Etude de l'intégration de vias traversants réalisés par MOCVD en vue de l'empilement en 3D des composants microélectroniques

Monica Larissa Djomeni Weleguela

▶ **To cite this version:**

Monica Larissa Djomeni Weleguela. Etude de l'intégration de vias traversants réalisés par MOCVD en vue de l'empilement en 3D des composants microélectroniques. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Strasbourg, 2014. Français. NNT : 2014STRAD013 . tel-01275135

HAL Id: tel-01275135

https://theses.hal.science/tel-01275135

Submitted on 16 Feb 2016

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

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

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

ÉCOLE DOCTORALE
Mathématiques, Sciences de l'Information et de l'Ingénieur
Laboratoire ICube

THÈSE

présentée par :

Monica Larissa DJOMENI WELEGUELA

soutenue le : **15 décembre 2014**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Strasbourg**
Électronique, microélectronique, photonique
(Physique et Technologies des Composants)

ETUDE DE L'INTEGRATION DE VIAS TRAVERSANTS REALISES PAR MOCVD EN VUE DE L'EMPILEMENT EN 3D DES COMPOSANTS MICROELECTRONIQUES

THÈSE dirigée par :
M. MATHIOT Daniel — Professeur, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :
M JOUBERT Olivier — Directeur de recherches, Université Joseph Fourier-Grenoble
M RENEVIER Hubert — Professeur, Grenoble INP

AUTRES MEMBRES DU JURY :
M TUREK Philippe — Professeur, Université de Strasbourg
Mme HAXAIRE Katia — Dr, Ingénieur R&D, STMicroelectronics

Thèse en collaboration avec le laboratoire d'électronique et de technologie de l'information (LETI) du CEA Grenoble

A mes parents, à mes frères et mes sœurs

A Philippe,

« La reconnaissance est la mémoire du cœur »

Hans Christian Andersen.

REMERCIEMENTS

Remerciements

Aussi lointains que remontent mes souvenirs, j'ai toujours voulu faire une thèse, bien que je me sois aperçue qu'en réalité je n'avais aucune idée de ce que cela signifiait.

Dans un projet de stage, il y'a toujours eu une problématique à laquelle il fallait apporter des solutions au gré de son parcours et des outils à disposition : tel était le jeu. Naturellement, on nourrit l'illusion qu'une thèse est tout simplement un « grand stage » qui dure juste un peu plus longtemps. C'est ainsi que j'ai commencé il y'a trois ans mon odyssée vers le doctorat avec la hargne, la fouge et le désir brulant de mener à bien mon projet. Passée l'euphorie des premiers mois et sans qu'on ne comprenne les raisons, une autre réalité se révèle subitement. L'angoisse, l'inertie, l'impuissance devant ce projet qui nous parait tout d'un coup totalement étrange, hermétique et incompréhensible. Peu à peu la petite voix du « est-ce que je vais y arriver » se fraye un chemin dans l'esprit. C'est le chaos absolu. Et ça dure, ça dure…Il m'aura fallu un an et demi, quasiment la moitié de la durée de ma thèse pour enfin comprendre et telle une illumination ce dont il était question depuis le début. Autant dans un stage il faut apporter une solution à une problématique existante, autant dans une thèse la problématique - il faut la trouver. ***Identifier les problématiques et leur apporter des solutions: tel est le jeu dans une thèse.*** C'est alors que commença effectivement mon projet de thèse dans cet environnement unique qu'est le CEA-Léti et qui se prête totalement à ce jeu.

Victor Hugo disait *« les mots manquent aux émotions »*. Voilà qui résume bien mon état aujourd'hui à l'issue de ces trois dernières années. Mais ce qui est frappant est ce profond sentiment d'accomplissement. La concrétisation de ce projet qui ne serait pas sans le soutien, l'accompagnement et les enseignements de toutes les personnes que j'ai eu le privilège de côtoyer tout au long de ce travail.

Je remercie ma famille, camerounaise et alsacienne d'avoir toujours été là pour moi. Une pensée particulière pour ma mère d'être la personne qui m'inspire le plus au monde.

A tout ceux qui liront ces remerciements, si un jour vous entendez le nom Sabrina Fadloun ou *« S.»* alors foncez, suivez la sans rechigner. Je viens là de vous livrer le secret de ma thèse. C'est bien elle ! Derrière son air angélique et ses cheveux à la « parce que vous le valez bien » se cache le moteur de ce labeur. Merci S. de m'avoir soutenu tout au long de ces trois années tant sur le plan professionnel que personnel. Tu as été pour moi une source d'inspiration à travers nos longues discussions scientifiques et même philosophiques (oui elle fait aussi psy), une épaule sur qui se reposer dans mes périodes de doute. Tu as toujours su trouver les mots et les moyens pour me redynamiser et ce même quand j'étais au bout du bout. Je pense également à ces moments à rigoler et à partager nos histoires abracadabresques (surtout les miennes) ainsi que nos *« moonwalk »* dans les couloirs de la salle blanche quand il n'y avait plus grand monde ☺ quel déhanché S. ! Même Mickael Jackson en tremblait dans sa tombe. Tout simplement je te dis merci pour le temps que tu m'as consacré. Au final mon mérite aura été d'avoir saisi l'opportunité de te connaitre. Bien que ma thèse soit terminée, je suis ravie que le projet continue et d'autant plus que tu le portes. En ce qui me concerne j'ai gagné une amie. Encore un dernier secret sur S. la légende dit même que c'est elle « la Joconde ». Malheureusement, vu le temps qui m'étais imparti je n'ai pas pu aller au bout de mon investigation…

