros grains de 300 nm coalescés à 200°C. Ce précurseur est donc intéressant, et remplit toutes les conditions pour un précurseur ALD de cuivre idéal.

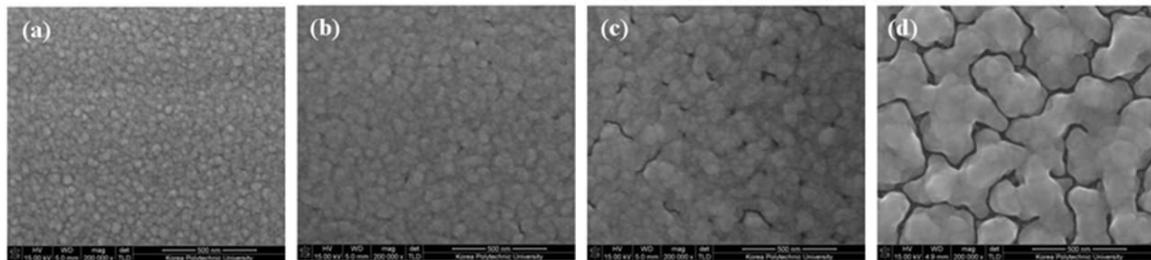


Figure 39: Morphologie du dépôt ALD de cuivre à l'aide du précurseur MABOC, pour des températures de 100°C (a), 150°C (b), 180°C (c) et 200°C (d) [138].

Le $\text{Cu}(\text{thmd})_2$ (tetraméthyl-1,3,5-heptanedionate) est probablement le précurseur de cuivre (II) qui a été le plus utilisé en ALD. Mane et Shivashankar [140, 141] et Hsu *et al* [142] l'ont notamment étudié en ALD thermique. La température de dépôt est de 350°C pour les premiers et les seconds ont mesuré une fenêtre ALD entre 190 et 260°C. Cependant, aucun auteur ne reporte d'analyse de contamination ou de mesures de résistivité. Jezewski *et al* ont,

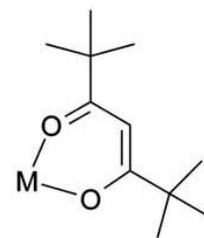


Figure 40 : Schéma du ligand thmd.

136. Utrianen, Kröger-Laukkanen, *et al.*, Applied Surface Science, 2000. **157**: p. 151-158.
 137. Wu and Eisenbraun, 2007: p. 2581-2585.
 138. Moon, Kwon, *et al.*, Nanoelectronics Conference (INEC), 2010 3rd International, 2010: p. 450-451.
 139. Moon, Han, *et al.*, Thin Solid Films, 2011. **519**: p. 3636-3640.
 138. Moon, Kwon, *et al.*, Nanoelectronics Conference (INEC), 2010 3rd International, 2010: p. 450-451.
 140. Mane and Shivashankar, Materials Science in Semiconductor Processing, 2004. **7**: p. 343-347.
 141. Mane and Shivashankar, Journal of Crystal Growth, 2005. **275**: p. e1253-e1257.
 142. Hsu, McCandless, *et al.*, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2009. **27**: p. 660-667.

eux, utilisé ce précurseur en PE-ALD [143] entre 60 et 400°C, et ont constaté une fenêtre ALD entre 90 et 250°C, avec des vitesses de croissance dépendante du substrat, de 0,1 Å.cycle⁻¹ sur SiO₂ et 0,2 Å.cycle⁻¹ sur TaN_x et or. Les films obtenus sont lisses, avec une rugosité maximale de 0,6 nm RMS pour un film de 22 nm sur substrat TaN. Ils ont également tenté de réaliser des dépôts en ALD thermique, sans grand succès : il a donc été conclu que ce précurseur se prête mal à l'ALD thermique. Les films déposés sont également fortement contaminés en oxygène (plus de 30%), ce qui peut dégrader une résistivité qui n'a pas été mesurée.

β-dicétominate et β-diiminat

Plusieurs β-dicétominate ont été également utilisés : Knisley *et al* ont évalué le Cu(OCHMeCH₂NMe₂)₂ montré sur la figure 41 [144], en utilisant de l'acide formique et de l'hydrazine comme gaz réducteur.

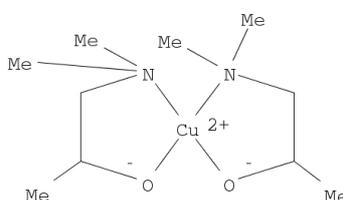


Figure 41 : Représentation du Cu(OCHMeCH₂NMe₂)₂.

Une fenêtre ALD a été observée entre 100 et 160°C, la pureté des films étant très bonne (plus de 95% de cuivre) et la résistivité mesurée pour des films fins de 50 nm est de 10 μΩ.cm environ, tandis que la rugosité est de 3,5 nm RMS pour ces films. Ce précurseur est donc un potentiel candidat pour l'ALD du cuivre, et semble prometteur.

Le dépôt ALD de cuivre utilisant le diéthylzinc comme réducteur, et le Cu(dmap)₂ (diméthylamino-2-propoxide) a été étudié par Lee *et al* [145]. La réaction voulue est singulière, puisque le but est, comme le montre la figure 42, que l'atome de zinc remplace le cuivre dans le précurseur de cuivre pour ainsi obtenir du cuivre métallique et du butane.

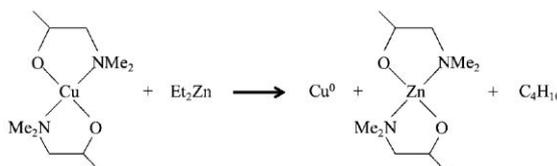


Figure 42 : Réaction entre le diéthylzinc et le Cu(dmap)₂.

Un plateau ALD a été observé entre 100 et 130°C, et la résistivité des films est très bonne : 2,78 μΩ.cm pour un film de 50 nm. Il a également été montré que la contamination en zinc est très faible en dessous de 120°C, mais qu'elle augmente fortement à partir de cette température à cause de

143. Jezewski, Lanford, *et al.*, Journal of The Electrochemical Society, 2005. **152**: p. C60-C64.

144. Knisley, Ariyasena, *et al.*, Chemistry of Materials, 2011. **23**: p. 4417-4419.

145. Lee, Hwang, *et al.*, Angewandte Chemie International Edition, 2009. **48**: p. 4536-4539.

la décomposition du Zn(dmap)_2 . La même approche a été adoptée par Vidjayacoumar *et al* [146], et ils ont également rajouté au ZnEt_2 le triméthylaluminium AlMe_3 et le triéthylbore BEt_3 . Le ZnEt_2 et le AlMe_3 montrent des réactivités similaires, tandis que le BEt_3 est bien moins réactif. En utilisant le diéthylzinc et le β -diiminato montré en figure 43, des dépôts contaminés en zinc (environ 10%) ont été obtenus entre 120 et 150°C, menant à des films assez peu résistifs, 89 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour un film de 120 nm. Le diéthylzinc est donc un réducteur intéressant, mais il implique une forte contamination des films en zinc au-dessus de 120°C, et la formation d'un alliage cuivre-zinc, ce qui peut dégrader la conductivité des films, la résistivité du zinc, de 5,95 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour du zinc massif, étant supérieure à celle du cuivre.

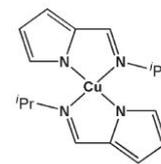


Figure 43 : $\text{Cu(Pyrlm}^i\text{Pr)}_2$ utilisé par Vidjayacoumar *et al*.

Le dernier β -dicétonate dont nous discuterons est le $\text{Cu(4-ethylamino-pent-3-ene-2-onate)}_2$, appelé plus simplement $\text{Cu(ethylketoniminato)}_2$, dont la représentation est visible sur la figure 44. Park *et al* ont étudié ce précurseur en ALD thermique sur des substrats de platine et de ruthénium [147, 148]. Ce précurseur permet le dépôt à basse température, les films les moins résistifs ayant été obtenus à 140°C sur ruthénium, et 180°C sur platine ; la résistivité mesurée est alors de, respectivement, 18 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour un film de 36 nm et de 7 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour un film de 17 nm. Ce précurseur permet donc le dépôt de couches peu résistives à basse température, et présente donc toutes les caractéristiques d'un précurseur idéal.

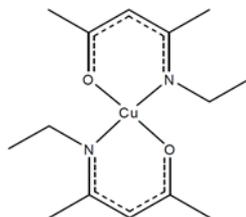


Figure 44 : Formule développée du $\text{Cu(ethylketoniminato)}_2$.

Après avoir passé en revue les précurseurs à base de β -dicétonates, β -diiminates et β -cétoniminates, qui sont sans aucun doute les ligands les plus utilisés pour la synthèse de précurseurs de cuivre pour l'ALD et la CVD, nous allons maintenant passer en revue les autres types de précurseurs, en commençant par les amidinates de cuivre.

c) Amidinates de cuivre (I)

Les amidinates de cuivre sont bâtis autour de deux atomes de cuivre (I), comme le montre la figure 45. Ces précurseurs ont été développés pour l'ALD du cuivre par l'équipe de Roy Gordon [149, 150], afin d'avoir à disposition des précurseurs volatils, à bas point de fusion, stables thermiquement, et ne se dismutant pas, permettant la saturation de surface lors de l'injection du précurseur.

146. Vidjayacoumar, Emslie, *et al.*, Chemistry of Materials, 2010. **22**: p. 4844-4853.

147. Park, Kim, *et al.*, Microelectronic Engineering, 2012. **89**: p. 27-30.

148. Han, Park, *et al.*, Interconnect Technology Conference, 2009. IITC 2009. IEEE International, 2009: p. 173-174.

149. Li, Barry, *et al.*, Inorganic Chemistry, 2005. **44**: p. 1728-1735.

150. Lim, Rahtu, *et al.*, Nat Mater, 2003. **2**: p. 749-754.

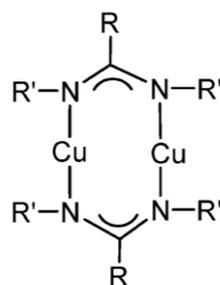


Figure 45 : Représentation d'un amidinate de cuivre typique.

Le seul amidinate de cuivre évalué dans la bibliographie en ALD est le N,N'-di-*sec*-butylacetamidinate de cuivre ($\text{Cu}^{\text{sBu-amd}}\text{)}_2$, R étant alors un groupement méthyle et R' un groupement *sec*-butyl. Ce précurseur a été utilisé dans de nombreux articles [151-156], tous issus des travaux de l'équipe de Gordon à l'exception des travaux de Martinson *et al* [152]. L'ensemble des auteurs montre des températures de dépôt optimales autour de 150°C, une décomposition du précurseur à partir de 200°C et une température de transport du précurseur élevée, de 110°C. Les rugosités reportées sont également élevées : avec par exemple une rugosité mesurée à 3 nm RMS pour un film de 3,4 nm d'épaisseur. La figure 46 montre le mécanisme de dépôt sur SiO_2 : un groupement amidinate se détache d'abord pour réaliser une liaison Cu-O en surface du substrat, puis l'injection d'un gaz réducteur (ici du dihydrogène) permet la réduction de la molécule et le dépôt de cuivre métallique.

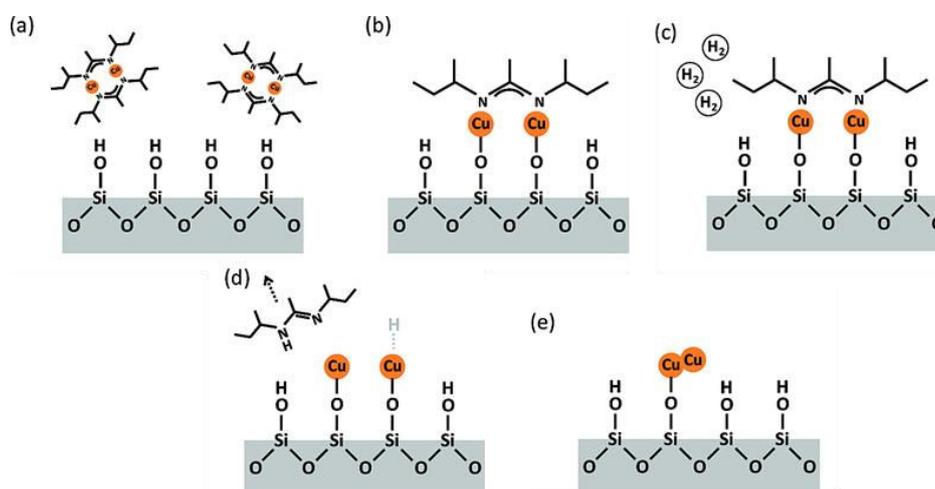


Figure 46 : Schéma de la réaction de $(\text{Cu}^{\text{sBu-amd}})_2$ avec H_2 sur un substrat de SiO_2 [156].

151. Li, Rahtu, *et al.*, Journal of The Electrochemical Society, 2006. **153**: p. C787-C794.
 152. Martinson, Elam, *et al.*, Applied Physics Letters, 2009. **94**: p. 123107-3.
 153. Ma, Guo, *et al.*, Chemistry of Materials, 2009. **22**: p. 352-359.
 154. Ma, Guo, *et al.*, Chemistry of Materials, 2011. **23**: p. 3325-3334.
 155. Ma, Zaera, *et al.*, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2012. **30**: p. 01A114-10.
 156. Dai, Kwon, *et al.*, Langmuir, 2010. **26**: p. 3911-3917.
 156. Dai, Kwon, *et al.*, Langmuir, 2010. **26**: p. 3911-3917.

La pureté des films est très bonne, avec des impuretés en dessous du pour cent, et la résistivité a été mesurée à $2,9 \mu\Omega.cm$.

d) Autres précurseurs de cuivre

Pour finir cette revue des précurseurs de cuivre, nous allons nous intéresser à un précurseur particulier par sa structure chimique, le $CpCuPEt_3$ (Cyclopentadienyl)Cu(triethylphosphine) montré en figure 47. Il a été utilisé par Hara *et al* au début des années 90 en MO-CVD à relativement haute température [157-159] autour de $600^\circ C$, mais Senocq *et al* l'ont utilisé en MO-CVD entre 150 et $290^\circ C$ [160]. La faible stabilité thermique de ce précurseur, qui se décompose dès $80^\circ C$, a été montrée par spectrométrie de masse, mais celle-ci ne se traduit pas par une contamination forte des films en carbone ou en phosphore ; malheureusement aucune mesure de résistivité n'a été faite sur ces films.

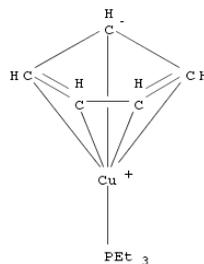


Figure 47 : Formule développée du $CpCuPEt_3$.

Air Liquide et l'université d'Albany ont testé le précurseur Abacus en PE-ALD [161-163], où la fenêtre ALD est à très basse température, entre 30 et $100^\circ C$. Les films déposés à $30^\circ C$ présentent une très faible rugosité ($0,62 \text{ nm RMS}$), contrairement aux films d'autres études, et la résistivité d'un film de 13 nm déposé à $30^\circ C$ est suffisamment basse pour permettre un dépôt électrolytique de cuivre.

e) Conclusions sur la chimie des précurseurs de cuivre

En conclusion de cette revue des précurseurs de cuivre disponibles, il est intéressant de noter les points suivants :

- la quasi-totalité des couches minces de cuivre réalisées présente une très forte rugosité et une croissance en grains, en CVD comme en ALD, rugosité souvent non mesurée, mais clairement visible sur les micrographies de couches minces. Celle-ci dépendant beaucoup de la chimie de réaction des précurseurs, il est nécessaire de développer des chimies permettant des dépôts les moins rugueux et les plus continus possible ;
- il existe une très grande variété de précurseurs de cuivre, sans qu'aucun ne fasse l'unanimité, contrairement aux précurseurs de Ta où deux précurseurs dominant le marché avec des résultats satisfaisants sur les films déposés.

-
157. Hara, Shinozawa, *et al.*, Journal of Crystal Growth, 1988. **93**: p. 771-775.
 158. Hara, Shinozawa, *et al.*, Japanese Journal of Applied Physics, 1991. **30**: p. L437.
 159. Otoma, Honda, *et al.*, Journal of Crystal Growth, 1991. **115**: p. 807-810.
 160. Senocq, Turgambaeva, *et al.*, Surface and Coatings Technology, 2007. **201**: p. 9131-9134.
 161. Mao, Eisenbraun, *et al.*, Advanced Semiconductor Manufacturing Conference (ASMC), 2011 22nd Annual IEEE/SEMI, 2011: p. 1-4.
 162. Mao, Eisenbraun, *et al.*, MRS Online Proceedings Library, 2009. **1195**: p.
 163. Mao, Eisenbraun, *et al.*, ECS Transactions, 2010. **33**: p. 125-135.

Cela montre donc bien la grande difficulté actuelle d'obtenir un précurseur de cuivre efficace, tant pour la CVD, l'ALD ou la PE-ALD. Le tableau 3 résume les caractéristiques des dépôts réalisés avec les précurseurs de cuivre cités ci-dessus :

Tableau 3 : Récapitulatif de précurseurs de cuivre utilisés en ALD et en CVD. Les précurseurs mis en évidence sont ceux qui seront évalués dans ce travail.

Précurseur	Technique de dépôt	Température de dépôt	Résistivité / composition des films	Références
Précurseurs halogénés				
Cu ^I Cl	ALD	450°C	nc	[108-115]
β-dicétonates, β-diiminates et β-cétoniminates de cuivre (I)				
GigaCopper (hfac)Cu ^I (MHY)	CVD	200°C	3 μΩ.cm	[117, 120, 121]
Cupraselect (hfac)Cu ^I (VTMS)	CVD	200°C	2 μΩ.cm	[117-119, 122]
(hfac)Cu ^I (COD)	CVD	200°C	3 μΩ.cm	[123]
(hfac)Cu ^I (MP) / (hfac)Cu ^I (DMB)	CVD	200°C	2 μΩ.cm	[124]
(mhd)Cu ^I (BTMSA)	CVD	225°C	3 μΩ.cm	[125, 126]
(ⁿ Bu ₃ P) ₂ Cu ^I (acac)	ALD	115°C	1000 μΩ.cm (10 nm)	[127-129]
KI5 Cu ^I	CVD	250°C	1,77 μΩ.cm	[130-132]
(VTMS)Cu ^I (β-diiminate)	ALD	120°C	Cu > 95%	[133]
β-dicétonates, β-diiminates et β-cétoniminates de cuivre (II)				
Cu ^{II} (hfac) ₂	ALD	300°C	1,7 μΩ.cm	[134, 135]
Cu ^{II} (acac) ₂	PE-ALD	100°C	5,3 μΩ.cm	[136, 137]
MABOC Cu ^{II}	PE-ALD	150°C	5 μΩ.cm	[138, 139]
Cu ^{II} (thmd) ₂	PE-ALD	150°C	O > 30%	[140-143]
Cu ^{II} (OCHMeCH ₂ NMe ₂) ₂	ALD	130°C	10 μΩ.cm	[144]
Cu ^{II} (dmap) ₂	ALD	115°C	2,8 μΩ.cm	[145]
Cu ^{II} (Pyrlm ^I Pr) ₂	ALD	135°C	89 μΩ.cm	[146]
Cu ^{II} (ethylketoiminate) ₂	ALD	180°C	7 μΩ.cm (17 nm)	[147, 148]
Amidines de cuivre (I)				
(Cu ^{II} (^s Bu-amd)) ₂	ALD	150°C	2,9 μΩ.cm	[149-156]
Autres précurseurs				
CpCu ^I PEt ₃	CVD	200°C	Pas de contamination carbone et phosphore	[157-160]
Abacus	PE-ALD	30°C	ECD possible	[161-163]

IV. Objectifs des travaux de thèse

Les techniques de PVD subissent des développements de plus en plus lourds afin d'être efficaces même dans des facteurs de forme pouvant aller jusqu'à environ 10, l'industrie préférant toujours rester sur les mêmes types de techniques d'élaboration. Néanmoins ces développements ne permettront pas de répondre à une demande pour des dépôts dans des structures à fort facteur de forme (supérieurs à 10), tels que les TSV. Nous nous attacherons donc à étudier l'ALD comme un moyen alternatif pour le dépôt des couches barrière et accroche dans les TSV. Un important travail de sélection des précurseurs étant nécessaire en amont de l'industrialisation, l'étude se concentrera sur l'évaluation de différents précurseurs de cuivre afin de sélectionner un candidat répondant au cahier des charges de la microélectronique. Le précurseur étudié sera évalué à partir de l'élaboration de films minces par ALD, mais aussi à partir de ses caractéristiques physicochimiques déterminées par spectrométrie de masse sur cellule d'effusion et par mesure de perte de masse. Seront évalués dans ce travail:

- Le $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{ethylketoimate})_2$, car les dépôts réalisés avec lui présentent d'excellentes caractéristiques, tant en terme de conductivité que de température de dépôt ;
- le $(\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tBu-amd}))_2$, car ce type de précurseur, spécifiquement développé pour l'ALD, semble très prometteur et a été évalué par peu d'équipes ;
- le $\text{CpCu}^{\text{I}}\text{PEt}_3$, car c'est un précurseur facilement disponible et se déposant à de faibles températures.

Nous étudierons également le dépôt de nitrure de tantale par ALD *via* l'étude d'un précurseur novateur, ayant une stabilité thermique plus importante que le PDMAT.

Enfin, les dépôts ALD de nitrure de tantale et de cuivre seront étudiés dans le cadre de la métallisation. Nous vérifierons ainsi que les couches élaborées par ALD possèdent les propriétés de barrière à la diffusion ou de résistivité suffisante pour leur intégration dans un procédé plus global.

Chapitre 2 : techniques expérimentales

Dans ce chapitre, nous allons présenter les moyens techniques mis en œuvre dans le cadre de ces travaux. Dans un premier temps, le réacteur utilisé pour l'élaboration de couches barrière et de couches d'accroche sera décrit précisément, afin d'en appréhender les caractéristiques techniques. Dans un second temps, le spectromètre de masse permettant l'étude thermodynamique de précurseurs sera détaillé. Nous décrirons plus particulièrement les spécificités qui permettent l'étude de composés organométalliques. Enfin, nous présenterons le dispositif ayant permis la mesure de la pression de vapeur des molécules étudiées durant ce travail.

I. Élaboration : le réacteur ALD

Le réacteur ALD utilisé durant ce travail est un réacteur d'ALD thermique à flux horizontal et à murs chauds. Conçu par la société AST (Advanced Surface Technology) en 2005 [164], ce réacteur a été par la suite largement repensé et amélioré au sein du laboratoire. Durant cette thèse, un important travail continu, en collaboration avec les personnels techniques du laboratoire SIMaP, a été fourni concernant l'évolution et la fiabilisation du bâti de dépôt.

1. Structure générale du réacteur

Le réacteur utilisé est composé de différents organes, chacun de ces organes ayant un rôle déterminant dans le déroulement du dépôt.

Les différents organes du bâti ALD sont, comme le montre la figure 48, les suivants :

- Sources :
 - sources de gaz : panneau de gaz,
 - sources des précurseurs liquides et solides : bulleurs ;
- zone d'admission des gaz dans le réacteur : hexagone ;
- zone de mélange des gaz et de dépôt : four ;
- zone de pompage : four de décomposition et pompe ;
- contrôle du dépôt : automate de contrôle.

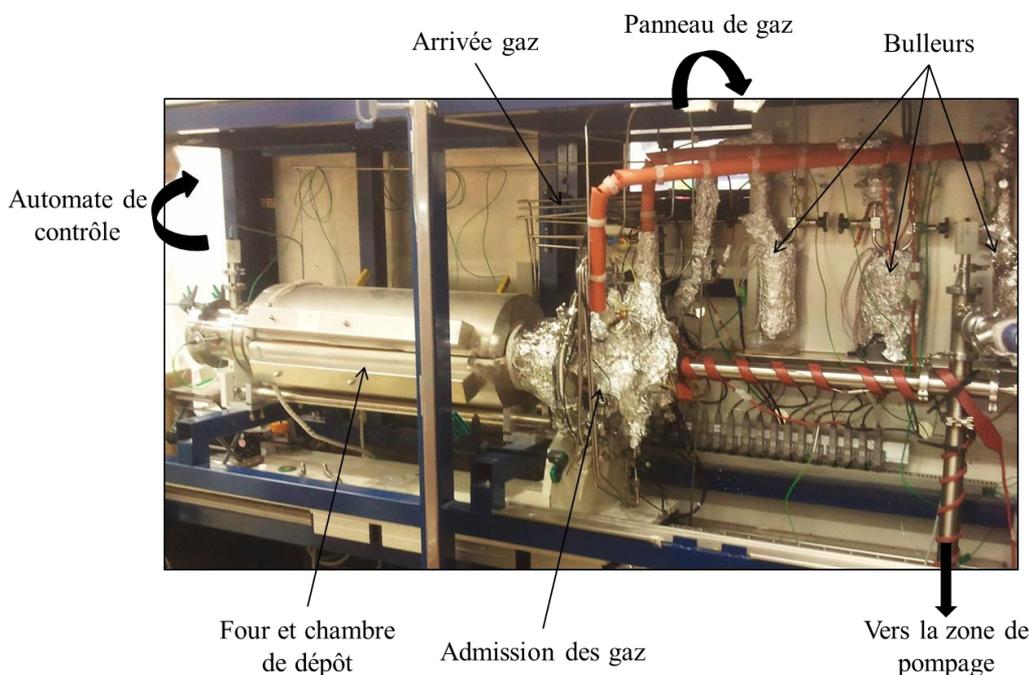


Figure 48 : Photographie du réacteur ALD (le panneau de gaz et le panneau de contrôle ne sont pas visibles sur cette vue).

164. Reijnen, *Gas-phase synthesis of sulfide absorbers for thin film and nanostructured solar cells*, 2003.

La zone four et chambre de dépôt étant elle-même séparée en trois parties décrites sur la figure 49 : les lignes de gaz, la zone de mélange des gaz et enfin la chambre de réaction. Ces pièces sont intégralement réalisées en quartz, afin de pouvoir être portées à des températures élevées tout en étant inertes chimiquement.

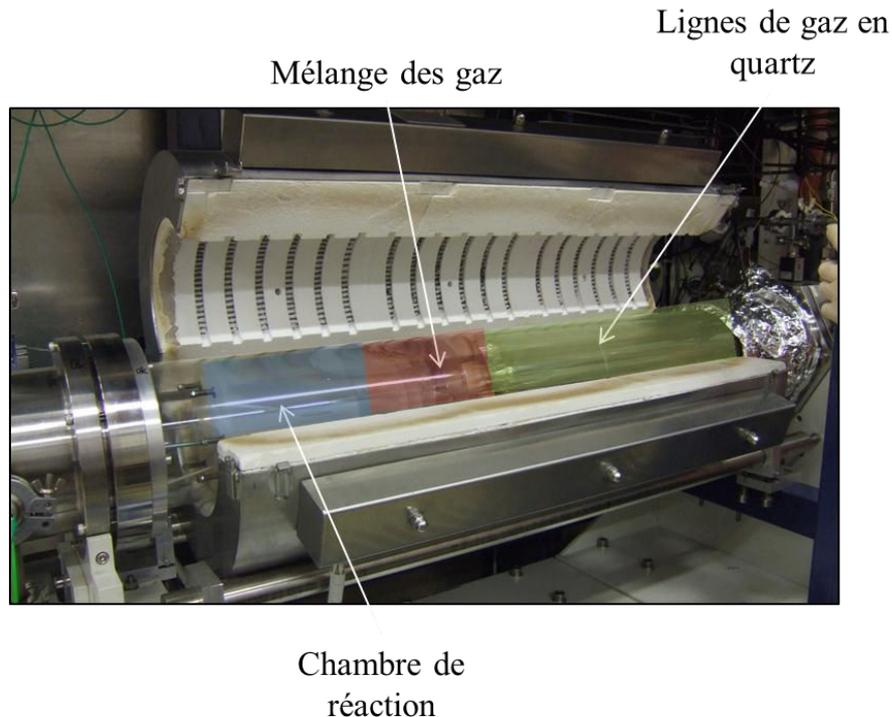


Figure 49 : Photographie de la zone du réacteur chauffée grâce au four.

Chacune de ces différentes zones va être détaillée par la suite, en expliquant leurs particularités.

2. Les différentes sources

Le bâti de dépôt utilisé dispose de 6 lignes de gaz. Les lignes numérotées 1 à 3 sont dédiées au transport de précurseur solide ou liquide, tandis que les lignes 4 à 6 sont dédiées à l'arrivée des gaz réactifs.

a) Source des précurseurs solides ou liquides : les bulleurs

Un bulleur est un dispositif permettant de transporter sous forme gazeuse des précurseurs liquides ou solides. Comme le montre la figure 50, un bulleur est un récipient étanche, réalisé généralement en acier inoxydable 316L, rempli avec la substance à transporter et muni d'une entrée de gaz vecteur. Ce gaz vecteur passe à travers le produit à vaporiser grâce à un tube plongeant, ainsi le gaz en sortie transporte le précurseur en phase gazeuse.

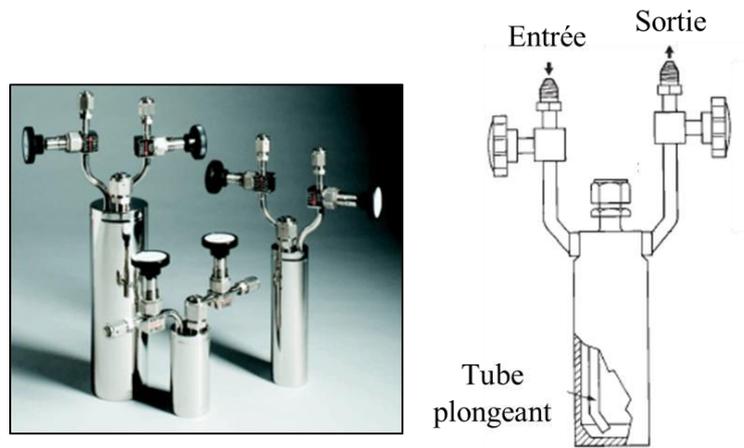


Figure 50 : Photographie et vue en coupe de bulleurs.

Les bulleurs sont généralement thermostatés, afin de contrôler la pression de vapeur du produit. En effet, le débit maximal de précurseur en sortie Q_{sortie} dépend de sa pression de vapeur P_{sat} selon la formule suivante [165] :

$$Q_{sortie} = \frac{P_{sat} Q_{entrant}}{P_{réact} - P_{sat}} \quad (2)$$

Avec $Q_{entrant}$ le débit de gaz vecteur en entrée, et $P_{réact}$ la pression en aval du bulleur, typiquement dans la chambre de réaction. Cette équation permet d'obtenir le débit maximal à l'équilibre de précurseur en sortie de bulleur, ce débit étant en pratique généralement plus faible à cause de limitations de transfert de chaleur, ou de vitesse de vaporisation par exemple. La température du bulleur doit donc être définie afin que la pression de vapeur soit égale à quelques pour cent de la pression dans la chambre de réaction, afin d'avoir un débit de précurseur égal à quelques pour cent du débit de gaz vecteur. Il est très important de ne pas avoir une pression de vapeur proche ou supérieure à la pression dans la chambre de réaction, le flux de sortie du précurseur Q_{sortie} tendant alors vers l'infini : le précurseur se vaporise alors théoriquement instantanément, et la quantité transportée devient très importante et incontrôlable.

Il existe également un autre type de source pour les précurseurs solide ou liquide, appelée *évaporateur*. Un évaporateur est un bulleur sans tube plongeant. Un évaporateur se comporte théoriquement de la même manière qu'un bulleur, mais en pratique le bulleur permet d'augmenter la quantité de précurseur transporté, car le gaz vecteur est plus favorablement chargé en précurseur gazeux. L'utilisation d'un évaporateur permet néanmoins de mieux contrôler le flux de précurseur en sortie, celui-ci étant le même que le dispositif soit rempli ou presque vide, ce qui n'est pas le cas d'un bulleur. Un bulleur sera ainsi généralement préféré dans le cadre d'expérimentation, permettant de maximiser la quantité de précurseur transporté, alors qu'un évaporateur sera préféré dans le cadre d'une utilisation industrielle, où la reproductibilité du procédé est primordiale.

165. Boichot and Baillet, *Cours "Génie de l'élaboration gaz-solide"*, 2011-2012, Grenoble INP - Phelma.

b) Source des précurseurs solides ou liquides : la nacelle

Lorsque le précurseur utilisé est solide ou liquide à la température de vaporisation, il est possible d'utiliser une nacelle, un récipient ouvert généralement en quartz pour être le plus inerte chimiquement, dans lequel est placé le précurseur (figure 51). La nacelle est positionnée dans le réacteur, au plus proche de la zone de réaction.

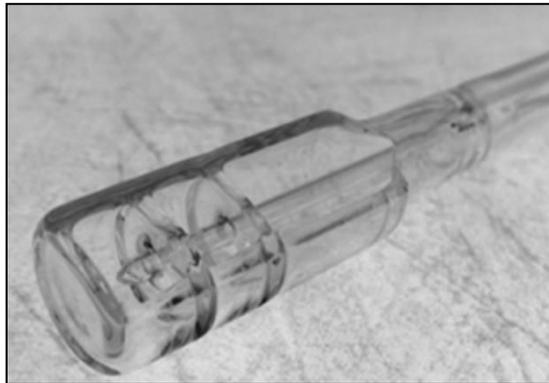


Figure 51 : Photographie d'une nacelle.

Dans notre cas, les nacelles se placent dans le four, dans les lignes d'arrivée de précurseur, comme nous le décrirons par la suite lors de la description de l'hexagone. Le flux effusant de la nacelle atteint la chambre de réaction de façon contrôlée grâce à l'utilisation de la vanne virtuelle, qui sera décrite ultérieurement.

Les principaux avantages des nacelles par rapport aux bulleurs sont :

- la possibilité de vaporiser le produit à des températures plus élevées qu'en bulleur, n'étant pas limité par la conception de la zone d'admission des gaz (présence de joints non résistants à la température par exemple) ;
- le transport favorisé du précurseur gazeux. les distances à parcourir par les vapeurs étant alors plus faibles, ceci peut être un grand avantage lors de l'utilisation de précurseurs peu stables.

Mais l'utilisation d'une nacelle rend très difficile le contrôle du flux de précurseur transporté, et la nacelle devant être remplie à l'extérieur du bâti puis chargée ouverte dans le bâti, il est impossible de l'utiliser avec des précurseurs sensibles à l'air. Cette solution est donc généralement utilisée uniquement lorsqu'il n'est pas possible d'utiliser un bulleur.

c) Les sources de gaz : le panneau de gaz

Le réacteur ALD utilisé possède 6 lignes de gaz différentes, chacune de ces lignes étant associée à une ligne d'argon, permettant la purge durant les cycles de dépôt ALD.

La figure 52 montre le panneau de gaz, disposé à l'arrière de la machine. Le gaz de purge, également utilisé comme gaz vecteur et comme gaz de balayage du réacteur, est de l'argon Air Liquide Alphagaz 2 (taux d'oxygène et d'eau inférieur à 0,5 partie par million molaire). Les trois lignes numérotées 1, 2 et 3 servant pour le transport de précurseurs solides ou liquides.

Tous ces gaz sont de qualité équivalente à l'argon, avec un taux d'impuretés inférieur à la partie par million molaire. La ligne 5 est équipée d'une vanne 3 voies permettant de choisir le gaz réducteur : soit le dihydrogène, soit le silane, le débitmètre massique étant calibré pour l'usage du dihydrogène.

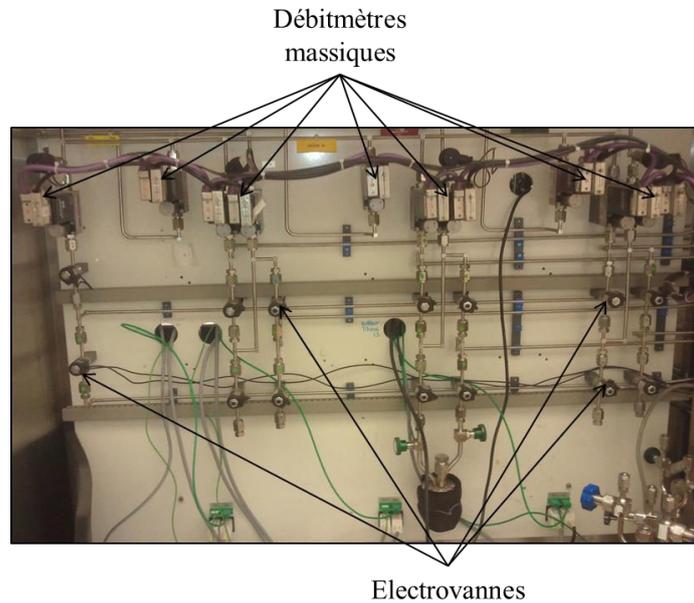


Figure 52 : Photographie du panneau de gaz de l'outil ALD.

Le schéma générique d'une ligne de gaz est présenté sur la figure 53. La vanne 7, correspondant au retour de vide lors de l'utilisation de la vanne virtuelle, n'est pas représentée dans ce schéma.

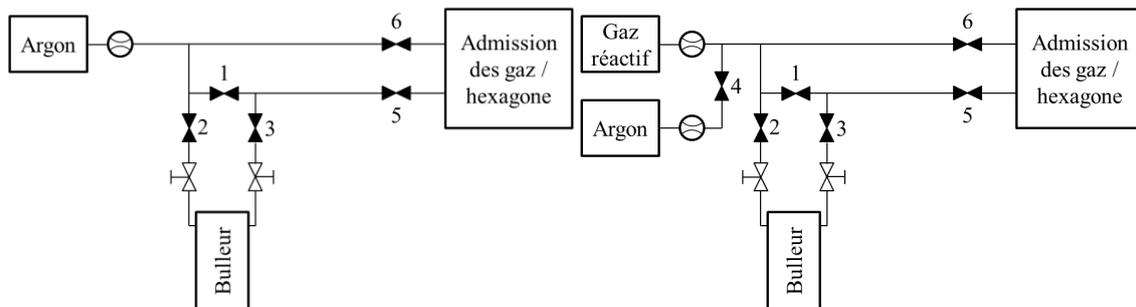


Figure 53 : Schéma d'une ligne de gaz, pour les lignes 1, 2 et 3 (gauche) et 4, 5 et 6 (droite).

Les lignes de gaz situées entre les bulleurs et l'hexagone, sur les lignes 1, 2 et 3, sont thermostatées à une température supérieure à celle du bulleur, afin que le précurseur ne s'y condense pas. Il est également possible de placer un bulleur sur les lignes 4, 5 et 6, mais celui-ci ne peut pas être thermostaté et les lignes de gaz conduisant à l'hexagone ne sont pas chauffées.

d) Particularité du réacteur : la vanne virtuelle

La photographie de la figure 49 met en évidence une grande distance entre la zone de dépôt et l'hexagone d'admission et de distribution des gaz. Ainsi, pendant un dépôt ALD, lorsque les vannes

d'arrivée de précurseurs sont fermées au niveau de l'hexagone, par exemple lors d'une étape de purge, la quantité de précurseur restant dans les lignes de gaz en quartz pourra diffuser jusqu'au substrat. Ceci pose principalement problème si, des molécules de précurseurs peuvent diffuser jusqu'au substrat pendant l'admission de gaz réactif : on a alors réalisation d'un dépôt avec envoi simultané des deux précurseurs, de la même façon qu'en CVD.

Afin de pallier ce problème, il est nécessaire d'avoir une vanne au plus proche de la zone de réaction : la vanne virtuelle, qui est une vanne à bouchon gazeux. Le principe de cette vanne est expliqué sur la figure 54 :

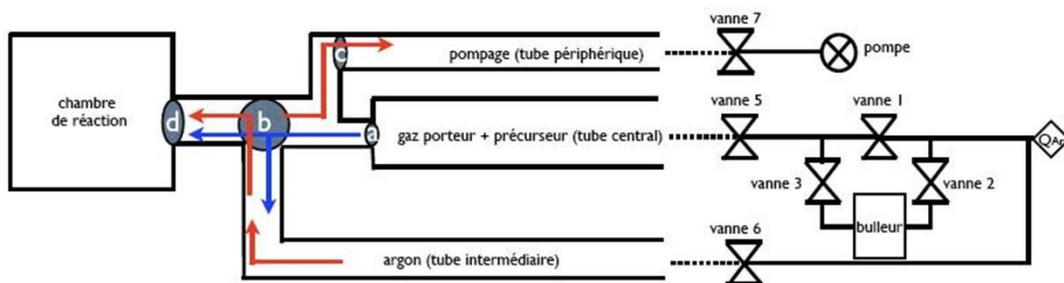


Figure 54 : Schéma de principe de la vanne virtuelle. Les flèches bleues représentent le flux des gaz lors de l'injection de précurseur, et les flèches rouges le flux de gaz lors de l'activation de la vanne virtuelle.

Chacune des six lignes est ainsi subdivisée en trois sous-lignes : une arrivée de gaz réactif (ou de précurseur avec son gaz vecteur), une arrivée d'argon et un retour de vide, les vannes de contrôle de ces sous-lignes étant situées sur l'hexagone décrit par la suite. Ces trois sous-lignes se présentent physiquement dans le réacteur sous forme de trois tubes concentriques en quartz aboutissant sur une pièce réalisant l'homogénéisation des flux de gaz. Pendant l'injection de précurseur, seul le tube central est alimenté en gaz, et lorsque l'injection de précurseur est terminée, le tube central n'est plus alimenté et les deux autres tubes sont ouverts : un flux d'argon passe alors devant l'extrémité du tube central entraînant le précurseur vers le tube périphérique, ce qui empêche le précurseur de diffuser jusqu'au réacteur.

Durant les cycles ALD, la vanne virtuelle fonctionne pendant les purges. Cette vanne permet également de contrôler l'injection de précurseur lors de l'utilisation d'une nacelle, que nous allons décrire ci-après.

e) Scénarii d'ouverture et fermetures de vannes

Les différents scénarii d'ouvertures / fermetures des vannes sont notés dans le tableau ci-après, les numéros de vannes étant rappelés sur la figure 55 :

Tableau 4 : Vannes ouvertes (O) et fermées (X) lors de différentes étapes du dépôt ALD.

Commande	Vanne 1	Vanne 2	Vanne 3	Vanne 4	Vanne 5	Vanne 6	Vanne 7
Injection précurseur bulleur	X	O	O	X	O	X	X
Purge / vanne virtuelle	X	X	X	X	X	O	O
Injection gaz réactif	O	X	X	X	O	X	X

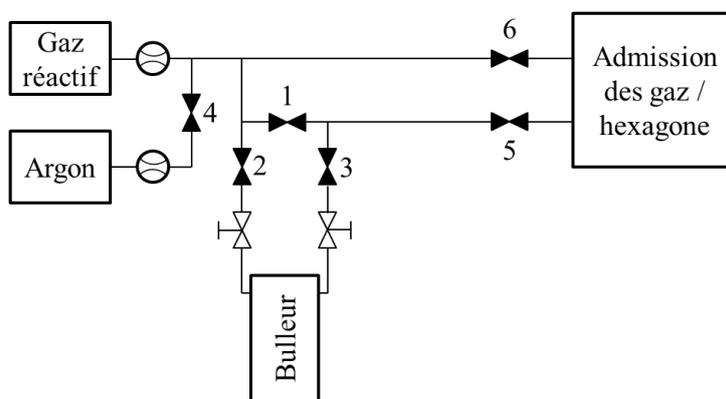


Figure 55 : Rappel du schéma d'une ligne de gaz et des numéros de vannes.

3. La distribution des gaz : l'hexagone

L'hexagone est un ensemble de trois pièces métalliques faisant la jonction entre les lignes d'arrivée de gaz en acier inoxydable et le réacteur en quartz. Sur cet hexagone sont aussi connectées les vannes 5, 6 et 7 de chaque ligne de gaz, la vanne 7 étant une vanne reliée au système de pompage.

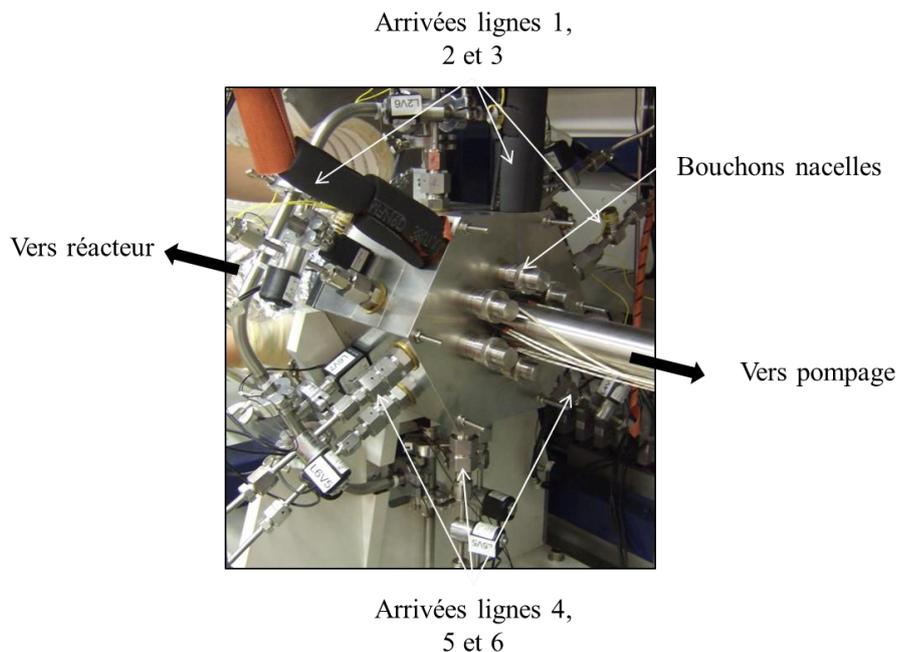


Figure 56 : Photographie de l'hexagone.

Sur cette pièce est également présente une série de 6 bouchons permettant l'installation de nacelles. Ces bouchons donnent en effet directement accès au tube central de chaque ligne. La photographie de la figure 57 montre la façon dont les différents tubes concentriques sont emmanchés dans l'hexagone, l'étanchéité étant faite grâce à l'utilisation de joints élastomères en Viton.

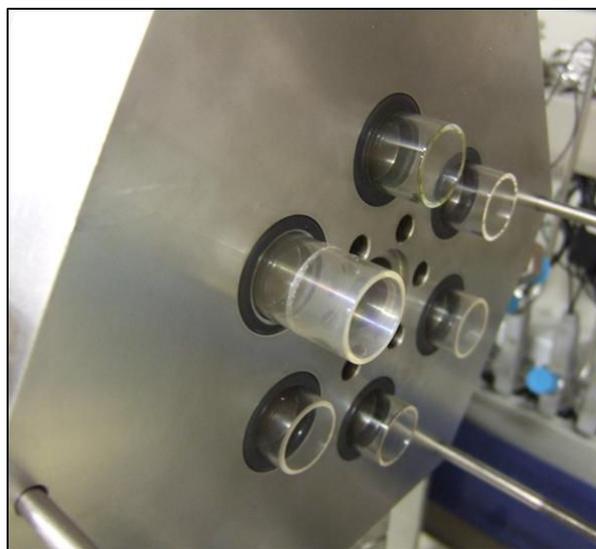


Figure 57 : Vue des lignes en quartz emmanchées dans l'hexagone lors d'un démontage de celui-ci.

L'hexagone est thermostaté afin d'empêcher la condensation de précurseur. L'étanchéité se faisant grâce à des joints élastomère, cette pièce contient une grande quantité de joints : pour chaque ligne, trois arrivées de lignes de gaz en acier et trois tubes en quartz, soit six joints par lignes, auxquels il faut

ajouter deux joints pour le retour de vide, soit un total d'environ quarante joints. La température de cette pièce est limitée à environ 110°C : il a été constaté à des températures supérieures, avec l'utilisation de gaz corrosifs tels que l'ammoniac, que ces joints se dégradent très rapidement, créant de nombreuses microfuites. Afin de conserver une marge de sécurité, la température maximale de cette pièce sera de 100°C.

4. Zone de chauffage et de dépôt

a) *Zone de réaction*

Le four utilisé possède trois zones de chauffages régulées indépendamment, permettant d'obtenir un gradient de température au sein de celui-ci. Ces trois zones correspondent respectivement aux lignes de gaz en quartz, à la zone de mélange et de vanne virtuelle et à la zone de dépôt. Ces zones peuvent être chauffées jusqu'à une température de 450°C.

Les volumes vides de la chambre de réaction sont montrés sur la figure 58. Les six lignes d'arrivée de gaz aboutissent sur une pièce concentrant tous les flux au centre, puis une pièce homogénéise le flux sur toute la largeur de la chambre de réaction. Cette dernière a un volume très faible, sa hauteur étant de 3 mm. Le retour de vide se fait *via* un volume mort à l'arrière de la zone de réaction.

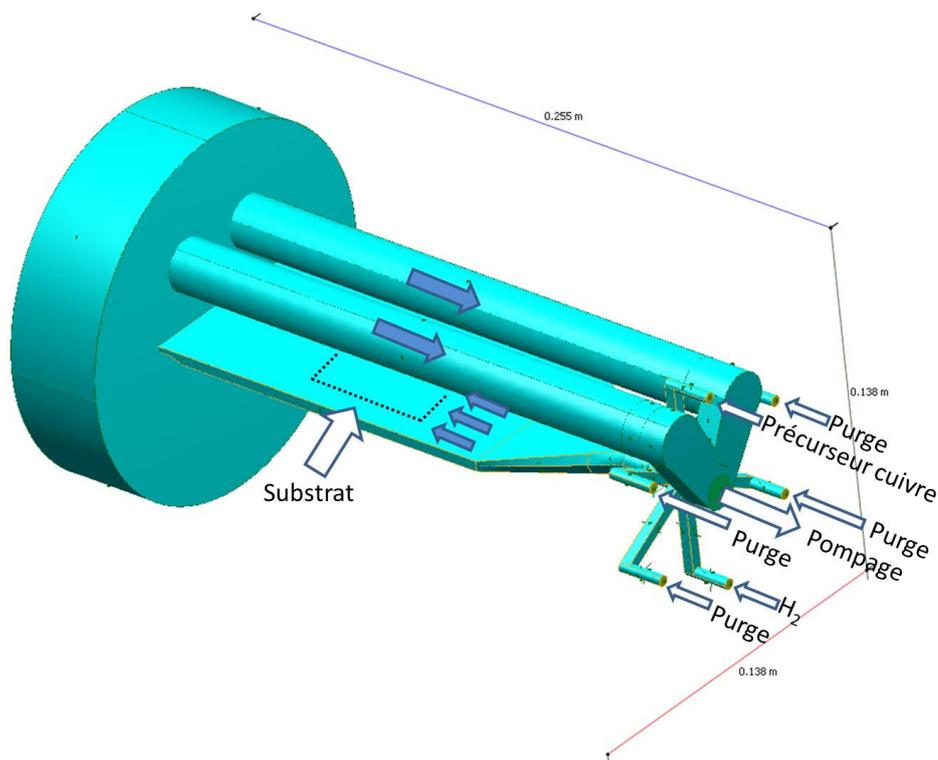


Figure 58 : Volumes vides de la chambre de dépôt, des arrivées de gaz et du retour de vide [96].

L'ensemble de la chambre de réaction est usiné dans des pièces en quartz, comme le montre la figure 59. Le faible volume de la chambre de réaction permet d'obtenir des vitesses de déplacements

96. Brizé, Prieur, *et al.*, Chemical Vapor Deposition, 2011. 17: p. 284-295.

gazeux élevées, pouvant atteindre 100 m.s^{-1} , et ainsi des vitesses de balayage de la chambre élevée, permettant d'abaisser les temps de purges.

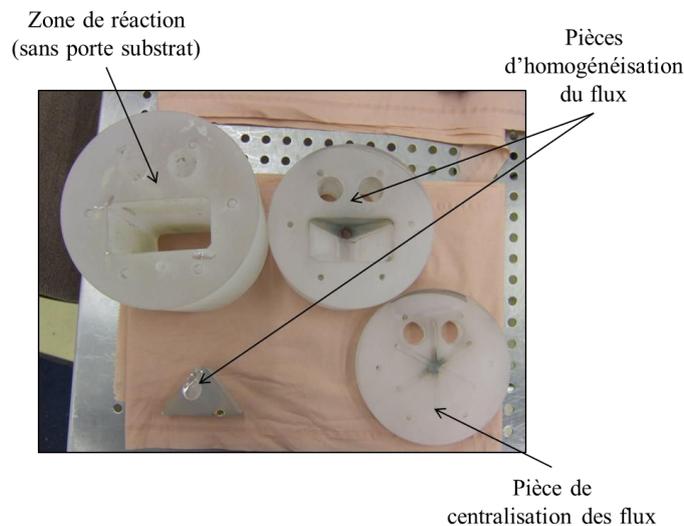


Figure 59 : Pièces en quartz composant le réacteur.

b) Porte-substrats disponibles

Trois porte-substrats sont disponibles : un porte-substrat simple en quartz, un porte-substrat chauffant, et une microbalance à quartz.

i. Porte-substrat en quartz

Le porte-substrat en quartz permet de réaliser des dépôts ALD « murs chauds ». Il est muni d'un espace permettant d'accueillir des substrats de $5 \times 5 \text{ cm}^2$.

ii. Porte-substrat chauffant

Un porte-substrat chauffant a été mis en place pendant ce travail, permettant de passer d'un réacteur à murs chauds à un réacteur à murs « tièdes ». Ce porte-substrat est décrit plus en détails sur la figure 60. Ce système est composé d'une plaque en acier inoxydable 316L dans laquelle est placée une résistance Thermocoax, adaptée au vide. Cette résistance est alimentée par l'extérieur *via* deux passages étanches brasés sur la porte du bâti. Un emplacement pour un thermocouple de régulation a été percé dans cette plaque chauffante, permettant de connaître avec précision sa température.

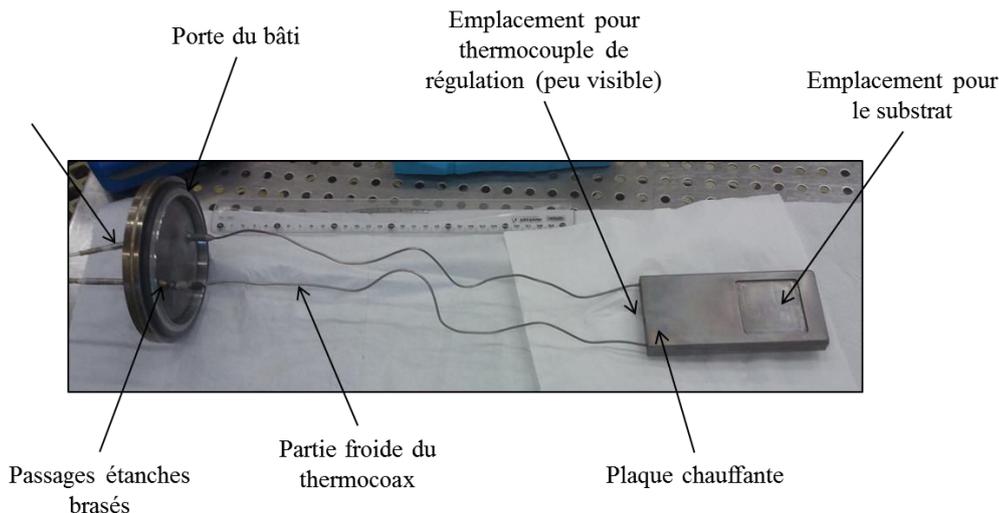


Figure 60: Photographie du porte-substrat chauffant.

Les résistances Thermocoax sont des résistances possédant un blindage électromagnétique, de faible diamètre et pouvant être mis en forme. Ils sont constitués d'un fil résistant noyé dans une poudre d'isolant, le tout étant placé dans une gaine métallique étanche. L'utilisation d'une telle résistance a été rendue obligatoire à cause du vide régnant dans le réacteur. En effet, une précédente version de cette plaque chauffante avait été réalisée autour d'une résistance non blindée, et celle-ci ne permettait pas l'utilisation dans notre bâti : lors de l'injection d'argon, les sécurités électriques du substrat chauffant disjonctaient. Ceci est probablement dû à l'ionisation partielle du gaz menant à des courts-circuits entre la résistance et la masse électrique du bâti, même à basse tension (12 V).

Ce système permet de chauffer le substrat à très hautes températures, jusqu'à 700°C, mais également de baisser les températures du four, limitant les risques de décomposition du précurseur : tandis que lors de l'utilisation d'un réacteur à mur chaud, le précurseur peut se dégrader lors de son transport jusqu'à la chambre de réaction, l'utilisation de la plaque chauffante permet de chauffer uniquement le substrat, et ainsi de placer l'ensemble du réacteur à basse température. Pour ces raisons, l'utilisation du porte-substrat chauffant sera privilégiée durant ce travail.

iii. Microbalance à quartz

La microbalance à quartz est un substrat actif, qui s'insère à la place du porte-substrat. Une photographie de celle-ci est montrée sur la figure 61. La tête de la microbalance est entourée d'une plaque métallique non visible sur la photographie, permettant de conserver un flux gazeux homogène sur toute la largeur de la chambre de réaction.



Figure 61 : Photographie de la tête de la microbalance.

Une microbalance à quartz fonctionne selon le principe suivant : un cristal piézoélectrique servant de substrat, généralement en quartz, est placé entre deux électrodes et soumis à un champ électrique alternatif de fréquence choisie, et ainsi vibre à une fréquence choisie comme étant sa fréquence de résonance. Tout dépôt de masse Δm se réalisant sur la surface du résonateur se traduit par un décalage de la fréquence de résonance Δf_m tel que [166] :

$$\Delta f_m = -N \frac{2f_0^2}{\sqrt{\rho_q \mu_q}} \frac{\Delta m}{S} \quad (3)$$

Avec S l'aire de l'électrode, N le rang harmonique ($N=1, 3, 5, \dots$) généralement égal à 1, ρ_q la masse volumique du quartz et μ_q son module de cisaillement. Ainsi, la variation de la masse du résonateur est directement proportionnelle à la variation de la fréquence de résonance. L'électronique permettant une mesure de la fréquence de résonance très précise, il est possible d'atteindre à l'aide d'une telle balance des résolutions de $0,1 \text{ ng.cm}^{-2}$, d'où son nom de microbalance ou nanobalance.

La mesure avec un tel système étant sensible à la pression [167], et la pression variant typiquement entre 1 et 5 mbar pendant les dépôts ALD sur notre bâti, il est nécessaire lors de l'utilisation d'une microbalance à quartz de décorrélérer le signal provenant d'une prise de masse réelle d'une variation de pression. Pour cela, des dépôts sans passage du gaz vecteur dans les bulleurs ont été réalisés, simplement en utilisant la vanne 1 en lieu et place des vannes 2 et 3 utilisées pour le transport d'un produit d'un bulleur. Ces essais ont permis de quantifier l'erreur due à la variation de pression. Comme le montre la figure 62, celle-ci est de l'ordre de 50 ng.cm^{-2} . On constate également sur cette figure que la microbalance tend à dériver au cours du temps : un temps mort de 50s a donc été mis en place avant et après chaque mesure afin d'estimer cette dérive et de corriger la prise de masse mesurée sur l'ensemble du dépôt.

166. Pauporté and Lincot, Techniques de l'ingénieur, 2006.

167. Mecea, Carlsson, *et al.*, Sensors and Actuators A: Physical, 1996. **53**: p. 371-378.

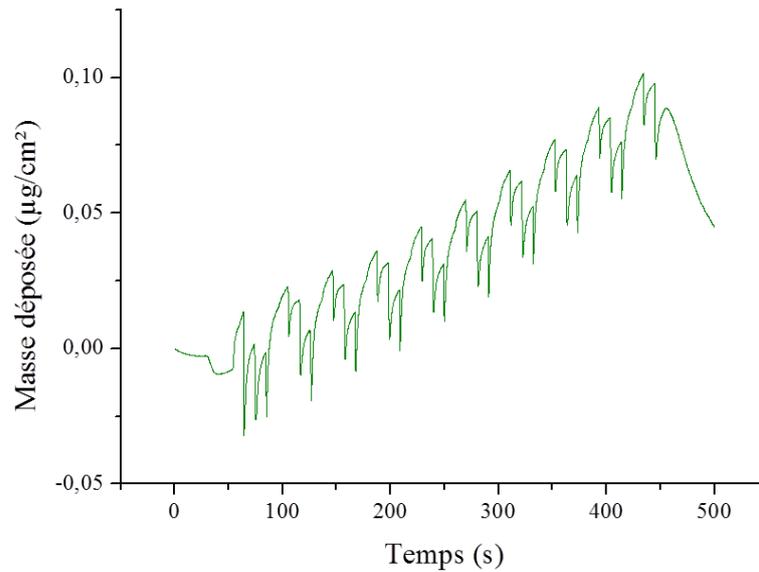


Figure 62 : Courbe microbalance d'un similidépôt de 20 cycles ALD, de durée d'injections 5s / 1s / 3s / 1s, respectivement pour l'argon « précurseur », la purge, du dihydrogène, et la purge finale.

Comme on le voit sur le signal issu d'un dépôt présenté sur la figure 63, les différentes étapes du cycle ALD (injection de précurseur, purges...) sont aisément identifiables, et le gain de masse pendant ces étapes est facilement quantifiable.

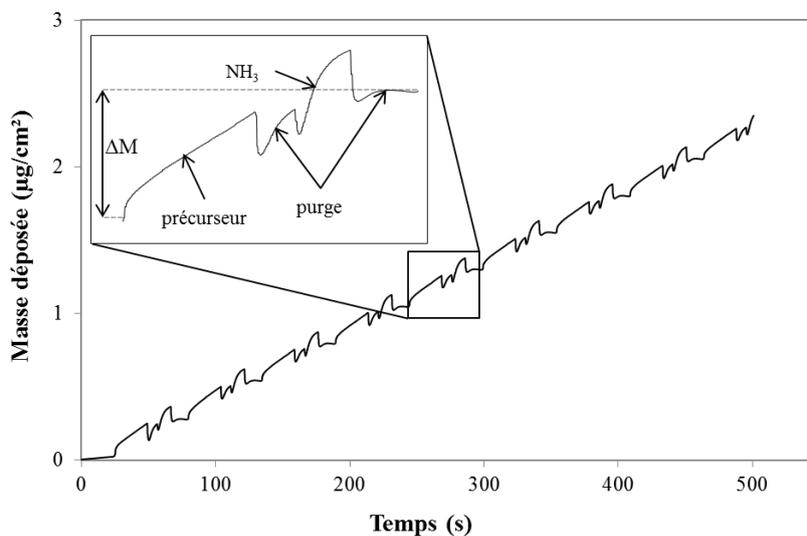


Figure 63 : Signal typique de la microbalance à quartz lors d'une expérience de dépôt de nitrure de tantale avec le précurseur IGTDT, qui sera étudié par la suite.

La vitesse de croissance correspond ici au gain de masse par cycle (ΔM), que l'on moyenne sur 20 cycles ALD. Les différentes conditions expérimentales sont ainsi comparées en termes de gain de masse par cycle. La précision lors de cette mesure est estimée à $\pm 3 \text{ ng.cm}^{-2}.\text{cycle}^{-1}$.

Le système choisi ici est une microbalance Inficon BK-A0F, associée à une électronique de contrôle Inficon XTC/2, relié à un ordinateur est piloté grâce à un programme Matlab, permettant d'enregistrer les mesures directement sur ordinateur. Les cristaux de quartz utilisés sont revêtus d'un film d'or, de fréquence de résonance 6 MHz.

L'utilisation de la microgravimétrie à quartz est très intéressante lors de l'optimisation de procédés de dépôt, car elle permet d'évaluer un grand nombre de paramètres, puisque chaque expérience ne nécessite que quelques cycles pour être significative et puisque la vitesse de croissance est obtenue immédiatement.

5. Le système de pompage

Le système de pompage de l'ALD est composé de deux entités : un système de décomposition des précurseurs restant en phase gazeuse, et la pompe à vide. Le système de décomposition est un four tubulaire chauffé à 500°C, décomposant les organométalliques et produits de réactions en composés plus légers. La pompe utilisée est une pompe sèche, une Triscroll 300 de la marque Varian, permettant d'atteindre un vide de 10^{-2} mbar. Durant le dépôt ALD, la pression du réacteur se situe entre 1 et 5 mbar, selon les flux gazeux.

6. L'automate de contrôle

L'ensemble des débitmètres, des électrovannes et des températures est contrôlé par un automate Eurotherm T800, permettant une grande souplesse d'utilisation. Celui-ci est en effet programmé pour lire des recettes préparées sur un ordinateur externe, permettant une grande liberté dans le choix des ouvertures de vannes. Les principales caractéristiques de cet automate sont les suivantes :

- possibilité de contrôler manuellement chaque organe du réacteur ;
- possibilité de réaliser des cycles ALD de 6 temps ;
- possibilité de réalisation de multimatériaux, ou de matériaux à gradients de concentration, grâce à la possibilité d'enchaîner automatiquement plusieurs recettes ;
- vue synthétique en une page de l'état de chacune des sondes du réacteur ;
- démarrage automatique du dépôt quand la température de consigne est atteinte ;
- extinction automatique en fin de manipulation.

Une vue de l'écran de contrôle de l'automate est montrée figure 64.

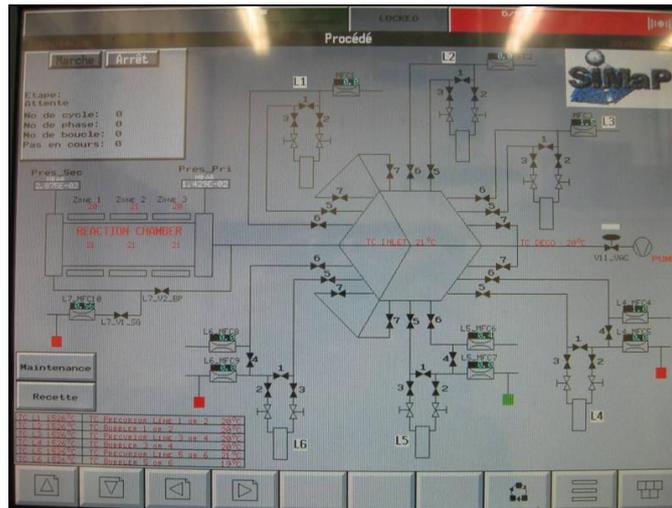


Figure 64 : Vue de l'écran principal de l'automate T800.

Cette version avancée du logiciel de contrôle a été mise en place pendant ce travail, la version précédente ne permettait pas une grande liberté de programmation de recettes. La mise en place de cette version a été notamment motivée pour la réalisation de multicouches, tels qu'une couche de nitrure de tantale suivie d'une couche de cuivre, et également pour la réalisation de cycle ALD à six temps, permettant l'oxydation puis la réduction *in situ* du film déposé à chaque cycle.

II. Étude du précurseur : le spectromètre de masse

La spectrométrie de masse à haute température, aussi appelée spectrométrie de masse sur cellule d'effusion ou sur faisceau moléculaire, est une technique de caractérisation performante pour l'étude des processus de vaporisation de phases condensées. Il est possible avec cette technique analytique de suivre la stabilité des molécules en phase gazeuse ainsi que leur éventuelle décomposition thermique. Dans le cadre de l'étude de composés organométalliques comme les précurseurs utilisés en dépôts chimiques, cela permet cerner les étapes de l'éventuel craquage thermique de la molécule, et ainsi de mieux comprendre les réactions menant au dépôt chimique ; la technique permet également une mesure précise de la pression de vapeur du composé étudié.

Afin de s'affranchir de tous problèmes de contamination des précurseurs organométalliques due à une exposition à l'air ambiant, une cellule d'effusion étanche et isolée de l'air ambiant a été développée au laboratoire SIMaP spécifiquement pour l'étude thermodynamique des précurseurs organométal-

liques utilisés en ALD [50, 98-100, 168, 169]. Nous allons maintenant décrire le spectromètre de masse ainsi que la cellule d'effusion utilisée durant ce travail.

1. Principe de la méthode de spectrométrie de masse sur cellule d'effusion

La spectrométrie de masse sur cellule d'effusion est, comme son nom l'indique, basée sur l'utilisation d'une cellule d'effusion thermostatée d'où est extrait un jet moléculaire. L'ensemble du spectromètre est maintenu sous vide secondaire, à environ 10^{-8} mbar. Le jet moléculaire est obtenu à basse pression, conditions dans lesquelles les collisions entre molécules sont très faibles ; on parle alors de régime de Knudsen, dont la pression maximale est d'environ 10^{-1} mbar. Ce jet moléculaire effusant de la cellule est collimaté à l'aide de deux diaphragmes placés à la verticale de la cellule, comme le montre la figure 65, afin de s'assurer que les molécules parvenant à la chambre d'ionisation proviennent bien de la cellule, et non de jets parasites.

50. Monnier, *Etude des dépôts par plasma ALD de diélectriques à forte permittivité diélectrique (dits «High-K») pour les applications capacités MIM*, 2010, Université de Grenoble.

98. Violet, *Etudes thermodynamique et expérimentale du dépôt ALD (Atomic Layer Deposition) de TaN et de son précurseur organométallique PDMAT, Ta[N(CH₃)₂]₅, utilisé en microélectronique*, 2008, Institut Polytechnique de Grenoble.

99. Violet, Blanquet, *et al.*, *Surface and Coatings Technology*, 2009. **204**: p. 882-886.

100. Violet, Nuta, *et al.*, *Surface and Coatings Technology*, 2007. **201**: p. 8813-8817.

168. Violet, Nuta, *et al.*, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2009. **23**: p. 793-800.

169. Monnier, Nuta, *et al.*, *Journal of The Electrochemical Society*, 2009. **156**: p. H71-H75.

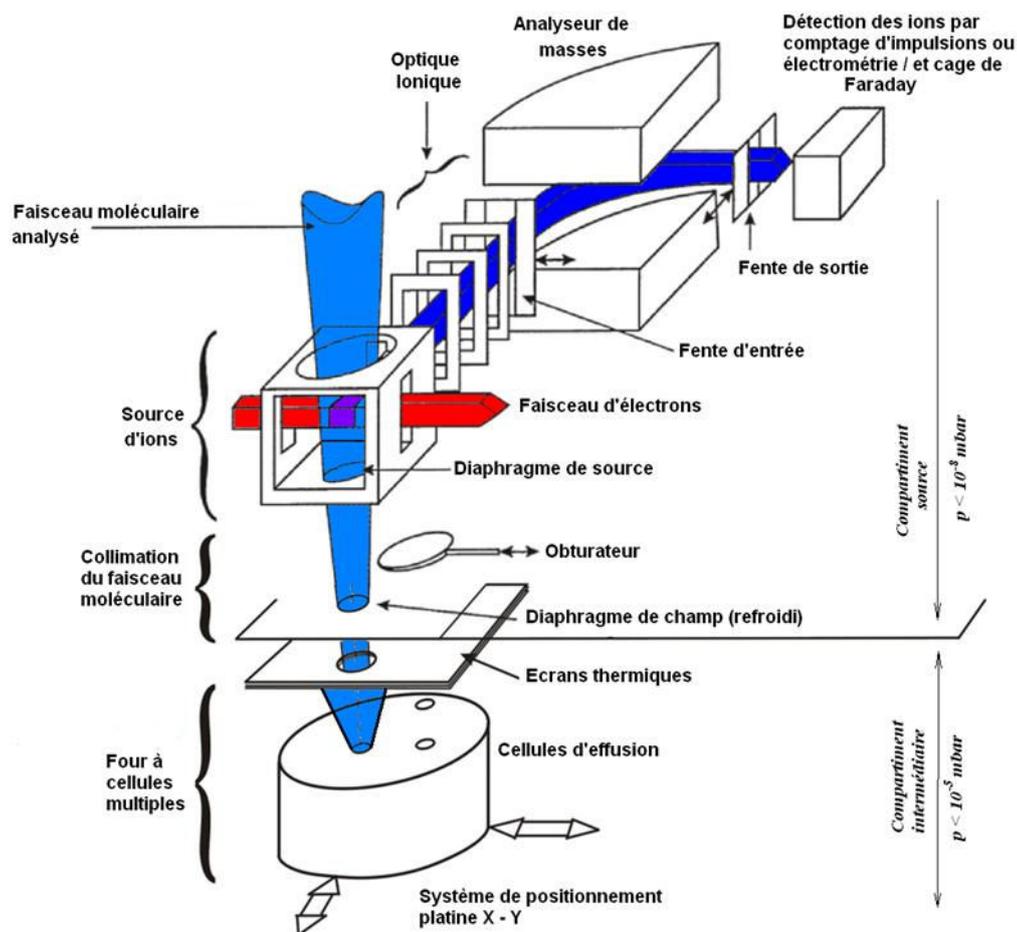
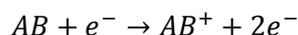


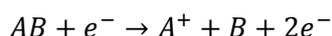
Figure 65 : Schéma de principe du spectromètre de masse. Le jet moléculaire effusant de la cellule est collimaté par deux diaphragmes, puis ionisé pour être accéléré, trié et enfin détecté.

Le jet moléculaire passe ensuite dans la chambre d'ionisation, où il est bombardé par un flux d'électrons d'énergie connue, usuellement de quelques électronvolts. Des ions positifs sont alors formés selon deux processus d'ionisation distincts :

- soit par ionisation adiabatique, où les molécules présentes en phase gazeuse, appelées molécules « parents », sont directement ionisées par le faisceau d'électrons incidents :



- soit par ionisation dissociative d'une molécule, *via* la production d'un ion fragment à partir d'une molécule parent lors de l'impact du faisceau incident:



Il est possible de discriminer les deux processus d'ionisation à l'aide d'une mesure d'énergie d'ionisation, cette dernière correspondant à l'énergie minimale des électrons pour former l'ion. Ainsi, les mesures seront séparées en deux groupes, les faibles énergies correspondant à des ionisations adiabatiques et les fortes énergies à des ionisations dissociative, puisqu'il est nécessaire de fournir une énergie importante pour rompre une liaison atomique.

Les cations ainsi formés sont accélérés par un champ électrique fixe, puis filtrés en fonction de leur rapport masse/charge à l'aide du champ magnétique créé par l'électroaimant, et enfin détecté par un multiplicateur d'électrons secondaires ou par une cage de Faraday.

La pression partielle de chaque ion au sein de la cellule d'effusion peut être déterminée par la relation suivante, à partir de la loi de Beer-Lambert appliquée à l'absorption des électrons dans un milieu raréfié [170, 171] :

$$p * S = I * T \quad (4)$$

Avec p la pression partielle de l'ion, T la température de l'échantillon, I l'intensité mesurée de l'ion et S la sensibilité du spectromètre. Afin de connaître la sensibilité S du spectromètre, il est nécessaire de le calibrer : ceci peut être réalisé par mesure de perte de masse de l'échantillon technique décrite page 95.

2. Description du spectromètre de masse utilisé au laboratoire

Le spectromètre utilisé durant ce travail est montré sur la figure 66.

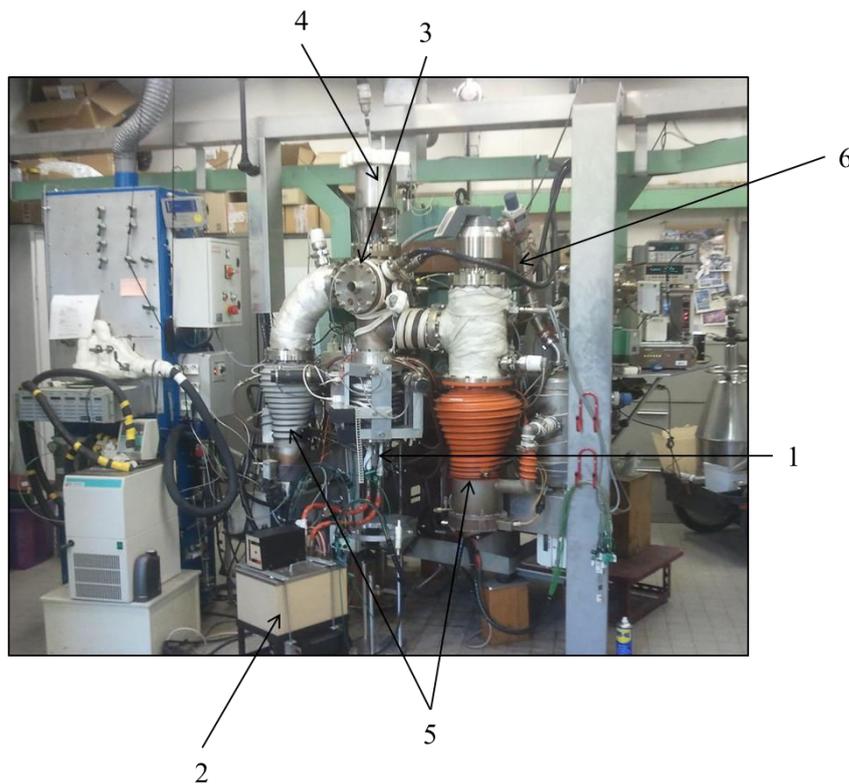


Figure 66 : Photographie du spectromètre de masse utilisé durant cette étude. 1 : four organométallique, 2 : bain d'huile thermostaté pour le four, 3 : chambre d'ionisation, 4 : alimentation du piège froid en azote liquide, 5 : pompes à diffusion d'huile, 6 : prisme magnétique (difficilement visible).

170. Drowart, Chatillon, *et al.*, Pure and Applied Chemistry, 2005. **77**: p. 683-737.

171. Chatillon, Allibert, *et al.*, Characterization of High Temperature Vapors and Gases, 1979181.

Ce spectromètre possède les caractéristiques suivantes :

- il est possible d'y installer facilement différents fours et différentes cellules d'effusion, permettant d'étudier des composés très différents. Dans notre cas nous utiliserons un four dédié à l'étude des organométalliques [168] ;
- le vide est assuré par deux pompes primaires associées à deux pompes à diffusion d'huile. La pression atteinte est ainsi de l'ordre de 10^{-8} mbar ;
- un piège froid à l'azote liquide est présent dans la chambre d'ionisation, afin d'y abaisser la pression et avoir un niveau de bruit plus faible, grâce à la condensation des molécules présentes dans l'atmosphère de la chambre ;
- l'analyseur de masse est constitué d'un prisme magnétique de 30,5 cm de rayon et de 90° d'angle.

Nous allons maintenant décrire le fonctionnement général d'une cellule d'effusion, et décrire plus précisément la cellule d'effusion spécifique à l'étude des organométalliques que nous avons utilisée durant ce travail.

3. La cellule d'effusion : principe général

a) Taille de l'orifice de la cellule d'effusion

Une cellule d'effusion est un récipient fermé dont l'une des parois est percée d'un orifice. La surface de l'orifice (s) est un paramètre important. Il faut que celle-ci soit très inférieure à la surface de l'échantillon (S), afin que la pression régnant au sein de la cellule ne chute pas durant l'expérience et soit toujours égale à la pression de vapeur de l'échantillon, pour que le jet moléculaire soit constant. Une valeur maximale du rapport s/S de 10^{-2} est communément admise. Dans notre cas, le diamètre de l'orifice est égal à quelques pour cent de la valeur du diamètre de la cellule, le rapport s/S est donc inférieur à 10^{-2} .

b) Flux de molécules en sortie de cellule

Le flux d'espèces dN , sortant de la cellule pendant un temps dt , est calculé à partir de la relation de Hertz-Knudsen [170] :

$$\frac{dN}{dT} = \frac{psC}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (5)$$

Avec p la pression dans la cellule (correspondant à la pression de vapeur de l'échantillon), M la masse molaire de l'espèce, R la constante des gaz parfaits, s la surface de l'orifice et C un coefficient dépendant de la géométrie de la cellule appelé coefficient de Clausing. Ce coefficient de Clausing est lié au facteur de forme de l'orifice et est calculé à partir du rayon r de l'orifice et de la longueur équivalente l' , correspondant à la longueur de l'orifice l tenant compte de la conductance dite d'*extrémité*. Les valeurs de l' et de C sont calculées comme suit [172] :

168. Violet, Nuta, *et al.*, Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2009. **23**: p. 793-800.

170. Drowart, Chatillon, *et al.*, Pure and Applied Chemistry, 2005. **77**: p. 683-737.

172. Santeler, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1986. **4**: p. 338-343.

$$l' = l \left(1 + \frac{1}{3 + \frac{3l}{7r}} \right) \quad (6)$$

$$C = \frac{1}{1 + \frac{3l'}{8r}} \quad (7)$$

Notre cellule d'effusion ayant une longueur réelle d'orifice de 4 mm et un rayon d'orifice de 1 mm, la longueur équivalente l' est égale à 4,85 mm et le coefficient de Clausing est égal à 0,355.

c) Libre parcours moyen

L'équation (5) n'est valable qu'à faible pression, quand l'effusion des molécules issues de la cellule est sous forme de flux moléculaire, sans collisions entre les molécules. Le libre parcours moyen doit donc être grand devant le diamètre de l'orifice. C'est ainsi que l'on définit le nombre de Knudsen K_n , à partir du diamètre d et du libre parcours moyen λ :

$$K_n = \frac{\lambda}{d} \quad (8)$$

Le régime moléculaire est vérifié pour des valeurs de K_n supérieur à 8 [173]. Le libre parcours moyen étant calculé comme suit, avec δ le diamètre de la molécule et n le nombre de molécule par unité de volume :

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

Travaillant à basse pression et à des températures peu élevées, il est possible d'appliquer la loi des gaz parfaits $PV = nRT$ sur une unité de volume, on obtient alors :

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

Avec N_a le nombre d'Avogadro.

d) Application numérique

Le précurseur organométallique PDMAT, de formule $Ta(N(CH_3)_2)_5$, a un rayon moléculaire d'environ $3,5 \cdot 10^{-10}$ m [98]. En se plaçant en régime moléculaire avec un critère de Knudsen égal à 8, le libre parcours moyen doit être supérieur à 8 mm selon l'équation (8). Avec une température étant choisie à 100°C, l'équation (10) indique une pression maximale pour le régime moléculaire de 1 Pa environ, soit 10^{-2} mbar. Avec un critère de nombre de Knudsen à 1, la pression maximale est de 10^{-1} mbar, valeur habituelle citée au début de ce chapitre.

173. Wahlbeck, The Journal of Chemical Physics, 1971. 55: p. 1709-1715.

98. Violet, *Etudes thermodynamique et expérimentale du dépôt ALD (Atomic Layer Deposition) de TaN et de son précurseur organométallique PDMAT, Ta[N(CH₃)₂]₅, utilisé en microélectronique*, 2008, Institut Polytechnique de Grenoble.

4. La cellule d'effusion dédiée à l'analyse des organométalliques

a) Cellule seule

Une cellule spécifiquement développée pour l'analyse des précurseurs organométalliques utilisés en ALD a été utilisée dans ce travail. Cette cellule, conçue et mise en œuvre par P. Violet [98-101, 168] pour l'étude du PDMAT, possède les caractéristiques suivantes qui la rendent particulièrement adaptée à l'étude des organométalliques :

- le système de chauffe est un bain d'huile thermostaté, au lieu d'un chauffage résistif souvent utilisé pour les cellules de Knudsen. Cela permet d'étudier l'échantillon à des températures inférieures à la température ambiante (jusqu'à -20°C), avec une excellente homogénéité thermique ;
- la cellule est démontable de son enveloppe chauffante. Cela permet de la remplir facilement en boîte à gants, les organométalliques réagissant généralement avec le dioxygène ou l'eau de l'air ambiant et devant être conservés à l'abri de toute contamination en oxygène ;
- la cellule est munie d'un clapet d'ouverture / fermeture manipulable à distance. Cela permet d'isoler la cellule de l'atmosphère quand il est nécessaire de démonter le réacteur pour, par exemple, remplir la cellule.

L'ensemble du système est réalisé en acier 316L, car c'est un acier réputé pour sa stabilité chimique, et la conductivité thermique de celui-ci, bien que médiocre, est bien meilleure que celle des céramiques les plus stables. De plus, cet acier est communément utilisé pour la réalisation de réacteurs CVD/ALD, de bulleurs ou de lignes de gaz, sans avoir montré de limites aux températures d'utilisation de cette étude (jusqu'à 300°C). La cellule d'effusion, visible sur la photographie en figure 67 a), se place dans la tête du réacteur visible sur la figure 67 b), où circule un fluide thermostaté.

98. Violet, *Etudes thermodynamique et expérimentale du dépôt ALD (Atomic Layer Deposition) de TaN et de son précurseur organométallique PDMAT, Ta[N(CH₃)₂]₅, utilisé en microélectronique*, 2008, Institut Polytechnique de Grenoble.

99. Violet, Blanquet, *et al.*, *Surface and Coatings Technology*, 2009. **204**: p. 882-886.

100. Violet, Nuta, *et al.*, *Surface and Coatings Technology*, 2007. **201**: p. 8813-8817.

101. Violet, Nuta, *et al.*, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2010. **24**: p. 2949-2956.

168. Violet, Nuta, *et al.*, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2009. **23**: p. 793-800.



Figure 67 : Photographie de a) la cellule d'effusion et b) du réacteur d'étude dédiés aux organométalliques.

Le schéma détaillé de la cellule est présenté figure 68. Celle-ci (1) est fermée sur son dessus par un couvercle vissé (2), où l'étanchéité est réalisée à l'aide d'un joint en élastomère. Dans ce couvercle est percé le trou d'effusion (3), d'un diamètre de 2 mm. Le remplissage de la cellule avec l'échantillon à analyser (4) s'effectue en boîte à gants en retirant ce couvercle. Un système de fermeture à distance a été mis en place, utilisant une tige mobile de haut en bas (5) et actionnée à distance, qui ferme de façon étanche le trou d'effusion à l'aide d'un clapet muni d'un joint en Viton (6). Cette tige est isolée de l'extérieur grâce à deux joints Viton (7).

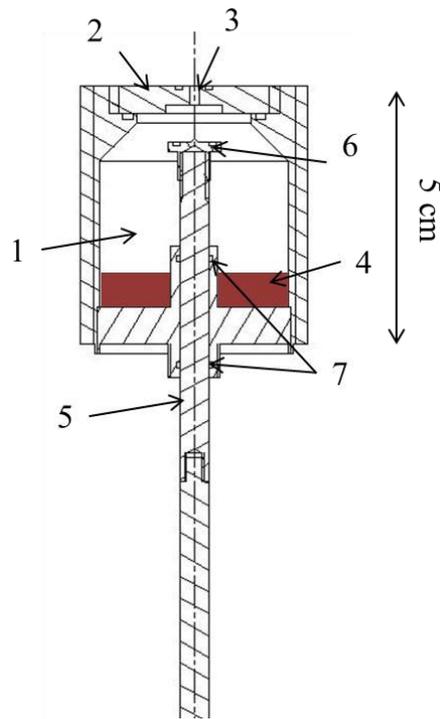


Figure 68: schéma de la cellule d'effusion spécifique pour l'étude des organométalliques. 1 :cellule, 2 : couvercle amovible, 3 : orifice d'effusion, 4 : échantillon, 5 : tige d'ouverture / fermeture de la cellule, 6 et 7 : joints d'étanchéité.

La cellule est placée dans une enceinte où circule de l'huile thermostatée (figure 69). Un thermocouple de contrôle mesure précisément la température de la cellule.

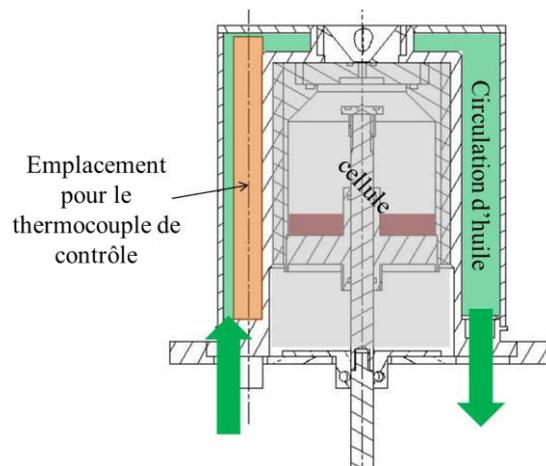


Figure 69 : Schéma de l'enceinte de chauffage de la cellule d'effusion.

L'huile peut être chauffée jusqu'à 150°C, permettant l'étude de la vaporisation de composés organométalliques dans des gammes de températures typiquement utilisées en ALD. Pour étudier le comportement thermique de la phase vapeur issue de la vaporisation à plus haute température, dans des

gamme correspondant aux températures typiques de dépôt ALD, il a été développé au laboratoire un craqueur s'utilisant en association avec la cellule de Knudsen, craqueur que nous allons décrire maintenant.

b) Le craqueur

Comme le montre la photographie présente en figure 70, le craqueur se monte au-dessus du réacteur précédemment décrit, en cellules tandem. Il est amovible, permettant de travailler en cellule simple à basse température ou à haute température pour l'étude du craquage des molécules.

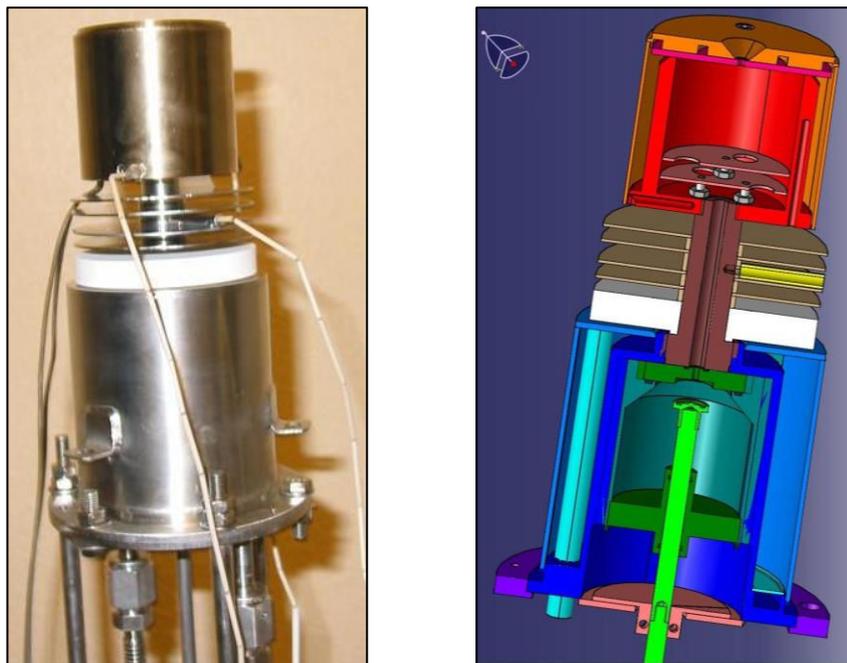


Figure 70 : Photographie de la cellule de Knudsen et du craqueur montés en cellule tandem (gauche) et vue en coupe des deux cellules (droite).

Ce craqueur est décrit sur la figure 71. Le jet moléculaire issu de la cellule parvient dans le craqueur *via* une pièce de raccordement (1), puis arrive dans la zone chauffée du craqueur. Les molécules passent alors par des chicanes (2), afin d'augmenter le temps de séjour des molécules dans le craqueur et s'assurer qu'elles sont bien thermalisées à la température du craqueur. Le flux moléculaire effuse ensuite par l'orifice percé sur le dessus (3). L'enceinte du craqueur est chauffée à l'aide de résistances chauffantes placées dans les parois (4). La température et son homogénéité sont contrôlées à l'aide de thermocouples placés à différents endroits (5). Afin de ne pas réchauffer la cellule placée en dessous, différents écrans thermiques en acier (6) ou en céramique (7) sont placés entre le craqueur et la cellule.

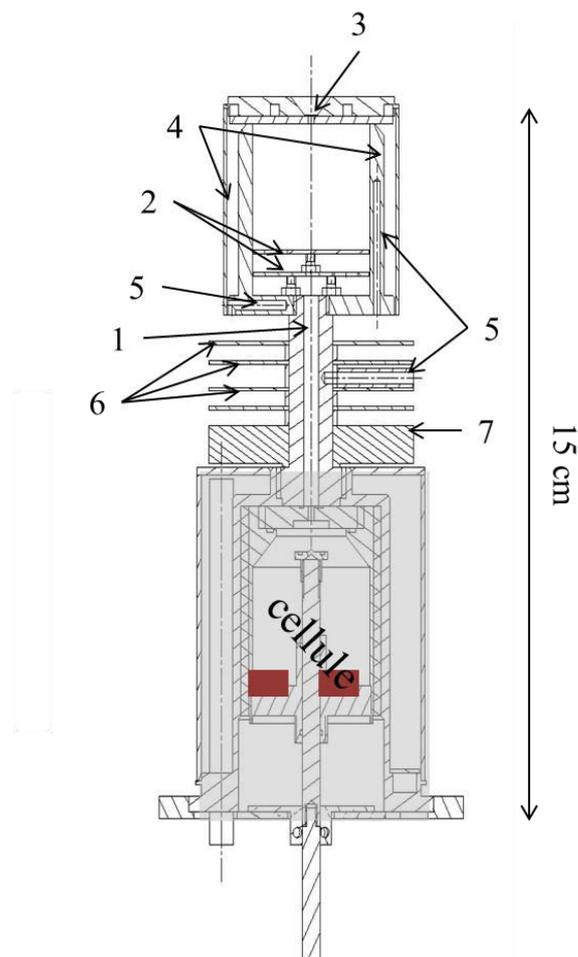


Figure 71 : Schéma de la cellule d'effusion et du craqueur montés en cellules tandem. 1 : pièce de raccordement, 2 : chicanes, 3 : orifice d'effusion, 4 : parois chauffées, 5 : emplacements pour thermocouples de contrôle, 6 et 7 : écrans thermiques.

Le chauffage résistif permet d'atteindre des températures de travail de 700°C, permettant d'étudier toutes les étapes du craquage des précurseurs organométalliques.

III. Détermination de la pression de vapeur

Afin de réaliser des mesures de pression de vapeur du précurseur par la méthode de la perte de masse du produit, un bâti montré sur la figure 72 a été mis en place. Ce bâti est une enceinte en acier pompé sous vide secondaire à l'aide d'une pompe à diffusion d'huile. Le système d'insertion de four est le même que sur le spectromètre de masse, ce qui permet d'utiliser exactement les mêmes fours et cellules qu'en spectrométrie de masse. La mesure de perte de masse permet de remonter à la pression de vapeur du produit.