Je me permets une petite analepse pour marquer le commencement de cette aventure qui a été possible parce que Thierry Mourier et Stéphane Minoret ont entrepris de m'engager comme stagiaire dans ce projet d'intégration 3D et que je ne connaissais ni d'Adam ni d'Eve. Fascinant le duo insolite formé par « Che Guevara » et « Obélix » je vous laisse deviner qui est qui ☺ et moi, je cite, « le petit poussin » au milieu. L'aventure s'annonçait intéressante et ça a duré presque quatre ans sans que je n'aie le temps de m'en apercevoir. De ce duo d'apparence improbable sont nés mes encadrants « en or ». Thierry, Stéphane, vous m'avez donné les outils, les moyens et la confiance nécessaires pour mener à bien cette thèse malgré les obstacles. Aujourd'hui quand je regarde en arrière je me rends compte que je viens de très loin. Stéphane, merci pour ta patience (Dieu seul sait que tu l'as été☺), ton écoute ainsi que ta rigueur qui m'a été vraiment salutaire pendant ma période de rédaction. J'ai beaucoup appris de nos discussions professionnelles ou sur la vie de tous les jours. J'ai également apprécié les moments d'échanges autour de l'œnologie et du Rugby entre autres. Thierry, j'ai encore le souvenir de mon envie d'escalader l'Himalaya à l'issue de chacun de nos échanges, de cette énergie dont toi seul as les clés de transmission. Tu m'as appris comment construire et valoriser ce projet de thèse tant sur le plan oral qu'écrit. Je te remercie également pour ton énergie et ta bonne humeur au quotidien quelles que soient les circonstances. Naturellement cette aventure ne serait rien sans tes traditionnelles soirées « karaoké » et « fondue » qui rythmaient les fins de printemps et les hivers froids de Grenoble. J'en garde un souvenir exquis. Merci à tous les deux de m'avoir acceptée au sein du projet et d'avoir chacun à sa manière contribué à révéler le meilleur de moi-même. J'ai eu la chance de vous avoir comme encadrants.

On dit souvent, « *que le monde est petit !* ». Ceci illustre bien mon parcours jusqu'à mon directeur de thèse Daniel Mathiot. On a échangé la première fois il y'a quelques années à Yaoundé, au Cameroun. C'était à la suite d'une question que je lui avais posée et à cette époque je ne savais même pas encore *la différence entre la conduction d'un trou et d'un électron*… L'histoire suivit donc son cours quand des années plus tard, quelle ne fut pas ma surprise quand je l'eus comme professeur de physique des semi-conducteurs en Master à l'université de Strasbourg. Mais l'histoire ne s'arrêta pas là ! Un an plus tard, il accepta d'être mon directeur de thèse. Que le monde est petit ! Bien qu'il y avait des centaines de kilomètres de distance entre Strasbourg où tu étais et le CEA-Léti à Grenoble où je poursuivais ma thèse, j'ai toujours pu compter sur ta disponibilité et ta réactivité. Au-delà de tout ceci, tu as fait de moi une scientifique à part entière. Daniel merci de m'avoir appris la méthodologie et l'approche pour mener à bien un projet de thèse. Je me souviendrai toujours de mon premier article scientifique ; j'en étais tellement fière ! Et le petit mail accompagnant ta réponse qui disait de ne pas faire très attention à toutes les marques de rouge dans ta correction et que rédiger un article ça s'apprend ! Autant dire que tout le document était rouge ; Sans oublier la petite phrase de fin je cite « c'est un très bon brouillon » ; le choc ! Cela dit après avoir appliqué toutes les méthodologies, cet article reste celui dont je suis le plus fière. Ton soutien pendant ma période de rédaction a été capital, tu as toujours su me remotiver à chaque fois que j'étais en perte de vitesse. Pour tout, mille mercis.

Je remercie particulièrement notre partenaire industriel SPTS et toutes les personnes avec qui j'ai eu l'opportunité d'échanger au cours de ces années de thèse : Patrice, Steve, Andy, Chris, Dan, ainsi que Thierry et Alex au quotidien.

Bien évidemment ce travail de thèse n'aurait pas eu la même portée sans l'environnement dans laquelle elle a été réalisée.

Un de nos penseurs contemporains que j'appellerai Guillaume A. pour garder son anonymat ☺ me disait souvent je cite : *« une thèse process n'est rien sans les caractérisations »*. Il se reconnaitra! Ceci est une mention spéciale à la crème de la crème des équipes de la plateforme de caractérisation du CEA-Léti qui a apporté une autre dimension à ma thèse. Je remercie Denis Rouchon pour le temps passé à concevoir et à réaliser les essais et ceci toujours dans la bonne humeur. Un grand merci à Jean-Paul Barnes, pour sa disponibilité et sa patience, ainsi que Eugénie Martinez sans oublier les rois du synchrotron Pierre Bleuet et Dario Sanchez pour les superbes manips « de la mort qui tue ». Pierre ton humour va me manquer☺. Merci particulièrement à Guillaume Audoit pour avoir construit les fondations de toutes ces manips tant par ses idées que par les techniques ainsi que sa petite équipe constituée par le duo Jean-Marc Fabbri et Hugo Dansas. Je remercie également Fred Fillot, François Pierre, de même que les équipes de « carac-inline » avec David Bouchu, Marie-Laure Cordini, Maryline Cordeau, Christiane… Un grand merci à François Decresy pour sa gentillesse et sa disponibilité. Et à tous ceux que je n'ai pas cités ici, sachez que je n'en pense pas moins. Pour clôturer ce chapitre, Je vous remercie de votre accessibilité et surtout de m'avoir suivie dans ces projets qui pouvaient sembler je l'avoue fous ! Ce n'était pas de tout repos mais au final on y est arrivé. Ce fut un plaisir de travailler avec chacun d'entre vous.

Il est temps pour moi de remercier la grande famille du Service des dépôts (SDEP) au sein de laquelle j'ai effectué ma thèse. J'aimerais remercier tout d'abord Laurent Vandroux le chef de service de m'avoir donné les moyens pour mener à bien ce projet de thèse ainsi que pour son accompagnement. Merci également à Sylvain Maitrejean pour m'avoir recrutée pour cette thèse et pour le suivi au début du projet. Je remercie également Catherine Charrier, Anne Roule, et Guillaume Rodriguez.

J'ai une grande pensée pour la « dream team » formée par Céline, Gillou, Mathilde et Fred Gaillard pour avoir été une équipe de rêve dans tous les sens du terme. Merci aux inséparables de la métrologie, Lionel, Dédé, Sylvie, Carmelo pour leur bonne humeur au quotidien ainsi que leur disponibilité. Je n'oublie pas Christophe Ratin, Fred Fasola, Laurent Ortiz, Fabrice, Paul-Henri … De l'autre côté du service, je remercie les collègues (nouveaux et anciens) de A208 BHT : Vera, Barbara, Elodie, Caroline, Sophie, Aurélie, claire, Fabien, Cédric, Bérenger, Piotr, Les Rem's ☺ , Raul, Alexis, Jun…que de personnes qui contribuaient au parfum de bien-être dans le bureau et également pendant les afterworks ! Une petite pensée pour « la plus belle » la Miss Rouxy qui est un peu le socle du SDEP ☺.