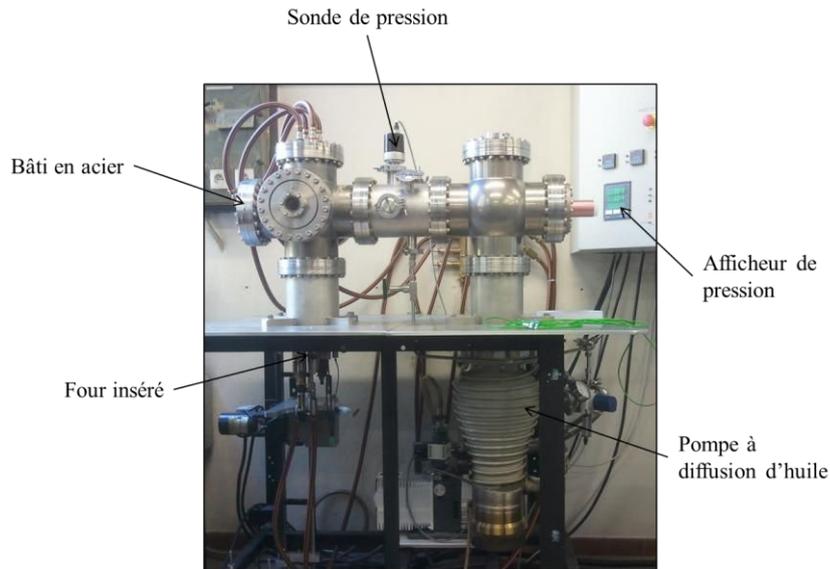


Figure 72 : Bâti de perte de masse. Ce bâti est une enceinte en acier pompée sous vide secondaire.

La mesure de perte de masse se déroule comme suit :

1. la cellule est pesée à vide, puis remplie en boîte à gant ;
2. la cellule est insérée dans son système de chauffe, lui-même chargé dans le bâti, qui est mis sous vide ;
3. après une attente de 2h afin de stabiliser le vide secondaire, la cellule est ouverte quelques minutes puis refermée à température ambiante, afin d'éliminer l'argon introduit lors du remplissage en boîte à gants ;
4. la pompe secondaire est ensuite arrêtée, puis après 2h d'attente pour son refroidissement, le réacteur est retiré afin d'en extraire la cellule et de peser cette dernière. La perte de masse calculée par rapport à la mesure précédente correspond alors à la masse de l'argon présent dans la cellule ;
5. les opérations 3. et 4. sont répétées, jusqu'à que la perte de masse soit stable entre deux mesures (élimination de toute trace d'argon et d'éventuels solvants). La mesure en température peut alors être effectuée ;
6. la cellule et son réacteur sont chargés dans le bâti sous vide, le thermostat est paramétrée à la température T désirée ;
7. un temps d'attente de plusieurs heures, généralement une nuit, est respecté afin de s'assurer d'être à l'équilibre thermique ;
8. la cellule est ensuite ouverte pendant un temps Δt , puis refermée ;
9. après un temps de refroidissement de 2h, la cellule est extraite puis pesée, la perte de masse Δm est calculée à partir de la pesée précédente;
10. les étapes 6. à 9. sont répétées jusqu'à obtenir le nombre de points désirés.

La différence de masse Δm permet de calculer la pression de vapeur du produit, *via* la formule de Hertz-Knudsen modifiée :

$$p = \frac{\Delta m \sqrt{2\pi RT}}{sC\sqrt{M}\Delta t} \quad (11)$$

Avec p la pression de vapeur à la température T , Δm la perte de masse pendant le temps Δt , M la masse molaire du produit, s la surface de l'orifice d'effusion et C le coefficient de Clausing défini précédemment. Ainsi, la mesure de la perte de masse à une température permet de déterminer la pression de vapeur de l'échantillon à cette température.

Ces mesures peuvent également être exploitées différemment. Partant de la loi d'action de masse reliant l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G^0_T$ à la constante d'équilibre de réaction K_p :

$$\Delta_r G^0_T = -RT \ln K_p \quad (12)$$

L'enthalpie libre standard est elle-même reliée à l'enthalpie et l'entropie de réaction selon la seconde loi de la thermodynamique :

$$\Delta_r G^0_T = -RT \ln K_p = \Delta_r H^0_T - T\Delta_r S^0_T \quad (13)$$

Ainsi :

$$\ln K_p = \frac{-\Delta_r G^0_T}{RT} = \frac{\Delta_r H^0_T}{RT} + \frac{\Delta_r S^0_T}{R} \quad (14)$$

Et par dérivation :

$$\frac{d(\ln K_p)}{d(1/T)} = \frac{-\Delta_r H^0_T}{R} \quad (15)$$

Dans le cas de la vaporisation d'un corps pur, la constante d'équilibre K_p est égale à la pression de vapeur du produit. L'équation (15) montre alors que la dérivée de $\ln K_p$ par rapport à $1/T$ est une constante, dépendant de l'enthalpie de vaporisation du produit $\Delta_r H^0_T$. Il est donc possible de déterminer $\Delta_r H^0_T$ à partir de la mesure de la pente de la courbe $\ln K_p = f(1/T)$, cette valeur étant valable pour le point correspondant à la valeur médiane des $1/T$. Le corollaire de cela est le suivant : si la courbe $\ln(K_p) = f(1/T)$ ne forme pas une droite, cela signifie que le produit étudié n'est pas pur : soit une impureté est présente, soit il se décompose. Cette mesure de pression de vapeur permet ainsi également de s'assurer de la stabilité du produit dans la gamme de températures mesurées.

IV. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons décrit de façon détaillée les outils permettant une étude complète d'un précurseur organométallique utilisé pour le dépôt ALD.

L'ALD est une technique de dépôt qui présente de nombreuses spécificités qu'il est nécessaire d'intégrer au bâti de dépôt. Par exemple, le chemin des gaz est optimisé afin de prévenir les préreactions en phase gazeuse, et afin d'augmenter la vitesse de déplacement des gaz, permettant une augmentation de la vitesse de dépôt grâce à des temps d'injection plus courts.

Des outils de caractérisation des précurseurs particuliers, que sont le spectromètre de masse et la mesure de pression de vapeur, ont été utilisés dans cette étude. Ils permettent de parfaitement appréhender le comportement thermique des précurseurs, et ainsi de mieux comprendre leurs comportements lors de dépôt ALD.

Chapitre 3 : Dépôts ALD de cuivre

Dans ce chapitre, nous commencerons par évaluer différents précurseurs ALD de cuivre afin d'affiner nos critères de sélection pour retenir le plus prometteur. Le comportement thermodynamique de ce dernier sera analysé via des mesures de pression de vapeur et une étude en spectrométrie de masse. Ainsi, nous en déduirons les mécanismes de décomposition du précurseur et les réactions de dépôts. Nous évaluerons ensuite ce précurseur en ALD du cuivre, en commençant par évaluer l'influence de la nature du substrat, et nous optimiserons les conditions de dépôts afin d'obtenir la continuité et le caractère métallique attendus d'une couche d'accroche en cuivre. Enfin, nous étudierons l'influence de la nature du gaz réactif sur la morphologie et la composition des films de cuivre ALD.

I. Précurseurs de cuivre étudiés

Les précurseurs de cuivre ayant été retenus suite à l'étude bibliographique sont rappelés dans le tableau 5. Les films obtenus avec ces précurseurs présentent des caractéristiques électriques ou chimiques prometteuses, et sont conseillés par les fournisseurs de précurseurs pour l'ALD du cuivre. Nous avons également retenu un β -diiminates de cuivre (II), synthétisé par Air Liquide, mais non disponible commercialement. La plupart de ces molécules étant novatrices et peu connues, il est nécessaire de les caractériser plus en détail afin de les valider ou non pour l'ALD du cuivre. Nous allons dans un premier temps détailler les précurseurs sélectionnés mais n'ayant pas été retenus pour une évaluation plus poussée, ainsi que la raison de ce choix. Ces essais nous ont permis de déterminer les caractéristiques d'un précurseur idéal compatible avec le réacteur ALD du laboratoire.

Tableau 5 : Récapitulatif des précurseurs de cuivre étudiés dans ce travail.

Précurseur	Technique de dépôt	Température de dépôt	Résistivité / composition des films	Références
β -dicétoiminates de cuivre (I) KI5	CVD	250°C	1,77 $\mu\Omega$.cm	[130-132]
Amidines de cuivre (I) (Cu^I(^tBu-amd))₂	ALD	150°C	2,9 $\mu\Omega$.cm	[149-156]
CpCu^IPEt₃	CVD	200°C	Pas de carbone et phosphore	[157-160]
β -diiminates de cuivre (II) Cu^{II}(hx-(^tN)₂)₂	<i>Pas de données bibliographiques</i>			
β -cétoniminates de cuivre (II) Cutapene	ALD	180°C	7 $\mu\Omega$.cm (17 nm)	[147, 148]

130. Norman, Perez, *et al.*, Microelectronic Engineering, 2008. **85**: p. 2159-2163.
 131. Song, Norman, *et al.*, Microelectronic Engineering, 2010. **87**: p. 249-253.
 132. Norman, Perez, *et al.*, ECS Transactions, 2007. **3**: p. 161-170.
 149. Li, Barry, *et al.*, Inorganic Chemistry, 2005. **44**: p. 1728-1735.
 150. Lim, Rahtu, *et al.*, Nat Mater, 2003. **2**: p. 749-754.
 151. Li, Rahtu, *et al.*, Journal of The Electrochemical Society, 2006. **153**: p. C787-C794.
 152. Martinson, Elam, *et al.*, Applied Physics Letters, 2009. **94**: p. 123107-3.
 153. Ma, Guo, *et al.*, Chemistry of Materials, 2009. **22**: p. 352-359.
 154. Ma, Guo, *et al.*, Chemistry of Materials, 2011. **23**: p. 3325-3334.
 155. Ma, Zaera, *et al.*, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2012. **30**: p. 01A114-10.
 156. Dai, Kwon, *et al.*, Langmuir, 2010. **26**: p. 3911-3917.
 157. Hara, Shinozawa, *et al.*, Journal of Crystal Growth, 1988. **93**: p. 771-775.
 158. Hara, Shinozawa, *et al.*, Japanese Journal of Applied Physics, 1991. **30**: p. L437.
 159. Otoma, Honda, *et al.*, Journal of Crystal Growth, 1991. **115**: p. 807-810.
 160. Senocq, Turgambaeva, *et al.*, Surface and Coatings Technology, 2007. **201**: p. 9131-9134.
 147. Park, Kim, *et al.*, Microelectronic Engineering, 2012. **89**: p. 27-30.
 148. Han, Park, *et al.*, Interconnect Technology Conference, 2009. IITC 2009. IEEE International, 2009: p. 173-174.

II. Étude du précurseur KI5 (Cu^I)

Le KI5, plébiscité et fourni par Air Products, a été choisi, car les films minces réalisés en CVD avec ce précurseur présentent de bonnes propriétés électriques, pour des dépôts à 250°C, comme nous l'avons vu dans la bibliographie page 57 [130-132]. Ce précurseur a été utilisé par Norman *et al* en réaction avec de l'acide formique HCOOH comme réducteur. L'acide formique n'étant pas disponible dans notre bâti ALD, nous n'avons pas pu évaluer le KI5 avec ce réducteur. Ce précurseur a été évalué dans notre bâti ALD entre 250 et 300°C, en réaction avec du dihydrogène. Après de nombreux essais, aucun dépôt n'a pu être obtenu sur échantillon alors que le réacteur présentait par endroits une couleur rosée, signe d'un dépôt local de cuivre aux températures du réacteur. Ce précurseur semble donc se décomposer aux températures de transport ; ceci ne permettant pas une étude optimale avec des dépôts reproductibles, il a été décidé de ne pas retenir ce précurseur. Il est également possible que le dihydrogène ne soit pas assez réactif avec ce précurseur aux températures étudiées. Enfin, l'instabilité thermique de ce précurseur aux températures de transport mène à une pollution des lignes de gaz rapide, ce qui dans un cadre industriel peut être un point bloquant.

III. Étude du précurseur (Cu^I(^sBu-amd))₂

Le (Cu(^sBu-amd))₂, amidinate de cuivre décrit dans la bibliographie page 62 [149-156], a une pression de vapeur donnée à 0,23 Torr à 95°C [151], et a été utilisé en bulleur chauffé à 110°C [152]. Ce précurseur, fourni par Strem Chemicals, a été évalué au laboratoire sur notre réacteur ALD. Il a d'abord été étudié en microgravimétrie à différentes températures de dépôt, la température du bulleur ne dépassant pas 100°C afin de ne pas endommager le bâti. Malgré un grand nombre de conditions expérimentales étudiées, aucun dépôt n'a été constaté, comme pour le précurseur précédent. Nous avons donc conclu que la température du bulleur n'est pas assez élevée, la pression de vapeur à 100°C ne permettant pas un transport de précurseur suffisant. La température de bulleur de 110°C utilisée dans la bibliographie n'étant pas atteignable sur notre bâti sans l'endommager.

-
130. Norman, Perez, *et al.*, *Microelectronic Engineering*, 2008. **85**: p. 2159-2163.
 131. Song, Norman, *et al.*, *Microelectronic Engineering*, 2010. **87**: p. 249-253.
 132. Norman, Perez, *et al.*, *ECS Transactions*, 2007. **3**: p. 161-170.
 149. Li, Barry, *et al.*, *Inorganic Chemistry*, 2005. **44**: p. 1728-1735.
 150. Lim, Rahtu, *et al.*, *Nat Mater*, 2003. **2**: p. 749-754.
 151. Li, Rahtu, *et al.*, *Journal of The Electrochemical Society*, 2006. **153**: p. C787-C794.
 152. Martinson, Elam, *et al.*, *Applied Physics Letters*, 2009. **94**: p. 123107-3.
 153. Ma, Guo, *et al.*, *Chemistry of Materials*, 2009. **22**: p. 352-359.
 154. Ma, Guo, *et al.*, *Chemistry of Materials*, 2011. **23**: p. 3325-3334.
 155. Ma, Zaera, *et al.*, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2012. **30**: p. 01A114-10.
 156. Dai, Kwon, *et al.*, *Langmuir*, 2010. **26**: p. 3911-3917.

IV. Étude du précurseur CpCu^IPEt₃

1. Rappels bibliographiques

Comme nous l'avons expliqué en détail page 64, ce précurseur de cuivre (I) a été utilisé en CVD à haute température par Hara *et al* [157-159], et en MO-CVD à plus basse température par Senocq *et al* [160]. Ces derniers ont réalisé des dépôts entre 150 et 290°C, la température du bulleur de précurseur étant maintenue à 60°C. Ces derniers résultats ont servi de base pour notre étude.

Une mesure de pression de vapeur de ce produit a été effectuée sur ce précurseur par Senocq *et al* [160]. Les résultats de cette mesure sont présentés sur la figure 73.

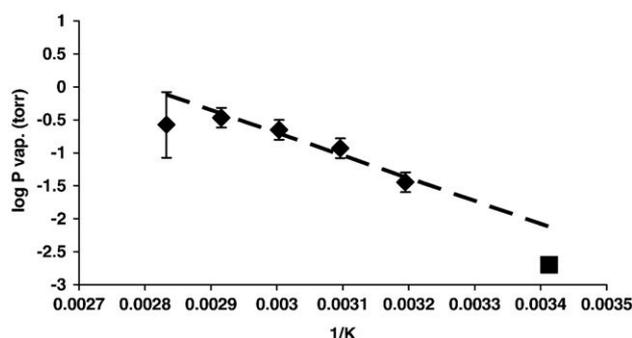


Figure 73 : Pression de vapeur du CpCuPEt₃ mesurée par perte de masse. Ces résultats sont comparés à ceux de Senocq *et al*.

Cette courbe montre une légère rupture de pente à 0,0029 K⁻¹ (70°C), signe d'une décomposition possible du précurseur. La température de bulleur sera choisie à 60°C, correspondant à une pression de vapeur de 0,42 mbar. La pression du réacteur étant d'environ 3 mbar pendant les dépôts, et le flux de gaz porteur choisi à 200 sccm, cette pression de vapeur à 60°C donne un flux de précurseur de 32.5 sccm (cf. équation 2 page 73), adapté pour le transport d'une grande quantité de précurseur. La pression de vapeur du produit est alors suffisamment éloignée de la pression du réacteur pour éviter une évaporation incontrôlée de celui-ci, mais le flux transporté étant suffisant pour le dépôt.

2. Purification du précurseur

Le précurseur que nous avons reçu, fourni par Strem Chemicals, présentait une couleur noire, alors qu'il est normalement blanc. Il a donc été nécessaire de le purifier. Une manipulation de purification a pu être réalisée au laboratoire CIRIMAT de Toulouse, au sein de l'équipe de François Senocq.

Cette purification est basée sur le principe suivant : le précurseur est sublimé sous vide, transporté dans une zone froide où il va se condenser, puis être récupéré. Les composés les moins volatils sont alors les résidus de cette purification. Pour cela, le dispositif expérimental montré sur la figure 74 a été mis en place.

-
157. Hara, Shinozawa, *et al.*, Journal of Crystal Growth, 1988. **93**: p. 771-775.
 158. Hara, Shinozawa, *et al.*, Japanese Journal of Applied Physics, 1991. **30**: p. L437.
 159. Otoma, Honda, *et al.*, Journal of Crystal Growth, 1991. **115**: p. 807-810.
 160. Senocq, Turgambaeva, *et al.*, Surface and Coatings Technology, 2007. **201**: p. 9131-9134.

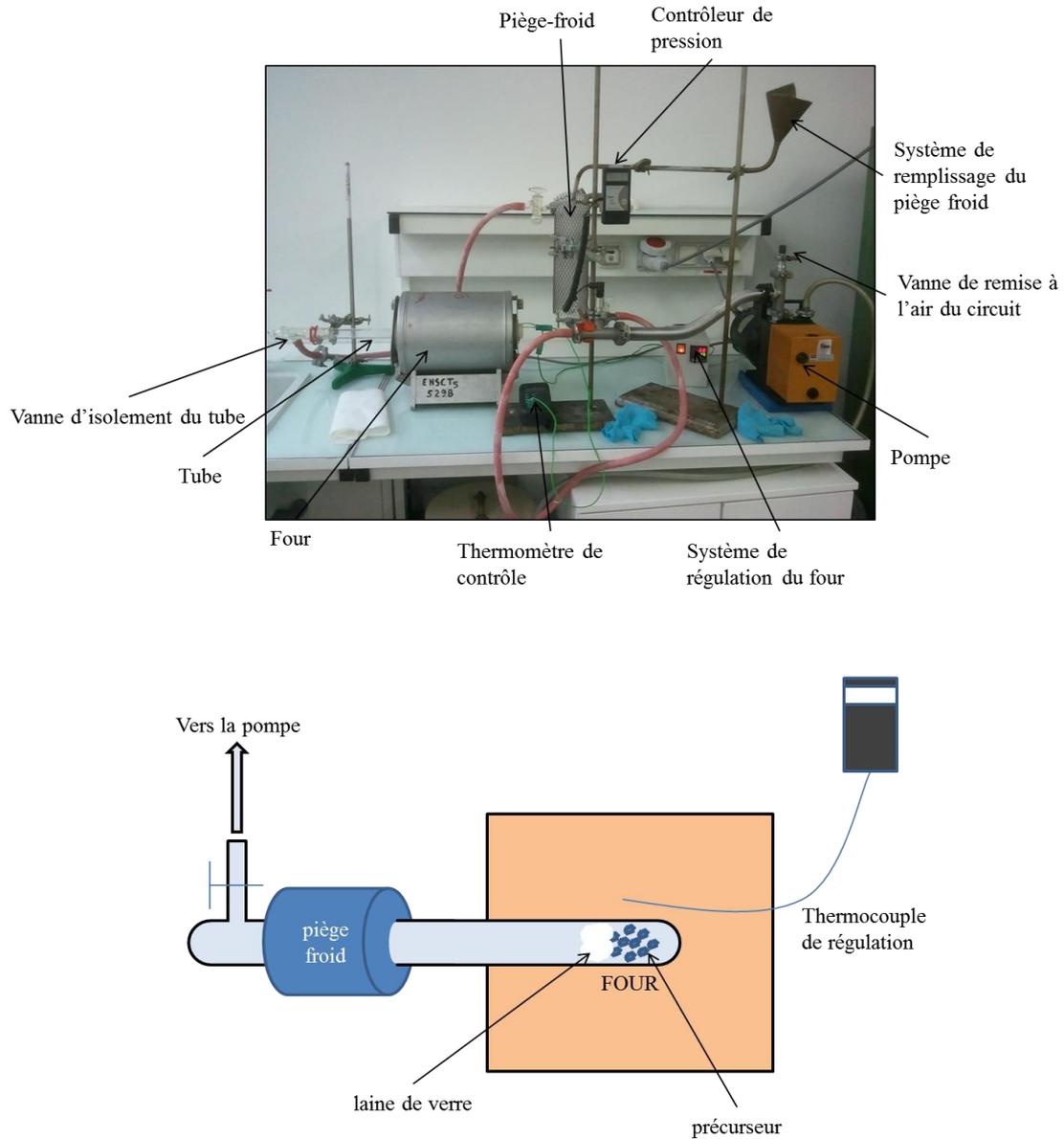


Figure 74 : Schéma et photographie du dispositif expérimental de la purification.

Le précurseur est placé en boîte à gants au fond d'un tube fermé. Le tube en verre dispose d'une vanne permettant de l'isoler du circuit de pompage, de protéger le précurseur de l'atmosphère ambiante lors de la sortie de la boîte à gant, et peut également s'ouvrir en deux parties pour faciliter le remplissage et la récupération du précurseur. Il est dimensionné pour pouvoir être placé en boîte à gant. De la laine de verre est présente afin d'empêcher le précurseur d'être emporté vers la pompe lors de la mise sous vide. Le point froid peut être soit simplement le tube exposé à l'air ambiant du laboratoire, soit un chiffon imprégné d'azote liquide. Un second piège froid en verre est placé dans le circuit, dans l'unique but de protéger efficacement la pompe contre d'éventuelles substances agressives.

Dans notre cas, la température du four est de 78°C pendant l'expérience. À la fin de la manipulation, durant une journée, une quantité importante de précurseur est condensée et a cristallisé sur les

parois du tube, comme le montre la figure 75. On note également que le produit a la couleur blanche recherchée. Ce précurseur sera récupéré en boîte à gants, en grattant le tube à l'aide d'une spatule.



Figure 75 : Précurseur condensé sur le tube en fin de manipulation.

Cette purification a permis de récupérer 2,7 g des 15 g de précurseur de départ, soit un rendement de 17%. Cette méthode de purification, relativement simple à mettre en œuvre dans un laboratoire de génie des procédés, permet donc dans certains cas de purifier un précurseur.

Ce précurseur purifié a par la suite été évalué en ALD avec une température de bulleur de 60°C. Dans un premier temps, des essais en microgravimétrie ont été réalisés.

3. Microgravimétrie à quartz

a) *Influence de la température*

Une première étude paramétrique a été menée pour évaluer l'influence de la température sur la vitesse de dépôt de cuivre. Cette étude, dont les résultats sont présentés sur la figure 76, a été effectuée avec les paramètres suivants :

- gaz réactif : dihydrogène, injecté à 50 sccm ;
- temps d'injections de 20s / 5s / 5s / 5s, respectivement pour le précurseur, la purge, le gaz réactif et la seconde purge ;
- argon injecté à 200 sccm comme gaz vecteur ;
- argon injecté à 20 sccm sur chacune des lignes comme gaz de purge.

L'ensemble de ces paramètres, hormis les temps d'injection, sera commun aux études réalisées par la suite. La marge d'incertitude des mesures a été estimée à $\pm 3 \text{ ng.cm}^{-2}.\text{cycle}^{-1}$, due à la dérive importante de la microbalance lors de la mesure, dérive que nous discuterons par la suite.

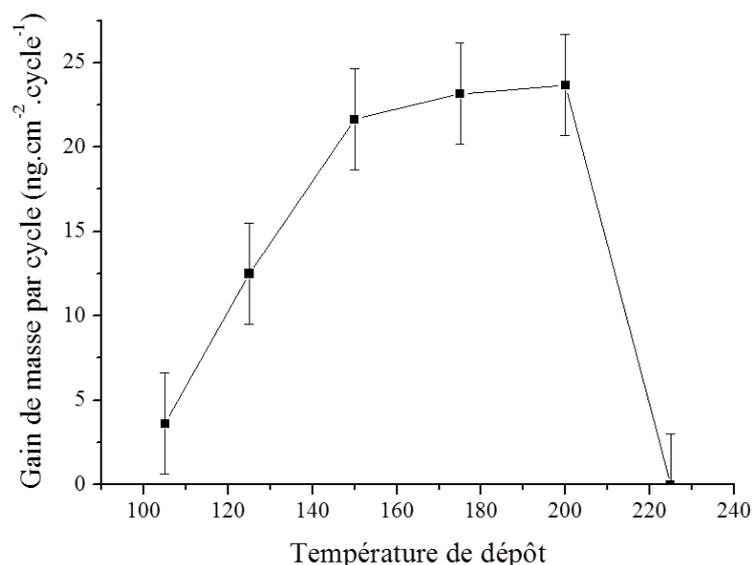


Figure 76 : Étude de l'influence de la température sur la vitesse de dépôt ALD avec $CpCuPEt_3$.

Cette courbe met en évidence une fenêtre ALD visible entre 135 et 205°C. À ces températures, la vitesse de dépôt est de 22 $ng.cm^{-2}.cycle^{-1}$, soit environ $0,2 \text{ \AA} \cdot cycle^{-1}$ ou encore 20 nm.h^{-1} en considérant que le cuivre déposé possède la même densité que le cuivre massif, soit 9 g.cm^{-3} . Ce précurseur se dépose donc à basse température, et se transporte correctement avec une température de bulleur de 60°C, comme attendu grâce à la mesure de pression de vapeur.

b) Influence des temps d'injection

De la même façon que pour la température, l'influence des temps d'injection a été évaluée, à des températures de 181°C et 158°C. Les résultats, montrés sur la figure 77, permettent de tirer plusieurs conclusions :

- le temps de purge n'a qu'une très faible influence, montrant que le précurseur ne se désorbe pas durant la purge ;
- aucun dépôt ne semble être mesuré pour des temps d'injection de précurseur inférieurs à 20s ;
- la disparition de l'injection de dihydrogène tend à augmenter la vitesse de dépôt.

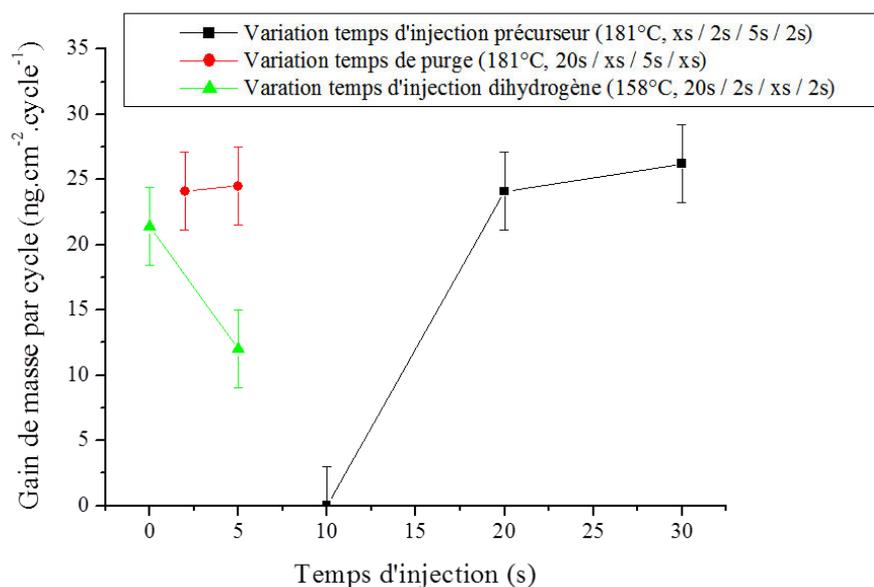


Figure 77 : Étude de l'influence des temps d'injection sur la vitesse de dépôt ALD avec CpCuPEt₃.

Le comportement le plus remarquable est l'augmentation de la vitesse de dépôt lors de la disparition de l'injection de gaz réactif, ce qui revient à réaliser un dépôt CVD monoprécurseur à injection de précurseur pulsée. La courbe de mesure de microgravimétrie de cette expérience est visible sur la figure 78. Il a été vérifié que la microbalance ne présente pas de dérive durant cette expérience en effectuant des mesures à vide, non-visibility sur cette courbe, avant et après l'expérience.

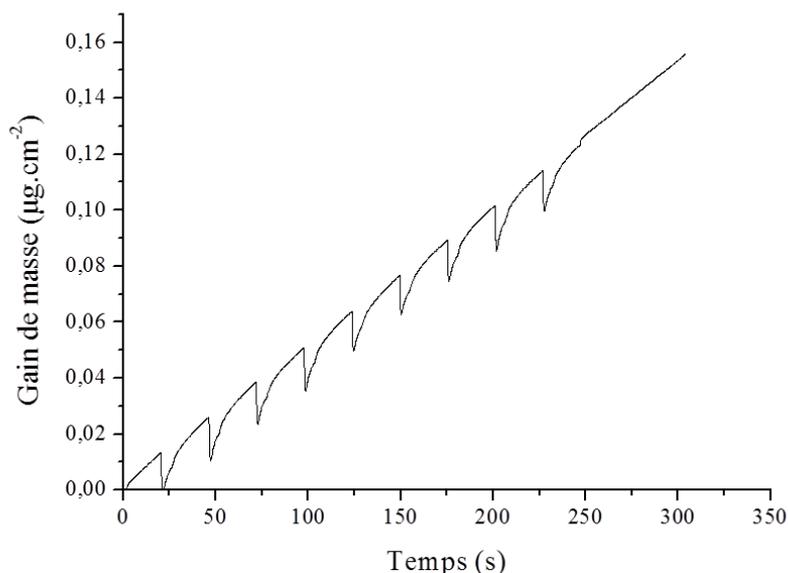


Figure 78 : Mesure microbalance d'un dépôt ALD sans gaz réactif.

Cette courbe, et notamment la partie finale où l'injection est laissée ouverte, montre bien un comportement non désiré du précurseur : celui-ci étant un précurseur de cuivre (I), il se dismute, et il en

résulte un dépôt en continu, sans saturation de la surface du substrat. Un temps d'injection de gaz réactif non nul sera néanmoins retenu, afin d'éventuellement améliorer la pureté des films en réduisant l'oxyde potentiellement formé et afin de favoriser la diffusion du précurseur à la surface de l'échantillon et ainsi maximiser la conformité des dépôts.

Ainsi, les paramètres optimisés en microgravimétrie pour ce précurseur sur notre bâti de dépôt sont les suivants : 20s / 5s / 5s / 5s pour les temps d'injection, à une température de substrat de 181°C.

4. Dépôts sur substrats

Des dépôts sur différents substrats ont été réalisés, en utilisant les paramètres suivants :

- température de dépôt de 175°C, en utilisant le porte-substrat chauffant ;
- durées d'injection de 5s / 1s / 2s / 1s ;
- 500 cycles ALD ;
- substrat Si recouvert de 10 nm de nitrure de tantale PVD puis de 10 nm de tantale PVD.

Une micrographie obtenue par microscopie électronique à balayage⁴ de ce dépôt est montrée sur la figure 79. Celui-ci présente des grains ayant une taille similaire, d'environ 40 nm. Les dépôts étant très inhomogènes macroscopiquement, cette micrographie a été réalisée dans une zone où un dépôt de cuivre est homogène et visible à l'œil.

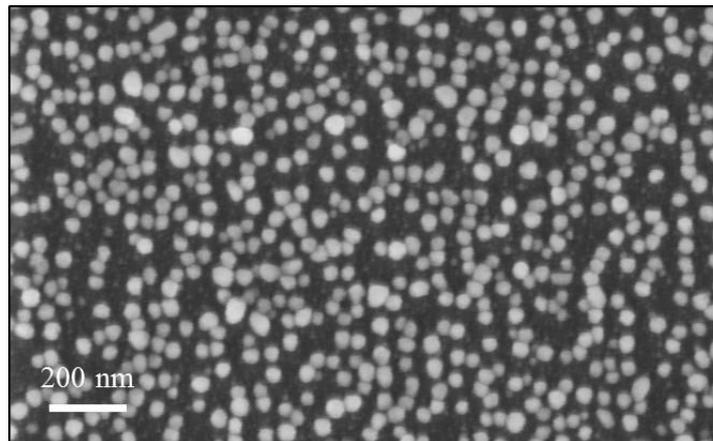


Figure 79 : Micrographie d'un dépôt ALD de cuivre avec le précurseur CpCuPEt_3 à 275°C. Les grains de cuivre apparaissent en clair, tandis que le substrat de tantale apparaît en sombre.

Un dépôt de cuivre est bien présent sur le substrat, dans des conditions où la microgravimétrie ne donne pas de résultats. Ceci peut-être dû à un manque de sensibilité de la microbalance à quartz sur des temps d'injection courts, ou à un défaut de reproductibilité des dépôts avec ce précurseur que nous allons maintenant décrire.

⁴ Le microscope électronique à balayage utilisé pendant ce travail est un Zeiss Ultra 55, équipé d'un canon à électrons à effet de champ et d'un détecteur d'analyse dispersive en énergie (EDS ou EDX, *Energy Dispersive X-ray Spectrometry*) de type détecteur au silicium à diffusion (SDD) de marque Bruker.

5. Reproductibilité des dépôts ALD

Il a en effet été constaté avec ce précurseur une dégradation des vitesses de croissance au cours du temps sur des expériences identiques répétées consécutivement, et un manque de reproductibilité. Ce phénomène est mis en évidence sur la figure 80, sur différentes manipulations similaires, répétées plusieurs fois le même jour et au début de chaque journée de manipulation. Ces essais ont été conduits avec des temps d'injection de : 20s / 5s / 5s / 5s, à 158°C.

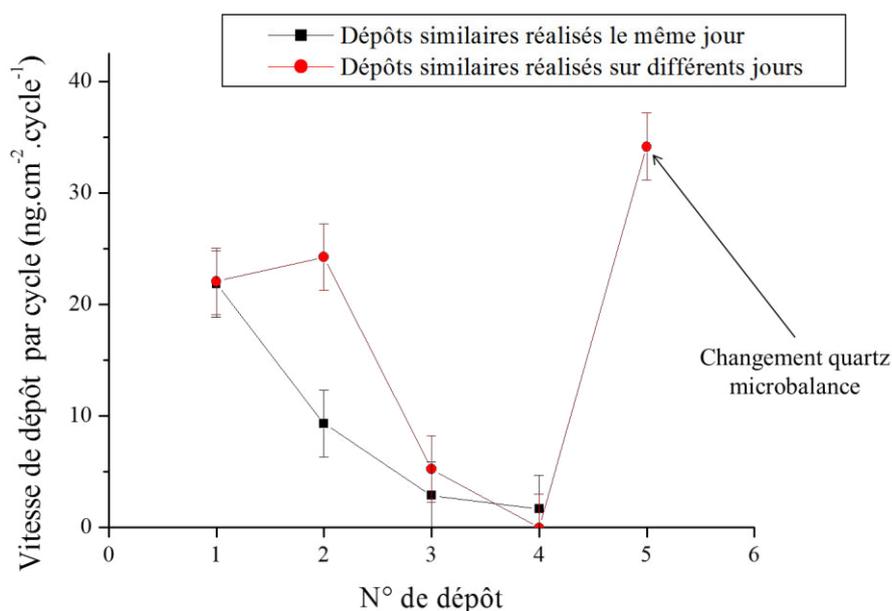


Figure 80 : Vitesses de dépôt mesurées par microgravimétrie durant plusieurs expériences similaires, réalisées soit le même jour, soit à des jours de manipulation consécutifs.

On peut remarquer deux comportements particuliers : même si, au cours de la journée, les vitesses de dépôts atteignent des vitesses quasiment nulles, lors de la journée d'expérience suivante la vitesse de dépôt remonte à un niveau supérieur. De plus, changer le cristal de la microbalance permet d'atteindre à nouveau des vitesses de croissance élevées. Ceci peut s'expliquer par une auto-inhibition du précurseur lors du dépôt : lors de différentes expériences consécutives, une couche de matériau inhibant le dépôt se forme à la surface, et une partie de cette couche se désorbe durant la nuit ; au fur et à mesure des manipulations, cette couche se désorbe de moins en moins, le dépôt est alors totalement inhibé. Un changement de cristal est alors nécessaire afin de retrouver une vitesse de dépôt cohérente.

Le comportement d'auto-inhibition de ce précurseur a également été constaté en CVD par Turgambaeva *et al* [174] en plaçant un spectromètre de masse au niveau de la sortie des gaz du bâti de dépôt. Comme le montrent les résultats de cette étude présentés figure 81, le signal de la molécule mère du précurseur est très faible en début de dépôt, puis augmente avec le temps, signe que cette molécule

174. Turgambaeva, Krisyuk, *et al.*, ECS Meeting Abstracts, 2009. **902**: p. 2667-2667.

réagit de moins en moins dans le réacteur. Cette auto-inhibition du dépôt se ferait *via* une saturation de la surface avec le ligant phosphoré Pet_3 .

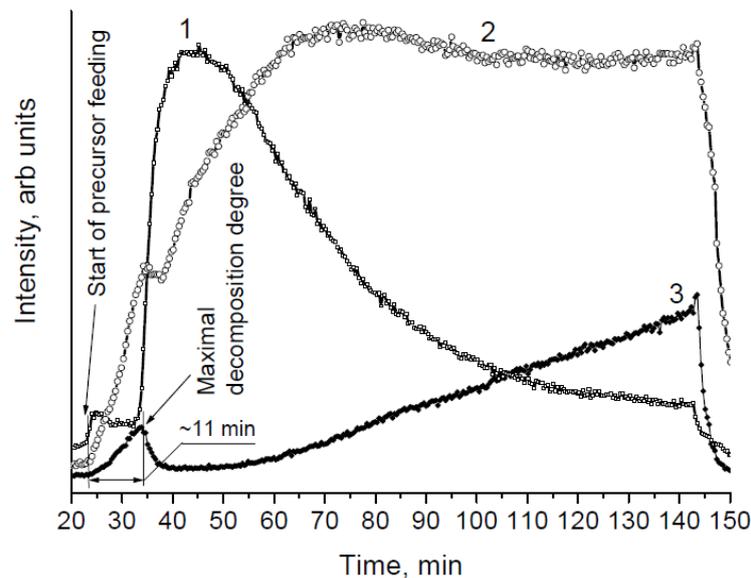


Figure 81 : Mesure en spectrométrie de masse des produits de dépôts présents en phase gazeuse en sortie de réacteur MO-CVD [174]. La ligne numérotée 3 correspond à un fragment issu de l'ionisation du CpCuPEt_3 . Le dépôt débute à la minute 23.

De plus, lors d'essais sur substrats, les dépôts sont difficilement reproductibles, signe d'une probable grande sensibilité de ce précurseur à la température. En effet, une température excessive sur la zone 2 du réacteur (zone intermédiaire) entraîne une décomposition et un dépôt du précurseur en amont de la chambre de réaction. Un tel comportement a été constaté, avec un dépôt visible sur certaines parties du four.

6. Conclusions sur l'utilisation du CpCuPEt_3 en ALD

Pour conclure sur ce précurseur, voici les points remarquables soulevés lors de cette étude :

- la recette optimisée pour ce précurseur sur notre réacteur est la suivante :
 - chambre de réaction à 175°C ,
 - bulleur à 60°C ,
 - temps d'injection de 20s / 5s / 5s / 5s, respectivement pour le précurseur, la première purge, l'hydrogène, et la seconde purge ;
- les dépôts réalisés sur substrat silicium recouverts de tantale montre une morphologie en grains d'environ 40 nm de diamètre, et le dépôt n'est pas continu ;
- ce précurseur se dégrade à basse température, et ne permet pas de dépôts ALD reproductibles ;
- le précurseur commercial nous a été fourni dégradé, et a nécessité une purification, signe d'une synthèse délicate et d'une probable instabilité dans le temps.

174. Turgambaeva, Krisyuk, *et al.*, ECS Meeting Abstracts, 2009. **902**: p. 2667-2667.

Malgré des températures d'évaporation et de dépôt faible, ce précurseur n'est pas satisfaisant pour l'ALD du cuivre.

V. Étude du précurseur $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{hx}-(\text{EtN})_2)_2$

Le bis[N-[1,4-diméthyl-3-(méthylimino-kN)pentylidène]éthanaminato-kN], plus simplement nommé $\text{Cu}(\text{hx}-(\text{EtN})_2)_2$, est un précurseur de cuivre (II) fourni par Air Liquide dont la molécule est montrée sur la figure 82. Ce précurseur de type β -diiminates possède l'avantage de ne pas contenir d'oxygène dans sa formulation chimique, limitant ainsi le risque d'oxydation des films obtenus. Certaines propriétés de ce précurseur ont été mesurées par le fournisseur. Ainsi, cette poudre de couleur pourpre présente un point de fusion à 73°C , une pression de vapeur de 1 torr (1,33 mbar) à 142°C et de 0,225 torr (0,3 mbar) à 120°C . Les conditions expérimentales menant au dépôt ont d'abord été recherchées par microgravimétrie, en faisant varier les différents paramètres procédés accessibles :

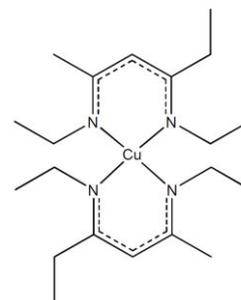


Figure 82 : Schéma du $\text{Cu}(\text{hx}-(\text{EtN})_2)_2$.

- température du bulleur, entre 100 et 130°C ;
- température du réacteur, entre 175 et 225°C , la microbalance étant peu précise au-delà ;
- gaz réactif, dihydrogène et ammoniac ;
- durée des différentes injections, entre 1 et 20 s ;
- débit des différents gaz, entre 10 et 200 scm ;
- pression du réacteur, entre 1 et 20 mbar ;
- injection continue de précurseur pendant plusieurs minutes.

Dans ces différentes conditions, aucune prise de masse n'a été enregistrée en microgravimétrie. Les dépôts suivant sur substrats silicium ont donc été réalisés, en utilisant le porte-substrat en quartz et donc un réacteur en configuration « murs chauds » :

- bulleur 130°C , lignes 135°C , et réacteur à 300°C , 500 cycles de 20s / 7s / 3s / 7s (précurseur / purge / réducteur / purge) ;
- bulleur 130°C , lignes 135°C , et réacteur à 350°C , 500 cycles de 20s / 7s / 3s / 7s (précurseur / purge / réducteur / purge).

Chacun de ces dépôts a été réalisé sur un échantillon de silicium recouvert par PVD de 10 nm de nitrure de tantale et de 10 nm de tantale en surface ; ces substrats ayant été conservés à l'air, ils présentent une couche d'oxyde en extrême surface. Ces deux essais n'ont pas été concluants, aucun dépôt de cuivre n'ayant été constaté.

De plus, aucun dépôt de cuivre n'a été remarqué sur les parois du réacteur après toutes ces manipulations. Seules de très légères traces dans notre système de distribution de gaz ont été observées.

Ce précurseur semblant donc présenter un problème de transport jusqu'à la chambre de réaction, nous avons inspecté en boîte à gants le bulleur le contenant. Le précurseur apparaissant alors comme un solide très dense, de couleur noire, une analyse par thermogravimétrie⁵ a été menée par le fournisseur sur un échantillon de ce précurseur restant dans le bulleur. Cette analyse a montré une disparition du point de fusion du précurseur, et un important résidu en fin d'analyse. Cela montre bien que le précurseur s'est dégradé dans le bulleur au cours des manipulations, voire pendant son transport depuis le fournisseur jusqu'au laboratoire.

Durant les essais avec ce précurseur, les températures des bulleurs, lignes de gaz et hexagone ont été fixées à 135°C, endommageant le réacteur. Afin de ne pas le dégrader à nouveau, la température de l'hexagone a été limitée à 100°C pour tout le reste de l'étude.

Les conclusions tirées de l'étude de ce précurseur et la collaboration avec Air Liquide a permis d'aboutir au précurseur $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{ethylketoiminate})_2$, que nous étudierons par la suite.

VI. Conclusions sur l'évaluation de ces précurseurs

Le tableau 6 récapitule les conclusions tirées de l'étude des précurseurs précédents, en terme de stabilité thermique, de stabilité chimique (précurseur suffisamment stable pour pouvoir être acheminé du fournisseur au laboratoire) et de température de dépôt.

Tableau 6 : Principales conclusions tirées de l'étude de différents précurseurs ALD de cuivre.

	$\text{KI5}(\text{Cu}^{\text{I}})$	$(\text{Cu}^{\text{I}}(\text{sBu-amd}))_2$	$\text{CpCu}^{\text{I}}\text{PEt}_3$	$\text{Cu}^{\text{II}}(\text{hx}-(\text{EtN})_2)_2$
Stabilité thermique	☹	?	☺	?
Stabilité chimique	?	?	☺	☹☹
Température de dépôt	?	?	☺☺	?
Température d'évaporation	☺	☹	☺	?
Envisageable en industrie	☺	☺	☹	☹

Pour conclure sur ces différents précurseurs n'ayant pas abouti au dépôt satisfaisant de films au laboratoire, voici quelques caractéristiques à ajouter au précurseur ALD idéal :

⁵ L'analyse thermogravimétrique, ou ATG, est une technique d'analyse qui mesure la perte de masse d'un échantillon au cours d'un cycle thermique. L'analyse de la courbe obtenue permet de mettre en évidence d'éventuelles réactions chimiques ou décompositions mettant en jeu des gains, ou pertes de matière. Elle peut également permettre la mesure d'une pression de vapeur d'un produit, la dérivée de la courbe correspondant à une perte de masse par unité de temps.

- Réaction avec différents réactifs ;
- Pression de vapeur suffisante (de l'ordre de 0,1 mbar) à une température inférieure à 100°C ;
- Stabilité thermique et chimique suffisante pour le transport du précurseur du fournisseur jusqu'au laboratoire.

Aucun de ces précurseurs n'étant pleinement satisfaisant, nous nous sommes tournés vers un précurseur prometteur nommé Cutapene.

VII. Étude du précurseur Cutapene

1. Données bibliographiques

Ce précurseur a été sélectionné suite au travail sur le $\text{Cu}(\text{hx}-(\text{EtN})_2)_2$ en collaboration avec Air Liquide. Ce précurseur a d'abord été évalué par Air Liquide en ATG, afin de s'assurer de sa stabilité. Il a été également évalué par en PE-ALD chez le fournisseur à des températures inférieures à 100°C, le précurseur étant chauffé à 120°C pour être transporté jusqu'à la chambre de réaction sans gaz vecteur. Suite à ces résultats, ce précurseur a été vivement plébiscité par Air Liquide. Comme nous l'avons expliqué en détail page 62, ce précurseur a été utilisé en ALD thermique par Park *et al* [147, 148] entre 140 et 180°C sur différents substrats. Suite à ces résultats prometteurs, ce précurseur a été sélectionné pour être évalué durant ce travail. À des fins de lisibilité, nous rebaptiserons ce précurseur Cutapene au cours de ce travail, sa dénomination complète étant $\text{Cu}(4\text{-ethylamino-pent-3-ene-2-onate})_2$.