La palme revient à la « only queen B » Laetitia la reine de « *l'upper east side* ». C'est un plaisir de t'avoir rencontrée. Merci pour les moments de super fun et surtout d'avoir été là pour les périodes de remous aussi. La prochaine c'est toi ! Alors on se dit à très bientôt pour la soutenance et autres... I already miss you B. XOXO.

Je remercie également mes amis pour leur soutien au quotidien, les soirées au « Denfer » ☺ : Alisée, Raph, Tib Tibetin, Dim, Seb, H., Alex…

Pour finir je tiens à remercier une personne unique pour sa générosité, sa bonne humeur, son grand cœur, son intelligence pour ne citer que ceux-là ; et par-dessus tout merci d'avoir toujours pu compter sur toi. Ton soutien m'a été d'une aide incommensurable pendant ces années de thèse. Merci d'être ma BFF Hélène Isselé.

Table des matières

Table des matières 1

Glossaire 3

Introduction générale 7

Chapitre I. Introduction à l'intégration tridimensionnelle (3D) 13

I.1. D'une révolution technologique à une autre 13
I.2. Evolution des circuits intégrés en microélectronique 14
I.3. La solution de miniaturisation avancée dit More Moore 18
I.4. La solution de la diversification dit More than Moore 19
I.5. L'intégration tridimensionnelle (3D) des composants 20
I.6. Intérêt de l'intégration 3D 22
I.7. Architectures d'intégration 3D 23
I.8. Le TSV : technologie clés de l'intégration 3D 26
I.9. Types d'intégration 3D verticale 28
I.10. Etapes d'élaboration du TSV middle process 30
I.11. Contribution de la thèse 36
I.12. Références 39

Chapitre II. Dépôts de surface : rappels théoriques, techniques expérimentales et caractérisations 47

II.1. Physico-chimie des surfaces et interface 47
II.2. Méthodes d'élaboration des couches minces 53
II.3. Les dépôts du nitrure de titane par MOCVD 68
II.4. Techniques de caractérisations 70
II.5. Références 81

Chapitre III. Développement des procédés de dépôts de nitrure de titane (TiN) 91

III.1. Présentation du dispositif de dépôt 91
III.2. Etude du dépôt iPVD de nitrure de titane (TiN) 98
III.3. Etude du dépôt MOCVD du TiN 109

III.4. Conclusion 131
III.5. Références 132

Chapitre IV. Intégration des films de TiN et de Cu dans la technologie 3D 143

IV.1. Description du schéma d'intégration 143
IV.2. Etude de la conformité 144
IV.3. Etude de la diffusion du cuivre 150
IV.4. Etude du comportement mécanique 161
IV.5. Résultats électriques 175
IV.6. Conclusion 183
IV.7. Références 184

Conclusion générale 189

Perspectives 191

Conférences internationales 195

Glossaire

3D Three Dimensional
AC Alternating Current
AFM Atomic Force Microscopy
ALD: Atomic Layer Deposition
BEOL Back-end-of-line
CMOS Complementary Metal-Oxide-Semiconductor
CMP Chemical Mechanical Polishing
CTE Coefficient of Thermal Expansion
CVD Chemical Vapor Deposition
DC Direct Current
DRIE Deep Reactive Ion Etching
FAR face arrière
FAV face avant
FEOL Front-end-of-Line
FIB Focused ion beam
HAR High-Aspect-Ratio
IC Integrated Circuit
ICP Inductively Couple Plasma
ITRS *(International Technology Roadmap for Semiconductors)*
KOZ Keep Out Zone
LPCVD Low-Pressure Chemical Vapor Deposition
MEB: Microscopie Electronique à Balayage
MEMS Microelectromechanical Systems
MEOL Middle-end-of-Line
MOCVD Metal Organo Chemical Vapor Deposition
PCB Printed Circuit Board
PECVD: Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
PVD Physical Vapor Deposition
RBS Rutherford backscattering spectrometry
RDL Redistribution Layer
RF Radio-Frequency
SoC System-on-Chip
TDEAT : Tétrakisdiéthylamine de titane
TDMAT : Tétrakisdiméthylamine de titane
TSV Through-Silicon-Via
TXRF Total Reflection X-ray Fluorescence
WLP Wafer Level Packaging
XPS X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD X-ray Diffraction
XRR X-ray Reflectivity

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Depuis quelques décennies, le monde de la microélectronique est en évolution perpétuelle vers la miniaturisation des composants. On a vu naitre année après année des composants de plus en plus performants et de diverses fonctionnalités pour s'adapter aux besoins de notre quotidien. C'est ainsi que cette révolution technologique a changé à jamais la façon donc nous interagissons avec notre environnement.

Aujourd'hui, les problématiques relatives au coût, à la performance et la taille des composants, sont devenues les leitmotivs communs d'une évolution vers l'avenir. Des voies technologiques sont proposées pour apporter des solutions viables et durables à ces limitations. Il existe d'une part la voie de la miniaturisation dit « *More Moore »,* qui consiste à continuellement décroître les dimensions des composants élémentaires (les transistors) et d'autre part, la voie de la diversification dit « *More than Moore* », qui définit la tendance à intégrer de plus en plus de fonctionnalités différentes dans une même puce, indépendamment du degré de miniaturisation.

La miniaturisation avancée dite « *More Moore »* qui prône la diminution progressive de la taille du transistor à 22 nm aujourd'hui et de 11 à 7 nm dans les années qui viennent engendre des coûts de fabrication colossaux. Par conséquent, les acteurs capables de suivre se sont réduits à un cercle restreint constitué par les plus grands.

La tendance dite *« More than Moore »* laisse envisager des systèmes polyfonctionnels, plus performants, moins encombrants, plus économes en énergie, et surtout moins coûteux une fois les procédés d'industrialisation maîtrisés. Les enjeux économiques et technologiques qui y sont associés semblent donc être à la hauteur des investissements engagés pour l'instant dans le développement de cette technologie novatrice.