2. Étude thermodynamique du Cutapene

a) *Mesure de la pression de vapeur du précurseur*

Une étude de perte de masse a d'abord été conduite sur le bâti décrit au chapitre 2 afin de mesurer la pression de vapeur de ce produit.

i. *Protocole de mesure*

Air Liquide nous ayant fourni des mesures de pression de vapeur entre 100 et 170°C, nous avons d'abord extrapolé ces points pour obtenir une estimation de la pression de vapeur à plus basse température, entre 40 et 100°C. Grâce à ces estimations, un plan de manipulation a été réalisé en s'aidant de la formule de Hertz-Knudsen détaillée page 97 :

$$p = \frac{\Delta m \sqrt{2\pi RT}}{sC\sqrt{M}\Delta t} \quad (16)$$

Notre cellule ayant été chargée avec 1 g de précurseur, la perte de masse Δm visée pour chaque expérience était de 100 mg, valeur assez élevée pour limiter les erreurs dues à la mesure, mais suffisamment faible pour permettre un nombre important de points de mesure. Ainsi, il a été possible d'estimer le temps Δt pour chaque température T , la valeur de Δt variant de moins d'une heure à haute tempéra-

147. Park, Kim, *et al.*, Microelectronic Engineering, 2012. **89**: p. 27-30.

148. Han, Park, *et al.*, Interconnect Technology Conference, 2009. IITC 2009. IEEE International, 2009: p. 173-174.

tures jusqu'à plusieurs jours à basse températures. La procédure détaillée suivi pour cette mesure est détaillée page 96.

ii. Résultats

Les données obtenues sont comparées à celles fournies par Air Liquide. Les mesures ont été réalisées entre 40 et 110°C. Ces résultats sont visibles sur la figure 83.

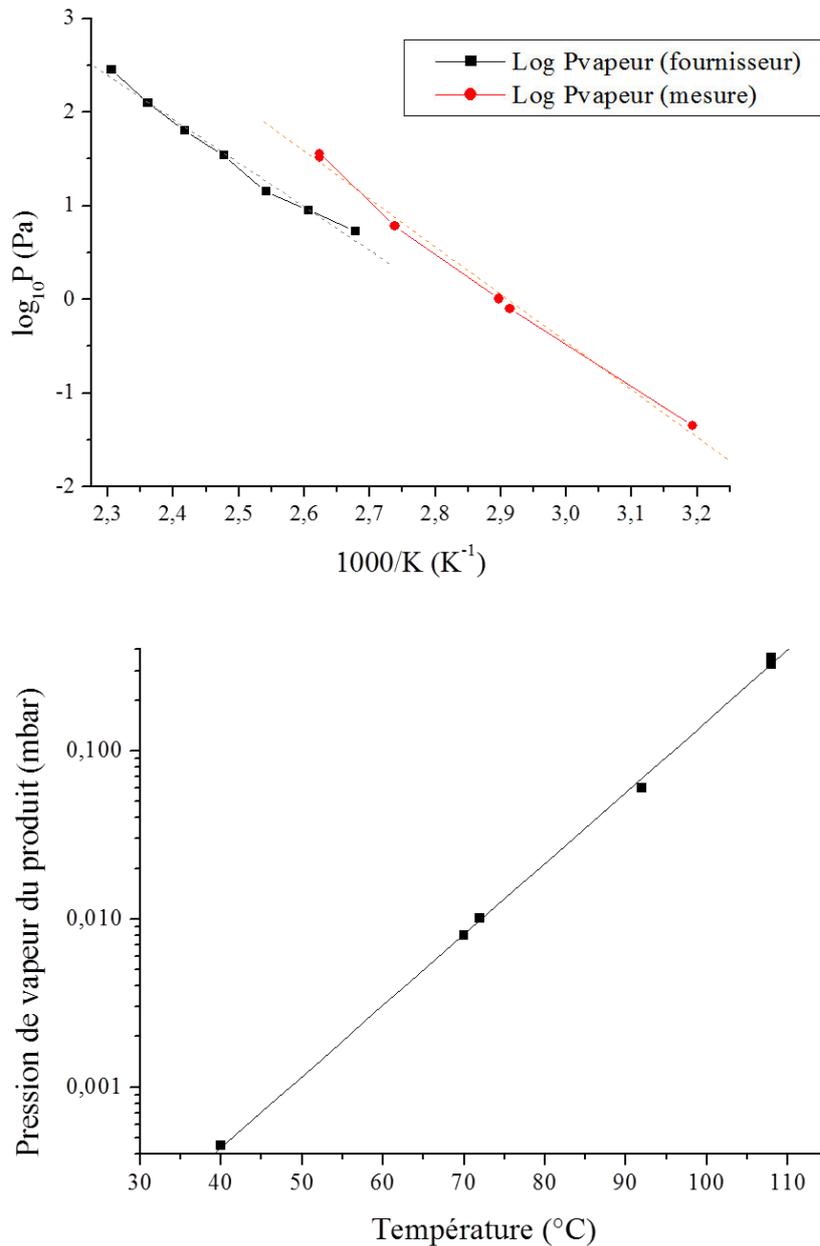


Figure 83 : Pression de vapeur du Cutapene en fonction de la température. Les barres d'erreurs ne sont pas représentées ici, leurs tailles étant similaires à la taille des points.

Les points de mesure, lorsqu'ils sont tracés en terme de $\log_{10}(P)$ en fonction de $1000/K$, sont alignés sur la plage de mesure, signe que le précurseur se comporte comme un corps pur dans cette gamme de

température, et donc ne se décompose pas. Un écart entre les mesures réalisées au laboratoire et celle du fournisseur est à noter : cet écart est difficilement explicable ; néanmoins, cet écart peut être dû à une différence de calibration des sondes de température. Si l'appareil de mesure utilisé est une mesure de pression dans une chambre isolée et thermostatée, l'écart peut être expliqué par la présence d'un point froid dans cette chambre, la pression mesurée étant alors la pression de vapeur du produit à la température de ce point froid.

Afin de connaître l'enthalpie de vaporisation du produit, un ajustement des deux courbes est réalisé afin d'en extraire la pente (voir équation (15) page 97). Ainsi, la dérivée de cette courbe vaut :

$$\frac{d(\ln K_p)}{d(1/T)} = \frac{-\Delta_r H^0}{R} = -5,088 \pm 0,202 \text{ K} \quad (17)$$

Soit une enthalpie de vaporisation à 80°C de $42,3 \pm 1,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le même calcul effectué sur les données du fournisseur donne une enthalpie de vaporisation à 130°C de $38,8 \pm 2,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

À 90°C, la pression de vapeur du produit interpolée grâce à la courbe est de 0.057 mbar, soit un flux de précurseur en sortie de bulleur de 3,8 sccm (cf. équation 2 page 73). Même si ce flux est relativement faible, il est suffisant pour le dépôt de cuivre comme nous le verrons par la suite. Également, une telle température permet une faible consommation en précurseur.

La pression de vapeur du précurseur étant désormais connue, nous allons maintenant analyser la composition de la phase gazeuse de ce précurseur en fonction de la température.

b) Étude du précurseur en spectrométrie de masse

i. Déroulement de la manipulation

Le spectromètre de masse utilisé permet d'atteindre une grande résolution de mesure, au prix d'une vitesse de mesure plus lente qu'avec d'autres appareillages tels des spectromètres de masse à quadri-pôles. La mesure s'effectue comme suit :

- un balayage qualitatif plus rapide sur une gamme de mesure étendue (de 0 à 700 uma⁶) permet de vérifier l'absence de dimères, et de localiser les pics les plus intenses ;
- chaque pic est ensuite quantifié de manière précise en effectuant un balayage fin autour de la masse trouvée lors du premier balayage.

Tout au long de l'expérience, le pic de l'azote, naturellement présent au sein du spectromètre, est mesuré afin de prévenir toute dérive de l'appareil de mesure et assurer sa précision : par exemple, si ce pic est détecté à 28,1 uma au lieu de 28, les pics provenant de notre produit seront décalés et cela affectera la qualité de la mesure.

Chacune des masses à laquelle un pic apparaît est ensuite identifiée selon deux méthodes :

- de façon intuitive, comme montré sur la figure 84. Il peut être intuité que la rupture de la molécule mère $\text{CuC}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ peut se faire par exemple au niveau du cuivre central, la mo-

⁶ uma = Unité de Masse Atomique, correspondant au douzième de la masse du ¹²C.

lécule se séparant en deux ions enfants $C_7H_{12}NO^+$ et $CuC_7H_{12}NO^+$, ou encore qu'un groupement méthyle ou éthyle soit arraché. Ces ions ainsi formés pourraient donc être présents dans la phase gazeuse du produit ;

- de façon systématique, chaque pic est identifié à l'aide de sa distribution isotopique. Cette méthode, très adaptée pour identifier le cuivre composé de deux isotopes majoritairement présents (63 et 65 uma, respectivement 69 et 31%), est malgré tout peu adapté à l'identification et à la différenciation des autres atomes composants le Cutapene (azote, carbone, oxygène et hydrogène) ; l'isotope majoritaire étant présent pour ces éléments à plus de 99%, les isotopes minoritaires ne sont généralement pas visibles sur le spectre.

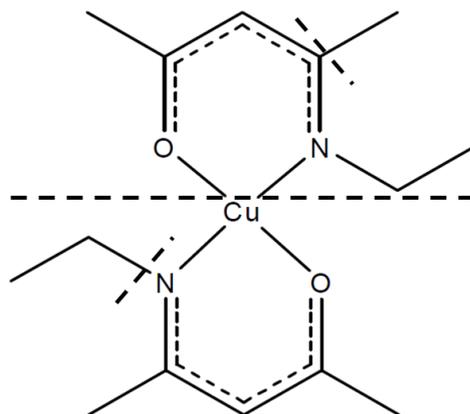


Figure 84 : Structure chimique du Cutapene étudié. Les lignes en pointillés représentent des cassures probables de la molécule.

En plus de cela, les ions identifiés sont regroupés selon le nombre d'éléments non-hydrogène qu'ils contiennent. En effet, il a été remarqué que le nombre d'atomes d'hydrogène présents dans les ions varie, le pic d'un même ion pouvant alors être répété sur une ou plusieurs masses voisines. Dans ce cas, l'intensité de l'ion majoritaire sera prise en compte.

ii. Étude en cellule simple

Dans un premier temps, le précurseur a été analysé en cellule d'effusion simple, sans craqueur, afin de mesurer la composition de la phase gazeuse du précurseur à basse température. Cette mesure permet de vérifier l'absence de décomposition thermique du précurseur sur la plage de température analysée.

Afin de rester dans la plage de pression correspondant au régime d'effusion, et de ne pas consommer une grande quantité de produit lors de la mesure, ces expériences ont été menées entre 36 et 72°C. Les intensités des ions majoritaires, proportionnelles aux pressions de vapeur de ces ions, en fonction de la température sont tracées sur la figure 85.

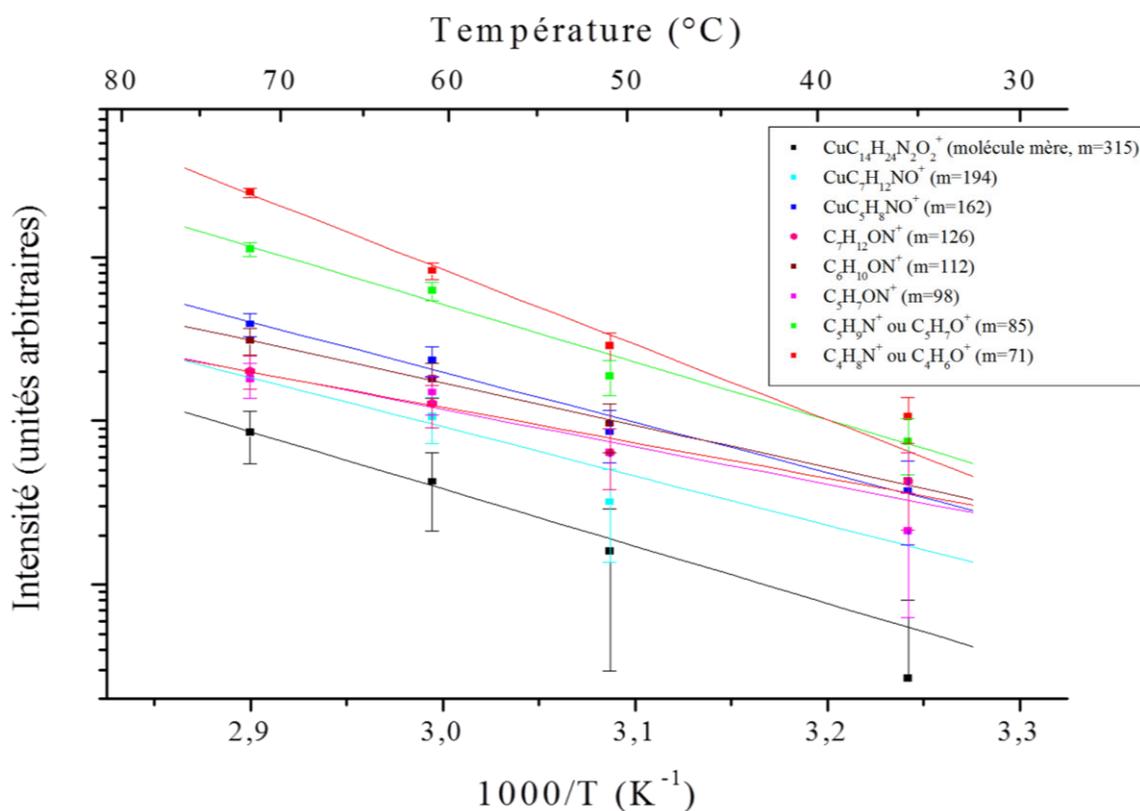


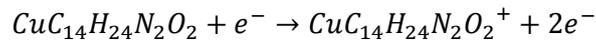
Figure 85 : Évolution en fonction de la température de la concentration des ions majoritairement présents dans la phase gazeuse du Cutapene. Ces mesures sont effectuées en cellule d'effusion simple.

Pour des raisons de lisibilité, les ions les plus légers n'ont pas été affichés. De plus, l'identification de ces ions légers est très délicate : à titre d'exemple, l'ion de masse 44, qui apparaît sur toutes les mesures, peut être $C_3H_8^+$, $C_2H_4O^+$ ou encore $C_2H_6N^+$. Ces ions légers pouvant donc être issus de processus d'ionisation différents, il est difficile de prendre en compte leur mesure, et celle-ci ne nous permettrait pas de distinguer les différents chemins d'ionisation.

Globalement, l'ensemble des ions mesurés présente une évolution similaire de leurs pressions de vapeur. Plus précisément, aucune espèce ne disparaît avec la température, et les ajustements des points sont parallèles aux marges d'erreur près. Cette évolution similaire des pressions de vapeur montre que les processus d'ionisation sont toujours les mêmes, et l'augmentation des pressions de vapeurs des ions est simplement due à l'augmentation de la pression de vapeur du produit. Le produit n'est donc pas sujet à un craquage thermique, mais simplement craqué sous le bombardement des électrons. Le précurseur Cutapene est donc stable à ces températures, sa phase gazeuse étant uniquement composée de la molécule mère.

Concernant les processus d'ionisation, aucune molécule de masse entre 315 et 194 n'est présente. Cela montre que la rupture de la molécule ne se fait pas d'abord au niveau des groupements méthyles et éthyles, mais d'abord autour de la liaison $Cu-C_7H_{12}NO$. Ainsi, l'énergie de la liaison cuivre-ligand

apparaît comme étant la plus faible dans cette molécule. Les chemins d'ionisation suivants peuvent donc être déduits pour la molécule mère :



Le fragment $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}$ ainsi obtenu peut alors être ionisé en se craquant, produisant les ions $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}^+$, $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}^+$, $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}^+$, $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}^+$, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}^+$. Il est intéressant de noter que l'atome de cuivre n'est présent que dans 3 ions : la molécule mère $\text{CuC}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2^+$, et les ions résultant du craquage de cette dernière en deux : $\text{CuC}_7\text{H}_{12}\text{NO}^+$ et $\text{CuC}_5\text{H}_8\text{NO}^+$. Aucun ion de masse correspondant au cuivre seul n'a été détecté. Ainsi, il semble que l'énergie de liaison cuivre-ligand est relativement élevée lorsqu'il ne reste qu'un seul ligand.

Après avoir vérifié que le Cutapene ne se décompose pas thermiquement en dessous de 72°C , il a été nécessaire de s'assurer de sa stabilité thermique dans la plage de températures de transport de cette molécule lors de l'utilisation en ALD, environ 100°C , et également estimer à quelle température ce précurseur commence à se décomposer. Pour cela, le montage en cellule tandem a été nécessaire.

iii. Étude en cellule tandem

Le montage en cellules tandem a été utilisé avec la cellule inférieure, c'est-à-dire l'étage d'évaporation du produit, à 60°C . Cette température est suffisante pour obtenir suffisamment de signal, et permet une faible consommation de produit (environ 50 mg perdus en 10h de manipulation). Cette température restant constante durant toutes les manipulations en cellule tandem, la pression de vapeur du produit en sortie de l'étage d'évaporation est également constante. Ainsi, dans le cas d'une molécule ne se décomposant pas aux différentes températures de l'étage supérieur étudiées, les pressions de vapeurs des ions mesurés devraient rester constantes. Les résultats de ces mesures, effectuées entre 90 et 265°C , sont montrés sur la figure 73. Comme pour les mesures effectuées en cellule simple, seuls les ions les plus lourds sont présentés, par souci de lisibilité.

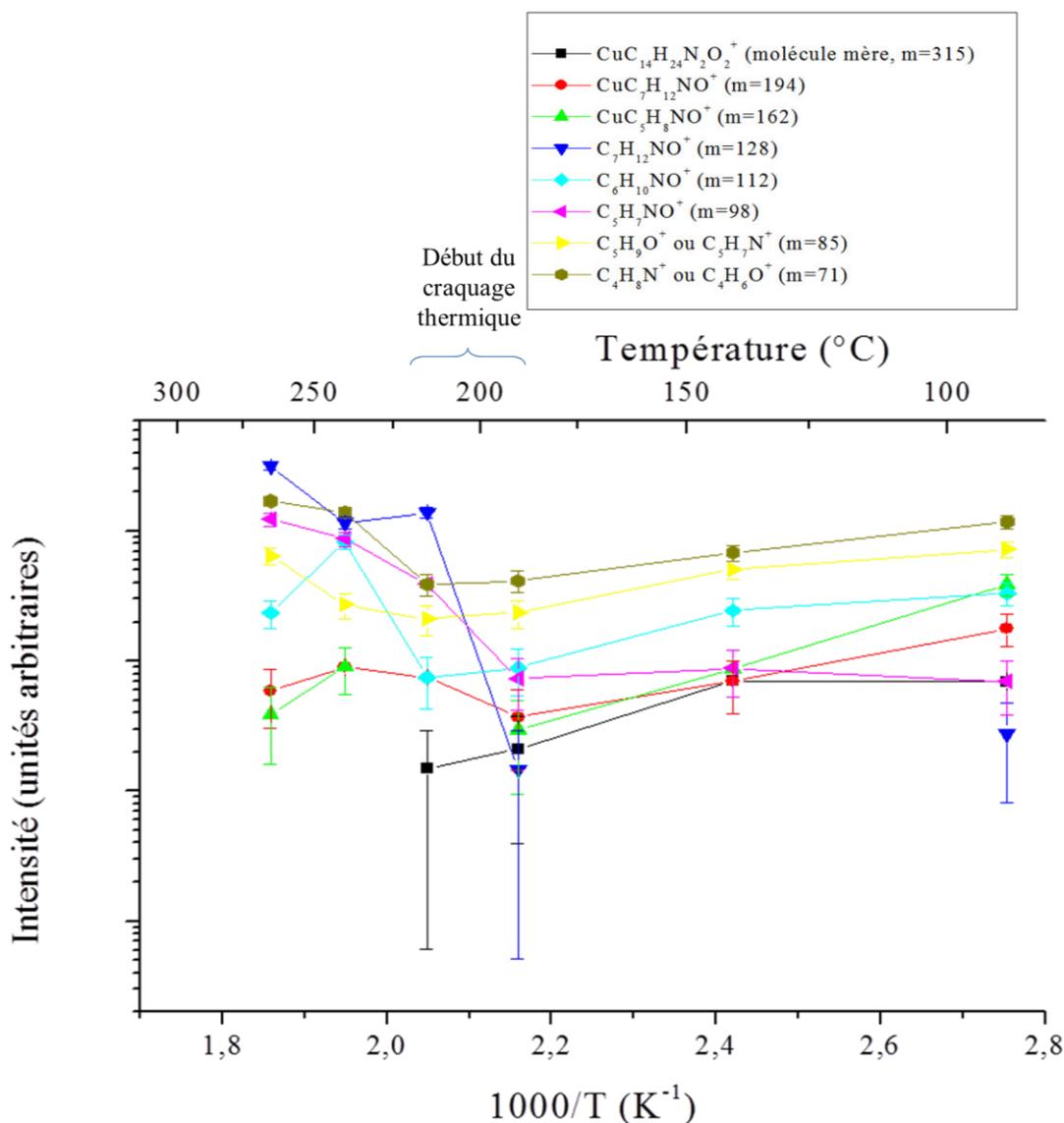


Figure 86 : Évolution en fonction de la température de la concentration des ions majoritairement présents dans la phase gazeuse du Cutapene. Ces mesures sont effectuées en cellule tandem.

Ces mesures mettent en évidence le comportement thermodynamique suivant :

- le précurseur semble stable jusqu'à 190°C, les pressions partielles des différents fragments étant constantes entre 90 et 190°C. La faible dérive peut facilement être expliquée par une légère variation de la sensibilité du spectromètre au cours du temps ;
- à partir du point à 215°C, et de manière plus marquée au-delà, le précurseur se décompose. Cela se traduit sur la mesure par une discontinuité de l'évolution des pressions partielles des ions. Ainsi, la molécule mère disparaît totalement, et les ions les plus légers voient leur pression partielle augmenter ;
- aucun ion léger n'apparaît à haute température. Les processus d'ionisation sont donc les mêmes sur toute la plage de température étudiée.

iv. Conclusion sur l'étude en spectrométrie de masse et mécanismes de dépôt ALD

Pour conclure sur l'étude de ce précurseur en spectrométrie de masse, nous pouvons noter qu'il montre une grande stabilité thermique jusqu'à une température de 190°C. Cette propriété, ajoutée au fait que la pression de vapeur est suffisante dès 90°C, permet de s'assurer d'un transport du précurseur sans décomposition depuis le bulleur jusqu'à la chambre de réaction. Ceci évitera également toute pollution des lignes de gaz menant au réacteur. À des températures supérieures à 215°C, la molécule mère du précurseur se décompose en différents radicaux cuivrés ou non, le radical cuivré le plus présent étant $\bullet\text{CuC}_7\text{H}_{14}\text{NO}$ (figure 87).

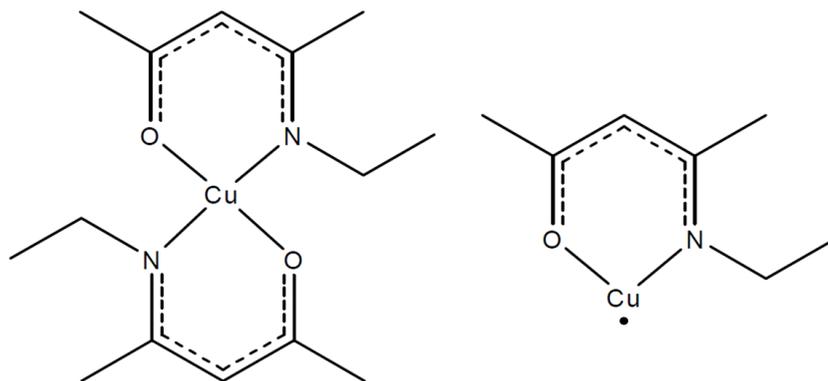


Figure 87 : La molécule mère du précurseur stable à des températures inférieures à 215°C, et le radical $\bullet\text{CuC}_7\text{H}_{14}\text{NO}$ majoritairement présent à des températures supérieures à 215°C.

La présence de ce radical à haute température suggère une plus forte réactivité du précurseur à partir de 215°C. Le processus de dépôt ALD se fera alors par la chimisorption du radical $\bullet\text{CuC}_7\text{H}_{14}\text{NO}$ en lieu et place de la physisorption de la molécule mère. Ceci pourra se traduire par une vitesse de croissance plus élevée à partir de ces températures. On peut ainsi déduire le mécanisme de dépôt en ALD à des températures supérieures à 215°C (figure 88), en considérant le radical $\bullet\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NO}$ comme étant volatil :

1. Durant l'injection de précurseur, la molécule mère approche du substrat chauffé, et se décompose en deux radicaux : $\bullet\text{CuC}_7\text{H}_{14}\text{NO}$ et $\bullet\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NO}$;
2. $\bullet\text{CuC}_7\text{H}_{14}\text{NO}$ est adsorbé à la surface du substrat, $\bullet\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NO}$ est évacué ;
3. durant l'injection du gaz réactif réducteur, $\bullet\text{CuC}_7\text{H}_{14}\text{NO}$ est réduit, permettant d'obtenir du cuivre métallique et $\bullet\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NO}$ volatil.

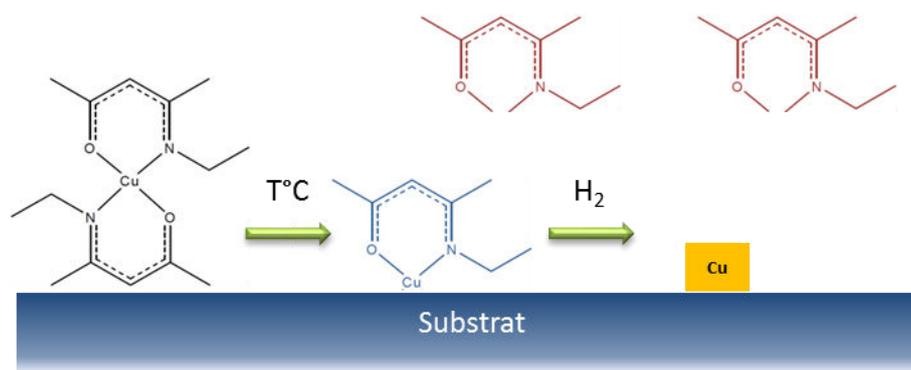


Figure 88 : Mécanisme de dépôt ALD. Le précurseur est d'abord décomposé en deux radicaux, celui comportant un atome de cuivre est adsorbé à la surface du substrat. L'injection d'un gaz réducteur permet d'obtenir du cuivre métallique ainsi que des produits de réaction.

Après avoir étudié le comportement thermique de ce précurseur, nous allons pouvoir réaliser des dépôts ALD et mieux comprendre l'influence des différents paramètres ALD. Le Cutapene se décomposant à partir de 215°C, cette température pourra être choisie lors des premiers essais de dépôt.

3. Dépôts de couches atomiques de cuivre avec le précurseur Cutapene

a) *Choix du substrat*

Plusieurs expériences ont d'abord été réalisées afin de comprendre l'influence du substrat sur la morphologie du dépôt. En effet, les dépôts ALD et CVD de cuivre reportés dans la littérature mentionnent généralement l'utilisation de substrats à surface métallique (tantale, ruthénium, aluminium...) en lieu et place des substrats de silicium généralement utilisés, par exemple, pour l'ALD du tantale. Comme nous l'avons présenté précédemment, le cuivre forme des siliciures en présence de silicium et diffuse rapidement dans le silicium. Du cuivre déposé sur silicium pourra donc immédiatement diffuser au sein de ce dernier, sans former de film en surface. Il est donc nécessaire d'utiliser un substrat pour lequel la diffusion du cuivre est limitée.

Au laboratoire, nous disposons de différents empilements, préparés par STMicroelectronics, dont la nature du dépôt PVD réalisé en surface correspond aux barrières à la diffusion du cuivre utilisées généralement en microélectronique :

- 20 nm de TaN sur silicium ;
- 20 nm de Ta sur silicium ;
- 10 nm de Ta sur 10 nm de TaN sur silicium ;
- 10 nm de TiN sur 10 nm de Ti sur silicium ;
- et enfin du silicium (100) sans dépôt.

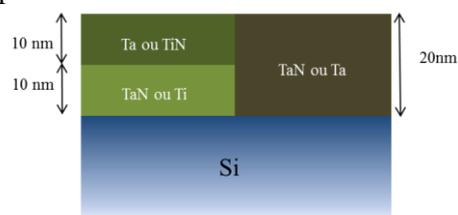


Figure 89 : Schéma des empilements utilisés en tant que substrats.

Les différents empilements sont représentés figure 89. Ces substrats ont été choisis, car ils correspondent aux matériaux barrière utilisés en industrie, le dépôt de cuivre étant alors réalisé dessus. Ces substrats ont été conservés à l'air et ne subissent pas de préparation spécifique, une couche d'oxyde est donc présente en extrême surface. Dans l'ensemble des comparaisons que nous allons effectuer ci-

après, les échantillons ont été obtenus lors du même dépôt, évitant ainsi tout doute quant à la répétabilité des expériences.

i. Comparaison substrat Si et substrat TaN/Ta

Le premier essai a été réalisé sur des substrats Si et TaN/Ta, à une température de la zone de dépôt de 230°C et des temps d'injection de 5s / 1,5s / 2s / 1,5s. Un nombre de cycles ALD importants, de 10000, a été utilisé afin de s'assurer d'une épaisseur significative du film déposé. Des micrographies de ces dépôts sont visibles sur la figure 90.

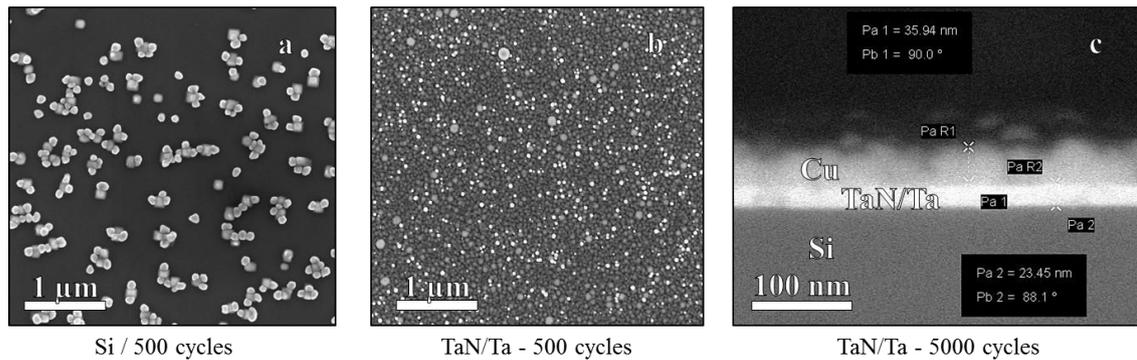


Figure 90 : micrographie de dépôts de cuivre réalisés à 230°C, pendant 500 ou 5000 cycles de durées d'injection 5s / 1,5s / 2s / 1,5s, sur substrat Si (a) et TaN/Ta (b et c). Les images (a) et (b) sont réalisées en électrons secondaires, tandis que l'image (c) est une vue en coupe réalisée en électrons rétrodiffusés.

Plusieurs conclusions peuvent être tirées de ces premiers résultats. Tout d'abord, le dépôt de cuivre n'est pas couvrant sur silicium, comme le montre la figure 90 (a), alors que la figure 90 (c) montre que le dépôt sur TaN/Ta est continu. Ainsi, une épaisseur d'environ 35 nm de cuivre a été mesurée dans le second cas. Ensuite, la taille des grains est très différente sur Si et sur TaN/Ta. Celle-ci est d'environ 100 nm sur Si, contre 40 nm sur TaN/Ta. Cette différence peut s'expliquer par un mécanisme de croissance différent : le substrat de silicium n'offrant que peu de sites de nucléation, les grains commencent à croître sur ces sites et grossissent pendant le dépôt. Sur TaN/Ta, la surface possédant un grand nombre de sites de nucléation, le nombre de grains est bien plus important. Dans les deux cas, la croissance est de type Volmer-Weber, signe de faibles interactions entre le substrat et le film déposé. Le substrat TaN/Ta sera plus adapté à la croissance de cuivre par ALD.

ii. Comparaison de différents substrats

Afin de mieux comprendre le rôle de la nature du substrat, une seconde expérience a été menée à 275°C avec 500 cycles de 2s / 0,5s / 1s / 0,5s, en utilisant le précurseur en nacelle et sans utiliser de vanne virtuelle. Les substrats utilisés, dont les caractéristiques sont énoncées ci-dessus, sont des échantillons de silicium recouvert de Ta, TaN, TaN/Ta ou Ti/TiN. La figure 91 montre des micrographies de ces dépôts.

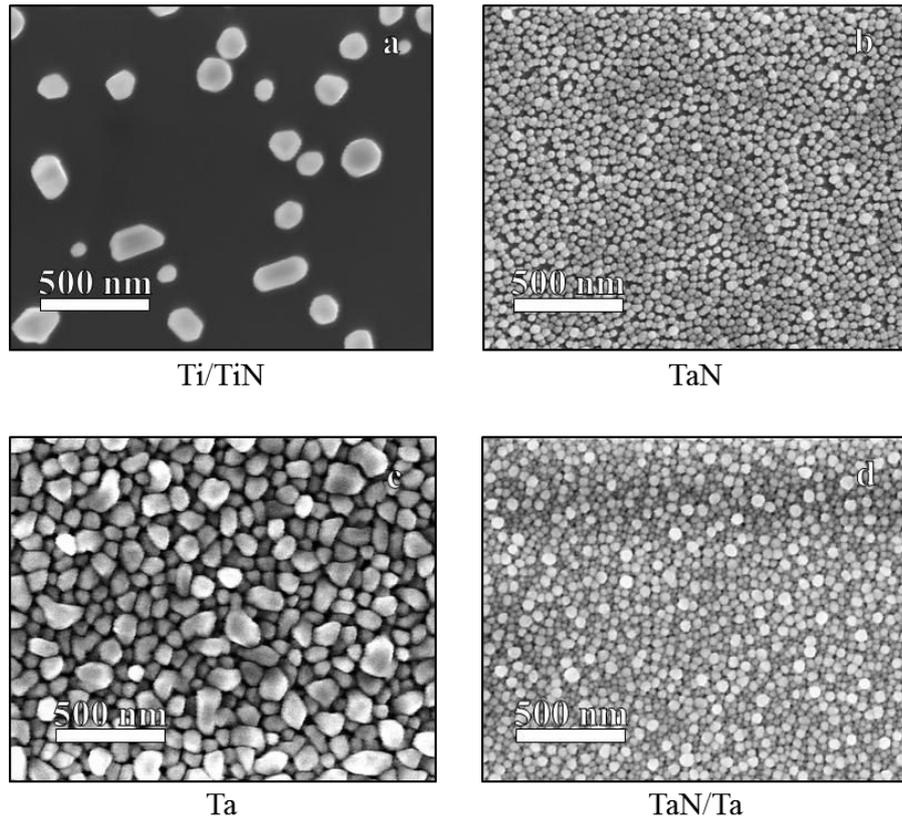


Figure 91 : Dépôt ALD de cuivre sur substrats Ti/TiN (a), TaN (b), Ta (c) et TaN/Ta (d).

Les épaisseurs déposées importantes sont causées par l'utilisation d'un précurseur en nacelle associé à l'absence de vanne virtuelle. Les morphologies des dépôts sont très différentes, y compris pour des couches en surface de compositions chimiques identiques (cas de TaN/Ta et Ta). Alors que le dépôt est quasiment nul sur Ti/TiN, les surfaces à base de tantale semblent bien plus favorables à la croissance du cuivre ALD avec ce précurseur. Afin de mieux constater les différences entre les films déposés sur substrats TaN/Ta et TaN, visuellement assez proches, des vues à plus fort grandissement sont montrées sur la figure 92.

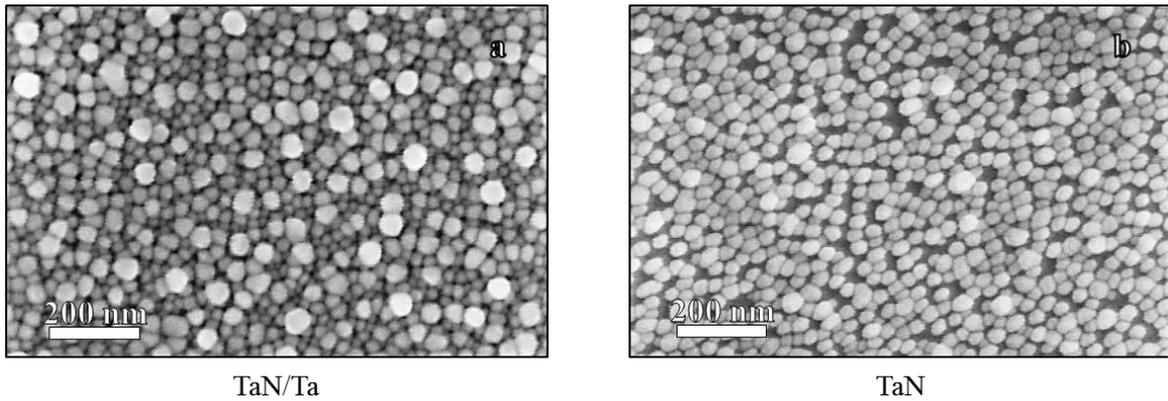


Figure 92: micrographie à fort grandissement de dépôts de cuivre sur TaN/Ta (a) et TaN (b). Le film de cuivre est continu sur TaN/Ta, tandis qu'il laisse apercevoir le nitrure de tantale du substrat en sombre.

Le dépôt sur nitrure de tantale seul présente une seule couche de grains de cuivre, donc un dépôt non continu et moins épais. Finalement, les dépôts sur TaN/Ta et Ta sont les plus intéressants. Le premier présente une surface composée de petits grains, d'environ 40 nm, alors que la surface du second est composée de grains de plus grande taille, environ 100 nm.

iii. Analyse en diffraction de rayons X

Nous avons montré précédemment que le dépôt sur TaN/Ta est plus proche visuellement du dépôt sur TaN que sur Ta. Une étude cristallographique par diffraction de rayons X en incidence rasante⁷ a été conduite afin de comprendre ce résultat. Tout d'abord, intéressons-nous aux films de cuivre déposés sur les substrats Ta, TaN et TaN/Ta. La figure 93 montre les diffractogrammes correspondants.

⁷ La Diffraction de Rayon X (DRX) en incidence rasante (GI-XRD, Grazing Incidence X-ray Diffraction) permet de réaliser une mesure DRX sur l'extrême surface de l'échantillon, en s'affranchissant de toute diffusion du rayon incident au sein de l'échantillon. Le diffractomètre utilisé est un PanAlytical X'Pert Pro MPD utilisant une anode Cu de longueur d'onde 1.5418Å, l'angle d'incidence du faisceau X est de 0,5°.

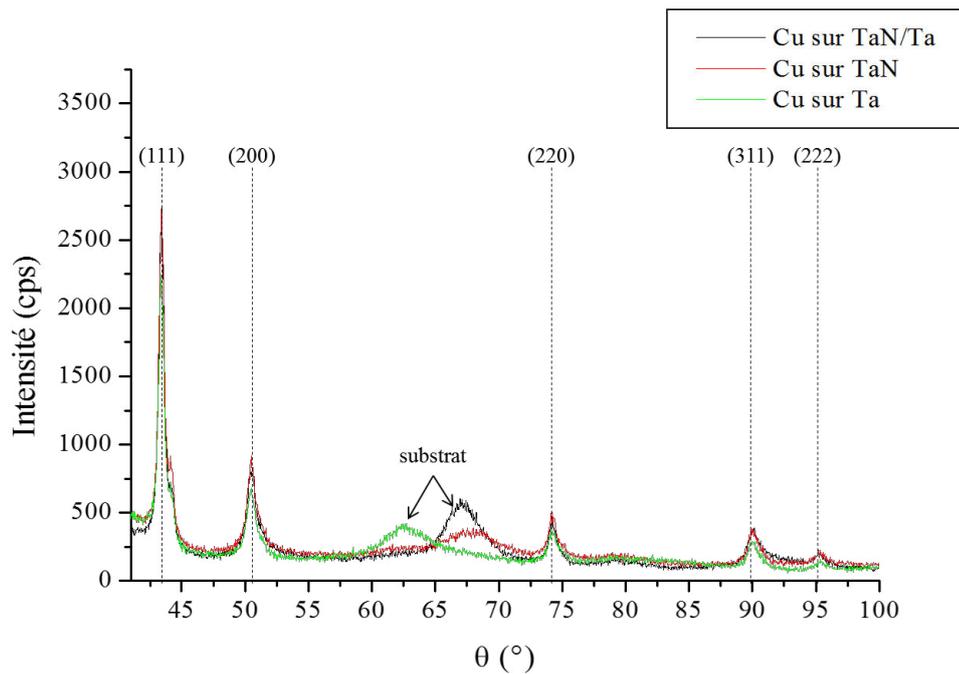


Figure 93 : Diffractogrammes de films de cuivre ALD déposés sur substrat Ta, TaN et TaN/Ta. Les pics de cuivres sont référencés, les autres pics sont liés au substrat.

Cette première mesure montre que, quelle que soit la nature du substrat, le film déposé a toujours la même structure. L'ensemble des pics correspondent à la structure cubique face centrée du cuivre. On note une orientation préférentielle (111), mais toutes les orientations présentes dans la plage de mesure sont visibles. Le substrat n'a donc pas d'influence sur l'état cristallin du cuivre déposé par ALD.

Pour mieux comprendre la différence morphologique des films de cuivre sur les différents substrats, les substrats nus ont ensuite été analysés, la figure 94 présente les diffractogrammes obtenus.

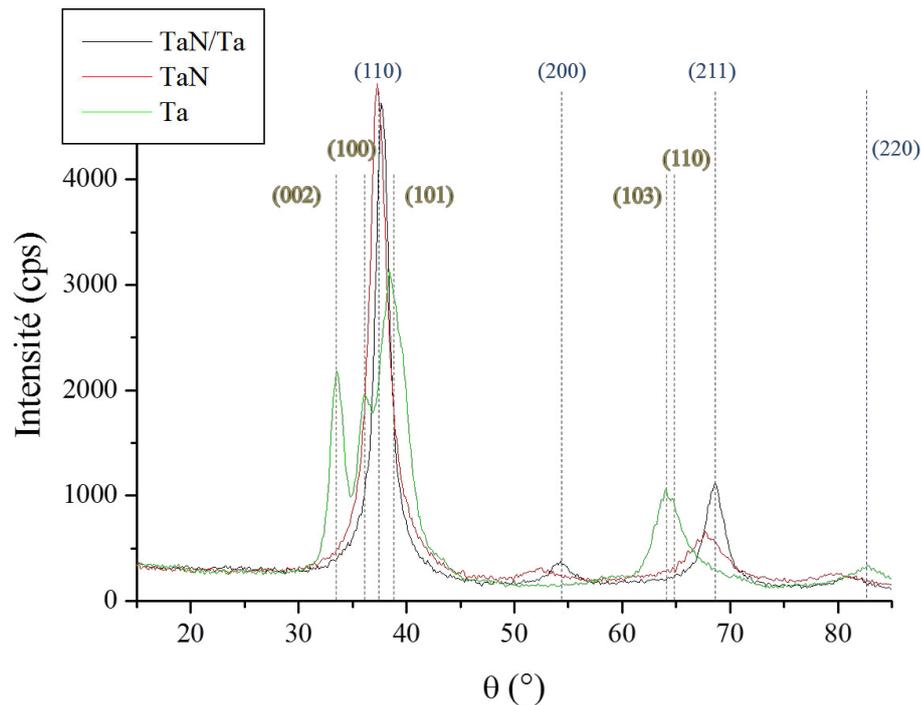


Figure 94 : Diffractogrammes des substrats Ta, TaN et TaN/Ta. Les orientations représentées sont celles du tantale pur. Celles en bleus correspondent à une structure cubique centrée, et celles en marron correspondent à une structure hexagonale.

Les substrats TaN/Ta et TaN présentent une structure cubique centrée, les pics du substrat de tantale pur correspondent à des structures cubiques centrées et hexagonales. Le dépôt de tantale directement sur silicium présente donc une structure mixte hexagonale et cubique centrée, alors que le dépôt de tantale sur TaN ne montre pas de phase hexagonale. La couche de TaN permet donc de déposer du tantale seulement cubique.

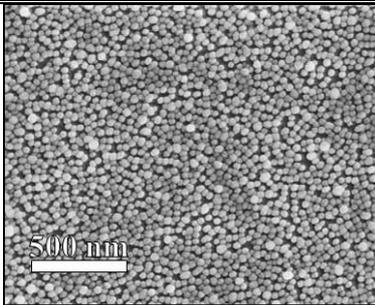
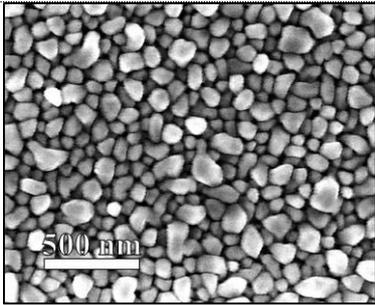
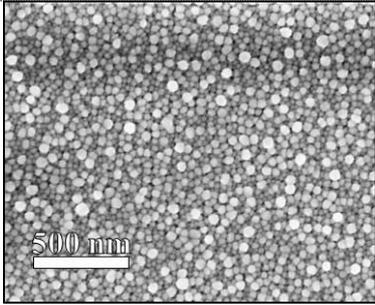
iv. Discussions sur l'influence du substrat

Pour conclure, nous avons vu que la nature du substrat est un facteur prépondérant lors de l'élaboration de couches minces de cuivre par ALD. Les micrographies montrent que les substrats à base de tantale permettent le dépôt de couches de cuivre ALD, contrairement au substrat Ti/TiN. La présence de tantale pur en surface favorise la croissance de films épais.

L'étude en diffraction de rayons X montre tout d'abord que la structure du film de cuivre ALD est toujours cubique face centrée, quel que soit la nature du substrat. Le tantale déposé sur TaN est cubique centré, tout comme le TaN pur, tandis que le tantale déposé directement sur silicium présente une structure hexagonale en plus d'une structure cubique centrée.

Ces différents résultats sont résumés dans le tableau 7.

Tableau 7 : Influence de la nature du substrat sur la croissance de cuivre ALD.

Substrat	MEB	Taille de grains	Film continu	DRX
Ta		40 nm	Non	Cubique + hexagonale
TaN		100 nm	Oui	Cubique
TaN/Ta		40 nm	Oui	Cubique

Ces résultats montrent que la structure hexagonale du tantale déposé directement sur silicium nuit à la croissance, le film obtenu n'étant pas continu. La croissance est donc favorisée sur du tantale de structure cubique. Ainsi, une couche de TaN cubique sur laquelle est déposé du tantale permet d'obtenir du tantale purement cubique, favorable à la croissance. En comparant les dépôts sur Ta, TaN et TaN/Ta, on voit également que la croissance de grains de petite taille est favorisée sur une surface de tantale. La présence de grains de petite taille est à favoriser pour l'application industrielle, la présence de grains de taille plus petite permettant de réaliser un dépôt continu plus fin, donc plus rapide à réaliser.

Finalement, cette étude sur différents substrats nous a permis de choisir de travailler par la suite avec les substrats de TaN/Ta, car ils présentent les avantages des substrats Ta et TaN combinés : croissance par grains de petite taille et croissance de films plus épais. La taille des grains est alors compatible avec la taille des TSV, leur diamètre étant de l'ordre du micromètre [12].

12. ITRS, *International Technology Roadmap for Semiconductors*, 2011.

Nous avons également constaté que le dépôt de cuivre se fait par nucléation de grains de cuivre, selon une croissance de type Volmer-Weber. Ce type de croissance est le plus répandu lors de la croissance de films minces de cuivre par voie chimique, comme nous l'avons vu au chapitre 1. Ceci peut-être dû à de faibles interactions entre le dépôt et le substrat, ou à une grande énergie d'interface entre le dépôt et le substrat et à une faible énergie de surface du cuivre. Il est alors énergétiquement plus favorable pour le film de découvrir une partie du substrat et de croître par îlots. Cette croissance par grains ne permet pas de mesurer efficacement une épaisseur par les techniques habituelles telles que la réflectométrie de rayons X ou par mesure sur la tranche de l'échantillon de l'épaisseur mesurée : dans le premier cas, la rugosité est trop importante pour obtenir une mesure fiable, alors que dans le second cas, la mesure est locale et la hauteur peut varier fortement d'un grain à un autre. Une nouvelle méthode de mesure de quantité de matière déposée a donc été développée, afin de contourner ces problèmes.

b) Méthode de mesure de la quantité de matière déposée adaptée aux dépôts non continus

Étant difficile d'évaluer par des méthodes classiques la quantité de matière déposée lors d'une expérience ALD, nous avons développé la méthode suivante, consistant à mesurer le recouvrement du substrat par le dépôt de cuivre, et mesurer le nombre de grains de cuivre.

i. Mesure du taux de recouvrement

La mesure du taux de recouvrement est réalisée en utilisant le logiciel open source de traitement et d'analyse d'image ImageJ. Pour exemple, nous prendrons un détail de micrographie MEB montré sur la figure 95, sur laquelle il existe un fort contraste entre les grains de cuivre en clair et le substrat en sombre. Afin de s'assurer de l'exactitude des résultats, l'ensemble des micrographies utilisées est pris au même grandissement, de 50 000.

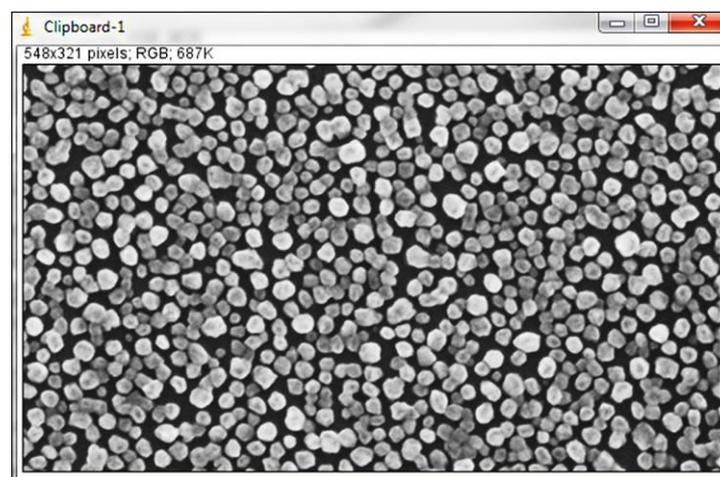


Figure 95 : Détail d'une micrographie vue sous ImageJ.

La première étape est donc de sélectionner sous ImageJ une zone sans défauts apparents, comme celle présentée sur la figure 95 ; ces défauts peuvent être des inhomogénéités de teintes, des poussières ou encore des artéfacts. Une fois ceci fait, nous allons passer la colorimétrie de l'image en 8 bits

(*image > type > 8-bits*) puis utiliser la fonction de seuillage d'image (*image > adjust > threshold*), permettant de créer une image comportant uniquement deux valeurs de couleur (noir ou blanc), l'une correspondant au substrat et l'autre correspondant aux grains de cuivre. L'étape de seuillage est montrée sur la figure 96.

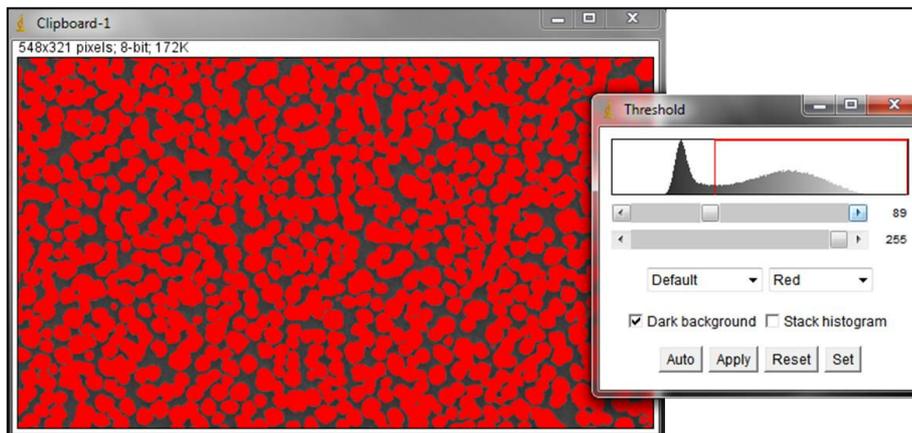


Figure 96 : Seuillage de la micrographie. L'histogramme des valeurs de pixels montre bien deux populations de valeur, le seuillage se fait donc avec peu d'erreurs.

Comme le montre l'histogramme des valeurs des pixels composant l'image, les valeurs correspondant aux populations « substrat » et « dépôts » sont aisément discriminables. L'erreur induite par le seuillage est donc limitée. La figure 97 montre une comparaison entre l'image d'origine et l'image seuillée.

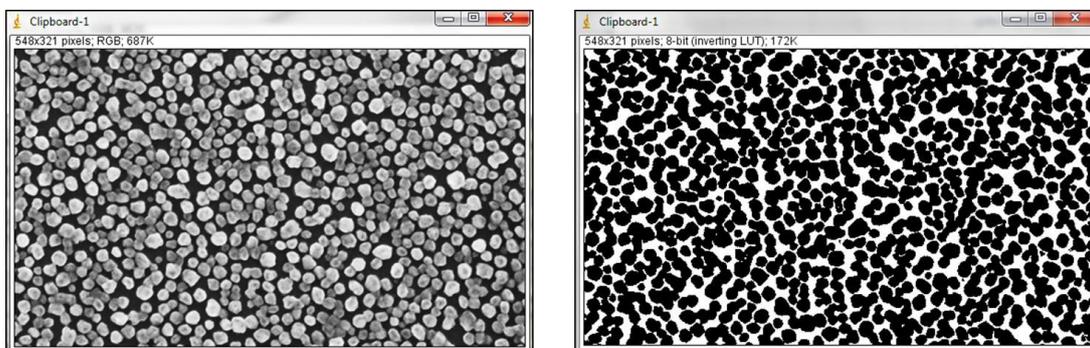


Figure 97 : Comparaison entre la micrographie d'origine à gauche et la micrographie seuillée à droite.

Le taux de recouvrement est alors le rapport entre le nombre de pixels noirs et le nombre de pixels total composant l'image (*analyse > measure > %area*). Celui-ci est de 68% dans cet exemple, et varie entre 66 et 70% selon le niveau de seuillage choisi. La mesure présente donc une faible marge d'erreur, ici de ± 2 points de pourcentage.

ii. Mesure du nombre de grains

La mesure du nombre de grains s'effectue également avec le logiciel ImageJ. Cette mesure nécessite la présence de grains distincts, non coalescés, sur la micrographie : l'ensemble des images ne per-

mettra donc pas de réaliser le comptage du nombre de grains. Un exemple de micrographie permettant le comptage est montré sur la figure 98.

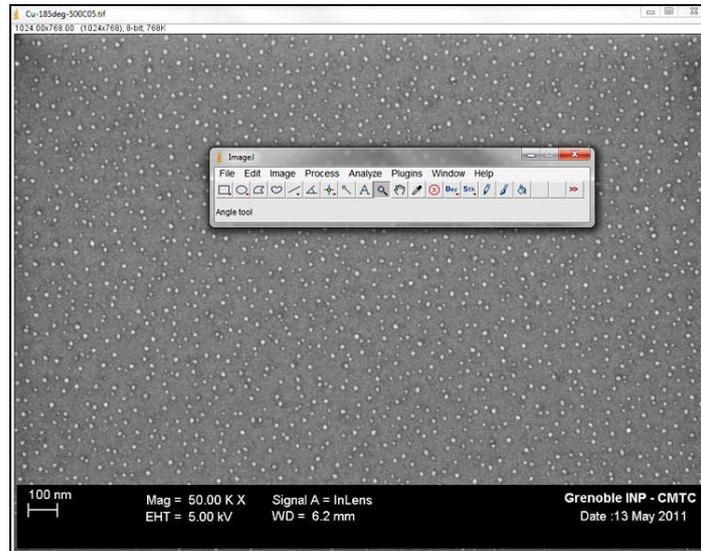


Figure 98 : Micrographie présentant des grains à mesurer.

ImageJ est d'abord calibré pour réaliser une correspondance directe des mesures en pixels en mesures en nanomètres (*analyse > set scale*) ; sur nos images réalisées à grandissement constant de 50000, la correspondance est de 100 nm pour 43 pixels. Un carré de $1\mu\text{m}^2$ est ensuite sélectionné (figure 99). Cette surface permettra ensuite de donner une densité de grains par unité de surface.

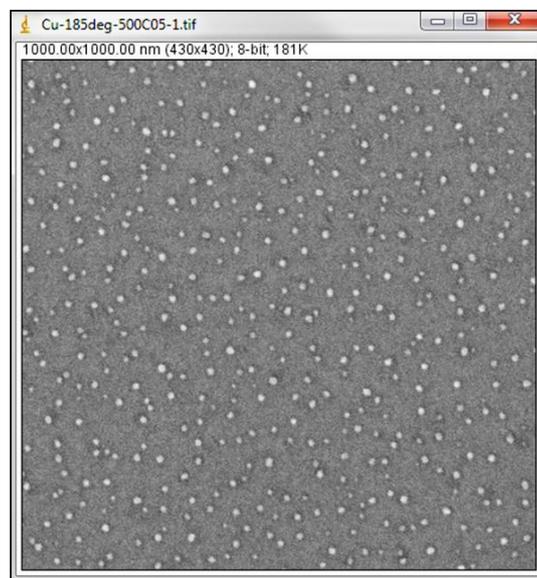


Figure 99 : Détail de $1\mu\text{m}^2$ issu de l'image en figure 98.

L'image est ensuite seuillée puis analysée à l'aide de l'outil dédié à cette fonction (*analyse > analyse particules*), comme montré sur la figure 100. Afin d'éliminer toute erreur due à un léger bruit lors

du seuillage laissant apparaître des pixels isolés, chaque particule doit avoir une surface minimale de 10 nm² pour être prise en compte.

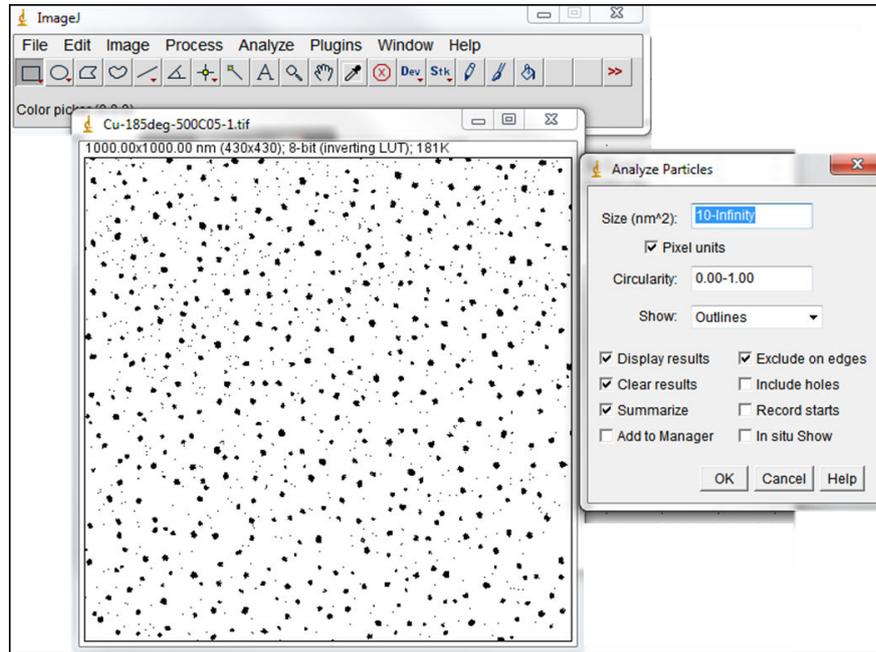


Figure 100 : Analyse de particule en utilisant l'outil dédié d'ImageJ.

Ainsi, l'application de ces paramètres permet d'obtenir le nombre de grains et leur diamètre moyen, comme le montre la figure 101, la mesure du nombre de particules étant effectuée sur une surface connue de 1 µm².

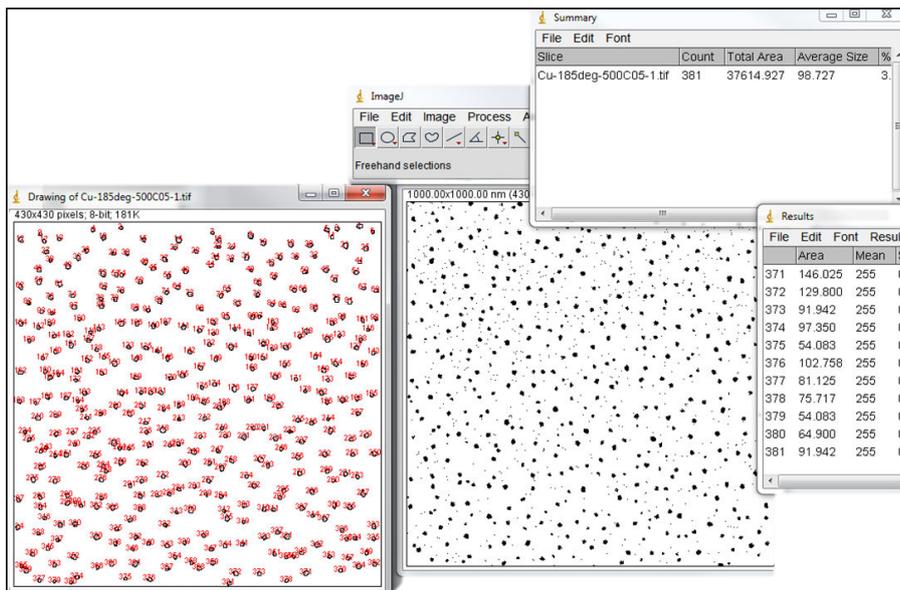


Figure 101 : Résultats de l'analyse d'image. Le logiciel donne directement le nombre de particules ainsi que leur surface moyenne.

Ce traitement d'image permet donc de mesurer différents paramètres importants pour notre étude : nombre de grains par unité de surface, taille moyenne des grains et taux de recouvrement de la surface par le dépôt. Nous allons maintenant étudier de façon systématique l'influence de différents paramètres du procédé ALD sur la croissance de films mince de cuivre.

Les dépôts analysés par cette méthode ont donc été tous réalisés avec le même nombre de cycles, de 500.

c) Influence de la température

i. Taux de recouvrement

Comme nous l'avons expliqué dans le premier chapitre, la température de dépôt est l'un des paramètres les plus importants en ALD. C'est le premier paramètre que nous avons étudié et optimisé. Afin que la méthode énoncée ci-dessus soit justifiée, le substrat TaN/Ta doit être apparent sur les micrographies. Nous avons donc réalisé des dépôts ALD de 500 cycles, à différentes températures. Les temps d'injection sont les suivants : 5s / 1,5s / 2s / 1,5s, respectivement pour le précurseur, la première purge, le dihydrogène et la purge finale. La température a varié entre 165 et 330°C. Les taux de recouvrement de ces films en fonction de la température sont montrés sur la figure 102. L'erreur est donnée comme étant de ± 3 points.

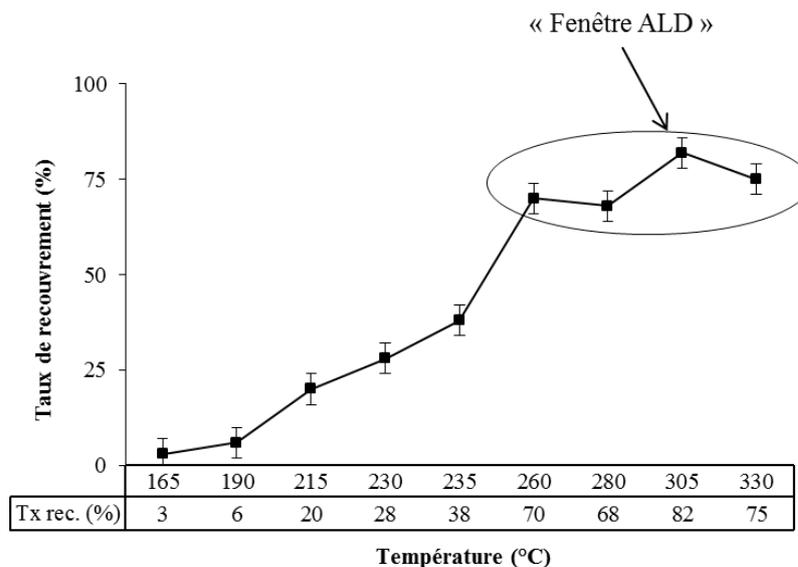


Figure 102 : Taux de recouvrement des films de cuivre déposés par ALD en fonction de la température. Un plateau ALD, avec un taux de recouvrement stable en fonction de la température, apparaît au-dessus de 240°C.

La courbe montre une évolution quasi linéaire du taux de recouvrement à basse température, entre 165 et 330°C. Un plateau ALD apparaît à partir de 265°C, où la température n'influe pas sur le taux de recouvrement. Ces températures sont cohérentes avec l'étude en spectrométrie de masse du précurseur : à ces températures, le radical $\bullet\text{CuC}_7\text{H}_{14}\text{NO}$ est majoritaire en phase gazeuse. Celui-ci étant plus réactif que la molécule mère, le taux de croissance est plus important.

Cette méthode de mesure de taux de recouvrement ne donnant accès qu'à une donnée en deux dimensions, il est nécessaire de connaître la hauteur des particules déposées pour estimer une quantité de matière déposée. Une étude en microscopie à force atomique a été conduite pour mesurer l'épaisseur des grains, et ainsi connaître la quantité de matière déposée.

ii. Étude AFM

Les échantillons dont les taux de recouvrement sont donnés ci-dessus ont été analysés par microscopie à force atomique⁸, le traitement des données ayant été réalisé grâce au logiciel WSxM [175]. L'analyse par AFM permet de mesurer la hauteur d'un grand nombre de grains, et donc d'obtenir une valeur fiable de la hauteur moyenne des grains à une température de dépôt donnée. Les échantillons ont été analysés sur une surface de 1x1 μm^2 . Des micrographies des dépôts obtenus à 190, 260 et 305°C sont montrées à titre d'exemple sur la figure 103.

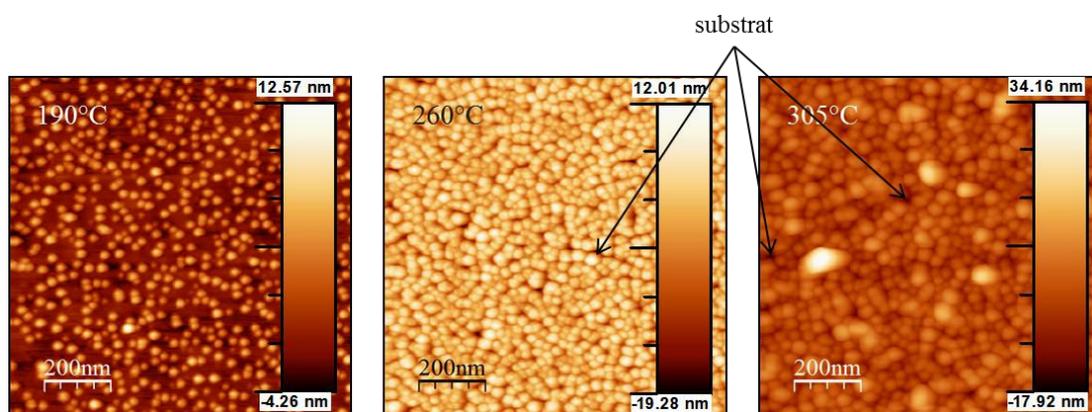


Figure 103 : Micrographie à force atomique des dépôts obtenus à 190, 260 et 305°C. Même sur les échantillons « épais », le substrat est apparent.

La mesure de la hauteur des particules est faite de deux manières différentes :

- entre la hauteur du substrat (ici en négatif), et la hauteur du grain le plus haut. Cette mesure correspond à la plage de valeur des pixels composant l'image. Afin d'éviter d'être soumis à tout bruit de mesure, les 30 pixels ayant la plus forte valeur ne sont pas pris en compte ;
- selon la hauteur moyenne mesurée sur la micrographie, à laquelle est retirée la hauteur du substrat.

Cette mesure de hauteur est ensuite multipliée par le taux de recouvrement mesuré précédemment, afin d'obtenir une valeur homogène à un volume déposé, le taux de recouvrement correspondant à la surface de dépôt par unité de surface du substrat. Les mesures ainsi réalisées sont montrées sur la figure 104.

⁸ Le microscope à force atomique utilisé est un Dimension 3100 de la marque Veeco. Les mesures ont été réalisées en mode tapping.

175. Horcas, Fernandez, *et al.*, Review of Scientific Instruments, 2007. **78**: p. 013705-8.

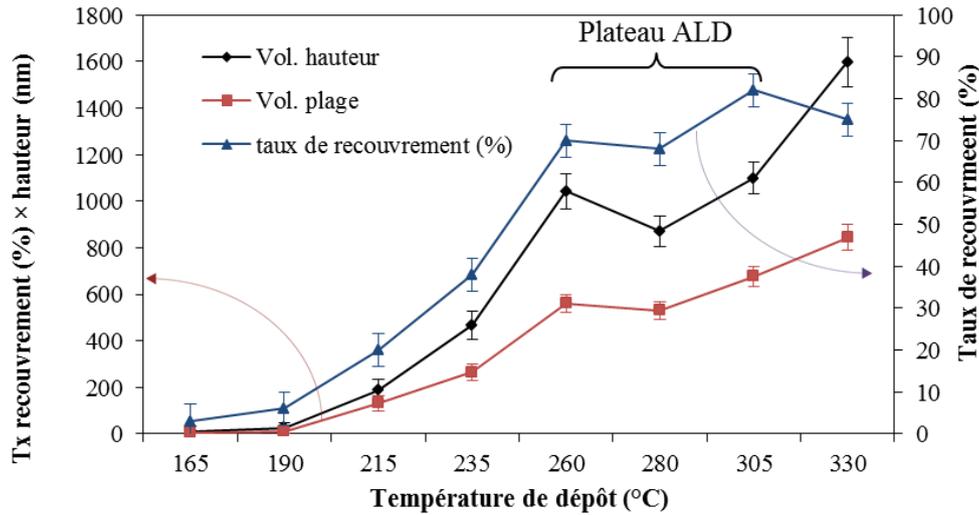


Figure 104 : Volume de cuivre déposé en fonction de la température. La courbe « Vol. hauteur » correspond au taux de recouvrement multiplié par la hauteur moyenne de l'échantillon, tandis que la courbe « Vol. plage » correspond au taux de recouvrement multiplié par la différence entre la hauteur du substrat et la hauteur du grain le plus haut.

Les allures des courbes de volumes sont proches. Le plateau ALD apparaît entre 260 et 305°C, le point à 330°C présentant un volume plus élevé. Ainsi, la mesure du taux de recouvrement a bien permis de déterminer l'influence de la température sur la croissance de cuivre par ALD, l'étude AFM a permis de valider notre méthode d'évaluation de quantité de matière déposée, mais également d'affiner les résultats. Nous avons donc développé une méthode d'analyse originale permettant de mesurer la quantité de matière déposée lors de l'élaboration de films de cuivre par ALD.

Afin d'aller plus loin dans l'analyse et de mieux comprendre le rôle de la température sur la morphologie du dépôt, nous allons maintenant analyser en détail les points à basse et haute température.

iii. Évolution de la morphologie à basse température

La figure 105 montre les morphologies des dépôts à des températures inférieures à 240°C. De manière à mieux évaluer l'impact de la température, nous avons mesuré le nombre de grains par unité de surface ainsi que leur taille. Les résultats de ces mesures sont présentés sur la figure 106.

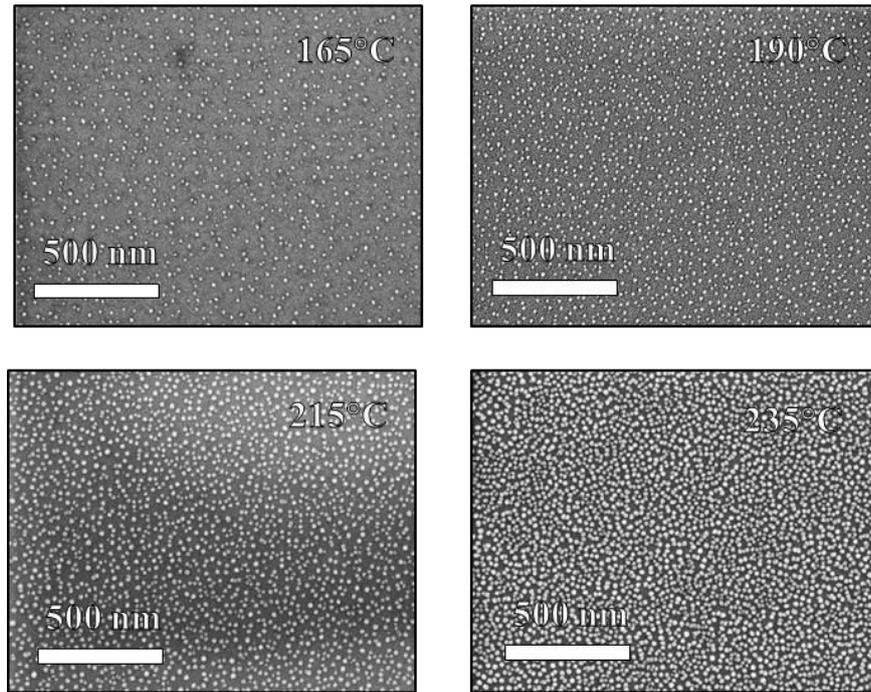


Figure 105 : Micrographie de la morphologie de la surface des films de cuivre déposés à différentes températures.

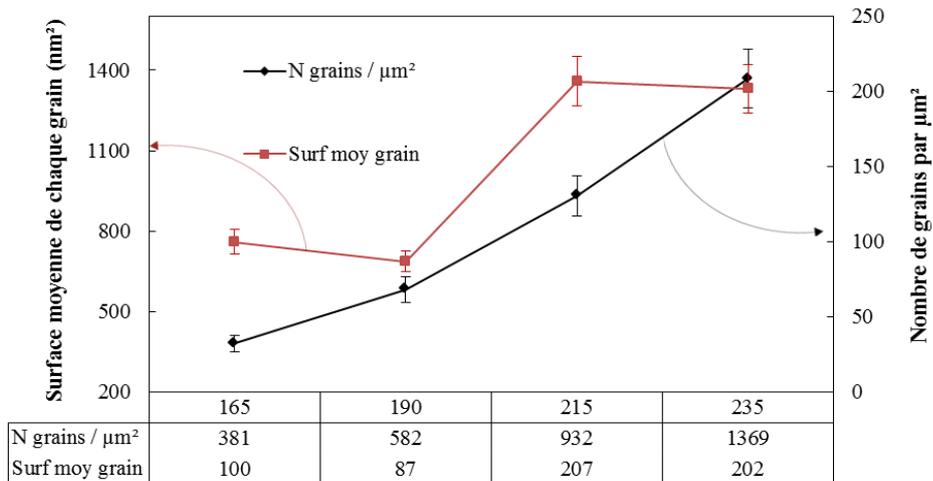


Figure 106 : Évolution du nombre de grains et de leur taille en fonction de la température.

Deux tendances différentes sur l'évolution du nombre de grains et celle de la surface moyenne de chaque grain sont à noter:

- le nombre de grains croît proportionnellement avec la température ;
- la surface de chaque grain adopte des valeurs identiques entre 165 et 190°C d'une part et 215 et 235°C d'autre part.

L'augmentation du taux de recouvrement avec la température se fait donc principalement avec l'augmentation du nombre de grains. Par conséquent, des sites de nucléations sont activés avec la température.

Après avoir étudié le comportement de ce précurseur en fonction de la température de dépôt, nous allons étudier l'influence du temps d'injection sur la morphologie du dépôt.

d) Influence des temps d'injection

Comme précédemment, l'étude de l'influence des temps d'injection se base sur la mesure du taux de recouvrement des films. L'étude a été effectuée à 260°C, les temps d'injection variant entre 0,5 et 5s. Lors de l'étude du temps d'injection de précurseur, les temps sont fixés à $x_s / 1,5s / 2s / 1,5s$, respectivement pour le précurseur, la première purge, le dihydrogène et la dernière purge, et lors de l'étude du temps d'injection d'hydrogène les temps sont fixés à $5s / 1,5s / x_s / 1,5s$. Les résultats de cette étude sont indiqués sur la figure 107.

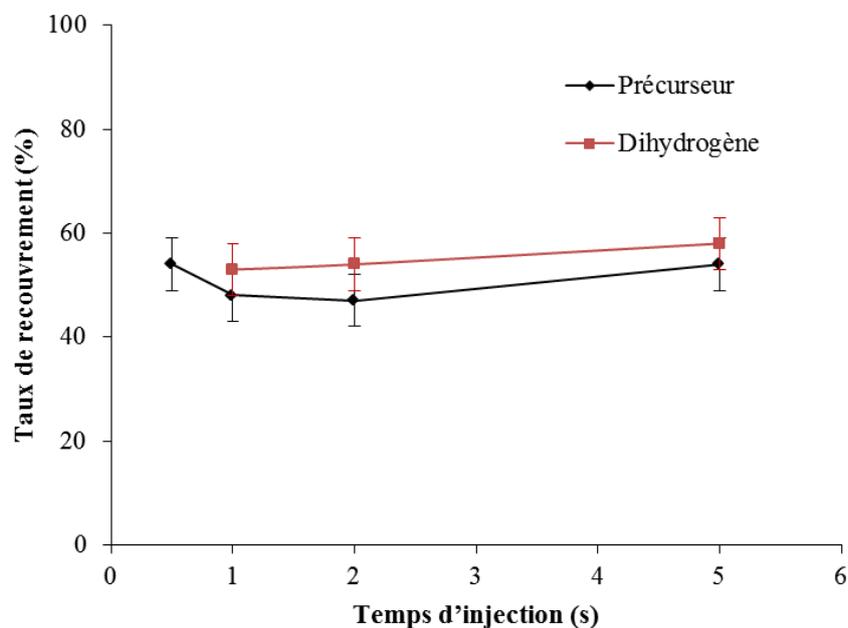


Figure 107 : Influence des temps d'injection du précurseur et du dihydrogène sur le taux de recouvrement des films de cuivre déposés par ALD.

La modification des temps d'injection des deux réactifs ne montre pas d'influence sur la croissance. Nous pouvons donc en tirer les conclusions suivantes :

- le précurseur est suffisamment réactif pour s'adsorber rapidement sur la surface. Ceci peut être expliqué par le fait qu'à ces températures, supérieures à 240°C, c'est le radical $\bullet\text{CuC}_7\text{H}_{14}\text{NO}$ qui est principalement présent lors de l'injection du précurseur ;

- la température choisie est bien située dans la fenêtre ALD : la saturation de surface mise en évidence, puisque l'augmentation du temps d'injection du précurseur ne mène pas à un autre régime de croissance [29].

Le film déposé avec un temps d'injection de précurseur de 0,5s présentant de légères inhomogénéités de dépôts visibles à l'œil nu, un temps inférieur à la seconde n'est pas suffisant pour que le précurseur sature toute la surface du substrat.

Ainsi, la recette optimisée pour le dépôt de cuivre par ALD avec le précurseur Cutapene est la suivante :

- température de dépôt entre 260 et 305°C ;
- temps injection de 2s / 0,5s / 1s / 0,5s.

Les temps d'injection sont choisis pour garantir une homogénéité de dépôt tout en minimisant le temps de dépôt. Cette recette sera ainsi utilisée pour évaluer l'influence du gaz réactif et du nombre de cycles ALD.

Il est alors nécessaire d'étudier l'influence du nombre de cycles ALD sur les films déposés, afin de déterminer la durée de dépôt minimale pour réaliser par la suite un dépôt électrolytique de cuivre.

e) Influence du nombre de cycles

Lors d'un dépôt ALD, l'épaisseur du film déposé est, idéalement, proportionnelle au nombre de cycles. Nous avons choisi de mesurer, en fonction du nombre de cycles, le taux de recouvrement ainsi que la taille et le nombre des grains de surface sur des micrographies telles que montrées en figure 108.

29. Puurunen, Journal of Applied Physics, 2005. **97**: p. 121301-52.

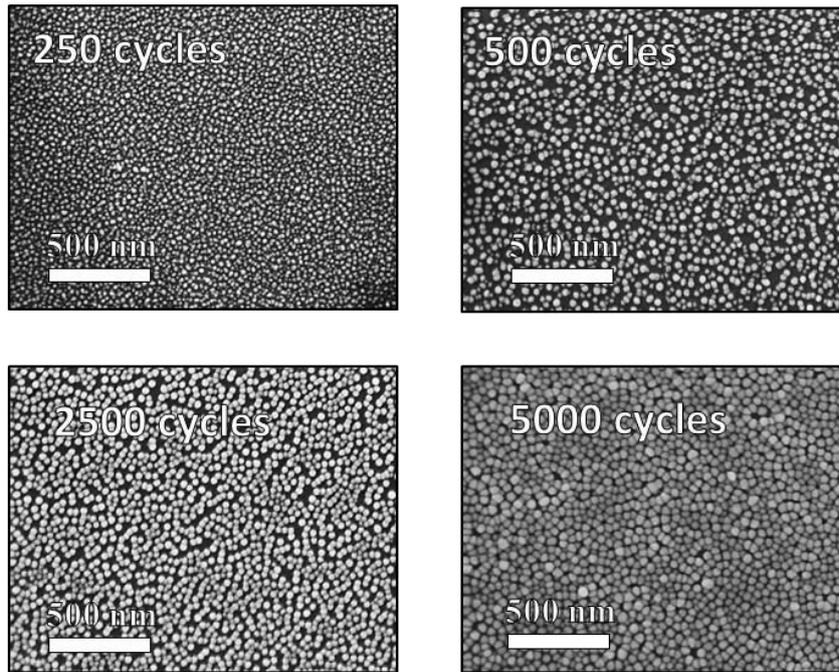


Figure 108 : micrographies des films à différents nombres de cycles.

Ces micrographies montrent une augmentation du taux de recouvrement avec le nombre de cycles, ainsi qu'un agrandissement de la taille des grains. Ces mesures sont présentées sur les figures 109 et 110.

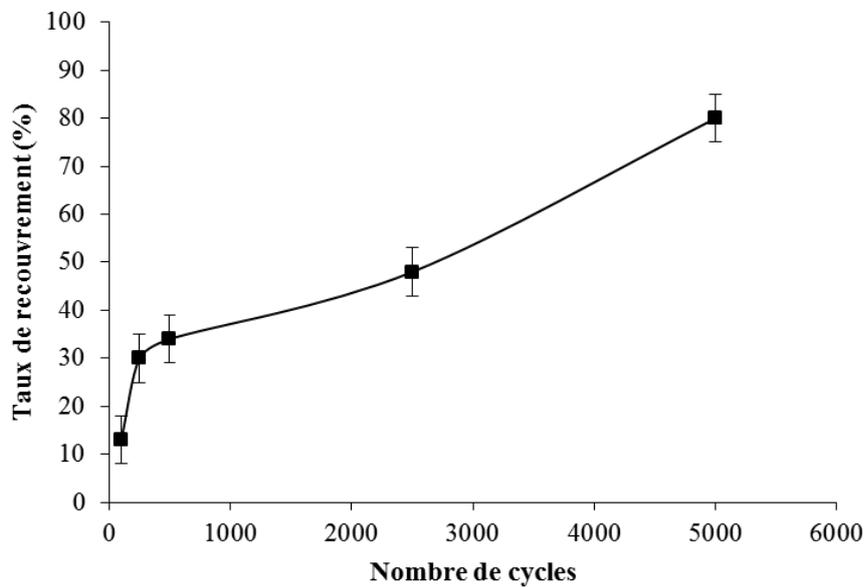


Figure 109 : Taux de recouvrement des films de cuivre en fonction du nombre de cycles ALD.

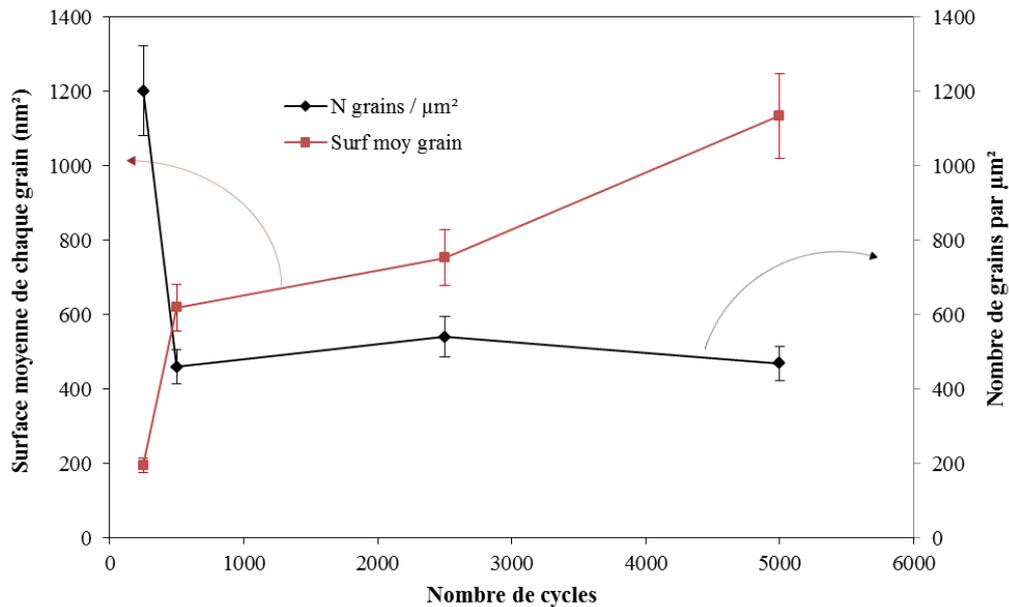


Figure 110 : Évolution du nombre de grains et de leur taille en fonction du nombre de cycles ALD.

Comme pour l'influence de la température, deux régimes différents se démarquent: avec un nombre de cycles ALD inférieur à 1000, l'augmentation du taux de recouvrement est très rapide, et se traduit par une grande augmentation de la surface des grains. Ce phénomène se fait au détriment du nombre de grains, qui diminue fortement. Au-dessus de 1000 cycles, les courbes ci-dessus montrent que l'augmentation du taux de recouvrement, qui atteint une valeur de 80% à 5000 cycles, se fait à nombre de grain constant et avec l'augmentation de la surface de chaque grain. Cela montre que la croissance du film est de type Volmer-Weber, c'est-à-dire par croissance de grains de cuivre.

La figure 111 présente l'évolution du rapport $\frac{\text{taux de recouvrement}}{\text{nombre de cycles}}$ en fonction de la durée de dépôt. Puurunen distingue en effet différents régimes de croissance en fonction de l'évolution de la vitesse de croissance par cycle en fonction du nombre de cycles [29], comme nous l'avons détaillé page 39.

29. Puurunen, Journal of Applied Physics, 2005. 97: p. 121301-52.

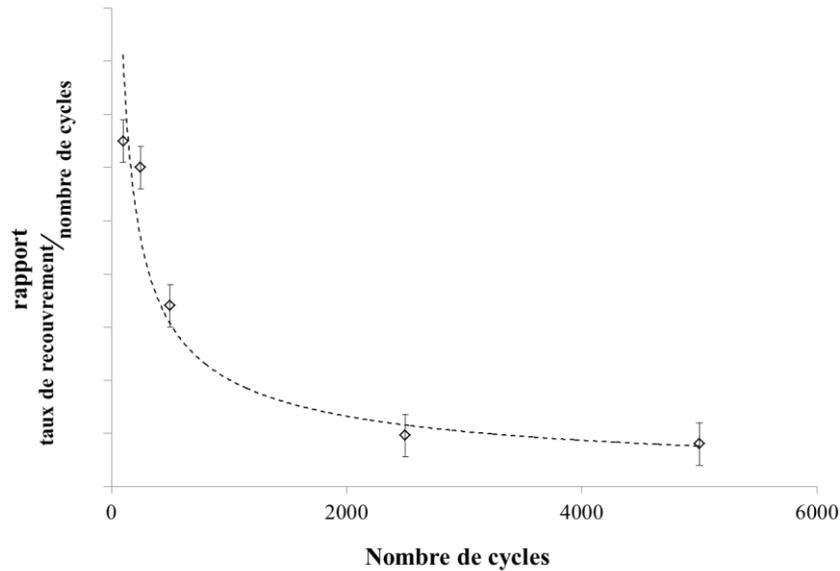


Figure 111 : Évolution du rapport *taux de recouvrement / nombre de cycles* en fonction du nombre de cycles.

Cette courbe met en évidence une croissance favorisée sur le substrat, avec une évolution rapide du film lors des premiers cycles ALD puis un ralentissement de la croissance. Ainsi, comme la figure 109 le montrait également, le taux de recouvrement évolue fortement lors de 2000 premiers cycles, le substrat ayant alors encore une influence sur le dépôt, et au-delà de 2000 cycle un régime de croissance linéaire est atteint. Il est alors nécessaire de vérifier la couverture du film de cuivre lors de dépôts de plus de 2000 cycles, le substrat pouvant être alors presque totalement recouvert.

Une vue en coupe du dépôt de 5000 cycles ALD a été réalisée. Celui-ci est montré sur la figure 112.

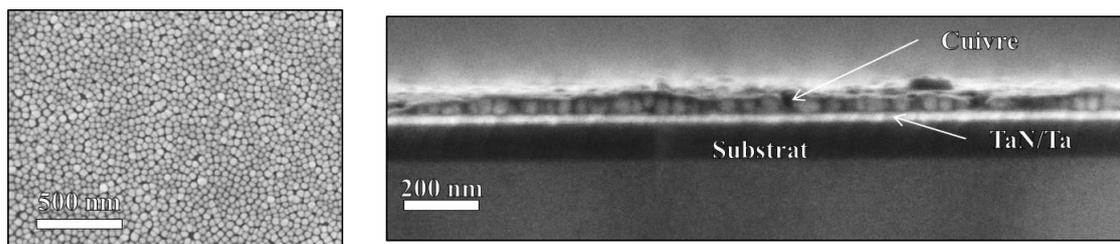


Figure 112 : Vue de dessus et en coupe d'un film de cuivre réalisé durant 5000 cycles ALD.

Cette image montre clairement la croissance de films de cuivre en colonne. Également, le nombre de cycles de 5000 est suffisant pour obtenir un film continu, ce qui est nécessaire pour la réalisation de couche d'accroche pour le dépôt électrolytique de cuivre. La valeur de 80% de taux de recouvrement mesurée précédemment figure 109 est donc due à la présence de discontinuités ponctuelles du film. Une seule couche de grains de cuivre est présente, et le film obtenu a une épaisseur d'environ 50 nm, soit une vitesse de croissance de 9 nm.h^{-1} .

f) Influence du gaz réactif

Nous avons souhaité connaître l'influence de l'utilisation d'un oxydant sur la croissance. Un oxyde étant thermodynamiquement plus stable qu'un métal, l'utilisation d'un oxydant peut augmenter la vitesse de dépôt. L'oxydant utilisé est le protoxyde d'azote N_2O , gazeux à température ambiante et permettant donc un contrôle aisé de son débit. Cette étude a été réalisée en élaborant différents films pendant 5000 cycles à $275^\circ C$, selon les stratégies de dépôt suivantes :

- utilisation du dihydrogène seul comme gaz réactif, comme précédemment ;
- utilisation de cycles de dépôts à six temps ALD, afin de réaliser une oxydation puis la réduction du film *in situ*. Le cycle ALD est alors le suivant : précurseur / purge / N_2O / purge / H_2 / purge ;
- utilisation du protoxyde d'azote seul en tant qu'oxydant.

Afin de pouvoir réaliser des dépôts de cuivre par oxydation puis réduction *in situ*, les modifications suivantes ont dû être apportées au réacteur :

- reprogrammation de l'automate de contrôle T800 pour avoir possibilité de réaliser des cycles ALD de six temps ;
- ajout d'une ligne d'oxydant sur la ligne 6. Le protoxyde d'azote a été choisi, car c'est un gaz, plus facile à transporter qu'un oxydant liquide, et c'est un composé facilement disponible.

Dans chacun de ces cas, les temps optimisés ont été utilisés ; ainsi, le temps d'injection de précurseur est fixé à 2s, les purges à 0.5s et les injections de gaz réactif (H_2 ou N_2O) à 1s. Les micrographies de ces dépôts sont présentées sur la figure 113.

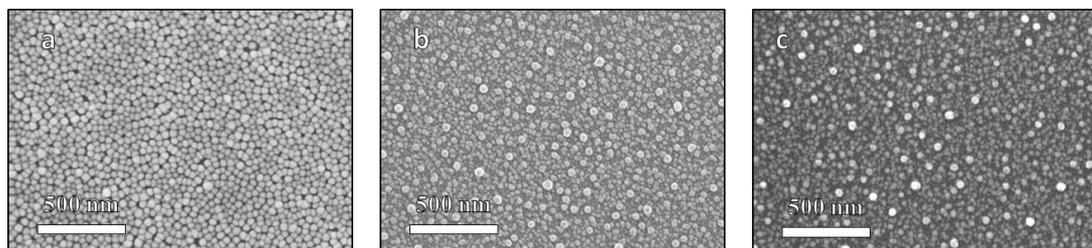


Figure 113 : Micrographies de dépôts ALD réalisés en utilisant du dihydrogène (a), du protoxyde d'azote et de l'hydrogène (b) et du protoxyde d'azote seul (c) comme gaz réactif. La micrographie (a) a déjà été présentée dans la figure précédente.

Alors que l'utilisation du dihydrogène mène à un dépôt d'une seule couche de grains de cuivre, l'utilisation d'un oxydant, que le film soit réduit ou non par la suite, mène à des dépôts composés de plusieurs couches de grains de cuivre, donc plus épais. Le film pourra également présenter de meilleures caractéristiques électriques du fait de sa plus grande continuité.

Afin de contrôler l'oxydation des films lors de l'utilisation d'oxydant, des mesures XPS⁹ ont été conduites sur ces échantillons. Ces échantillons ont été conservés sous vide avant cette caractérisation, afin d'éviter toute contamination induite par l'exposition à l'air. La mesure de la raie $2p^{3/2}$ du cuivre permet de connaître l'état d'oxydation de ce dernier dans les films, les énergies de cette raie étant de 934 eV pour du Cu^{II} , 933 eV pour du Cu^{I} et 932,8 eV pour du Cu^0 , en se référant à une raie C_{1s} du carbone à 285 eV [176]. La figure 114 présente l'intensité de cette raie pour chacun des échantillons.