Cette voie technologique consiste à exploiter la troisième dimension de l'espace pour intégrer à l'aide des interconnexions verticales, des composants dans un circuit afin de former des dispositifs hétérogènes. Comme dans toute solution innovatrice, ces systèmes intelligents subissent les contraintes du progrès et les limitations liées aux matériaux ainsi qu'aux procédés de mise en œuvre. A ces obstacles s'ajoutent les difficultés relatives à l'évolution grandissante des facteurs de forme des interconnexions qui résultent de l'augmentation de leur densité dans les circuits 3D.

Le CEA-Léti s'est implanté comme l'un des acteurs principaux de l'intégration 3D en mettant en place des partenariats stratégiques avec les différents acteurs du développement technologique tels que les équipementiers, les fournisseurs de matériaux ainsi que d'autres entreprises engagées dans cette démarche. Son objectif est de fournir à ses clients une solution d'intégration complète des circuits 3D à partir des substrats de 300 mm de diamètre.

Ce travail de thèse au cœur de cette démarche de développement joint, en particulier avec un équipementier SPTS, est un panorama sur les enjeux et défis majeure rencontrés dans le

développement des solutions de métallisation des interconnexions verticales pour l'intégration 3D des composants.

Sans avoir la prétention de résoudre toutes les problématiques liées à la métallisation, ce projet sera axé principalement sur le développement des solutions innovantes en termes de matériaux, de procédés et d'intégration pour la barrière de diffusion au cuivre ainsi que la couche d'accroche.

.

Chapitre I

INTRODUCTION A L'INTEGRATION TRIDIMENSIONNELLE (3D)

Sommaire

I.1. D'une révolution technologique à une autre 13
I.2. Evolution des circuits intégrés en microélectronique 14
I.2.1. Définition du circuit intégré 14
I.2.2. L'avènement du transistor 15
I.2.3. Définition de la loi de Moore 16
I.2.4. Limitations de la loi de Moore 17
I.3. La solution de miniaturisation avancée dit More Moore 18
I.3.1. Définition 18
I.3.2. Enjeux économiques du More Moore 19
I.4. La solution de la diversification dit More than Moore 19
I.5. L'intégration tridimensionnelle (3D) des composants 20
I.6. Intérêt de l'intégration 3D 22
I.7. Architectures d'intégration 3D 23
I.7.1. L'architecture faible densité : 3D-WLP 23
I.7.2. L'architecture moyenne densité : 3D-IC 24
I.7.3. L'architecture très haute densité : 3D monolithique 25
I.8. Le TSV : technologie clés de l'intégration 3D 26
I.9. Types d'intégration 3D verticale 28
I.9.1. Le Via first 28
I.9.2. Le Via middle process 28
I.9.3. Le Via last 30
I.10. Etapes d'élaboration du TSV middle process 30
I.10.1. Gravure 30
I.10.2. Isolation 31
I.10.3. Métallisation 32
I.10.4. Polissage mécano-chimique 34
I.10.5. Étapes de procédés en face avant (FAV) et face arrière (FAR) 35
I.11. Contribution de la thèse 36
I.11.1. Objectif de la thèse 36
I.11.2. Contexte de la thèse 36
I.11.3. Choix des matériaux 37
I.11.4. Choix des techniques d'élaboration 37
I.12. Références 39

Table des figures

Figure I-1 :Quelques révolutions technologiques majeures 13
Figure I-2 : Image du circuit intégré, puces noires 14
Figure I-3 : Les entrailles d'un circuit intégré 14
Figure I-4: Une vue d'ensemble du circuit 14
Figure I-5: Présentation du premier transistor. (source Bell Labs) 15
Figure I-6: schéma des transistors n-MOS et p-MOS 15
Figure I-7: Représentation de la loi de Moore, source Intel 16
Figure I-8: Les domaines de limitation de la loi de Moore (Source : Igor Markov). 17
Figure I-9: Représentation des tendances *More Moore* Vs. *More than Moore* 18
Figure I-10: Représentation d'un composant multifonctionnel 20
Figure I-11: Schéma d'un circuit 3D 20
Figure I-12: Schéma d'un TSV 20
Figure I-13: Schéma de « *bumps* » 20
Figure I-14 : Avantages des circuits intégrés 3D, source: SAMSUNG 21
Figure I-15 : Intégration 3D d'un composant hétérogène 21
Figure I-16: Représentation d'un interposeur 2,5D et un circuit 3D 21
Figure I-17: Présentation d'un interposeur Wide I/O : mémoire sur logique (source ST Ericsson) 22
Figure I-18: Réduction de la densité d'interconnexion dans un circuit 3D 23
Figure I-19: Représentation d'un imageur CMOS en 3D-WLP 24
Figure I-20: Présentation d'un dispositif 3D-IC digital sur analogique [11] 25
Figure I-21: Présentation d'un dispositif 3D haute densité 25
Figure I-25: Représentation schématique d'un TSV 27
Figure I-23: Schéma d'élaboration d'un via first (source Yole) 28
Figure I-24: Schéma d'élaboration d'un via middle 29
Figure I-25: Représentation du facteur de forme des vias 29
Figure I-26: Schéma d'élaboration d'un via last 30
Figure I-27: Représentation du procédé de gravure Bosch™ 31
Figure I-28: Les étapes de la métallisation des vias 32
Figure I-29: Coefficient de diffusion du silicium dans les métaux 33
Figure I-30 : Matériaux de remplissage des TSV pour les types d'intégration (source ITRS) 34
Figure I-31: Réalisation des procédés en face avant (FAV) 35

Chapitre I. Introduction à l'intégration tridimensionnelle (3D)

I.1.D'une révolution technologique à une autre

Notre ère a connu par le passé des grandes révolutions technologiques universelles telles que le textile, les machines à vapeur, le chemin de fer, l'électricité (Figure I-1). En considérant les inventions qui s'y attachent et les innovations qui en découlent, ces évolutions majeures ont engendré des bienfaits considérables et des changements qualitatifs dans la croissance de l'économie mondiale [1]. Par exemple le chemin de fer représentait un réel progrès puisqu'il permettait de voyager plus rapidement avec un meilleur confort. Mais les trains coutaient souvent plus cher que les moyens de transport conventionnels.