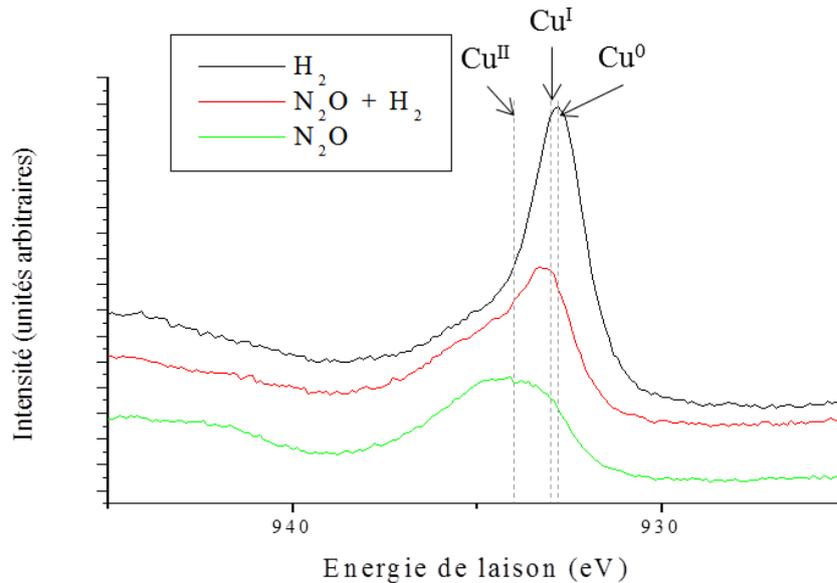


Figure 114 : Mesure XPS de la raie $2p^{3/2}$ du cuivre sur des films ALD élaborés à partir de différents gaz réactifs.

Ce résultat montre tout d'abord la faible contamination en oxygène des films de cuivre déposés avec l'utilisation du dihydrogène seul, la composante Cu^0 étant prédominante dans ce cas. De plus, alors que le film déposé en utilisant du protoxyde d'azote seul est totalement oxydé, le film ayant subi une réduction *in situ* présente un pic Cu^0 prédominant, signe d'une bonne efficacité de réduction. Ainsi, l'utilisation d'un cycle ALD à six temps comportant une oxydation puis une réduction permet d'obtenir des films possédant la même morphologie que lors de l'utilisation d'un oxydant seul, tout en ayant un taux de contamination en oxygène acceptable. Suite à ce résultat, une étude plus approfondie devra être menée afin de quantifier avec précision l'intérêt de l'oxydation *in situ* en terme de continuité de dépôt et de contamination en oxygène des films.

⁹ La spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X, ou XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) mesure l'énergie cinétique des électrons émis lors de l'irradiation d'un échantillon par des rayons X. Cette énergie est spécifique à chaque élément et dépend de la nature des voisins de l'atome étudié. Le spectromètre utilisé est un XR3E2 de Vacuum Generator, utilisant la raie $\text{K}\alpha$ du magnésium pour l'émission. La raie C_{1s} du carbone à 285 eV a été utilisée comme référence.

176. Poulston, Parlett, *et al.*, Surface and Interface Analysis, 1996. **24**: p. 811-820.

VIII. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons d'abord passé en revue différents précurseurs pour l'ALD du cuivre afin de sélectionner le précurseur idéal. La plupart de ces précurseurs ont montré des instabilités thermiques ou chimiques, entraînant une non-reproductibilité des dépôts ou une impossibilité d'obtenir des dépôts dans notre réacteur. Le précurseur Cutapene ne présentant pas ces inconvénients, nous avons choisi de l'étudier plus en détail.

Tout d'abord, les mesures de pression de vapeur de ce produit montre une molécule pouvant être transportée à des températures inférieures à 100°C, la limite de notre réacteur, et possédant une grande stabilité thermique jusqu'à 110°C.

Une étude de la phase vapeur du précurseur par spectrométrie de masse sur cellule d'effusion à différente température a ensuite été conduite. Celle-ci a démontré la stabilité thermique du produit jusqu'à 215°C, et une décomposition au-delà. Cette décomposition se fait selon la réaction suivante :



Ainsi, à des températures supérieures à 215°C, le dépôt se fera à partir du radical $\bullet\text{CuC}_7\text{H}_{12}\text{NO}$.

Puis l'étude de ce précurseur lors de dépôt ALD a été conduite. Après avoir développé une méthode de mesure innovante afin de caractériser la vitesse de croissance, nous avons montré qu'une couche PVD de TaN/Ta sur silicium est le substrat le plus approprié pour l'élaboration de films ALD de cuivre à partir de Cutapene.

L'existence d'une fenêtre ALD a été montrée entre 260 et 305°C, températures inférieures aux températures maximales données par le cahier des charges de l'industrie de la microélectronique. À une température de 260°C, nous avons vérifié que les temps d'injection de précurseur et de gaz réactif sont sans effets sur la croissance entre 1 et 5s, prouvant que le dépôt se fait *via* la saturation de la surface du substrat, et donc en régime ALD. Ces résultats permettent donc de valider les mécanismes de dépôts proposés sur la figure 115.

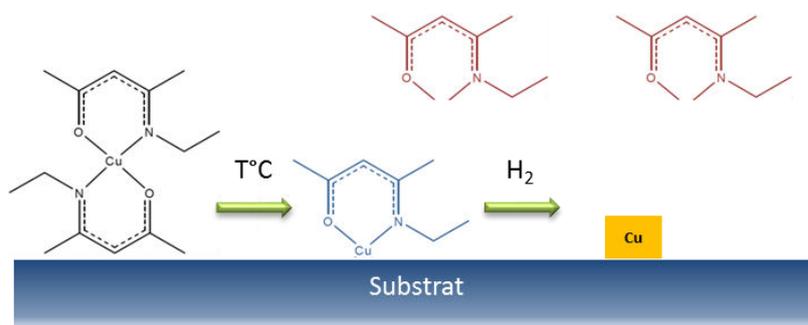


Figure 115 : Mécanisme de dépôt ALD. Le précurseur est d'abord décomposé en deux radicaux, celui comportant un atome de cuivre est adsorbé à la surface du substrat. L'injection d'un gaz réducteur permet d'obtenir du cuivre métallique ainsi que des produits de réaction.

Nous avons ensuite évalué l'influence du nombre de cycles ALD sur la croissance. Nous avons ainsi prouvé que la croissance des films est réalisée selon une croissance par îlot, de type Volmer-Weber, le nombre de cycles augmentant la taille de chaque îlot.

Enfin, nous avons démontré l'intérêt d'une stratégie de croissance innovante selon des cycles ALD de six temps, *via* une oxydation puis une réduction *in situ* des films. Cette stratégie permet de dépôt d'un film aux caractéristiques morphologiques proches d'un film déposé à l'aide d'un oxydant, mais possédant une faible contamination en oxygène.

Nous allons maintenant voir comment ces films ALD de cuivre peuvent être incorporés dans un procédé ALD mêlant dépôt de la couche barrière en nitrure de tantale et dépôt de la couche d'accroche du dépôt électrolytique du cuivre.

Chapitre 4 : Métallisation des via traversants

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord étudier un précurseur novateur de tantale pour le dépôt ALD de la barrière à la diffusion du cuivre à base de tantale. Nous vérifierons que ce précurseur est adapté au dépôt ALD de couche barrière à base de tantale. La capacité de l'ALD à réaliser des dépôts conformes dans des substrats à géométrie très complexe sera ensuite montrée, l'ALD permettant ainsi de répondre aux contraintes industrielles liées à la métallisation de TSV à haut facteur de forme. Enfin, nous vérifierons que les couches d'accroche en cuivre déposées par ALD présentent les caractéristiques suffisantes pour initier le dépôt électrolytique de cuivre.

I. Dépôts ALD de TaON

Comme nous l'avons défini au chapitre 1, la métallisation des TSV et des via en général correspond aux dépôts de la couche barrière à la diffusion du cuivre, de la couche d'accroche et du remplissage électrolytique du via. Le dépôt de la couche d'accroche ayant été étudié précédemment, il est nécessaire de s'intéresser également au dépôt de la couche barrière, communément réalisée en nitrure de tantale. Nous allons donc étudier le dépôt ALD du nitrure tantale, afin de proposer un procédé ALD complet pour la métallisation des via traversants à hauts facteurs de forme.

1. Rappels bibliographiques

a) *Caractéristiques idéales d'une barrière à la diffusion du cuivre*

Durant ce travail, l'objectif est de sélectionner un précurseur de tantale permettant le dépôt de films ayant de bonnes propriétés en tant que barrière à la diffusion du cuivre. Pour cela, les films déposés doivent présenter les propriétés suivantes :

- être continu, afin qu'il n'y ait pas de contact direct entre la couche d'accroche en cuivre et l'isolant généralement en SiO₂ ;
- être amorphes, ou nanocristallins, afin de limiter la diffusion du cuivre le long des joints de grains [66] ;
- être les plus denses possible [67] .

Ces propriétés permettent de maximiser la température de rupture des couches barrières obtenues, qui varie typiquement de 600 à 700°C [63, 65, 68] .

b) *Précurseurs existants*

Contrairement au marché des précurseurs de cuivre où aucun d'entre eux ne fait l'unanimité, le marché des précurseurs de tantale est dominé par deux molécules, le PDMAT et le TBTDET comme en attestent les nombreuses publications traitant de ces deux précurseurs utilisés en ALD [48, 66, 81-100].

Ces deux précurseurs sont chimiquement très proches comme le montre la figure 116 : le tantale, de degré d'oxydation (V), est entouré de branches aminées.

-
66. Kim, Lee, *et al.*, Journal of the Korean Physical Society, 2004. **45**: p. 1065.
67. Cho, Kim, *et al.*, Journal of The Electrochemical Society, 1999. **146**: p. 3724-3730.
63. Rossnagel and Kim, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2003. **21**: p. 2550-2554.
65. Shen and Ramanathan, Microelectronic Engineering, 2006. **83**: p. 206-212.
68. Kim, Lavoie, *et al.*, Journal of Applied Physics, 2004. **95**: p. 5848-5855.

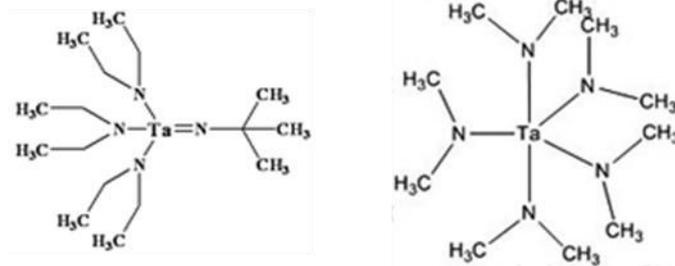


Figure 116 : Représentation des molécules de TBTDET (gauche) et PDMAT (droite).

Le PDMAT présente cinq ligands amidures identiques de formule $N(CH_3)_2$, tandis que le TBTDET est composé de 3 de ces branches auxquelles s'ajoute une branche $N(CH_3)_3$.

Ainsi, il a été mis en évidence dans le chapitre 1 que ces précurseurs ont des caractéristiques proches : température de dépôt d'environ $250 - 300^\circ C$, résistivité des films obtenus d'environ $350 \mu\Omega.cm$ pour les meilleures.

Nous avons également vu précédemment (page 49) que le PDMAT présente dans certains cas une instabilité et une décomposition thermique menant à des dépôts ALD sans saturation de surface, et donc à un dépôt potentiellement peu conforme. Ce précurseur n'étant donc pas entièrement satisfaisant, nous avons, comme pour le précurseur de cuivre, choisi de sélectionner un précurseur novateur permettant le dépôt optimal de barrières à la diffusion du cuivre à base de tantale. De la même façon que pour le précurseur de cuivre, le précurseur de tantale retenu devra présenter des propriétés de stabilité thermique, de stabilité chimique, de température d'évaporation et de température de dépôt satisfaisantes.

2. Caractéristiques du précurseur utilisé

a) Description du précurseur

Nous avons choisi d'étudier un précurseur de type mono-guanidinate, permettant d'améliorer la stabilité de la molécule par rapport au PDMAT ; plus précisément, c'est le η^2-N,N' -isopropylethylguanidinato-tetra-diethylamino tantale ($[\eta^2\text{-}^i\text{PrNC}(\text{NEt}_2)\text{NEt}]\text{Ta}(\text{NEt}_2)_4$) qui a été étudié, précurseur que nous appellerons plus simplement IGTDT. Ce précurseur a été développé et synthétisé par l'équipe de Pr Stéphane Danièle du laboratoire IRCELYON. Cette molécule est représentée sur la figure 117.

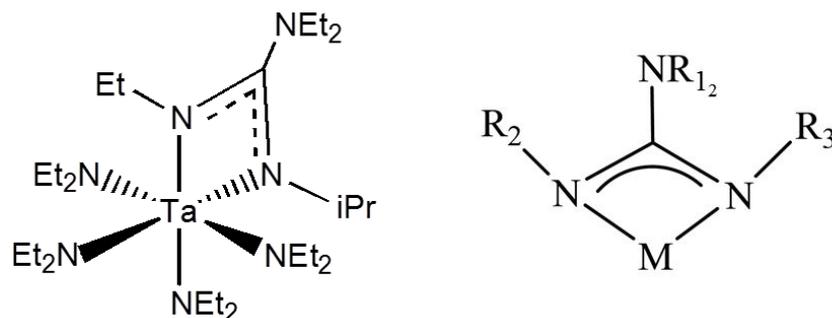


Figure 117 : Schéma du précurseur de tantale IGTDT (gauche) et schéma générique d'un ligand guanidinate (droite).

La formule chimique de ce composé est $C_{26}H_{63}N_7Ta$, sa masse molaire étant donc de $654,77 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Par rapport à PDMAT, l'ensemble des groupements méthyles ont été remplacés par des groupements éthyliques, et une branche $N(CH_3)_2$ a été remplacée par le ligand guanidinate $N_3C_{10}H_{23}$. Cette substitution permet d'augmenter la stabilité thermique de la molécule, les ligands guanidates étant plus stables que les ligands amidures [177-179]. L'objectif est ainsi d'éviter la décomposition à basse température du PDMAT qui se traduit par la perte d'un ligand $N(CH_3)_2$.

Afin de mieux appréhender le comportement de ce précurseur en ALD et de choisir des températures d'évaporation adaptées, une mesure de pression de vapeur a été effectuée avec ce précurseur.

b) Pression de vapeur

i. Protocole de mesure

Aucune mesure de pression de vapeur n'étant disponible sur ce produit, les premiers points de mesure se sont déroulés comme suit, chaque mesure Δm étant réalisé comme détaillé page 96 :

1. la température T est d'abord paramétrée à 40°C , afin de ne pas dégrader le précurseur ;
2. le premier temps Δt est de 2h, afin de ne pas évaporer une grande quantité de produit ;
3. si la perte de masse Δm est inférieure à 10 mg, l'expérience est répétée avec un temps Δt plus important, typiquement de 6h ;
4. si la si la perte de masse Δm est encore inférieure à 10 mg, la température est augmentée de 10°C ;
5. les étapes 2. à 4. sont répétées jusqu'à obtenir une perte de masse Δm supérieure à 10 mg ;
6. une fois une perte de masse significative mesurée, la mesure est répétée sur un temps Δt plus long, afin d'obtenir une mesure d'environ 100 mg ;
7. après deux mesures, la pression de vapeur à différentes température est extrapolée afin de réaliser un plan de mesure sur une grande étendue de température.

177. Bailey and Pace, Coordination Chemistry Reviews, 2001. **214**: p. 91-141.

178. Milanov, Bhakta, *et al.*, Inorganic Chemistry, 2006. **45**: p. 11008-11018.

179. Eleter, *Synthèse, Caractérisation et évaluation de nouveaux précurseurs azotés pour dépôt de films d'oxydes métalliques MO_2 ($M = Hf, Zr$) par MOCVD à injection liquide*, 2008, Université Claude Bernard - Lyon I.

ii. Résultats

La pression de vapeur de ce précurseur de tantale a été mesurée à différentes températures entre 44 et 98°C, via une expérience de perte de masse. Les résultats de ces mesures sont montrés sur la figure 118.

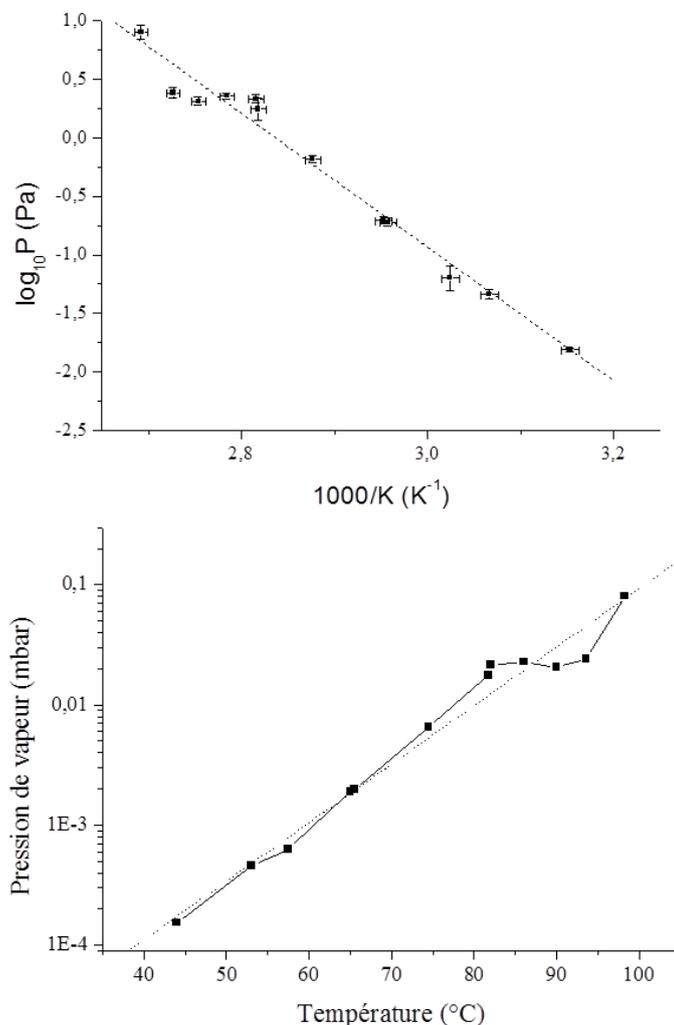


Figure 118 : Pression de vapeur du précurseur IGTDT.

Cette mesure de pression de vapeur met en évidence la stabilité de ce précurseur. Jusqu'à une température de 98°C, le logarithme de la pression de vapeur évolue de façon linéaire. Une inspection de la cellule après ces expériences a montré également la stabilité de ce précurseur, celui-ci ayant un aspect similaire au produit d'origine : des grains jaunes, sans résidus. Ainsi, nous choisirons de travailler en ALD avec un bulleur à 90°C, correspondant à une pression de vapeur de 0,021 mbar, soit un flux de précurseur en sortie de bulleur de 0,88 sccm (cf. équation 2 page 73).

Afin de connaître l'enthalpie de vaporisation du produit, un ajustement linéaire de la courbe est réalisé, afin d'en extraire la pente (voir équation (15) page 97). Ainsi, la dérivée de cette courbe vaut :

$$\frac{d(\ln K_p)}{d(1/T)} = \frac{-\Delta_r H^0_T}{R} = -6,062 \pm 0,087 \text{ K} \quad (18)$$

Soit une enthalpie de vaporisation de $50,4 \pm 0,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 62°C .

Les pressions de vapeur et températures d'évaporation du précurseur étant maintenant connues, ce précurseur a ensuite été étudié lors de dépôts ALD.

3. Optimisation du dépôt ALD de TaO_xN_y

Dans ce paragraphe, nous détaillerons comment nous avons optimisé le dépôt, tout d'abord grâce à l'utilisation de la microbalance à quartz, puis lors de dépôts sur substrats silicium. Toutes les expériences citées dans ce chapitre reprennent les conditions suivantes communes :

- température du bulleur de 90°C ;
- 200 sccm d'argon comme gaz vecteur et comme gaz de purge ;
- 50 sccm d'ammoniac comme gaz réactif.

Le tantale étant formant préférentiellement des oxyde plutôt que des nitrures, comme détaillé page 51, il est plus juste de parler de dépôts de TaO_xN_y plutôt que de dépôts de TaN. La valeur de x devant alors être la plus basse possible.

a) Microgravimétrie à quartz

Le dépôt de la couche barrière à la diffusion du cuivre a d'abord été optimisé en microgravimétrie à quartz, qui permet d'évaluer un grand nombre de paramètres en peu de temps. L'incertitude systématique de mesure a été estimée à $\pm 3 \text{ nm.cm}^{-2}.\text{cycle}^{-1}$, les courbe de microbalance obtenues étant bien plus stable que lors de l'étude du précurseur CpCuPEt₃.

i. Influence de la température

De manière similaire à l'étude du précurseur de cuivre Cutapene, le premier paramètre examiné est la température de la zone de dépôt. La mesure de la vitesse de croissance en fonction de la température entre 140 et 260°C est montrée figure 119. L'épaisseur équivalente, calculée à partir de la densité du nitrure de tantale massif de $13,7 \text{ g.cm}^{-3}$, est également indiquée afin d'estimer la vitesse de croissance en terme d'épaisseur déposée. Les dépôts ont été réalisés avec des temps d'injection de 25s, 7s, 10s et 12s respectivement pour le précurseur, la première purge, l'ammoniac et la seconde purge.

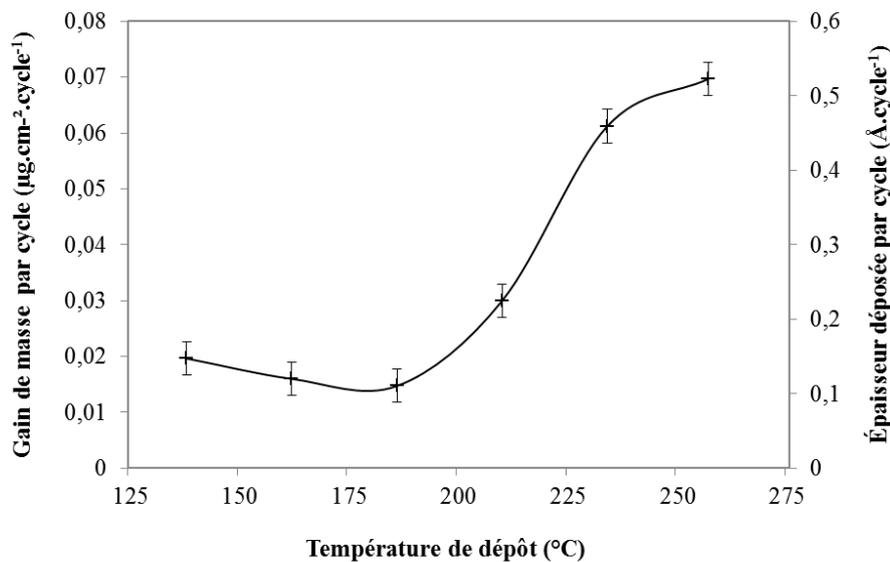


Figure 119 : Gain de masse par cycle mesuré par microgravimétrie lors du dépôt ALD de nitrure tantale à différentes températures.

La mesure par microgravimétrie de la vitesse de croissance n'a pu être réalisée au-delà de 260°C à cause des limitations de la microbalance, celle-ci n'étant plus fonctionnelle au-delà de cette température. Néanmoins, plusieurs régimes se distinguent aisément. À des températures inférieures à 200°C, la vitesse de croissance est quasi nulle, la faible valeur mesurée pouvant être expliquée par une légère dérive de la mesure au cours des cycles. À partir de 200°C, la vitesse de croissance augmente, pour atteindre un début de palier entre 235 et 260°C. Ce palier semble correspondre au début de la fenêtre ALD de ce précurseur, une étude à plus haute température sera effectuée par la suite sur substrats silicium afin de s'en assurer.

Aux températures de ce palier ALD, la vitesse de croissance est estimée à 0,5 Å.cycle⁻¹, en considérant que le film déposé a une densité égale à celle du nitrure de tantale massif. Cette vitesse de croissance par cycle correspond à une vitesse de dépôt de 3,3 nm.heure⁻¹.

À l'issue de cette première étude en température, la zone de dépôt sera chauffée à 255°C pour toutes les expériences suivantes. Nous allons maintenant étudier l'influence des temps d'injection sur la vitesse de croissance.

ii. Influence des durées d'injection

La figure 120 montre l'influence des temps d'injection sur la vitesse de croissance de TaO_xN_y, pour des temps compris entre 5 et 45s pour l'IGTDT et 3 et 20s pour l'ammoniac.

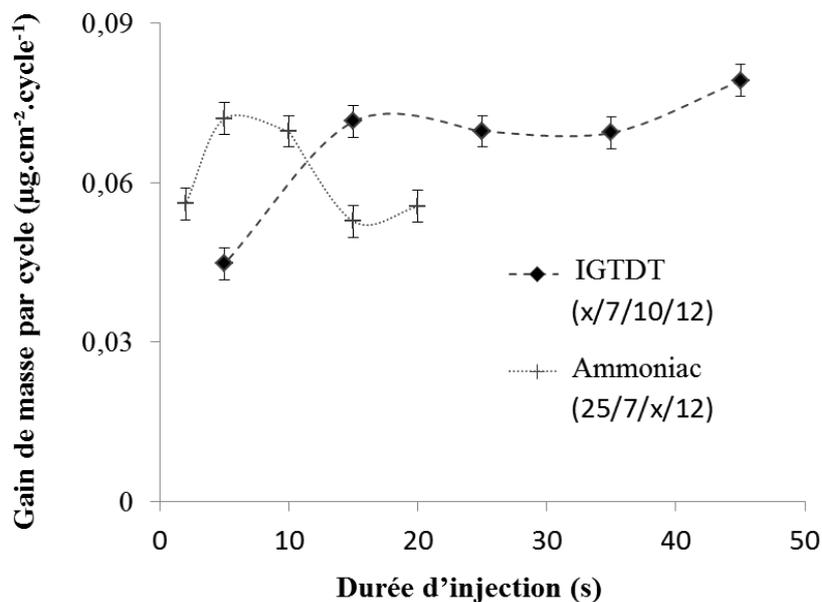


Figure 120 : Étude par microgravimétrie de l'influence de la durée d'injection du précurseur et de l'ammoniac sur la vitesse de croissance.

Tout d'abord, la courbe concernant l'ammoniac montre une vitesse de dépôt maximale pour des durées d'injection comprises entre 5 et 10s, la diminution de la vitesse pour des durées d'injection supérieures à 10s pouvant être expliquée par une désorption de la couche ou une gravure de celle-ci par l'ammoniac.

Ensuite, la courbe concernant l'injection de précurseur montre une croissance faible pour des durées inférieures à 15s, et une vitesse de croissance constante pour des durées supérieures à 15s. La surface est donc complètement saturée à partir de 15s d'injection, et la température de la chambre de dépôt pendant cette étude correspond à une température comprise dans la fenêtre ALD du précurseur, des temps d'injection plus grands ne menant pas à des croissances différentes [29].

Aucune influence des temps de purge n'ayant été constatée entre 3 et 12s, ces mesures ne sont pas indiquées sur le graphe. Cela montre que le précurseur ne se désorbe pas durant les phases de purge. Ainsi, la croissance ALD est en régime de saturation irréversible, sans désorption du précurseur durant la purge [29].

Finalement, un temps d'injection de précurseur de 15 ou 25s sera choisi par la suite, associé à un temps d'injection d'ammoniac de 10s. Les durées de purge ont été choisies de 7 et 12s, respectivement pour la première et la deuxième purge.

29. Puurunen, Journal of Applied Physics, 2005. 97: p. 121301-52.

iii. Conclusions sur l'étude par microgravimétrie à quartz

L'étude de l'IGTDT à l'aide de la microbalance à quartz a permis de connaître les conditions optimales de dépôt de TaO_xN_y à partir de ce précurseur. Ainsi il donne lieu à des dépôts à partir de 235°C, et l'étude de la durée d'injection à 255°C montre que le dépôt est bien en régime ALD à cette température, avec une saturation de la surface. Avec des temps d'injection optimisés de 25s / 7s / 10s / 12s pour, respectivement, l'injection de précurseur, la première purge, l'injection d'ammoniac et la seconde purge, et à 255°C, la vitesse de croissance mesurée en microgravimétrie atteint $0,07 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{cycle}^{-1}$, soit $3,3 \text{ nm}\cdot\text{heure}^{-1}$ en considérant le matériau déposé comme ayant la même densité que le nitrure de tantale massif.

À l'issue de cette étude, il est intéressant de noter la grande différence de temps d'injection entre le Cutapene et l'IGTDT. Ce dernier présente en effet une réactivité bien moindre, le temps de saturation de surface étant bien plus élevé. Ceci peut-être expliqué par la plus grande stabilité thermique du précurseur de tantale, celui-ci ne se décomposant pas en radicaux réactifs. Malgré cela, la vitesse de croissance par cycle est bien plus élevée dans le cas du TaO_xN_y , menant à des vitesses de dépôt par unité de temps similaires.

Après avoir optimisé la vitesse de dépôt de TaO_xN_y à l'aide de notre microbalance à quartz, une étude sur échantillon a été menée afin de caractériser plus en détail le matériau déposé.

b) Étude sur substrat silicium

Les substrats utilisés lors de cette étude sont des coupons de plaquettes de silicium (100) de qualité microélectronique. Aucune préparation particulière n'a été réalisée sur ces substrats, afin que le dépôt se fasse sur l'oxyde natif du silicium, le dépôt de nitrure de tantale se faisant industriellement sur SiO_2 .

i. Influence de la température

Des mesures XRR¹⁰ ont été conduites sur des films déposés entre 205 et 280°C sur des échantillons de silicium, afin de passer outre la limitation causée par l'utilisation de la microbalance à quartz. Ainsi, une étude en température a été menée sur des films élaborés à partir de 500 cycles ALD avec des temps d'injection de 15s, 2s, 5s, 2s. Ces temps, plus courts, ont été choisis afin de diminuer le temps de dépôt. La figure 121 montre l'évolution de l'épaisseur déposée en fonction de la température de dépôt, en comparant les mesures XRR aux données de microbalances discutées précédemment.

¹⁰ La réflectométrie de rayons X, ou XRR (X-Ray Reflection) est une technique de mesure d'épaisseur de couches minces. Cette épaisseur est calculée à partir des interférences causées par la différence de chemin optique entre l'onde réfléchie sur la surface de l'échantillon et l'onde réfléchie à l'interface couche mince – substrat. L'appareil utilisé, un Siemens D5000, utilise une anode en cuivre source de rayons X de longueur d'onde 1,5418Å.

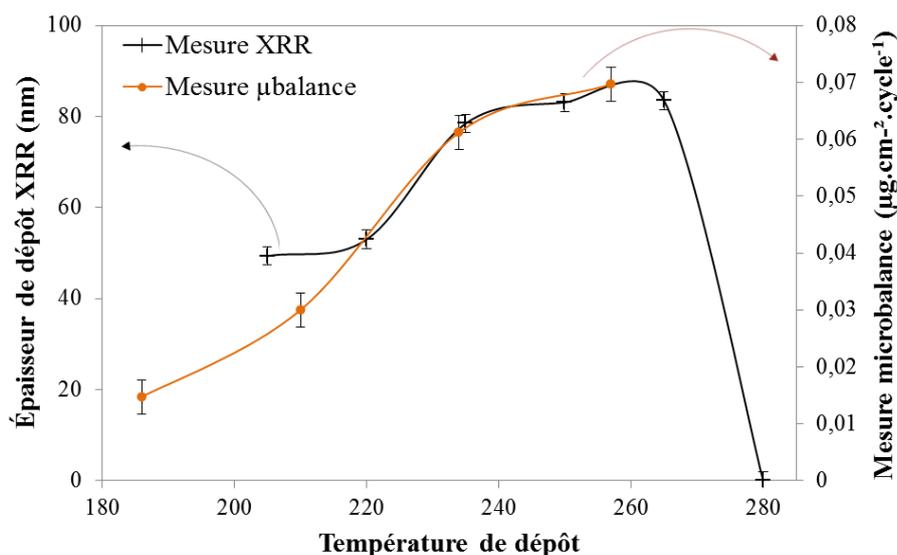


Figure 121 : Épaisseurs mesurées par XRR de couches minces de TaO_xN_y élaboré par ALD à différentes températures.

Nous avons pris soin sur ce graphique de placer l'origine des deux échelles verticales à 0, afin de pouvoir comparer l'allure des courbes. Les deux courbes ont des allures très proches, ce qui valide les deux techniques de caractérisation. La fenêtre ALD s'étend jusqu'à une température de 265°C. À 280°C, aucun dépôt n'est visible sur l'échantillon, et une inspection du réacteur montre des traces de dépôt en amont du substrat. La température est donc trop élevée, le précurseur se dégrade avant d'atteindre le substrat. Dans la fenêtre ALD, la vitesse de croissance est de $1,6 \text{ \AA} \cdot \text{cycle}^{-1}$, soit $24 \text{ nm} \cdot \text{heure}^{-1}$.

En comparant le gain de masse par cycle mesuré par microbalance de $0,07 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{cycle}^{-1}$ correspondant à une vitesse de croissance mesurée par XRR de $1,6 \text{ \AA} \cdot \text{cycle}^{-1}$, il est possible de calculer la densité du matériau déposé. Cette mesure mène à une densité mesurée de $4,4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. La mesure XRR permet également de mesurer directement la densité des films, en mesurant l'atténuation des franges d'interférence lors de la modification de l'angle d'incidence du faisceau de rayons X. La moyenne des densités sur les trois mesures entre 235 et 265°C est mesurée comme étant égale à $6,6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Les deux méthodes de calcul de la densité donnent donc des résultats comparables, et la densité film déposé est environ égale à 40% de celle du nitrure de tantale massif.

La mesure XRR montre que les films élaborés à des températures inférieures à 230°C présentent une épaisseur significative. Le précurseur, malgré une faible quantité d'énergie thermique apportée, est donc capable de réagir et de se déposer à ces températures, ce qui peut être intéressant pour des applications nécessitant de basses températures. Néanmoins, la fenêtre ALD est bien située autour de la température de 255°C, l'étude en microgravimétrie à cette température ayant montré une saturation de la surface.

Nous avons également conduit une étude montrant l'influence du nombre de cycles ALD sur l'épaisseur de dépôt, l'épaisseur étant mesurée également par XRR.

ii. Influence du nombre de cycles ALD

La figure 122 présente l'épaisseur des films de TaO_xN_y déposés à 255°C , avec des temps d'injection de 25s, 7s, 10s, 12s, respectivement pour l'IGTDT, la première purge, l'ammoniac et la seconde purge, à différents nombres de cycles.

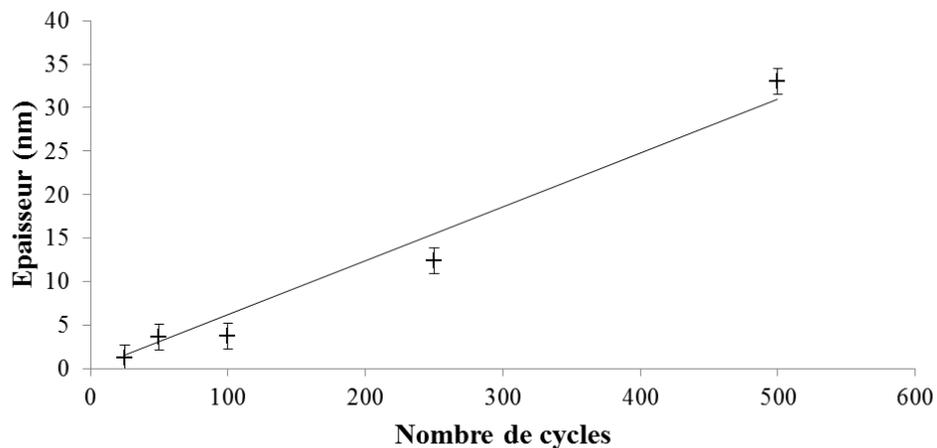


Figure 122 : Influence du nombre de cycles ALD sur l'épaisseur de dépôt.

Cette figure montre la relation de proportionnalité, attendue en ALD, entre nombre de cycles et épaisseur de dépôt. Ceci tend à prouver une fois de plus que les conditions d'élaboration permettent le dépôt en régime ALD. Il est intéressant de montrer que ce précurseur ne présente pas de temps de nucléation : même un dépôt de 25 cycles seulement mène à un dépôt, ici épais de 1,2 nm. Un dépôt de quelques cycles pourra être suffisant dans un cadre industriel, réduisant le temps, et donc le coût, de dépôt.

La vitesse de dépôt mesurée ici est de $0,6 \text{ \AA} \cdot \text{cycle}^{-1}$. La différence avec les mesures précédentes peut s'expliquer par le fait que les mesures d'épaisseur n'ont pas été réalisées au même endroit sur le substrat lors de ces deux campagnes de mesure : ainsi, une légère inhomogénéité de dépôt mène à des résultats légèrement différents. Nous avons bien veillé à réaliser les mesures au même endroit lors d'une même campagne d'expériences.

La densité de ces films a été mesurée à $8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ sur les films les plus épais, soit une valeur comparable aux valeurs calculées précédemment.

La figure 123 montre la vitesse de dépôt mesurée par XRR pour ces mêmes échantillons, pour différents nombres de cycles.

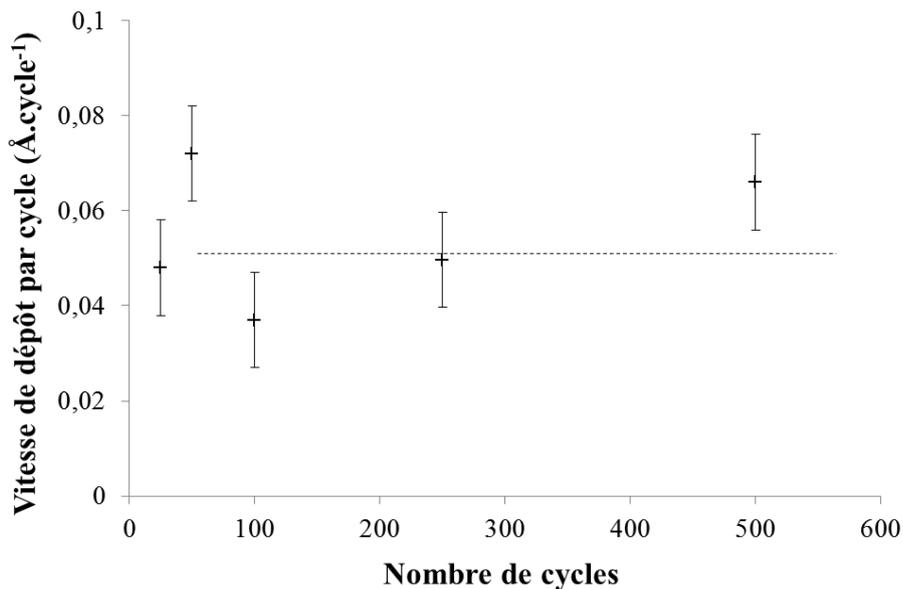


Figure 123 : Évolution de la vitesse de croissance en fonction du nombre de cycles ALD.

La vitesse de dépôt est constante, aux erreurs de mesure près. La croissance est donc linéaire, et le substrat n'a pas d'influence sur la croissance du film de TaO_xN_y , puisque aucun comportement particulier n'apparaît aux premiers stades du dépôt [29]. La vitesse de croissance moyenne est mesurée à $0,5 \text{ \AA}\cdot\text{cycle}^{-1}$.

Les vitesses de dépôt et le comportement de ce précurseur étant maintenant bien connus, nous avons caractérisé plus en détail les films déposés, notamment d'un point de vue chimique et morphologique.

iii. Morphologie des dépôts

La morphologie des dépôts a été estimée en microscopie électronique à balayage. La figure 124 présente ainsi une vue de dessus d'un dépôt réalisé à 255°C , avec des temps d'injection de 15s, 2s, 5s, 2s durant 500 cycles.

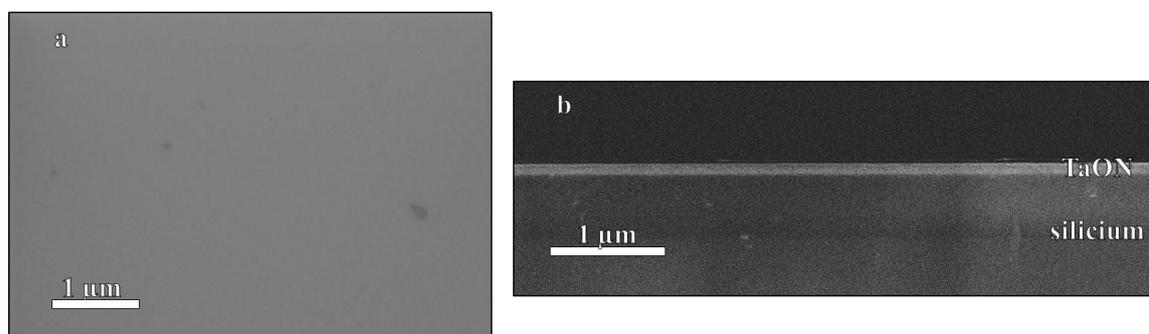


Figure 124 : Micrographie du dépôt ALD de tantale vu de dessus (a) et en tranche (b). Le dépôt est parfaitement lisse et uniforme.

29. Puurunen, Journal of Applied Physics, 2005. **97**: p. 121301-52.

Aucune morphologie ou microstructure particulière n'est visible sur cette micrographie. Le dépôt est parfaitement continu et uniforme, ce qui est un prérequis pour le dépôt de films présentant des propriétés de barrière à la diffusion du cuivre satisfaisantes.

iv. Caractérisation chimique des films déposés

Mesure AES

Nous avons caractérisé par AES¹¹ différents films élaborés à 255°C, avec des temps d'injection de 25s, 7s, 10s et 12s et un nombre de cycle de 100, 250 ou 500 cycles. Les éléments mesurés sont le tantale, l'azote, le carbone, le silicium et l'oxygène. La figure 125 présente cette mesure pour l'échantillon le plus épais, les autres mesures sont similaires et ne seront pas présentées ici.

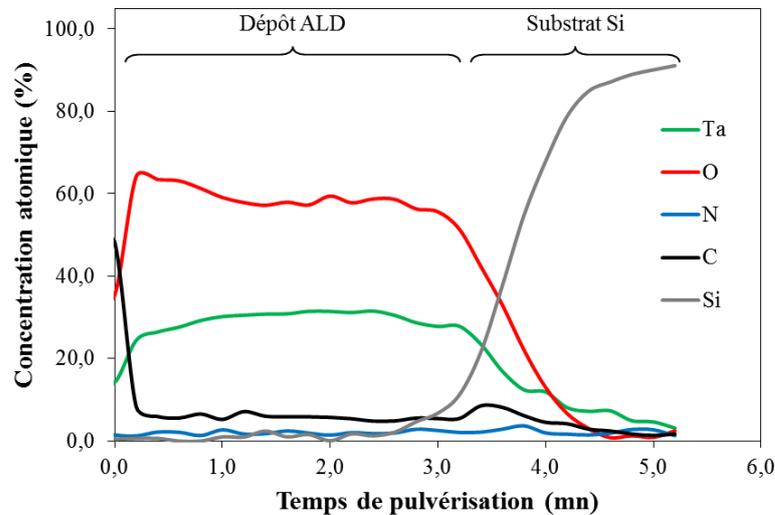


Figure 125 : Profil de concentration des éléments Ta, O, N, C et Si d'un film de tantale déposé par ALD durant 500 cycles.

On remarque que le film est totalement oxydé sur toute son épaisseur, l'azote n'étant pas détectable. La stœchiométrie du dépôt correspond à un film de Ta₂O₅. Ce film est donc totalement oxydé, l'une des causes de cette oxydation pouvant être la présence de microfuites au sein du réacteur.

Mesure en microsonde de Castaing

Afin de minimiser la contamination due aux microfuites du réacteur, un dépôt a été réalisé juste après une maintenance du bâti de dépôt lors de laquelle l'ensemble des joints d'étanchéité ont été changés. L'échantillon analysé a été réalisé lors d'un dépôt de 500 cycles à 250°C, les temps

¹¹ La spectroscopie d'électrons Auger, ou AES (Auger Electron Spectroscopy) est une technique similaire à l'XPS, mais où les électrons émis sont analysés au lieu des photons X. L'appareil utilisé permet de réaliser des profils de concentration en profondeur grâce à la gravure *in situ* de l'échantillon par un plasma argon.

d'injection utilisés étant de 15s, 2s, 5s et 2s, respectivement pour le précurseur, la première purge, l'ammoniac et la purge finale. Cet échantillon a été analysé par microsonde de Castaing¹².

Le film est composé de 26% de tantale, 19% d'azote et 55% d'oxygène, exprimés en pourcentages atomiques, soit TaO_{2,1}N_{0,7}. Aucune contamination en carbone n'est détectée. L'analyse à différente énergie des électrons (donc différentes profondeurs analysées) ne montre pas de variations de composition, celle-ci est donc uniforme sur toute la profondeur du film.

Discussion

On peut voir tout d'abord que la concentration en oxygène n'est pas dépendante de la profondeur dans les deux cas : on a donc bien croissance d'un oxyde, et non-formation d'un oxyde en surface lors de la mise à l'air de l'échantillon.

Cette contamination peut être causée par les faibles contaminations en oxygène de la chambre de dépôt : Ta₂O₅ est plus stable thermodynamiquement que TaN [97], et la croissance des films étant lente, une très faible quantité d'oxygène suffit pour oxyder entièrement les films.

Pour estimer la source de cette contamination en oxygène, le calcul suivant a été réalisé : considérons une vitesse de croissance de Ta₂O₅ de 1 Å.cycle⁻¹, une surface de la zone de dépôt de 100 cm² (surface approximative du porte-substrat chauffant), et des cycles durant 1 min, soit une vitesse de croissance de 1 Å.min⁻¹. Cela correspond à un dépôt de 6,5 µg de Ta₂O₅ par minute, en considérant une masse volumique du film de 6,5 g.cm⁻³. Soit un apport minimal d'oxygène de 0,075 mol.min⁻¹ pour réaliser ce film.

Le flux de gaz total arrivant est d'environ 200 sccm, contenant 1 ppm de dioxygène (ou autres impuretés oxygénées, telles que H₂O, CO, CO₂), soit un flux en oxygène de 200.10⁻⁶ sccm, ou encore 0,025 mole d'oxygène par minute. Ainsi, malgré l'utilisation de gaz haute pureté (gammes Alphagaz 2 chez Air Liquide et VLSI chez Air Products), la contamination des gaz utilisés permet d'expliquer 33% de la contamination en oxygène des films, l'autre partie pouvant être expliquée par la présence de trace d'eau adsorbée sur les parois du réacteur ou le long des lignes de gaz, par la présence d'eau adsorbée sur les parois du réacteur et des lignes de gaz lors des remises à l'air du bâti, ou encore par le vide primaire du réacteur qui ne permet pas de s'affranchir de toute trace d'oxygène.

L'expérience réalisée juste après une maintenance a montré qu'il est possible d'augmenter la quantité d'azote incorporée dans les films grâce à l'utilisation de conditions expérimentales mieux maîtrisées. Dans de telles conditions, le rapport Ta/N est alors de 1,37, proche du TaN recherché. Ce précurseur est donc adapté au dépôt de Ta₂O₅ et de TaN, ce dernier devant être réalisé dans des conditions expérimentales strictes, afin d'éviter toute contamination en oxygène. Un travail de développement plus poussé devra donc être réalisé pour vérifier la possibilité de dépôt de TaN avec ce précurseur dans un cadre industriel.

¹² La microsonde de Castaing est un MEB régulé en courant couplé à un spectromètre à dispersion de longueur d'onde. Les atomes composant l'échantillon sont excités par le faisceau d'électrons, puis se désexcitent en émettant des photons X caractéristiques de leur nature chimique. L'appareil utilisé est un CAMECA SX50.

97. Volpi, Cadix, *et al.*, Microelectronic Engineering, 2008. **85**: p. 2068-2070.

Il est également intéressant de noter que le Ta₂O₅ massif présente une densité de 8 g.cm⁻³, soit assez proche des valeurs que nous avons mesurées précédemment en XRR, entre 6,5 et 8 g.cm⁻³. Les films déposés ont donc une grande densité, ce qui permet d'envisager de bonnes propriétés de barrière à la diffusion du cuivre.

4. Conclusions sur l'étude du précurseur de tantale IGTDT

Au cours de cette étude, nous avons vu que le précurseur IGTDT présente des propriétés intéressantes pour le dépôt de couches de tantale en phase vapeur.

Tout d'abord, sa courbe de pression de vapeur montre sa stabilité thermique jusqu'à 110°C, une température de 90°C étant suffisante pour le transporter.

Une fenêtre ALD a été mise en évidence entre 235 et 265°C. À cette température, la vitesse de croissance est d'environ 1 Å.cycle⁻¹. À plus haute température, aucun dépôt n'est présent sur le substrat, le précurseur se dégradant en amont. À plus basse température, un dépôt est réalisé jusqu'à 205°C, permettant d'envisager l'utilisation de ce précurseur lors de dépôt à basse température.

Un temps d'injection d'IGTDT de 15s est nécessaire pour atteindre la saturation du substrat, associé à un temps d'injection d'ammoniac de 5s minimum, tandis que la modification de la durée des purges n'a montré aucune influence, ce qui prouve que le substrat s'adsorbe à la surface de manière non réversible. Avec les temps les plus courts, la vitesse de dépôt atteint 24 nm.h⁻¹.

Malgré l'emploi de l'ammoniac comme gaz réactif, le matériau déposé est de l'oxyde de tantale Ta₂O₅. Nous avons montré que la contamination en oxygène peut être liée aux gaz utilisés ou à des microfuites. Afin de diminuer cette oxydation, il faudra donc veiller à travailler dans des conditions de pureté de gaz extrêmement stricts, en utilisant par exemple des pièges à oxygène sur les lignes d'arrivée de gaz.

Le Ta₂O₅ déposé a une densité très proche du matériau massif, ainsi qu'une morphologie très plane. Ce matériau, comme le nitrure de tantale, est adapté à la réalisation de barrière à la diffusion du cuivre [180-182], les couches déposées semblent donc prometteuses vis-à-vis de l'application industrielle.

Enfin, nous avons vérifié que les méthodes d'optimisation par microgravimétrie ou par analyse d'échantillons présentent des résultats similaires, montrant que ces deux méthodes sont adaptées à l'optimisation d'un procédé ALD.

Nous sommes donc maintenant capables de fournir un procédé ALD complet pour le dépôt d'une couche barrière à base de tantale ainsi que d'une couche d'accroche en cuivre. Nous allons maintenant vérifier si les dépôts réalisés par ALD au laboratoire permettent la métallisation de TSV.

180. Kaloyeros and Eisenbraun, Annual Review of Materials Science, 2000. **30**: p. 363-385.

181. Lintanf-Salaün, Mantoux, *et al.*, Microelectronic Engineering, 2010. **87**: p. 373-378.

182. Alen, Vehkamäki, *et al.*, Journal of The Electrochemical Society, 2006. **153**: p. G304-G308.

II. Métallisation de TSV

Nous allons d'abord détailler les substrats modèles utilisés, sur lesquels sont gravés des TSV. Puis nous allons étudier comment l'ALD de tantale et de cuivre se comporte lors d'élaboration de couches minces sur ces substrats complexes, et enfin vérifier la capacité du film de cuivre à servir de couche d'accroche au dépôt électrolytique du cuivre.

1. Présentation des substrats modèles

Les substrats modèles ont été préparés à STMicroelectronics Crolles. Sur une plaquette de silicium de production sur laquelle une couche de 800 nm de SiO_2 est déposée, 160 zones d'environ 1 cm^2 ont été préparées. Chacune de ces zones, qui sont autant de substrats de dépôt, présente l'ensemble des différentes dimensions de TSV disponibles sur la plaque.

L'ensemble de la plaque étant gravé en même temps, tous les TSV ont la même profondeur de $20 \mu\text{m}$. La différenciation se fait grâce à l'utilisation de différents diamètres, permettant d'évaluer les techniques de dépôt sur un large spectre de facteurs de forme. Ainsi, les largeurs de TSV vont de 500 nm à $5 \mu\text{m}$, soit des facteurs de forme allant de 40 à 4.

Comme le montre la figure 126, les TSV sont désalignés par rapport au plan cristallin du silicium, correspondant au plan de clivage. Ainsi, lors de la préparation de l'échantillon en vue de l'observer en microscopie, le plan de clivage passe forcément au cœur de certains TSV.

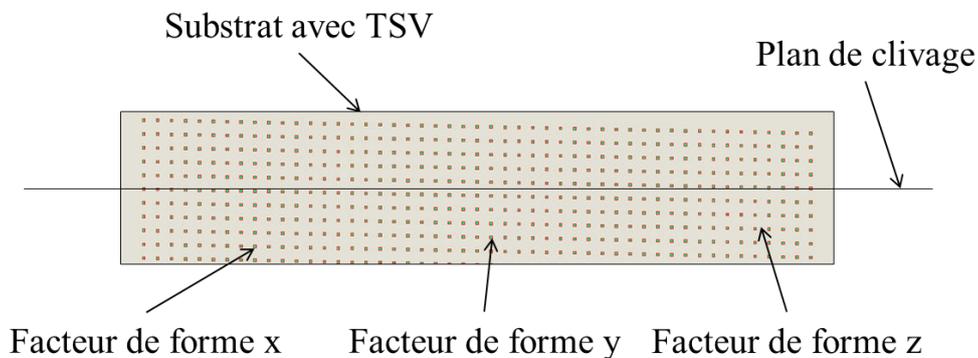


Figure 126 : Les TSV sont désalignés par rapport au plan cristallin du silicium, permettant l'observation à coup sûr d'un TSV en coupe lors du clivage. Chaque ligne de TSV a un facteur de forme différent. Le schéma ne présente que quelques TSV, l'échantillon réel faisant plusieurs milliers de TSV de large.

De plus, chaque ligne parallèle à la ligne de clivage est composée de TSV de diamètre différent. Grâce à cela, le plan de clivage passe forcément par les TSV de différentes dimensions, et ainsi les différents facteurs de forme de TSV sont visibles sur la largeur du substrat, comme on le voit sur la micrographie en figure 127.

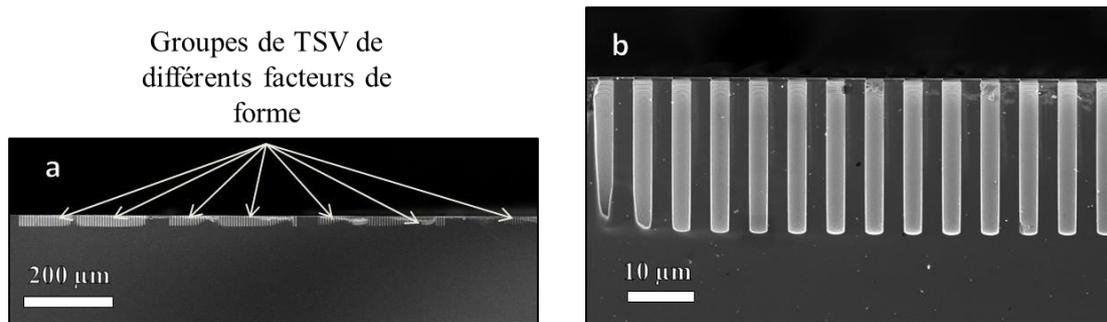


Figure 127 : Micrographie du substrat modèle clivé. Sa structure permet de visualiser directement les différents facteurs de forme présents.

Ce substrat modèle permet donc d'évaluer facilement une technique de dépôt en termes de conformité en fonction du facteur de forme du substrat. Nous allons donc maintenant vérifier si l'ALD peut permettre le dépôt de la couche barrière à base de tantale ainsi que de la couche d'accroche du cuivre dans des TSV à haut facteur de forme.

2. Dépôt ALD de TaO_xN_y sur substrat modèle

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés au dépôt de couche barrière à base de tantale sur le substrat modèle. Une micrographie du dépôt de TaO_xN_y sur un TSV de facteur de forme égale à 10 est montrée en figure 128. Ce dépôt de 30 nm a été réalisé à 255°C, avec des temps d'injection de 25s / 7s / 10s / 12s. L'imagerie d'un TSV de facteur de forme plus élevé n'a pas été possible, ceux-ci étant trop fins et le plan de clivage ne passant pas à travers eux.

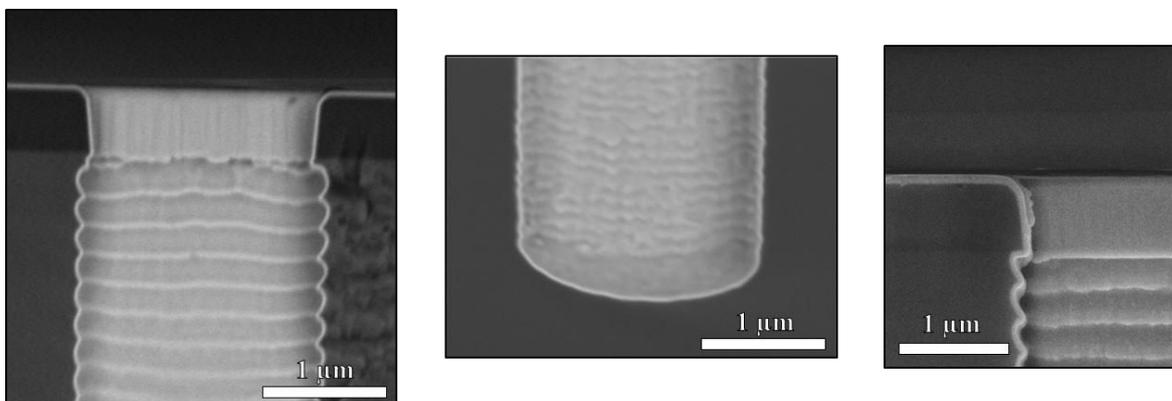


Figure 128 : Dépôt ALD de 30 nm de TaO_xN_y sur un TSV de facteur de forme 10. Le dépôt est parfaitement conforme, quelle que soit la géométrie du substrat.

Cette micrographie montre néanmoins l'avantage de l'ALD pour ce type de dépôt : celui-ci est parfaitement conforme, y compris sur les flancs du via où la rugosité est importante, dû à un effet de *sca-*

lopping durant la gravure du via¹³ [183]. Le dépôt parfaitement conforme y compris sur les oscillations des flancs montre la capacité de l'ALD à réaliser des dépôts sur des surfaces extrêmement complexes. De plus, nous pouvons constater que le dépôt est parfaitement continu, et nous avons vu précédemment que le dépôt ALD de la couche barrière à base de tantale présente une grande densité. Ces différentes caractéristiques permettent d'envisager des propriétés barrière à la diffusion du cuivre très intéressantes.

Nous allons donc vérifier que le dépôt ALD de cuivre présente également des propriétés satisfaisantes lors de dépôts sur des surfaces à géométries complexes.

3. Dépôt ALD de cuivre sur substrat modèle

Des essais de dépôt ALD de cuivre directement sur TSV ont d'abord été conduits sans préparation spécifique des échantillons. La figure 129 montre la morphologie du dépôt lors de 5000 cycles à 275°C, en utilisant du dihydrogène comme gaz réactif, les temps d'injection étant de 2s / 0,5s / 1s / 0,5s.

¹³ La gravure des TSV s'est faite selon le procédé Bosch, par une succession de cycles de gravure – passivation. La gravure, isotrope, se fait à l'aide d'un plasma de SF₆, tandis que la passivation est réalisée à l'aide d'un plasma de type CF₄. La succession de ces étapes de gravures – passivation propre à ce procédé est la cause du phénomène de *scalloping*, ou oscillation de flancs, chacune des vagues visibles correspondant à un cycle de gravure – passivation.

183. Mellhaoui, *Mécanismes physico-chimiques dans le procédé de gravure plasma du Silicium*, in *Physique des Plasmas*, 2006, Université d'Orléans.

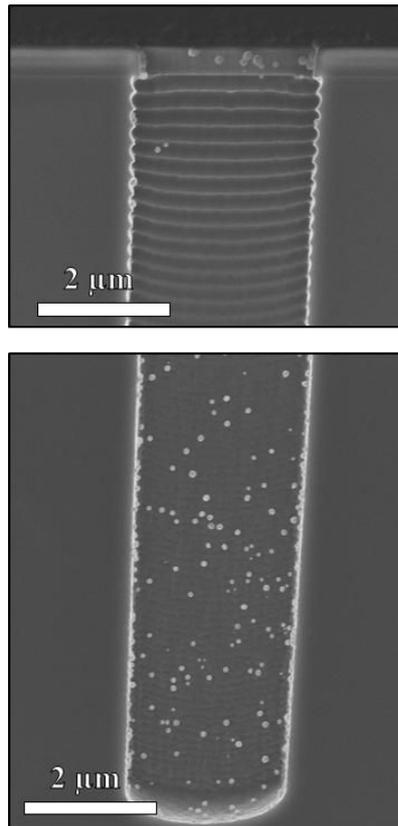


Figure 129 : Micrographie d'un TSV sur lequel est réalisé un dépôt ALD de cuivre. Le dépôt de cuivre correspond aux grains visibles en clair.

Comme nous l'avons noté précédemment sur substrat plan, le dépôt direct de cuivre sur silicium ne permet pas l'obtention d'une couche de cuivre continue. Même un très grand nombre de cycles n'amène pas à la croissance de grains de cuivre plus gros ou à une augmentation du nombre de ceux-ci. Il est néanmoins intéressant de noter que le dépôt est bien plus important sur la couche de 800 nm d'oxyde présente en surface élaborée par CVD. Ceci peut-être expliqué par le fait que la nature chimique et cristalline de la surface de cet oxyde est différente de celle de l'oxyde natif du silicium recouvrant le reste du TSV. De plus, on constate une quantité plus importante de grains de cuivre en fond de tranchée. Ceci peut-être dû à une stagnation du précurseur au fond du via, les temps de purges, optimisés sur substrats plans, n'étant pas assez longs.

Après avoir réalisé des dépôts séparés de TaO_xN_y et de cuivre par ALD sur TSV, nous avons souhaité connaître la morphologie du dépôt ALD de cuivre sur une couche ALD de TaO_xN_y .

4. Dépôt ALD de TaO_xN_y et de cuivre sur substrats modèles

a) Morphologie des dépôts

Nous avons effectué successivement un dépôt ALD de TaO_xN_y puis un dépôt ALD de cuivre sur un même échantillon modèle afin de vérifier la possible intégration de l'ALD de ces deux matériaux et de s'affranchir d'une éventuelle influence d'une exposition de l'échantillon à l'air. Les conditions expérimentales sont celles optimisées précédemment, soit:

- pour le dépôt de la barrière à la diffusion à base de tantale :
 - température de la zone de dépôt de 255°C,
 - temps injection de 15s / 2s / 5s / 2s,
 - 500 cycles;
- pour le dépôt de cuivre:
 - température de la zone de dépôt de 275°C,
 - temps injection de 2s / 0,5s / 1s / 0,5s
 - 5000 cycles,
 - dihydrogène en gaz réactif.

Une première micrographie vue de dessus, réalisée dans une zone sans TSV est montrée sur la figure 130. La micrographie d'un dépôt réalisé dans les mêmes conditions sur un substrat TaN/Ta PVD est également présentée à titre de comparaison.

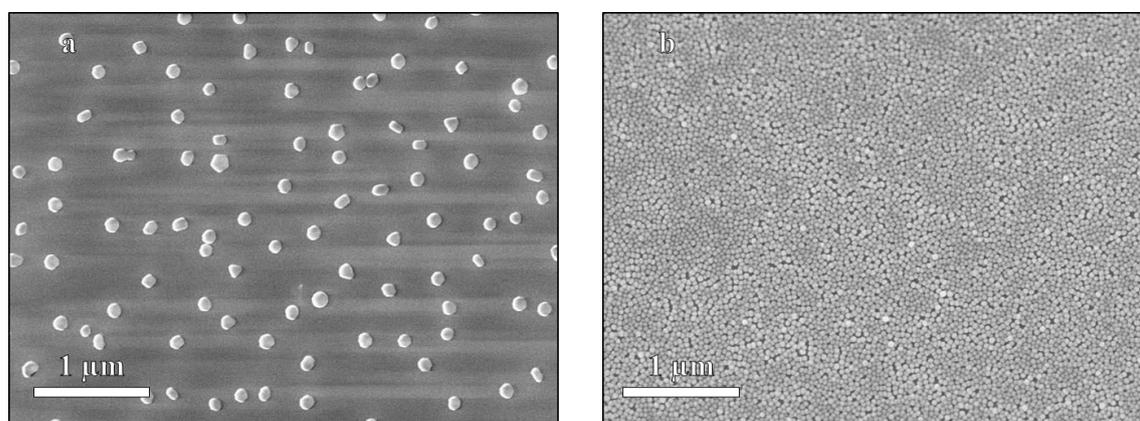


Figure 130 : Micrographie du dessus du substrat modèle, une zone sans TSV (a), mis en comparaison avec un dépôt similaire sur TaN/Ta PVD (b).

Visuellement, il existe une grande différence entre les dépôts réalisés sur substrat TaN/Ta PVD et substrat TaO_xN_y ALD : alors que dans le premier cas le dépôt est couvrant et formé de petits grains, le dépôt de cuivre sur une couche ALD présente un faible nombre de gros grains, et le dépôt n'est pas couvrant. Une analyse d'image avec le logiciel ImageJ indique que le taux de recouvrement est de seulement 7%, une densité de grains de 5.7 grains.μm², et une surface moyenne de chaque grain de 12010 nm², soit un diamètre moyen de 123 nm. La surface moyenne de chaque grain est donc supérieure d'un facteur 10 à celle mesurée précédemment lors du dépôt de cuivre ALD sur des substrats de TaN/Ta (environ 1200 nm²). Ceci peut-être expliqué par un faible nombre de site de nucléations disponibles sur la surface de TaO_xN_y ALD : étant peu nombreux, les grains grossissent au lieu de se multiplier.

La figure 131 présente une vue en coupe du fond d'un TSV de ce même échantillon.

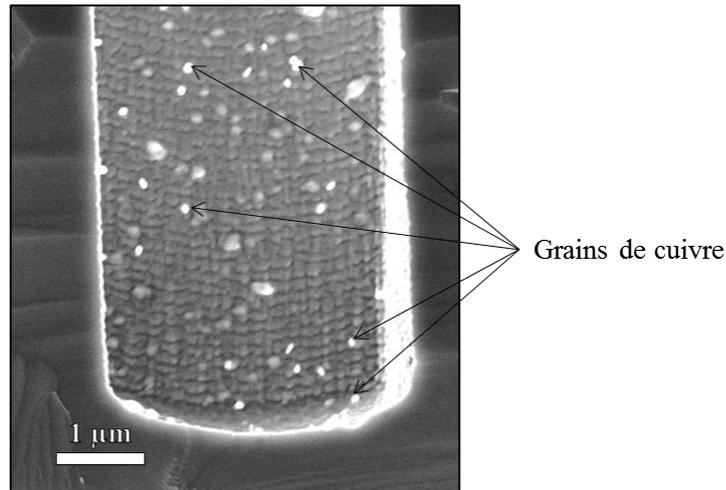


Figure 131 : Dépôt ALD de TaO_xN_y et de cuivre au fond d'un via de 3 µm de large et 20 µm de haut.

Cette vue montre que le dépôt de cuivre, apparaissant sous forme de points blancs, est très faible en fond de tranchée. La couche barrière à base de tantale déposé par ALD ne présente donc pas les caractéristiques d'un substrat optimal pour le dépôt ALD de cuivre. Nous avons vu précédemment que cette couche de TaO_xN_y est fortement contaminée en oxygène. En comparaison avec les substrats de TaN/Ta PVD utilisés durant l'étude du précurseur de cuivre, il est possible que cette surface présente un nombre de sites de nucléation moins important. Il peut donc être nécessaire de réaliser le dépôt de tantale métallique sur la couche barrière, de manière à obtenir un substrat similaire au TaN/Ta utilisé précédemment. Également, il est possible que la structure cristalline de la couche barrière ne soit pas optimale, cette structure ayant une grande influence sur la qualité des dépôts.

b) Caractérisation de la structure cristalline de la couche barrière ALD

Une étude cristallographique par diffraction de rayons X en incidence rasante a donc été conduite. Les dépôts ont été réalisés dans les conditions suivantes :

- température de la zone de dépôt de 255°C ;
- temps injection de 15s / 2s / 5s / 2s;
- 500 cycles.

La figure 132 présente le diffractogramme obtenu lors de cette mesure.

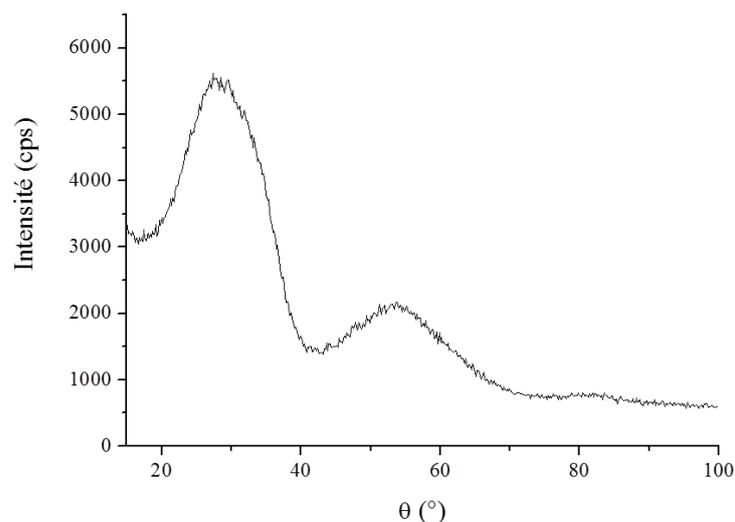


Figure 132 : Diffractogramme de films de TaO_xN_y ALD déposé sur silicium. Le dépôt est totalement amorphe.

L'étude montre un film totalement amorphe. Nous avons vu précédemment (page 126) que la structure cristallographique impacte fortement le dépôt. Il est donc probable qu'un substrat de tantale amorphe ne soit pas adapté pour la croissance de cuivre ALD.

c) Conclusions

En conclusion de cette étude sur substrats modèles, nous avons montré que l'ALD permet le dépôt parfaitement conforme de couches de TaO_xN_y . Cette couche ne présente pas les caractéristiques chimiques et cristallographiques nécessaires pour la croissance optimale du cuivre par ALD : le cuivre ALD se dépose sous forme de grains isolés les uns des autres. Mais le dépôt de TaON étant amorphe, cela présage de bonnes propriétés en tant que barrière à la diffusion du cuivre [66]. Il est donc nécessaire d'optimiser les conditions de dépôt des couches de TaON afin d'obtenir un film permettant le dépôt optimal du cuivre ALD.

5. Utilisation des dépôts ALD de cuivre comme couche d'accroche

Pour conclure cette étude de l'ALD en tant que procédé pour le dépôt des couches d'accroche et barrière à la diffusion du cuivre en vue de la métallisation de TSV, nous avons réalisé le dépôt électrolytique de cuivre sur les couches d'accroche de cuivre réalisées précédemment.

a) Échantillon étudié

Les expérimentations suivantes ont été réalisées sur l'échantillon le plus prometteur, à savoir un dépôt durant 5000 cycles à 275°C sur un substrat plan de TaN/Ta PVD, les temps d'injection étant de 2s / 0,5s / 1s / 0,5s. Ce dépôt est continu, comme nous l'avons vu au chapitre précédent.

66. Kim, Lee, *et al.*, Journal of the Korean Physical Society, 2004. **45**: p. 1065.

b) Caractéristiques électriques des films de cuivre ALD

La mesure de résistivité a été réalisée par la méthode de Van der Pauw [184-186].

La résistance carrée du film a été mesurée à $57,8 \Omega$, soit une résistivité de $289 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ en considérant une épaisseur de film de 50 nm. Cette résistivité est supérieure à la valeur de $1,7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ du cuivre massif, mais cette valeur correspond aux résistivités des couches d'accroche de cuivre déposées par PVD en milieu industriel. De plus, le critère important pour l'application industrielle n'est pas la résistivité intrinsèque du film mais sa capacité à servir de couche d'accroche pour le dépôt électrolytique de cuivre, que nous allons vérifier maintenant.

c) Essais de dépôts électrolytiques de cuivre sur des couches d'accroche ALD

Le dépôt électrolytique de cuivre¹⁴ a été réalisé sur l'échantillon caractérisé électriquement. Afin d'optimiser la conduction électrique entre la pince maintenant le substrat pendant le dépôt et la couche d'accroche, du ruban adhésif au cuivre a été appliqué sur la partie supérieure de l'échantillon. Cette étude a été réalisée en collaboration avec Dr Éric Chainet du laboratoire LEPMI. La photographie de la figure 133 montre le dépôt réalisé.

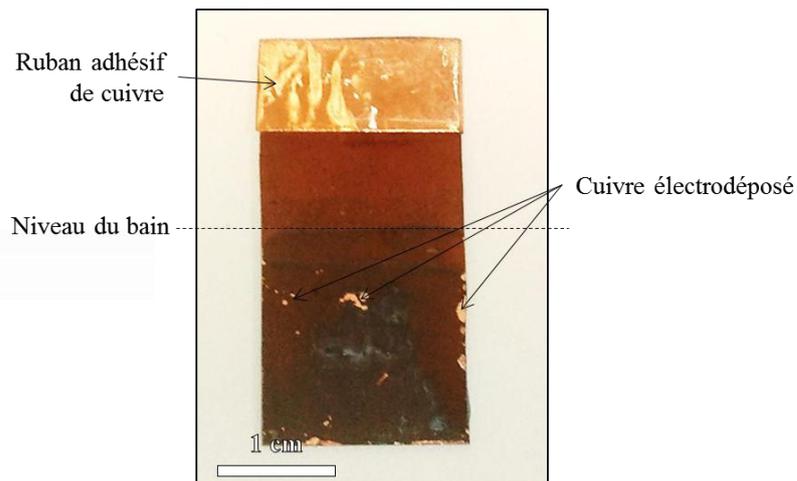


Figure 133 : Photographie du dépôt électrolytique de cuivre. Le dépôt est localisé à quelques endroits sur la surface.

Le dépôt n'a nucléé qu'à certains endroits du substrat, la résistance du film est donc globalement trop importante pour que la croissance du cuivre se fasse partout. De plus, il est intéressant de voir que la couleur rouge du cuivre ALD présent au-dessus du niveau du bain disparaît en dessous du niveau du bain : malgré la prépolarisation, servant à prévenir l'attaque du film de cuivre par l'acide de la solution, le film de cuivre a été dissout. La résistance du film est donc trop importante pour que le potentiel de prépolarisation électrique soit réparti sur toute la surface de l'échantillon. Malgré cela, la ger-

184. van der Pauw, Philips Research Reports, 1958. **13**: p. 1-9.

185. van der Pauw, Philips Technical Review, 1958. **26**: p. 220-224.

186. Astronomy, Cours "Hall Effect and Resistivity Measurements in Doped GaAs", 2011, University of British Columbia.

¹⁴ Le dépôt électrolytique a été réalisé dans une solution d'acide nitrique et de sulfate de cuivre. Afin d'éviter la dissolution de la couche d'accroche par l'électrolyte, l'échantillon a été prépolarisé. Le dépôt a été réalisé à polarisation constante à une température contrôlée de 20°C.

mination à certains endroits du cuivre électrolytique est signe d'une couche d'accroche aux caractéristiques proches des celles permettant un dépôt continu, ce résultat est donc prometteur.

La figure 134 montre des micrographies de détails des sites de germination de cuivre.

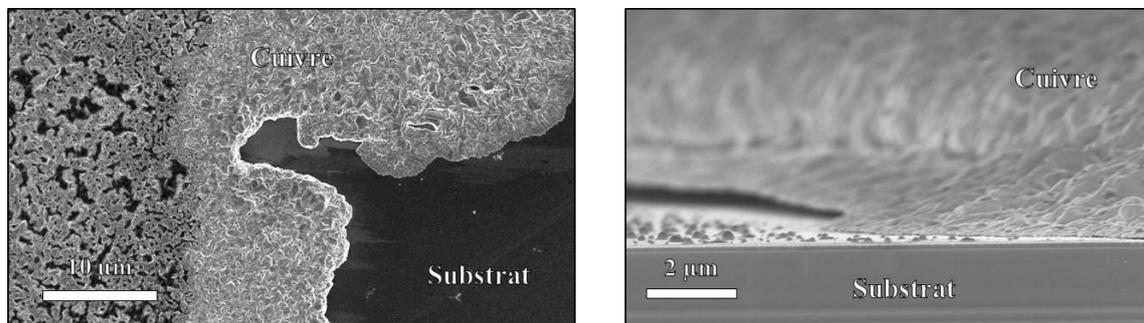


Figure 134 : Micrographie en vue de dessus (gauche) et en coupe (droite) de l'interface cuivre électrolytique – substrat.

La vue de dessus montre que le cuivre déposé ainsi est épais, signe d'une bonne germination du dépôt électrolytique. La vue en coupe montre que les grains de cuivre ALD sont encore présents, signe que la prépolarisation a permis localement leur conservation. Le film de cuivre électrodéposé est partiellement décollé du substrat, probablement à cause d'une germination du film très localisée, et à une croissance latérale du film sur des zones où la conduction est trop faible : le film croît donc sans interaction avec le substrat situé en dessous.

La couche d'accroche en cuivre déposée par ALD présente donc localement les caractéristiques suffisantes pour la croissance d'un film de cuivre par dépôt électrolytique. Ces expériences de dépôt électrolytique sont donc prometteuses, et il est nécessaire d'optimiser le dépôt ALD et le dépôt ECD pour obtenir une croissance électrolytique satisfaisante. Le dispositif expérimental utilisé lors de ces essais n'étant pas aussi optimisé qu'un dispositif industriel, il est fort probable que la croissance électrolytique soit possible avec une telle couche d'accroche dans un cadre industriel. Également, l'utilisation de couches d'accroches plus épaisses pourrait permettre d'améliorer ces résultats.

6. Conclusions sur la métallisation de TSV

Dans ce chapitre, après avoir décrit les substrats modèles à fort facteur de forme utilisés pour évaluer notre procédé d'élaboration de couche barrière à la diffusion du cuivre et de couche d'accroche pour le dépôt électrolytique du cuivre, il a été montré que l'ALD de TaON à partir du précurseur IGTDT permet le dépôt parfaitement conforme d'une couche barrière dans des structures complexes à fort facteur de forme.

Nous avons ensuite montré que le dépôt ALD de cuivre nécessite une optimisation particulière des temps d'injection afin de réaliser un dépôt dans des tranchées profondes.

Puis il a été constaté que la couche barrière à la diffusion du cuivre à base de tantale déposée par ALD à partir d'IGTDT ne présente pas les caractéristiques cristallographiques permettant le dépôt

d'une couche d'accroche en cuivre optimale et continue. Il est donc nécessaire d'optimiser ce dépôt dans le but d'obtenir une couche cristalline, ou encore de déposer un autre film cristallin entre le TaON et le cuivre.

Enfin, la croissance localisée électrolytique de cuivre sur des couches ALD de cuivre a été montrée. Ce dépôt n'étant pas continu sur toute la surface du substrat, il est nécessaire d'améliorer la conduction de la couche barrière. Un premier moyen d'améliorer celle-ci est de réaliser des dépôts plus épais, par exemple de 10 000 ou 20 000 cycles, afin de diminuer la résistance des films. Également, utiliser un dispositif expérimental de dépôt électrolytique plus optimisé permettrait vraisemblablement d'obtenir un dépôt de cuivre plus homogène.

III. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons d'abord étudié un précurseur de tantale novateur pour le dépôt ALD de couches barrière à la diffusion du cuivre en tantale. Ce précurseur, grâce à la présence d'un ligand guanidinate, présente une stabilité accrue par rapport au précurseur de tantale très répandu PDMAT. La stabilité thermique de ce précurseur jusqu'à 110°C a été montrée, ainsi que la possibilité d'atteindre une vitesse de croissance de 24 nm.h⁻¹ à 255°C. La compatibilité de ce précurseur avec les contraintes industrielles a donc été prouvée.

Les couches barrières déposées par ALD présentent dans notre cas une forte oxydation, qui peut être expliquée par une forte affinité entre le tantale et l'oxygène, et des sources de contamination en oxygène difficiles à éliminer totalement dans notre réacteur. Il a tout de même été montré qu'une incorporation d'azote est possible dans le cadre de conditions expérimentales strictes, le rapport Ta/N étant dans ce cas proche de 1. Ce précurseur est donc adapté au dépôt d'oxydes ou de nitrures de tantale, qui présentent tous de bonnes propriétés de barrière à la diffusion du cuivre.

Le dépôt de couches barrières parfaitement conformes a été présenté, ce qui montre la capacité de l'ALD à répondre aux problématiques industrielles. Les couches de cuivre ALD déposées sur des couches barrière ALD présentent une forte discontinuité ; nous avons vu dans le chapitre précédent que le dépôt de cuivre est fortement dépendant de la nature chimique et de la structure cristallographique du substrat. Il est donc nécessaire d'optimiser le dépôt de la couche barrière afin qu'il permette une nucléation et une croissance optimale des films de cuivre ALD.

Enfin, nous avons montré que les couches d'accroche en cuivre déposées par ALD présentent les caractéristiques suffisantes pour la croissance du cuivre électrolytique localisé. Le dépôt de couches d'accroches plus épaisses associé à un dispositif expérimental plus optimisé permettra sans doute un dépôt électrolytique plus uniforme.

Conclusions et perspectives

Cette étude se place dans le cadre de la métallisation de via dans le procédé de fabrication de circuits intégrés. En effet, l'industrie de la microélectronique doit aujourd'hui trouver des solutions pour métalliser des via traversants de facteurs de formes de plus en plus élevés, atteignant 8 aujourd'hui et dépassant 20 dès 2020. Les étapes de dépôt barrière à la diffusion du cuivre et de dépôts de la couche d'accroche du cuivre électrolytique sont particulièrement critiques, car la PVD, technique largement utilisée dans l'industrie de la microélectronique, sera prochainement limitée en termes de conformité. Il est donc nécessaire de développer l'ALD, qui est le procédé idéal pour le dépôt conforme dans des structures complexes. L'un des points clés du procédé ALD étant la nature des réactifs utilisés, nous nous sommes attachés à étudier différents précurseurs de cuivre et de tantale afin de sélectionner ceux répondant au cahier des charges précis de la microélectronique et permettant d'obtenir des films aux propriétés physico-chimiques désirées à basse température. En effet, les précurseurs actuellement disponibles commercialement ne répondent pas aux contraintes de la microélectronique.

Après avoir étudié le comportement de plusieurs précurseurs de cuivre lors de dépôts ALD, nous avons affiné notre cahier des charges afin d'aboutir au précurseur le plus prometteur : le Cupatene, de formule chimique $\text{Cu}^{\text{II}}\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$. La stabilité de ce précurseur a d'abord été montrée jusqu'à 215°C grâce à des analyses en pression de vapeur et en spectrométrie de masse sur cellule d'effusion. Cette dernière étude a également mis en évidence les réactions chimiques mis en jeu lors du dépôt ALD : le film de cuivre croît à partir de la réaction entre le dihydrogène réducteur et le radical $\bullet\text{CuC}_7\text{H}_{12}\text{NO}$, issu de la décomposition de la molécule mère du précurseur à des températures supérieures à 215°C.

Lors de dépôts de cuivre à partir du Cutapene, la nature chimique et la structure cristalline du substrat se sont montrées déterminantes sur les propriétés morphologiques du film déposé. Un film de nitrure de tantale recouvert de tantale métallique représente ainsi le substrat optimal : la nature chimique du tantale en surface permet la croissance de grains de petites taille, tandis que la structure cristallographique cubique du couple TaN/Ta favorise la croissance du cuivre cubique. Sur ce type de substrat, nous avons alors réalisé l'optimisation des paramètres de dépôt grâce au développement d'une méthode d'analyse d'images réalisées en microscopie électronique à balayage. Cette méthode, qui estime la quantité de matière déposée *via* une mesure de taux de recouvrement, a été validée par comparaison avec des mesures réalisées en microscopie à force atomique. Grâce à cette méthode, nous avons pu mettre en évidence que :

- la fenêtre ALD du Cutapene est entre 260 et 305°C ;

- à une température de 260°C, les temps d'injection de précurseur et de gaz réactif sont sans effets sur la croissance entre 1 et 5s, prouvant que le dépôt se fait *via* saturation de la surface du substrat, et donc en régime ALD ;
- la croissance des films de cuivre s'effectue selon une croissance de type Volmer-Weber, la taille de chaque îlot de cuivre augmentant avec le nombre de cycles ALD jusqu'à l'obtention d'une couche continue.

Nous avons par la suite démontré l'intérêt d'une oxydation puis une réduction *in situ* des films. Cette stratégie permet de dépôt d'un film aux caractéristiques morphologiques proches d'un film déposé à l'aide d'un oxydant, mais possédant une faible contamination en oxygène.

Par la suite, un précurseur de tantale novateur nommé IGTDT, de formule chimique $C_{26}H_{63}N_7Ta^V$, a également été évalué afin de vérifier ses qualités de précurseurs ALD pour le dépôts de couches barrière à la diffusion du cuivre en nitrure de tantale. Une mesure de pression de vapeur à différentes températures a montré sa grande stabilité thermique, expliquée par la présence d'un ligand guanidinate. Une optimisation paramétrique du dépôt ALD avec ce précurseur a montré une fenêtre ALD entre 235 et 265°C. A ces températures, les couches de TaO_xN_y obtenues sont parfaitement couvrantes, uniformes et amorphes, permettant d'envisager de bonnes propriétés en tant que barrière à la diffusion du cuivre.

Néanmoins, les couches minces de TaO_xN_y obtenues par ALD sont fortement contaminées en oxygène, à cause de la forte affinité du tantale pour l'oxygène. Il est donc nécessaire de réaliser les dépôts dans des conditions expérimentales strictes afin d'éviter toute contamination en oxygène du réacteur. Dans de telles conditions, une incorporation d'azote dans les films a été mise en évidence, montrant que le dépôt de nitrure de tantale est possible avec ce précurseur. Par conséquent, l'IGTDT est adapté aux dépôts d'oxydes ou de nitrures de tantale.

Nous avons montré que l'ALD permettrait de résoudre les défis futurs de l'intégration 3D, en réalisant des dépôts de couches barrières en TaO_xN_y parfaitement conformes dans des TSV à fort facteur de forme. Les dépôts ALD de cuivre étant favorisés sur du tantale à structure cristalline cubique, ces films de TaO_xN_y n'ont pas permis la croissance optimale de cuivre ALD.

Enfin, des dépôts de couches de cuivre ALD sur des substrats de TaN/Ta ont montré des caractéristiques prometteuses en tant que couche d'accroche pour le dépôt électrolytique du cuivre : une croissance de cuivre électrolytique a été constatée localement lors d'essais au laboratoire LEPMI. Ainsi, les développements réalisés lors de cette étude permettent d'envisager volontiers une intégration future de l'ALD du cuivre et du tantale dans l'industrie de la microélectronique.

Au niveau du laboratoire SIMaP, ces travaux ont permis une avancée de la connaissance de l'ALD du tantale, déjà évalué précédemment, et également de développer l'ALD du cuivre, qui présente des spécificités fortes telles que la grande dépendance de la nature du substrat et la croissance en îlots. L'approche originale de cette thèse, à savoir l'étude du précurseur tant d'un point de vue thermodynamique que lors de dépôts ALD, nous a donc permis de sélectionner deux précurseurs de cuivre et de tantale dont les propriétés correspondent au cahier des charges de la microélectronique. Également,

nous avons pu continuer à développer le réacteur ALD ainsi que la cellule d'effusion spécifique destinée aux organométalliques et son réacteur associé. Nous avons également permis aux différents partenaires chimistes, tel que Air Liquide ou l'IRCELYON, d'enrichir leurs connaissances scientifiques à propos des molécules synthétisées, notamment en terme de comportement thermodynamique et de leurs caractéristiques en tant que précurseurs ALD.

Durant ces travaux, nous avons également développé un procédé complet pour la métallisation des TSV à haut facteur de forme grâce à l'ALD. Ceci permet à STMicroelectronics d'avoir à disposition une réponse à l'évolution des facteurs de forme des TSV. Grâce à la grande conformité des dépôts ALD, une utilisation sur des via à facteurs de forme modérés serait également bénéfique : en PVD, il est en effet nécessaire de déposer une grande quantité de matière sur champ (plusieurs microns) pour obtenir un film continu de quelques nanomètres en fond de tranchées. L'ALD permettrait de déposer seulement quelques nanomètres de façon conforme, ce qui simplifierait considérablement l'étape de polissage mécanochimique qui suit le remplissage électrolytique. De plus, l'ALD n'est pas sensible au phénomène de *scaloping* dû à une gravure rapide, l'utilisation de l'ALD pourrait donc simplifier également le procédé de gravure du via.

Ce procédé de dépôt couche barrière et couche d'accroche peut être envisagé dans d'autres applications, telles que la métallisation des interconnexions classiques, mais également pour des dépôts sur des nanostructures afin de créer des cellules capacitives MIM (Métal-Isolant-Métal) à grande surface spécifique et donc à grande capacité surfacique.

Afin d'aller plus loin dans cette étude, plusieurs axes de recherches peuvent être envisagés.

Tout d'abord, il serait intéressant d'étudier plus en détail l'influence du substrat sur le dépôt ALD de cuivre, en évaluant d'autres natures de substrat ou en réalisant des préparations de surface des substrats. Un dépôt très peu rugueux pourrait idéalement être obtenu sur un substrat présentant un grand nombre de sites de nucléations.

Les dépôts ALD de cuivre à six temps avec oxydation – réduction *in situ* nécessitent un développement plus poussé. L'efficacité de la réduction devra être quantifiée, afin de s'assurer des qualités électriques des films obtenus avec cette méthode de dépôt. Également, différents réactifs pourront être évalués, lors de dépôt ALD à quatre ou six temps, dans l'objectif de minimiser la rugosité des couches déposées, et ainsi augmenter leur continuité. Ainsi, les propriétés des films ALD de cuivre en tant que couche d'accroche pour le remplissage électrolytique des via seront optimisées.

Les films de TaO_xN_y déposés en utilisant le précurseur IGTDT nécessitent également certaines optimisations. Tout d'abord, les propriétés barrières des couches obtenues doivent être évaluées en mesurant leur température de défaillance, température à laquelle le cuivre diffuse à travers la couche barrière.

La stœchiométrie des films déposés en utilisant un oxydant tel que N_2O pourra également être mesurée, afin de s'assurer du dépôt de Ta_2O_5 . Ainsi, ce matériau pourrait être utilisé en tant qu'isolant en lieu et place du dépôt de SiO_2 réalisé antérieurement au dépôt barrière. Également, nous pouvons pro-

poser de combiner les dépôts de l'isolant et de la barrière en un seul dépôt, si le Ta₂O₅ déposé présente des propriétés satisfaisantes tant que barrière à la diffusion du cuivre. De même, ce matériau pourrait être envisagé en tant qu'oxyde dans des cellules capacitives MIM (Métal-Isolant-Métal) à grande surface spécifique et donc à grande capacité surfacique.

Par la suite, il pourrait être intéressant d'étudier le précurseur IGTDT dans un réacteur de type industriel, moins soumis à d'éventuelles contaminations en oxygène. Les films ainsi obtenus pourront alors être optimisé en termes de composition chimique et de structure cristallographique pour permettre le dépôt de couches continues de cuivre ALD. Une autre solution serait de déposer une couche, par exemple de ruthénium, sur le TaN amorphe qui permettrait la croissance optimale de cuivre ALD.

Enfin, il sera nécessaire de réaliser une intégration des dépôts barrière et couches d'accroche dans des TSV fonctionnels, afin de vérifier la capacité de l'ALD à s'intégrer dans un procédé de fabrication microélectronique global.

Bibliographie

1. G.E. Moore, *Cramming more components onto integrated circuits*. Electronics, 1965. **38**(8): p. 1-4.
2. X. Gagnard and T. Mourier, *Through silicon via: From the CMOS imager sensor wafer level package to the 3D integration*. Microelectronic Engineering, 2010. **87**(3): p. 470-476.
3. R. Zhang, K. Roy, K. Cheng-Kok, and D.B. Janes. *Power trends and performance characterization of 3-dimensional integration*. in *Circuits and Systems, 2001. ISCAS 2001. The 2001 IEEE International Symposium on*. 2001.
4. R. Zhang, K. Roy, C.-K. Koh, and J.D. B. *Power trends and performance characterization of 3-dimensional integration for future technology generations*. in *Quality Electronic Design, 2001 International Symposium on*. 2001.
5. D. Mathiot, *Cours "Dopage et Diffusion dans le Silicium"*, in *Support de cours de Master*, Université de Strasbourg.
6. CRTS and GTT, *FactSage 6.3*, FactSage.com.
7. R.N. Hall and J.H. Racette, *Diffusion and Solubility of Copper in Extrinsic and Intrinsic Germanium, Silicon, and Gallium Arsenide*. Journal of Applied Physics, 1964. **35**(2): p. 379-397.
8. A.A. Istratov and E.R. Weber, *Physics of Copper in Silicon*. Journal of The Electrochemical Society, 2002. **149**(1): p. G21-G30.
9. T. Oku, E. Kawakami, M. Uekubo, K. Takahiro, S. Yamaguchi, and M. Murakami, *Diffusion barrier property of TaN between Si and Cu*. Applied Surface Science, 1996. **99**(4): p. 265-272.
10. M. Wittmer, *TiN and TaN as diffusion barriers in metallizations to silicon semiconductor devices*. Applied Physics Letters, 1980. **36**(6): p. 456-458.
11. J.O. Olowolafe, C.J. Mogab, R.B. Gregory, and M. Kottke, *Interdiffusions in Cu/reactive-ion-sputtered TiN, Cu/chemical-vapor-deposited TiN, Cu/TaN, and TaN/Cu/TaN thin-film structures: Low temperature diffusion analyses*. Journal of Applied Physics, 1992. **72**(9): p. 4099-4103.
12. ITRS, *International Technology Roadmap for Semiconductors*, 2011.
13. M. Sunohara, T. Tokunaga, T. Kurihara, and M. Higashi. *Silicon interposer with TSVs (Through Silicon Vias) and fine multilayer wiring*. in *Electronic Components and Technology Conference, 2008. ECTC 2008. 58th*. 2008.