Les technologies de l'information présentent un grand nombre de similarités avec les révolutions précédentes. Mais avant de se plonger dans cette révolution, revenons à sa genèse.

Figure I-1 :Quelques révolutions technologiques majeures

Tout a commencé pendant l'été 1958, quand l'américain Jack Kilby, qui venait fraîchement de rejoindre Texas Instruments, décida de s'attaquer, le temps des vacances qu'il ne pouvait pas encore se permettre, au problème de la « tyrannie des nombres » lié au dessin du circuit. Après plusieurs expériences, il conclut que la solution proviendrait de circuits intégrés. C'est le 12 septembre de la même année qu'il présente aux officiels de la société l'aboutissement de son labeur. Il leur montre un morceau de germanium, appuie sur un interrupteur, et l'oscilloscope affiche une sinusoïde, preuve de la viabilité de sa solution. Le 6 février 1959 une demande de brevet [2] intitulée *« Miniaturized Electronic Circuits»* était remplie, signant ainsi l'avènement du premier circuit intégré. Une autre ère venait de commencer avec la création d'une industrie qui pèse, en 2014 des milliers de milliards de dollars américains [3].

Le 29 décembre 1959 à la Société Américaine de Physique, un des visionnaires de notre ère Richard Feynman pendant son discours intitulé « *There is plenty of rooms at the bottom* » énonça quelques mots qui peuvent être vus aujourd'hui comme le précurseur de la nanotechnologie. *« Pourquoi ne pouvons-nous pas écrire les 24 volumes entiers de l'Encyclopædia Britannica sur la tête d'une épingle? ».* C'est en ces termes que Richard Feynman lancera les bases de la miniaturisation.

Ainsi, depuis la création du premier circuit intégré, tout n'a été qu'une course effrénée vers la miniaturisation. Au cours de ces quarante dernières années les composants microélectroniques ont subi une évolution fulgurante.

I.2. Evolution des circuits intégrés en microélectronique

I.2.1. Définition du circuit intégré

Le circuit intégré (IC), cette petite puce noire (Figure I-2) omniprésente dans les dispositifs électroniques est la clé de voûte de l'électronique moderne. Il est le cœur et le cerveau de la plupart des circuits. Sa compréhension que ce soit à l'intérieur (Figure I-3) ou à l'extérieur, est fondamentale dans le domaine des semi-conducteurs.

Figure I-2 : Image du circuit intégré, puces noires

Figure I-3 : Les entrailles d'un circuit intégré

Figure I-4: Une vue d'ensemble du circuit

Un circuit intégré, parfois appelé puce ou micro-puce, est une superposition complexe de tranches de matériaux semi-conducteurs, de cuivre et d'autres matériaux qui sont reliées entre elles pour former des milliers ou des millions de minuscules résistances, condensateurs, transistors et d'autres composants unitaires (Figure I-4).

Selon la nature de ses composants, il peut fonctionner comme un amplificateur, un oscillateur, une minuterie, un compteur, une mémoire d'ordinateur ou un microprocesseur. En fonction de l'application envisagée les circuits intégrés peuvent être divisés en deux autres groupes: les circuits linéaires ou analogiques et les circuits numériques ou digitaux.

Comme son nom l'indique, le niveau du signal de sortie d'un circuit linéaire est une fonction linéaire du niveau de signal d'entrée**:** Un exemple typique de ce circuit est l'amplificateur audio intégré. Quand un signal provenant d'un microphone est relié à l'entrée, la sortie varie de la même façon que la tension du microphone. S'il est observé sur un oscilloscope, le signal de sortie sera de la même forme que le signal du microphone. La situation est différente dans les circuits numériques. Leur tension de sortie n'est pas continue. Elle est élevée ou faible et change d'un état à l'autre très rapidement. Ces dispositifs sont utilisés dans les ordinateurs, les réseaux informatiques et les modems. Le moteur de base des circuits intégrés numériques sont les portes logiques, qui utilisent des données binaires, c'est-à dire des signaux qui n'ont que deux états différents « 0 »pour le niveau logique bas et « 1 » pour le niveau logique haut.

I.2.2. L'avènement du transistor

Bien avant l'existence du circuit intégré, les Américains John Bardeen, William Shockley et Walter Brattain, trois scientifiques des laboratoires Bell, ont inventé en 1947, un dispositif pour remplacer le tube à vide comme régulateur de signal électronique [4]. Ce fut l'avènement du premier transistor (Figure I-5).

Figure I-5: Présentation du premier transistor. (source Bell Labs)

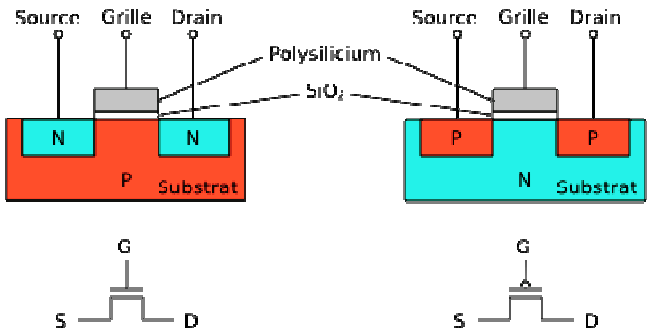


Figure I-6: Schéma des transistors n-MOS et p-MOS

Un transistor est un composant qui permet de réguler le flux de courant ou de tension et agit comme un interrupteur pour le signal électronique. Il est constitué de trois couches de matériaux semi-conducteurs, chacune capable de véhiculer un courant.

Le procédé de dopage a permis aux matériaux semi-conducteurs d'acquérir des propriétés particulières [5]. Le dopage crée des électrons supplémentaires dans un matériau qui est alors appelé de type N pour les porteuses supplémentaires de charge négative, ou crée des "trous" dans la structure cristalline du matériau qui est alors appelé de type P car il en résulte une majorité de porteurs de charges positives. La structure à trois couches du transistor (Figure I-6) comprend une couche de semi-conducteur de type N, prise en sandwich entre des couches de type P pour une configuration PNP, ou une couche de type P entre les couches de type N dans une configuration NPN.