14. X. Zhang, T.C. Chai, J.H. Lau, C.S. Selvanayagam, K. Biswas, L. Shiguo, D. Pinjala, G.Y. Tang, Y.Y. Ong, S.R. Vempati, E. Wai, H.Y. Li, E.B. Liao, N. Ranganathan, V. Kripesh, S. Jiangyan, J. Doricko, and C.J. Vath. *Development of through silicon via (TSV) interposer technology for large die (21x21mm) fine-pitch Cu/low-k FCBGA package*. in *Electronic Components and Technology Conference, 2009. ECTC 2009. 59th*. 2009.
15. A.-L. Thomann, C. Vahlas, L. Aloui, D. Samelor, A. Caillard, N. Shaharil, R. Blanc, and E. Millon, *Conformity of Aluminum Thin Films Deposited onto Micro-Patterned Silicon Wafers by Pulsed Laser Deposition, Magnetron Sputtering, and CVD*. *Chemical Vapor Deposition*, 2011. **17**(10-12): p. 366-374.
16. J. Hopwood, *Ionized physical vapor deposition of integrated circuit interconnects*. *Physics of Plasmas*, 1998. **5**(5): p. 1624-1631.
17. J. Fu, P. Ding, F. Dorleans, Z. Xu, and F. Chen, *Deposition of copper by using self-sputtering*. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1999. **17**(5): p. 2830-2834.
18. P. Ding, P. Gopalraja, F. Jiaruming, Y. Jick, X. Zheng, and C. Fusen. *Advanced Cu barrier/seed development for 65nm technology and beyond*. in *Solid-State and Integrated Circuits Technology, 2004. Proceedings. 7th International Conference on*. 2004.
19. K. Reichelt and X. Jiang, *The preparation of thin films by physical vapour deposition methods*. *Thin Solid Films*, 1990. **191**(1): p. 91-126.
20. S.M. Rossnagel, *Thin film deposition with physical vapor deposition and related technologies*. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2003. **21**(5): p. S74-S87.
21. J.E. Mahan, *Physical vapor deposition of thin films* 2000: Wiley.
22. O. Lühn, C. Van Hoof, W. Ruythooren, and J.P. Celis, *Barrier and seed layer coverage in 3D structures with different aspect ratios using sputtering and ALD processes*. *Microelectronic Engineering*, 2008. **85**(10): p. 1947-1951.
23. U. Helmersson, M. Lättemann, J. Bohlmark, A.P. Ehasarian, and J.T. Gudmundsson, *Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications*. *Thin Solid Films*, 2006. **513**(1-2): p. 1-24.
24. D. Diehl, H. Kitada, N. Maeda, K. Fujimoto, S. Ramaswami, K. Sirajuddin, R. Yalamanchili, B. Eaton, N. Rajagopalan, R. Ding, S. Patel, Z. Cao, M. Gage, Y. Wang, W. Tu, S.W. Kim, R. Kulzer, I. Drucker, D. Erickson, T. Ritzdorf, T. Nakamura, and T. Ohba, *Formation of TSV for the stacking of advanced logic devices utilizing bumpless wafer-on-wafer technology*. *Microelectronic Engineering*, 2012. **92**(0): p. 3-8.
25. T. Ishizaka, T. Sakuma, M. Kawamata, O. Yokoyama, T. Kato, A. Gomi, C. Yasumuro, H. Toshima, T. Fukushima, Y. Mizusawa, T. Hatano, and M. Hara, *Bottom up deposition of advanced iPVD Cu process integrated with iPVD Ti and CVD Ru*. *Microelectronic Engineering*, 2012. **92**(0): p. 76-78.
26. A. Claudel, *Elaboration et caractérisation de couches de nitrure d'aluminium par CVD haute température en chimie chlorée*, 2009, Institut National Polytechnique de Grenoble
27. T. Suntola and J. Hyvarinen, *Atomic layer epitaxy*. *Annual Review of Materials Science*, 1985. **15**(1): p. 177-195.

28. S. Tuomo, *Atomic layer epitaxy*. Thin Solid Films, 1992. **216**(1): p. 84-89.
29. R.L. Puurunen, *Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process*. Journal of Applied Physics, 2005. **97**(12): p. 121301-52.
30. R.L. Puurunen and W. Vandervorst, *Island growth as a growth mode in atomic layer deposition: A phenomenological model*. Journal of Applied Physics, 2004. **96**(12): p. 7686-7695.
31. S.M. George, *Atomic Layer Deposition: An Overview*. Chemical Reviews, 2009. **110**(1): p. 111-131.
32. J.W. Elam, D. Routkevitch, P.P. Mardilovich, and S.M. George, *Conformal Coating on Ultrahigh-Aspect-Ratio Nanopores of Anodic Alumina by Atomic Layer Deposition*. Chemistry of Materials, 2003. **15**(18): p. 3507-3517.
33. R.G. Gordon, D. Hausmann, E. Kim, and J. Shepard, *A Kinetic Model for Step Coverage by Atomic Layer Deposition in Narrow Holes or Trenches*. Chemical Vapor Deposition, 2003. **9**(2): p. 73-78.
34. J. Dendooven, D. Deduytsche, J. Musschoot, R.L. Vanmeirhaeghe, and C. Detavernier, *Modeling the Conformality of Atomic Layer Deposition: The Effect of Sticking Probability*. Journal of The Electrochemical Society, 2009. **156**(4): p. P63-P67.
35. J.-Y. Kim, J.-H. Ahn, S.-W. Kang, and J.-H. Kim, *Step coverage modeling of thin films in atomic layer deposition*. Journal of Applied Physics, 2007. **101**(7): p. 073502-7.
36. H. Kim, H.-B.-R. Lee, and W.J. Maeng, *Applications of atomic layer deposition to nanofabrication and emerging nanodevices*. Thin Solid Films, 2009. **517**(8): p. 2563-2580.
37. J.H. Klootwijk, K.B. Jinesh, W. Dekkers, J.F. Verhoeven, F.C. van den Heuvel, H.D. Kim, D. Blin, M.A. Verheijen, R. Weemaes, M. Kaiser, J. Ruigrok, and F. Roozeboom, *Ultrahigh Capacitance Density for Multiple ALD-Grown MIM Capacitor Stacks in 3-D Silicon*. Electron Device Letters, IEEE, 2008. **29**(7): p. 740-742.
38. C. Bae, H. Yoo, S. Kim, K. Lee, J. Kim, M.M. Sung, and H. Shin, *Template-Directed Synthesis of Oxide Nanotubes: Fabrication, Characterization, and Applications*. Chemistry of Materials, 2008. **20**(3): p. 756-767.
39. H. Shin, D.K. Jeong, J. Lee, M.M. Sung, and J. Kim, *Formation of TiO₂ and ZrO₂ Nanotubes Using Atomic Layer Deposition with Ultraprecise Control of the Wall Thickness*. Advanced Materials, 2004. **16**(14): p. 1197-1200.
40. W.M.M. Kessels, B. Hoex, and M.C.M. van de Sanden. *Atomic layer deposition: Prospects for solar cell manufacturing*. in *Photovoltaic Specialists Conference, 2008. PVSC '08. 33rd IEEE*. 2008.
41. H.C.M. Knoops, E. Langereis, M.C.M. van de Sanden, and W.M.M. Kessels, *Conformality of Plasma-Assisted ALD: Physical Processes and Modeling*. Journal of The Electrochemical Society, 2010. **157**(12): p. G241-G249.
42. J. Musschoot, J. Dendooven, D. Deduytsche, J. Haemers, G. Buyle, and C. Detavernier, *Conformality of thermal and plasma enhanced atomic layer deposition on a non-woven fibrous substrate*. Surface and Coatings Technology, 2012.

43. S.B.S. Heil, J.L. van Hemmen, C.J. Hodson, N. Singh, J.H. Klootwijk, F. Roozeboom, M.C.M. van de Sanden, and W.M.M. Kessels, *Deposition of TiN and HfO₂ in a commercial 200 mm remote plasma atomic layer deposition reactor*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2007. **25**(5): p. 1357-1366.
44. A. Niskanen, *Radical Enhanced Atomic Layer Deposition of Metals and Oxides*, 2006, University of Helsinki.
45. M. de Keijser and C. van Opdorp, *Atomic layer epitaxy of gallium arsenide with the use of atomic hydrogen*. Applied Physics Letters, 1991. **58**(11): p. 1187-1189.
46. H.B. Profijt, S.E. Potts, M.C.M. van de Sanden, and W.M.M. Kessels, *Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition: Basics, Opportunities, and Challenges*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2011. **29**(5): p. 050801-26.
47. K. H., *The application of atomic layer deposition for metallization of 65 nm and beyond*. Surface and Coatings Technology, 2006. **200**(10): p. 3104-3111.
48. W.F.A. Besling, M.-L. Ignacimoutou, A. Humbert, M. Mellier, and J. Torres, *Continuity and morphology of TaN barriers deposited by Atomic Layer Deposition and comparison with physical vapor deposition*. Microelectronic Engineering, 2004. **76**(1-4): p. 60-69.
49. E. Blanquet, D. Monnier, I. Nuta, F. Volpi, B. Doisneau, S. Coindeau, J. Roy, B. Detlefs, Y. Mi, J. Zegenhagen, C. Martinet, C. Wyon, and M. Gros-Jean, *High-k Dielectrics (PE)ALD Deposition in 3D Architectures*. ECS Meeting Abstracts, 2011. **1101**(22): p. 1391-1391.
50. D. Monnier, *Etude des dépôts par plasma ALD de diélectriques à forte permittivité diélectrique (dits «High-K») pour les applications capacités MIM*, 2010, Université de Grenoble.
51. M. Tan and J.N. Harb, *Additive Behavior during Copper Electrodeposition in Solutions Containing Cl⁻, PEG, and SPS*. Journal of The Electrochemical Society, 2003. **150**(6): p. C420-C425.
52. T.P. Moffat, D. Wheeler, and D. Josell, *Electrodeposition of Copper in the SPS-PEG-Cl Additive System*. Journal of The Electrochemical Society, 2004. **151**(4): p. C262-C271.
53. M. Militzer, P. Freundlich, and D. Bizzotto, *Abnormal Grain Growth in Electrochemically Deposited Cu Films*. Materials Science Forum, 2004. **467 - 470**: p. 1339-1344.
54. J.J. Kim, S.-K. Kim, and Y.S. Kim, *Catalytic behavior of 3-mercapto-1-propane sulfonic acid on Cu electrodeposition and its effect on Cu film properties for CMOS device metallization*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003. **542**: p. 61-66.
55. S.-K. Kim and J.J. Kim, *Superfilling Evolution in Cu Electrodeposition*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2004. **7**(9): p. C98-C100.
56. J.J. Kelly, C. Tian, and A.C. West, *Leveling and Microstructural Effects of Additives for Copper Electrodeposition*. Journal of The Electrochemical Society, 1999. **146**(7): p. 2540-2545.
57. K. Kondo, T. Matsumoto, and K. Watanabe, *Role of Additives for Copper Damascene Electrodeposition*. Journal of The Electrochemical Society, 2004. **151**(4): p. C250-C255.

58. K. Kondo, N. Yamakawa, Z. Tanaka, and K. Hayashi, *Copper damascene electrodeposition and additives*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003. **559**(0): p. 137-142.
59. V. Carreau, *Contrôle microstructural du cuivre aux dimensions nanométriques : Application à la maîtrise de la résistivité des interconnexions en microélectronique*, 2008, Institut polytechnique de Grenoble.
60. M.T. Mocella, *Fluorinated compounds for advanced IC interconnect applications: a survey of chemistries and processes*. Journal of Fluorine Chemistry, 2003. **122**(1): p. 87-92.
61. P. Doppelt, *Why is coordination chemistry stretching the limits of micro-electronics technology?* Coordination Chemistry Reviews, 1998. **178–180, Part 2**: p. 1785-1809.
62. T.H. Baum, *Laser Chemical Vapor Deposition of Gold*. Journal of The Electrochemical Society, 1987. **134**(10): p. 2616-2619.
63. S.M. Rossnagel and H. Kim, *Diffusion barrier properties of very thin TaN with high nitrogen concentration*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2003. **21**(6): p. 2550-2554.
64. D.P. Brady, F.N. Fuss, and D. Gerstenberg, *Thermal oxidation and resistivity of tantalum nitride films*. Thin Solid Films, 1980. **66**(3): p. 287-302.
65. H. Shen and R. Ramanathan, *Fabrication of a low resistivity tantalum nitride thin film*. Microelectronic Engineering, 2006. **83**(2): p. 206-212.
66. J.Y. Kim, K.W. Lee, H.O. Park, Y.D. Kim, H. Jeon, and Y. Kim, *Barrier Characteristics of TaN Films Deposited by Using the Remote Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition Method*. Journal of the Korean Physical Society, 2004. **45**: p. 1065.
67. S.-L. Cho, K.-B. Kim, S.-H. Min, H.-K. Shin, and S.-D. Kim, *Diffusion Barrier Properties of Metallorganic Chemical Vapor Deposited Tantalum Nitride Films Against Cu Metallization*. Journal of The Electrochemical Society, 1999. **146**(10): p. 3724-3730.
68. H. Kim, C. Lavoie, M. Copel, V. Narayanan, D.G. Park, and S.M. Rossnagel, *The physical properties of cubic plasma-enhanced atomic layer deposition TaN films*. Journal of Applied Physics, 2004. **95**(10): p. 5848-5855.
69. K. Hieber, *Structural and electrical properties of Ta and Ta nitrides deposited by chemical vapour deposition*. Thin Solid Films, 1974. **24**(1): p. 157-164.
70. M. Ritala, P. Kalsi, D. Riihelä, K. Kukli, M. Leskelä, and J. Jokinen, *Controlled Growth of TaN, Ta₃N₅, and TaO_xN_y Thin Films by Atomic Layer Deposition*. Chemistry of Materials, 1999. **11**(7): p. 1712-1718.
71. L. Hiltunen, M. Leskelä, M. Mäkelä, L. Niinistö, E. Nykänen, and P. Soininen, *Nitrides of titanium, niobium, tantalum and molybdenum grown as thin films by the atomic layer epitaxy method*. Thin Solid Films, 1988. **166**: p. 149-154.

72. M. Juppo, M. Ritala, and M. Leskela, *Use of 1,1-Dimethylhydrazine in the Atomic Layer Deposition of Transition Metal Nitride Thin Films*. Journal of The Electrochemical Society, 2000. **147**(9): p. 3377-3381.
73. P. Alen, M. Juppo, M. Ritala, M. Leskelä, T. Sajavaara, and H. Keinonen, *Tert-butylamine and Allylamine as Reductive Nitrogen Sources in Atomic Layer Deposition of TaN Thin Films*. Journal of Materials Research, 2002(17): p. 107-114.
74. P. Alen, M. Juppo, M. Ritala, T. Sajavaara, J. Keinonen, and M. Leskela, *Atomic Layer Deposition of Ta(Al)N(C) Thin Films Using Trimethylaluminum as a Reducing Agent*. Journal of The Electrochemical Society, 2001. **148**(10): p. G566-G571.
75. D. Schmidt, M. Knaut, C. Hossbach, M. Albert, C. Dussarrat, B. Hintze, and J.W. Bartha, *Atomic Layer Deposition of Ta--N-Based Thin Films Using a Tantalum Source*. Journal of The Electrochemical Society, 2010. **157**(6): p. H638-H642.
76. F.A. Adedeji, K.J. Cavell, S. Cavell, J.A. Connor, G. Pilcher, H.A. Skinner, and M.T. Zafarani-Moattar, *Enthalpies of formation of homoleptic dimethylamido compounds of tantalum (V), molybdenum (III), molybdenum (IV), tungsten (III) and tungsten (VI). Enthalpy contributions of metal-metal triple bonds*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1979. **75**: p. 603-613.
77. X. Chen, G.G. Peterson, C. Goldberg, G. Nuesca, H.L. Frisch, A.E. Kaloyeros, B. Arkles, and J. Sullivan, *Low-temperature chemical vapor deposition of tantalum nitride from tantalum pentabromide for integrated circuitry copper metallization applications*. Journal of materials research, 1999. **14**(05): p. 2043-2052.
78. A.E. Kaloyeros, X. Chen, T. Stark, K. Kumar, S.-C. Seo, G.G. Peterson, H.L. Frisch, B. Arkles, and J. Sullivan, *Tantalum Nitride Films Grown by Inorganic Low Temperature Thermal Chemical Vapor Deposition Diffusion Barrier Properties in Copper Metallization*. Journal of The Electrochemical Society, 1999. **146**(1): p. 170-176.
79. J.-D. Kwon, J. Yun, and S.-W. Kang, *Comparison of Tantalum Nitride Films for Different NH₃/H₂/Ar Reactant States in Two-Step Atomic Layer Deposition*. Japanese Journal of Applied Physics, 2009. **48**: p. 025504.
80. A.M. Lemonds, T. Bolom, W.J. Ahearn, D.C. Gay, J.M. White, and J.G. Ekerdt, *Atomic layer deposition of TaSi_x thin films on SiO₂ using TaF₅ and Si₂H₆*. Thin Solid Films, 2005. **488**(1-2): p. 9-14.
81. E. Eisenbraun, O. van der Straten, Z. Yu, K. Dovidenko, and A. Kaloyeros. *Atomic layer deposition (ALD) of tantalum-based materials for zero thickness copper barrier applications*. in *Interconnect Technology Conference, 2001. Proceedings of the IEEE 2001 International*. 2001.
82. K.I. Choi, B.H. Kim, S.W. Lee, and J.M. Lee. *Characteristics of ALD-TaN thin films using a novel precursors for copper metallization*. in *Interconnect Technology Conference, 2003. Proceedings of the IEEE 2003 International*. 2003.
83. O.v.d. Straten, Y. Zhu, J. Rullan, K. Topol, K. Dunn, and A. Kaloyeros, *Atomic Layer Deposition of Tantalum Nitride on Organosilicate and Organic Polymerbased Low Dielectric Constant Materials*. MRS Online Proceedings Library, 2004. **812**: p. F3.13.

84. B.B. Burton, A.R. Lavoie, and S.M. George, *Tantalum Nitride Atomic Layer Deposition Using (tert-Butylimido)tris(diethylamido)tantalum and Hydrazine*. Journal of The Electrochemical Society, 2008. **155**(7): p. D508-D516.
85. J.G.B. Rayner and S.M. George, *Nucleation and growth of tantalum nitride atomic layer deposition on Al_2O_3 using TBTDET and hydrogen radicals*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2009. **27**(4): p. 716-724.
86. M.-K. Song and S.-W. Rhee, *Formation of Tantalum Carbide and Nitride Phases in Atomic Layer Deposition Using Hydrogen Plasma and tert-Butylimido-tris(diethylamido)-tantalum (TBTDET), and its Effect on Material Properties*. Chemical Vapor Deposition, 2008. **14**(11-12): p. 334-338.
87. J.-S. Park, M.-J. Lee, C.-S. Lee, and S.-W. Kang, *Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of Tantalum Nitrides Using Hydrogen Radicals as a Reducing Agent*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2001. **4**(4): p. C17-C19.
88. Z. Fang, H.C. Aspinall, R. Odedra, and R.J. Potter, *Atomic layer deposition of TaN and Ta_3N_5 using pentakis(dimethylamino)tantalum and either ammonia or monomethylhydrazine*. Journal of Crystal Growth, 2011. **331**(1): p. 33-39.
89. A. Rügge, J.-S. Park, R.G. Gordon, and S.H. Tolbert, *Tantalum(V) Nitride Inverse Opals as Photonic Structures for Visible Wavelengths*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **109**(9): p. 3764-3771.
90. Y.Y. Wu, A. Kohn, and M. Eizenberg, *Structures of ultra-thin atomic-layer-deposited TaN_x films*. Journal of Applied Physics, 2004. **95**(11): p. 6167-6174.
91. W.J. Maeng, S.-J. Park, and H. Kim, *Atomic layer deposition of Ta-based thin films: Reactions of alkylamide precursor with various reactants*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2006. **24**(5): p. 2276-2281.
92. H.C.M. Knoop, E. Langereis, M.C.M. van de Sanden, and W.M.M. Kessels, *Reaction mechanisms of atomic layer deposition of TaN_x from $Ta(NMe_2)_5$ precursor and H_2 -based plasmas*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2012. **30**(1): p. 01A101-10.
93. E. Langereis, H.C.M. Knoop, A.J.M. Mackus, F. Roozeboom, M.C.M. van de Sanden, and W.M.M. Kessels, *Synthesis and in situ characterization of low-resistivity TaN_x films by remote plasma atomic layer deposition*. Journal of Applied Physics, 2007. **102**(8): p. 083517-11.
94. H. Kim, C. Detavernier, O. van der Straten, S.M. Rosnagel, A.J. Kellock, and D.G. Park, *Robust TaN_x diffusion barrier for Cu-interconnect technology with subnanometer thickness by metal-organic plasma-enhanced atomic layer deposition*. Journal of Applied Physics, 2005. **98**(1): p. 014308-8.
95. Q. Xie, J. Musschoot, C. Detavernier, D. Deduytsche, R.L.V. Meirhaeghe, S.V.d. Berghe, Y.-L. Jiang, G.-P. Ru, B.-Z. Li, and X.-P. Qu, *Diffusion barrier properties of TaN_x films prepared by plasma enhanced atomic layer deposition from PDMAT with N_2 or NH_3 plasma*. Microelectronic Engineering, 2008. **85**(10): p. 2059-2063.
96. V. Brizé, T. Prieur, P. Violet, L. Artaud, G. Berthomé, E. Blanquet, R. Boichot, S. Coindeau, B. Doisneau, A. Farcy, A. Mantoux, I. Nuta, M. Pons, and F. Volpi, *Developments of TaN ALD Process for 3D Conformal Coatings*. Chemical Vapor Deposition, 2011. **17**(10-12): p. 284-295.

97. F. Volpi, L. Cadix, G. Berthomé, E. Blanquet, N. Jourdan, and J. Torres, *XPS studies of the ALD-growth of TaN diffusion barriers: Impact of the dielectric surface chemistry on the growth mechanism*. *Microelectronic Engineering*, 2008. **85**(10): p. 2068-2070.
98. P. Violet, *Etudes thermodynamique et expérimentale du dépôt ALD (Atomic Layer Deposition) de TaN et de son précurseur organométallique PDMAT, Ta[N(CH₃)₂]₅, utilisé en microélectronique*, 2008, Institut Polytechnique de Grenoble.
99. P. Violet, E. Blanquet, D. Monnier, I. Nuta, and C. Chatillon, *Experimental thermodynamics for the evaluation of ALD growth processes*. *Surface and Coatings Technology*, 2009. **204**(6–7): p. 882-886.
100. P. Violet, I. Nuta, C. Chatillon, and E. Blanquet, *Knudsen cell mass spectrometry applied to the investigation of organometallic precursors vapours*. *Surface and Coatings Technology*, 2007. **201**(22–23): p. 8813-8817.
101. P. Violet, I. Nuta, C. Chatillon, and E. Blanquet, *Cracking study of pentakis(dimethylamino)tantalum vapors by Knudsen cell mass spectrometry*. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2010. **24**(20): p. 2949-2956.
102. G.-C. Jun, S.-L. Cho, K.-B. Kim, H.-K. Shin, and D.-H. Kim, *Low Temperature Deposition of TaCN Films Using Pentakis(Diethylamido)Tantalum*. *Japanese Journal of Applied Physics* 1998. **37**: p. 30-32.
103. J.-S.M. Lehn, P. van der Heide, Y. Wang, S. Suh, and D.M. Hoffman, *A new precursor for the chemical vapor deposition of tantalum nitride films*. *Journal of Materials Chemistry*, 2004. **14**(21): p. 3239-3245.
104. A. Correia Anacleto, A. Zauner, D. Cany-Canian, J. Gatineau, and M.C. Hugon, *Atomic layer deposition of tantalum nitride based thin films from cyclopentadienyl type precursor*. *Thin Solid Films*, 2010. **519**(1): p. 367-372.
105. M. Lemberger, S. Thiemann, A. Baunemann, H. Parala, R.A. Fischer, J. Hinz, A.J. Bauer, and H. Ryssel, *MOCVD of tantalum nitride thin films from TBEMT single source precursor as metal electrodes in CMOS applications*. *Surface and Coatings Technology*, 2007. **201**(22–23): p. 9154-9158.
106. A. Baunemann, M. Lemberger, A.J. Bauer, H. Parala, and R.A. Fischer, *MOCVD of TaN Using the All-Nitrogen-Coordinated Precursors [Ta(NEtMe)₃(N⁻Bu)], [Ta(NEtMe)(N⁻Bu){C(N-iPr)₂(NEtMe)}₂], and [Ta(NMeEt)₂(N⁻Bu){Me₂N-N(SiMe₃)}]*. *Chemical Vapor Deposition*, 2007. **13**(2-3): p. 77-83.
107. Y. Ohshita, A. Ogura, A. Hoshino, S. Hiiro, and H. Machida, *Low-pressure chemical vapor deposition of TaCN films by pyrolysis of ethylamido-tantalum*. *Journal of Crystal Growth*, 2000. **220**(4): p. 604-609.
108. P. Mårtensson and J.-O. Carlsson, *Atomic Layer Epitaxy of Copper on Tantalum*. *Chemical Vapor Deposition*, 1997. **3**(1): p. 45-50.
109. P. Mårtensson, K. Larsson, and J.-O. Carlsson, *Atomic layer epitaxy of copper: an ab initio investigation of the CuCl/H₂ process: I. Adsorption of CuCl on Cu(111)*. *Applied Surface Science*, 1998. **136**(1–2): p. 137-146.
110. P. Mårtensson, K. Larsson, and J.-O. Carlsson, *Atomic layer epitaxy of copper: an ab initio investigation of the CuCl/H₂ process: II. Reaction energies*. *Applied Surface Science*, 1999. **148**(1–2): p. 9-16.

111. P. Mårtensson, K. Larsson, and J.-O. Carlsson, *Atomic layer epitaxy of copper: an ab initio investigation of the CuCl/H₂ process: III. Reaction barriers*. Applied Surface Science, 2000. **157**(1–2): p. 92-100.
112. M. Juppo, M. Ritala, and M. Leskela, *Deposition of copper films by an alternate supply of CuCl and Zn*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1997. **15**(4): p. 2330-2333.
113. A. Johansson, T. Törndahl, L.M. Ottosson, M. Boman, and J.O. Carlsson, *Copper nanoparticles deposited inside the pores of anodized aluminium oxide using atomic layer deposition*. Materials Science and Engineering: C, 2003. **23**(6–8): p. 823-826.
114. T. Törndahl, J. Lu, M. Ottosson, and J.-O. Carlsson, *Epitaxy of copper on α -Al₂O₃(001) by atomic layer deposition*. Journal of Crystal Growth, 2005. **276**(1–2): p. 102-110.
115. T. Törndahl, M. Ottosson, and J.-O. Carlsson, *Growth of copper metal by atomic layer deposition using copper(I) chloride, water and hydrogen as precursors*. Thin Solid Films, 2004. **458**(1–2): p. 129-136.
116. J. Rickerby and J.H.G. Steinke, *Current Trends in Patterning with Copper*. Chemical Reviews, 2002. **102**(5): p. 1525-1550.
117. M. Joulaud, C. Angekort, P. Doppelt, T. Mourier, and D. Mayer, *Evaluation of (hfac)Cu(MHY) for Cu CVD*. Microelectronic Engineering, 2002. **64**(1–4): p. 107-115.
118. C. Marcadal, E. Richard, J. Torres, J. Palleau, and R. Madar, *CVD process for copper interconnection*. Microelectronic Engineering, 1997. **37–38**(0): p. 97-103.
119. E.S. Hwang and J. Lee, *Correlation between the early stage of copper metal organic chemical vapor deposition and the material properties of thin film*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 1998. **16**(6): p. 3015-3020.
120. S. Vidal, F. Maury, A. Gleizes, T.Y. Chen, and P. Doppelt, *Photo-MOCVD of Cu thin films using Cu(hfa)(MHY) as precursor*. Journal de Physique, 1999. **09** p. 791-798.
121. B.H.W. Toh, D.W. McNeill, and H.S. Gamble, *Investigation of copper layers deposited by CVD using Cu(I)hfac(TMVS) precursor*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2005. **16**(7): p. 437-443.
122. G.S. Girolami, P.M. Jeffries, and L.H. Dubois, *Mechanistic studies of copper thin-film growth from Cu^I and Cu^{II} β -diketonates*. Journal of the American Chemical Society, 1993. **115**(3): p. 1015-1024.
123. R. Kumar, F.R. Fronczek, A.W. Maverick, W.G. Lai, and G.L. Griffin, *Copper(I) precursors for chemical vapor deposition of copper metal*. Chemistry of Materials, 1992. **4**(3): p. 577-582.
124. S.-W. Kang, S.-H. Han, and S.-W. Rhee, *(hfac)Cu(I)(MP) (hfac=hexafluoroacetylacetonate, MP=4-methyl-1-pentene) and (hfac)Cu(I)(DMB) (DMB=3,3-dimethyl-1-butene) for the chemical vapor deposition of copper film*. Thin Solid Films, 1999. **350**(1–2): p. 10-13.
125. P.D. Tran, A. Allavena-Valette, F. Kamous, and P. Doppelt, *Novel valuable fluorine free copper(I) precursors for copper chemical vapor deposition*. Polyhedron, 2009. **28**(18): p. 4091-4095.

126. P.D. Tran and P. Doppelt, *Evaluation of a novel fluorine free copper (I) precursor for Cu CVD*. Surface and Coatings Technology, 2007. **201**(22–23): p. 9066-9070.
127. S. Mueller, T. Waechtler, L. Hofmann, A. Tuchscherer, R. Mothes, O. Gordan, D. Lehmann, F. Haidu, M. Ogiewa, L. Gerlich, D. Shao-Feng, S.E. Schulz, T. Gessner, H. Lang, D.R.T. Zahn, and Q. Xin-Ping. *Thermal ALD of Cu via reduction of Cu_xO films for the advanced metallization in spintronic and ULSI interconnect systems*. in *Semiconductor Conference Dresden (SCD), 2011*. 2011.
128. T. Waechtler, S.-F. Ding, L. Hofmann, R. Mothes, Q. Xie, S. Oswald, C. Detavernier, S.E. Schulz, X.-P. Qu, H. Lang, and T. Gessner, *ALD-grown seed layers for electrochemical copper deposition integrated with different diffusion barrier systems*. Microelectronic Engineering, 2011. **88**(5): p. 684-689.
129. T. Waechtler, S. Oswald, N. Roth, A. Jakob, H. Lang, R. Ecke, S.E. Schulz, T. Gessner, A. Moskvinova, S. Schulze, and M. Hietschold, *Copper Oxide Films Grown by Atomic Layer Deposition from Bis(tri-n-butylphosphane)copper(I)acetylacetonate on Ta, TaN, Ru, and SiO₂*. Journal of The Electrochemical Society, 2009. **156**(6): p. H453-H459.
130. J.A.T. Norman, M. Perez, S.E. Schulz, and T. Waechtler, *New precursors for CVD copper metallization*. Microelectronic Engineering, 2008. **85**(10): p. 2159-2163.
131. H. Song, J.A.T. Norman, and Y. Shimogaki, *Evaluation of a novel unfluorinated copper precursor for chemical vapor deposition*. Microelectronic Engineering, 2010. **87**(3): p. 249-253.
132. J.A. Norman, M. Perez, X. Lei, and H. Cheng, *New Precursors for Copper ALD*. ECS Transactions, 2007. **3**(15): p. 161-170.
133. J.S. Thompson, L. Zhang, J.P. Wyre, D.J. Brill, and K.G. Lloyd, *Vapor phase deposition of copper films with a Cu(I) β-diketiminatate precursor*. Thin Solid Films, 2009. **517**(9): p. 2845-2850.
134. R. Solanki and B. Pathangey, *Atomic Layer Deposition of Copper Seed Layers*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2000. **3**(10): p. 479-480.
135. J. Huo, S. Raj, and M. James, *Characteristics of copper films produced via atomic layer deposition*. Journal of materials research, 2002. **17**(9): p. 2394-2398
136. M. Utriainen, M. Kröger-Laukkanen, L.-S. Johansson, and L. Niinistö, *Studies of metallic thin film growth in an atomic layer epitaxy reactor using M(acac)₂ (M=Ni, Cu, Pt) precursors*. Applied Surface Science, 2000. **157**(3): p. 151-158.
137. L. Wu and E. Eisenbraun. *Hydrogen plasma-enhanced atomic layer deposition of copper thin films*. 2007. AVS.
138. D.-Y. Moon, T.-S. Kwon, B.-W. Kang, W.-S. Kim, B.M. Kim, J.H. Kim, and J.-W. Park. *Copper seed layer using atomic layer deposition for Cu interconnect*. in *Nanoelectronics Conference (INEC), 2010 3rd International*. 2010.
139. D.-Y. Moon, D.-S. Han, S.-Y. Shin, J.-W. Park, B.M. Kim, and J.H. Kim, *Effects of the substrate temperature on the Cu seed layer formed using atomic layer deposition*. Thin Solid Films, 2011. **519**(11): p. 3636-3640.

140. A.U. Mane and S.A. Shivashankar, *Atomic layer chemical vapour deposition of copper*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2004. **7**(4–6): p. 343-347.
141. A.U. Mane and S.A. Shivashankar, *Growth of (111)-textured copper thin films by atomic layer deposition*. Journal of Crystal Growth, 2005. **275**(1–2): p. e1253-e1257.
142. I.J. Hsu, B.E. McCandless, C. Weiland, and B.G. Willis, *Characterization of ALD copper thin films on palladium seed layers*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2009. **27**(4): p. 660-667.
143. C. Jezewski, W.A. Lanford, C.J. Wiegand, J.P. Singh, P.-I. Wang, J.J. Senkevich, and T.-M. Lu, *Inductively Coupled Hydrogen Plasma-Assisted Cu ALD on Metallic and Dielectric Surfaces*. Journal of The Electrochemical Society, 2005. **152**(2): p. C60-C64.
144. T.J. Knisley, T.C. Ariyasena, T. Sajavaara, M.J. Saly, and C.H. Winter, *Low Temperature Growth of High Purity, Low Resistivity Copper Films by Atomic Layer Deposition*. Chemistry of Materials, 2011. **23**(20): p. 4417-4419.
145. B.H. Lee, J.K. Hwang, J.W. Nam, S.U. Lee, J.T. Kim, S.-M. Koo, A. Baunemann, R.A. Fischer, and M.M. Sung, *Low-Temperature Atomic Layer Deposition of Copper Metal Thin Films: Self-Limiting Surface Reaction of Copper Dimethylamino-2-propoxide with Diethylzinc*. Angewandte Chemie International Edition, 2009. **48**(25): p. 4536-4539.
146. B. Vidjayacoumar, D.J.H. Emslie, S.B. Clendenning, J.M. Blackwell, J.F. Britten, and A. Rheingold, *Investigation of AlMe₃, BEt₃, and ZnEt₂ as Co-Reagents for Low-Temperature Copper Metal ALD/Pulsed-CVD*. Chemistry of Materials, 2010. **22**(17): p. 4844-4853.
147. K.-M. Park, J.-K. Kim, B. Han, W.-J. Lee, J. Kim, and H.-K. Shin, *Influence of the deposition temperature on the properties of copper thin films prepared by alternating injection of Cu(ethylketoimate)₂ and H₂ on a ruthenium substrate*. Microelectronic Engineering, 2012. **89**(0): p. 27-30.
148. B. Han, K.-M. Park, K. Park, J.-W. Park, and W.-J. Lee, *Atomic layer deposition of copper thin film using Cu^{II}(diketoimate)₂ and H₂*, in *Interconnect Technology Conference, 2009. IITC 2009. IEEE International*. 2009.
149. Z. Li, S.T. Barry, and R.G. Gordon, *Synthesis and Characterization of Copper(I) Amidinates as Precursors for Atomic Layer Deposition (ALD) of Copper Metal*. Inorganic Chemistry, 2005. **44**(6): p. 1728-1735.
150. B.S. Lim, A. Rahtu, and R.G. Gordon, *Atomic layer deposition of transition metals*. Nat Mater, 2003. **2**(11): p. 749-754.
151. Z. Li, A. Rahtu, and R.G. Gordon, *Atomic Layer Deposition of Ultrathin Copper Metal Films from a Liquid Copper(I) Amidinate Precursor*. Journal of The Electrochemical Society, 2006. **153**(11): p. C787-C794.
152. A.B.F. Martinson, J.W. Elam, and M.J. Pellin, *Atomic layer deposition of Cu₂S for future application in photovoltaics*. Applied Physics Letters, 2009. **94**(12): p. 123107-3.
153. Q. Ma, H. Guo, R.G. Gordon, and F. Zaera, *Uptake of Copper Acetamidinate ALD Precursors on Nickel Surfaces*. Chemistry of Materials, 2009. **22**(2): p. 352-359.

154. Q. Ma, H. Guo, R.G. Gordon, and F. Zaera, *Surface Chemistry of Copper(I) Acetamidinates in Connection with Atomic Layer Deposition (ALD) Processes*. Chemistry of Materials, 2011. **23**(14): p. 3325-3334.
155. Q. Ma, F. Zaera, and R.G. Gordon, *Thermal chemistry of copper(I)-N,N'-di-sec-butylacetamidinate on Cu(110) single-crystal surfaces*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2012. **30**(1): p. 01A114-10.
156. M. Dai, J. Kwon, M.D. Halls, R.G. Gordon, and Y.J. Chabal, *Surface and Interface Processes during Atomic Layer Deposition of Copper on Silicon Oxide*. Langmuir, 2010. **26**(6): p. 3911-3917.
157. K. Hara, T. Shinozawa, J. Yoshino, and H. Kukimoto, *MOVPE growth and characterization of I-III-VI₂ Chalcopyrite compounds*. Journal of Crystal Growth, 1988. **93**(1-4): p. 771-775.
158. K. Hara, T. Shinozawa, J. Yoshino, and H. Kukimoto, *Metalorganic Vapor Phase Epitaxy of CuGa(S_xSe_{1-x})₂ Lattice-Matched to GaP (100)*. Japanese Journal of Applied Physics, 1991. **30**: p. L437.
159. H. Otoma, T. Honda, K. Hara, J. Yoshino, and H. Kukimoto, *Growth of CuGaS₂ by alternating-source-feeding MOVPE*. Journal of Crystal Growth, 1991. **115**(1-4): p. 807-810.
160. F. Senocq, A. Turgambaeva, N. Prud'homme, U. Patil, V.V. Krisyuk, D. Samélor, A. Gleizes, and C. Vahlas, *Thermal behaviour of CpCuPEt₃ in gas phase and Cu thin films processing*. Surface and Coatings Technology, 2007. **201**(22-23): p. 9131-9134.
161. J. Mao, E. Eisenbraun, V. Omarjee, A. Korolev, and C. Dussarrat. *Scaling of copper seed layer thickness using plasma-enhanced ALD and an optimized precursor*. in *Advanced Semiconductor Manufacturing Conference (ASMC), 2011 22nd Annual IEEE/SEMI*. 2011.
162. J. Mao, E. Eisenbraun, V. Omarjee, C. Lanslot, and C. Dussarrat, *Low Temperature Copper Deposition by PE-ALD*. MRS Online Proceedings Library, 2009. **1195**.
163. J. Mao, E. Eisenbraun, V. Omarjee, A. Korolev, C. Lanslot, and C. Dussarrat, *Ultra-Low Temperature Deposition of Copper Seed Layers by PEALD*. ECS Transactions, 2010. **33**(12): p. 125-135.
164. L. Reijnen, *Gas-phase synthesis of sulfide absorbers for thin film and nanostructured solar cells*2003.
165. R. Boichot and F. Baillet, *Cours "Génie de l'élaboration gaz-solide"*, 2011-2012, Grenoble INP - Phelma.
166. T. Pauporté and D. Lincot, *Microbalance à cristal de quartz*. Techniques de l'ingénieur, 2006.
167. V.M. Mecea, J.O. Carlsson, and R.V. Bucur, *Extensions of the quartz-crystal-microbalance technique*. Sensors and Actuators A: Physical, 1996. **53**(1-3): p. 371-378.
168. P. Violet, I. Nuta, L. Artaud, H. Collas, E. Blanquet, and C. Chatillon, *A special reactor coupled with a high-temperature mass spectrometer for the investigation of the vaporization and cracking of organometallic compounds*. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2009. **23**(6): p. 793-800.
169. D. Monnier, I. Nuta, C. Chatillon, M. Gros-Jean, F. Volpi, and E. Blanquet, *Gaseous Phase Study of the Zr-Organometallic ALD Precursor TEMAZ by Mass Spectrometry*. Journal of The Electrochemical Society, 2009. **156**(1): p. H71-H75.

170. J. Drowart, C. Chatillon, J. Hastie, and D. Bonnell, *High-temperature mass spectrometry: Instrumental techniques, ionization cross-sections, pressure measurements, and thermodynamic data (IUPAC Technical Report)*. Pure and Applied Chemistry, 2005. **77**(4): p. 683-737.
171. C. Chatillon, M. Allibert, and A. Pattoret, *Thermodynamic and physico-chemical behavior of the interactions between Knudsen-effusion cells and the systems under investigation: analysis by high temperature mass spectrometry*. Characterization of High Temperature Vapors and Gases, 1979: p. 181.
172. D.J. Santeler, *New concepts in molecular gas flow*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1986. **4**(3): p. 338-343.
173. P.G. Wahlbeck, *Effusion. VII. The Failure of Isotropy of a Gas in an Effusion Cell and the Transition Region*. The Journal of Chemical Physics, 1971. **55**(4): p. 1709-1715.
174. A.E. Turgambaeva, V. Krisyuk, N. Prud'homme, and C. Vahlas, *Mass Spectrometry as a Tool to Study CVD Process*. ECS Meeting Abstracts, 2009. **902**(34): p. 2667-2667.
175. I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, and A.M. Baro, *WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*. Review of Scientific Instruments, 2007. **78**(1): p. 013705-8.
176. S. Poulston, P.M. Parlett, P. Stone, and M. Bowker, *Surface Oxidation and Reduction of CuO and Cu₂O Studied Using XPS and XAES*. Surface and Interface Analysis, 1996. **24**(12): p. 811-820.
177. P.J. Bailey and S. Pace, *The coordination chemistry of guanidines and guanidates*. Coordination Chemistry Reviews, 2001. **214**(1): p. 91-141.
178. A. Milanov, R. Bhakta, A. Baunemann, H.-W. Becker, R. Thomas, P. Ehrhart, M. Winter, and A. Devi, *Guanidinate-Stabilized Monomeric Hafnium Amide Complexes as Promising Precursors for MOCVD of HfO₂*. Inorganic Chemistry, 2006. **45**(26): p. 11008-11018.
179. M. Eleter, *Synthèse, Caractérisation et évaluation de nouveaux précurseurs azotés pour dépôt de films d'oxydes métalliques MO₂ (M = Hf, Zr) par MOCVD à injection liquide*, 2008, Université Claude Bernard - Lyon I.
180. A.E. Kaloyeros and E. Eisenbraun, *Ultrathin diffusion barriers/liners for gigascale copper metallization*. Annual Review of Materials Science, 2000. **30**(1): p. 363-385.
181. A. Lintanf-Salaün, A. Mantoux, E. Djurado, and E. Blanquet, *Atomic layer deposition of tantalum oxide thin films for their use as diffusion barriers in microelectronic devices*. Microelectronic Engineering, 2010. **87**(3): p. 373-378.
182. P. Alen, M. Vehkamäki, M. Ritala, and M. Leskela, *Diffusion barrier properties of atomic layer deposited ultrathin Ta₂O₅ and TiO₂ films*. Journal of The Electrochemical Society, 2006. **153**(4): p. G304-G308.
183. X. Mellhaoui, *Mécanismes physico-chimiques dans le procédé de gravure plasma du Silicium*, in *Physique des Plasmas 2006*, Université d'Orléans.
184. L.J. van der Pauw, *A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape*. Philips Research Reports, 1958. **13**(1): p. 1-9.

185. L.J. van der Pauw, *A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape*. Philips Technical Review, 1958. **26**: p. 220-224.
186. U.d.o.P.a. Astronomy, *Cours "Hall Effect and Resistivity Measurements in Doped GaAs"*, 2011, University of British Columbia.

Résumé / Abstract

Avec l'augmentation de la densité de fonctionnalités dans les différents circuits intégrés nous entourant, l'intégration 3D (empilement des puces) devient incontournable. L'un des points-clés d'une telle intégration est la métallisation des vias traversant (TSV, Through Silicon Via) reliant deux puces entre-elles : ces TSV ont des facteurs de forme de plus en plus agressifs, pouvant dépasser 20. Les dépôts des couches barrière à la diffusion du cuivre et d'accroche pour le dépôt électrolytique du cuivre étant actuellement réalisées par dépôt physique en phase vapeur, ceux-ci sont limités en termes de conformité et de facteur de forme.

Le travail de cette thèse porte sur le développement du dépôt de couches atomiques (ALD, *Atomic Layer Deposition*) de cuivre et de nitrure de tantale afin de résoudre les problèmes énoncés lors de la métallisation de TSV.

Les précurseurs de cuivre étant actuellement mal connus, différents précurseurs ont été dans un premier temps évalués, afin de sélectionner celui répondant au cahier des charges précis de notre étude. Nous nous sommes par la suite attachés à l'étudier selon deux axes : d'abord en examinant ses propriétés thermodynamiques afin de mieux appréhender les réactions de dépôt, puis lors d'élaboration de films de cuivre sur différents substrats et à différentes conditions afin d'optimiser le procédé d'élaboration de films mince de cuivre.

Dans un second temps, nous nous sommes attachés à l'étude d'un précurseur de tantale pour la réalisation de couches barrière à la diffusion. Celui-ci a été étudié en ALD, afin de proposer à l'industrie microélectronique un procédé de dépôt de couches barrière et d'accroche optimisé.

Pour finir, nous avons vérifié que l'ALD permet le dépôt conforme dans des TSV à haut facteur de forme, et que les films obtenus ont les propriétés correspondant au cahier des charges de l'industrie la microélectronique.

Mots-clés : TSV, intégration 3D, ALD, précurseurs, conformité, cuivre, nitrure de tantale

With the increasing density of features in the various integrated circuits surrounding us, 3D integration (stacking chips) becomes essential. One key point of such integration is the metallization of Through Silicon Vias (TSV) connecting two chips together: the aspect ratio of these TSV will be higher than 20 in the near future. The copper-diffusion barrier layer and seed layer for the electrodeposition of copper are currently deposited by physical vapour deposition, and this technique is limited in terms of conformality in high aspect ratio structure.

This work focuses on the development of the Atomic Layer Deposition (ALD) of copper and tantalum nitride in order to propose conformal deposition method of barrier and seed layers.

Copper precursors being not well known, different precursors were initially evaluated following the specifications of our study. Once the most promising precursor selected, it has been studied in two different ways. Firstly, a thermodynamic study has been carried out to understand the deposition mechanism; then copper ALD films were deposited on different substrates using different conditions to optimize the deposition.

In a second step, a tantalum precursor has been studied for ALD of diffusion barrier, in order to offer the microelectronics industry a deposition method for both barrier and seed layer.

Finally, we verified that ALD leads to conformal deposition on high aspect ratio TSV, and that the resulting films have properties corresponding to the specifications of the microelectronic industry.

Keywords: TSV, 3D integration, ALD, precursors, conformality, copper, tantalum nitride