Une petite variation du courant ou de la tension au niveau de la couche semi-conductrice interne qui agit comme l'électrode de commande, produit un grand changement dans le courant traversant le composant tout entier. Ce composant peut ainsi agir comme un interrupteur, d'ouverture et de fermeture du circuit électronique.

De manière générale, les transistors sont utilisés dans les circuits analogiques pour amplifier un signal. Ils sont également utilisés dans les générateurs de puissance en tant que régulateurs et agissent comme des interrupteurs dans les circuits numériques.

De nos jours, les ordinateurs utilisent des circuits à base de semi-conducteur complémentaire à l'oxyde métallique CMOS *(Complementary Metal-Oxide-Semiconductor).*

I.2.3. Définition de la loi de Moore

Nous avons assisté, ces dernières décennies, à l'émergence des circuits toujours plus performants et de plus en plus petits. Cette tendance effrénée de miniaturisation a été dirigée par une conjecture empirique dite, loi de Moore d'après une prédiction faite en 1965 par Gordon Moore [6], alors directeur de recherche chez *fairchild semiconductor*. Cette loi stipule qu'à surface équivalente, la densité des transistors sur une puce double tous les dix-huit mois (Figure I-7). A partir du moment où les principes relatifs aux architectures des circuits et aux procédés de fabrication ont été mis au point, la suite a été une course permanente à la performance. La taille des composants n'a cessé de diminuer, et on obtient aujourd'hui des puces pouvant atteindre le milliard de transistors au cm^2. Aujourd'hui, le microprocesseur « Core i7 » d'Intel possède 731 millions de transistors, tandis que son processeur Xeon en a 1,9 milliards [7].

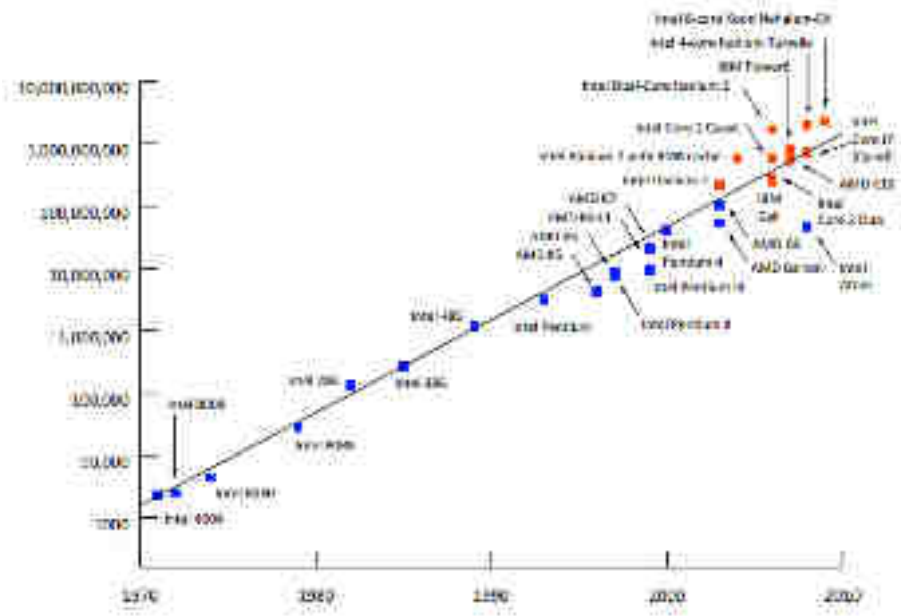


Figure I-7: Représentation de la loi de Moore, source Intel

On l'aura compris, intégrer plusieurs composants sur un circuit ne signifie pas simplement que les dispositifs sont de plus en plus puissants. Cela signifie également qu'ils deviennent plus petits. Même une petite puce de microprocesseur est aujourd'hui aussi puissante qu'était une grande puce il y a quelques années. Ces progrès dans la production de circuits ont rendu possibles des appareils comme les smartphones et les netbooks.

Gordon Moore lui-même s'est demandé combien de temps le cycle de l'innovation et de la production pourraient encore suivre le rythme effréné des quatre dernières décennies. Il a également exprimé son étonnement sur la manière dont les entreprises comme Intel trouvent de nouvelles solutions pour contourner ce qui, au départ, semblait être un problème insurmontable. Y aura-t-il un jour un terme à la loi de Moore?

La réponse semble être oui, mais il est difficile de dire quand cela arrivera. D'un point de vue technologique, il pourrait y avoir des obstacles techniques qui empêcheront les ingénieurs de

trouver un moyen de faire de plus petits composants. Mais même si nous ne rencontrons pas d'obstacle technique, l'équation pourrait être d'ordre économique. En effet si ce n'est pas économiquement possible de produire des circuits avec de transistors plus petits, il n'y aurait probablement pas de grandes raisons de poursuivre le développement. Il est généralement admis que la fin de la loi de Moore correspondra à la génération pour laquelle le coût du transistor unitaire cessera de diminuer.

I.2.4. Limitations de la loi de Moore

Un des imminents chercheurs ayant un poids considérable sur ce point de basculement, communément appelée « la mort de la loi de Moore » est Igor Markov, informaticien à l'université de Michigan. Dans un récent article paru dans la revue Nature [8], Markov aborde la question de l'avenir de la loi de Moore non seulement en termes des limitations physiques de la miniaturisation des circuits intégrés, mais comme un cumul de divers facteurs limitants dans les domaines de la fabrication, de l'énergie, de l'espace physique, de la conception, de la vérification, ainsi que des algorithmes. En tenant compte de ces limites, ainsi que de nouvelles technologies alternatives de substitution, il décrit ce qui est réalisable en principe et dans la pratique. La Figure I-8 présente les enjeux liés aux limitations de la loi de Moore.

Limits	Engineering	Design and Validation	Energy, time	Space, time	Information, Complexity
Funda-mental	Abbe (diffraction) Amdahl Gustafson	Error-corr. & dense codes Fault-tolerance thresholds	Einstein $E=mc^2$ Heisenberg $\Delta E \Delta t$ Landauer $kT \ln 2$ Bremermann Adiabatic thrms	Speed of light Planck scale Bekenstein Fisher $T(n)^{1/(d+1)}$	Shannon Holevo NC, NP, #P Turing (decidability)
Mate-rial	Dielectric constant Carrier mobility Surface morphology Fabrication-related	Analytical & numerical modeling	Conductivity Permittivity Bandgap Heat flow	Propagation speed Atomic spacing No gravitational collapse	Information transfer between carriers
Device	Gate dielectric Channel charge ctrl Leakage, Latency Crosstalk, Aging	Compact modeling Parameter selection	CMOS, quantum Charge-centric Signal to noise Energy conversion	Entropy density Entropy flow Interfaces & contacts Size & delay variation	Universality
Circuit	Delay, Inductance Thermal-related Yield, Reliability, IO	Interconnect Test Validation	Dark, darker, dim and gray silicon Cooling efficiency Power density/supply	Interconnect 2D or 3D	Circuit complexity bounds
System +SW	Specification, Implementation Validation, Cost		Synchronization, Physical integration Parallelism, *Ab initio* limits (Lloyd)		The CAP theorem

Figure I-8: Les domaines de limitation de la loi de Moore (Source : Igor Markov).

Cette étude montre bien que la tendance de la miniaturisation préconisée par la loi de Moore devient difficilement extensible. Des questions se posent alors quant à l'avenir de la microélectronique.

La nécessité de combiner des fonctionnalités numériques et non numériques dans un système intégré est traduite aujourd'hui par deux mouvements parallèles dans la feuille de route internationale des technologies des semi-conducteurs, ITRS *(International Technology Roadmap for*

Semiconductors) : la miniaturisation des fonctions numériques dit « *More Moore* » et la diversification fonctionnelle encore appelée « *More than Moore* » (Figure I-9).

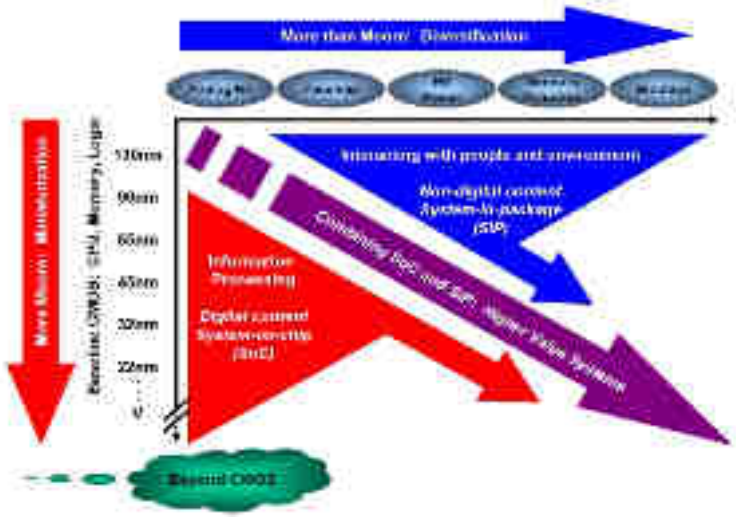


Figure I-9: Représentation des tendances *More Moore* Vs. *More than Moore*

(Source : ITRS)

La voie technologique *«More Moore»* est défini à l'échelle internationale comme la tendance à continuer dans la miniaturisation des technologies CMOS avancées tout en réduisant les coûts associés par fonction. Près de 70% du marché total des composants semi-conducteurs est directement impactée par la miniaturisation des technologies CMOS avancées réalisées dans le domaine More Moore. Ce marché est composé essentiellement de trois groupes de composants de taille similaire, à savoir les microprocesseurs, les mémoires de masse, et les composants numériques logique.

La voie dite *«More than Moore»,* elle se réfère à un ensemble de technologies qui permet de fabriquer des composants de fonctionnalités non numériques en micro et nanoélectronique. Les domaines d'applications sont : les composants radiofréquences, biologiques de haute tension et puissance, la microfluidique, les capteurs et actionneurs.

I.3. La solution de miniaturisation avancée dit More Moore

I.3.1. Définition

La tendance de la miniaturisation continue des dispositifs nécessite l'utilisation de nouveaux matériaux, des processus et des outils de pointes et principalement pour le design. Afin de répondre aux défis pour les futurs nœuds technologiques, une description succincte des échelles de la miniaturisation a été faite dans la feuille de route technologique internationale pour les semi-conducteurs.

• La miniaturisation géométrique (à surface constante) qui se réfère à la diminution horizontale et verticale des tailles des caractéristiques physique des fonctions logiques et de stockage sur une puce, afin d'améliorer la densité et les performances (vitesse, puissance) ainsi que la fiabilité.

• La miniaturisation équivalente (directement liée à la miniaturisation géométrique) qui se réfère à l'amélioration des dispositifs tridimensionnels, aux techniques non-géométriques ainsi qu'aux nouveaux matériaux qui affectent la performance électrique de la puce.

• La miniaturisation conceptuelle, étroitement liée aux deux approches précédentes, correspond à toutes les technologies de conception ou qui permettent d'obtenir une productivité de haute performance, à faible puissance et coût avec une grande fiabilité.

I.3.2. Enjeux économiques du More Moore

Travailler sur des structures subnanométriques, 28 nm aujourd'hui, 22 nm puis 11 nm en perspective donne lieu à de nombreuses limitations. En effet, avec ces échelles de grandeurs, les concepteurs doivent faire face à des problématiques liées à la performance et à la taille des composants notamment, de fuites de courant, de diaphonie entre les pistes métalliques ou encore d'allongement des temps de transmission des signaux. Finalement, même si des solutions pourraient être trouvées concernant ces problèmes, travailler à des nœuds technologiques aussi petits engendre des coûts faramineux. On comprend donc aisément que les sommes à investir pour travailler à ces niveaux de finesse et introduire sur le marché des puces en 22 ou 11 nm deviennent exorbitantes. Par conséquent, le nombre d'entreprises capables de se lancer dans de telles opérations se réduit aux plus grands acteurs. Par ailleurs, les marchés susceptibles d'amortir les sommes investies sont concentrés dans le domaine des appareils grand public. Une situation qui impose de se poser des questions quant à l'avenir de la microélectronique. Doit-on se tourner vers d'autres types de composants ? Y a t-il des architectures alternatives aux circuits contemporains ? Quelles sont les voies technologiques à suivre dans le futur ? Autant d'interrogations qui se sont frayées aujourd'hui un chemin au cœur de toutes démarches d'ingénierie, de recherche et de développement dans la microélectronique.

I.4. La solution de la diversification dit More than Moore

Une des solutions aux limitations de la miniaturisation avancée dit More Moore est la voie de la diversification « More than Moore ». Son objectif est d'étendre l'utilisation de la technologie à base de silicium développée dans l'industrie de la microélectronique afin de fournir de nouvelles fonctionnalités, non-numériques aux composants. Elle a l'avantage de s'appuyer sur les capacités issues des développements du «More Moore» en y incorporant des nouvelles fonctions qui peuvent être mécanique, thermique, acoustique, chimique, optique et biomédical (Figure I-10). Le développement de cette voie technologique nécessite la création de plateformes d'intégration, des technologies innovantes ainsi que des nouvelles techniques de fabrication et de design d'équipements.

Une des architectures préconisée par cette technologie est l'intégration tridimensionnelle des circuits. Elle consiste à utiliser la troisième dimension de l'espace pour empiler différentes fonctionnalités pour former un composant hétérogène proposant des fonctionnalités variées sur une surface restante faible par rapport à l'obtention traditionnelle des mêmes fonctions par une intégration surfacique.

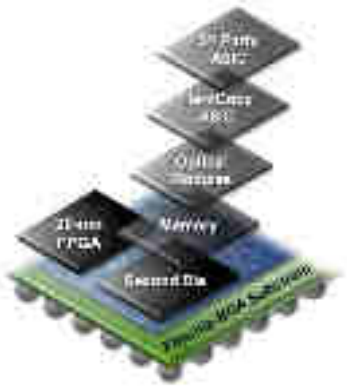


Figure I-10: Représentation d'un composant multifonctionnel

I.5. L'intégration tridimensionnelle (3D) des composants

Dans le concept d'intégration tridimensionnelle, deux ou plusieurs composants sont empilés horizontalement ou verticalement dans les trois dimensions de l'espace (Figure I-11). Elle permet ainsi d'exploiter la direction (Z) en sus des directions (X et Y) ce qui conduit à la miniaturisation du composant final et donc la réduction du facteur de forme du composant.

Il existe deux technologies clés pour la métallisation des circuits 3D :

• Les TSV *(Through Silicon Via)* qui sont des vias permettant d'assurer le contact électrique entre deux niveaux métalliques situés sur les deux faces du circuit. (Figure I-12).

• Les « *bumps* » ou *« microbumps »* [9] qui sont les piliers ou des plots d'interconnexion (Figure I-13).

Figure I-11: Schéma d'un circuit 3D

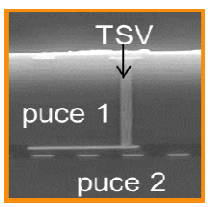


Figure I-12: Schéma d'un TSV

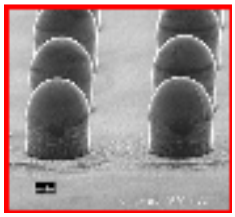


Figure I-13: Schéma de « *bumps* »

Un Circuit 3D peut donc être définit comme un système à plusieurs niveaux, où différentes couches de composants sont empilées et interconnectées grâce à des vias verticaux traversant les étages de silicium.
Cette technologie, une fois mature, permet d'améliorer la performance des circuits tout en réduisant les coûts.

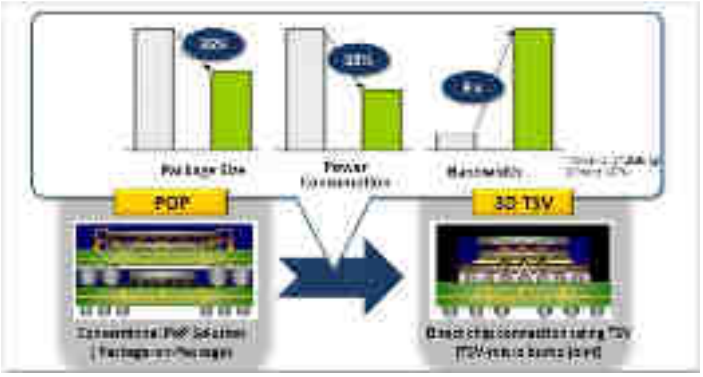


Figure I-14 : Avantages des circuits intégrés 3D, (source: SAMSUNG)

Selon une étude de Samsung la réduction du délai du signal à travers la réduction de la taille des lignes d'interconnexion permet un gain en bande passante et une réduction de la puissance consommée (Figure I-14). En plus d'améliorer les performances des circuits homogènes, la 3D permet une architecture adaptée à l'intégration hétérogène.
Il est ainsi possible de créer des circuits hétérogènes (Figure I-15) alliant de multiples technologies de pointes issues de différents nœuds technologiques tels que le 28 nm pour les applications logiques à grande vitesse et le 130 nm ou plus pour les applications analogiques. La boite à outils générique de l'intégration 3D apporte une valeur ajoutée, notamment en réutilisant les lignes de fabrications pré-existantes en packaging, BEOL et FEOL. Cela conduit à l'optimisation des coûts et du rendement de production. Par ailleurs la réduction de l'aire du silicium sur les puces digitales permet géométriquement d'augmenter le rendement.

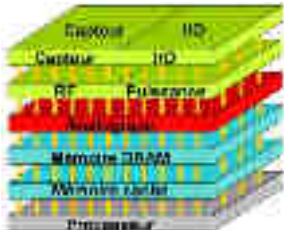


Figure I-15 : Intégration 3D d'un composant hétérogène

Figure I-16: Représentation d'un interposeur 2,5D et un circuit 3D

Aujourd'hui il existe une architecture intermédiaire pour l'intégration des composants à partir d'un substrat de silicium appelée interposeur (Figure I-16). Il est passif ou actif et peut être utilisé

pour apporter plus de finesse à une matrice d'interconnexions puce à puce, ce qui augmente le rendement et réduit la consommation en énergie. Elle permet également de réduire les délais de transmission du signal d'un bout à l'autre du dispositif et favorise donc le fonctionnement à haute fréquence. L'interposeur de silicium comprend également des TSV, qui assurent des connexions entre deux niveaux métalliques de faces opposées (Figure I-17), uniquement à la différence du circuit 3D qui intègre plusieurs niveaux métallique supplémentaires [10]. Cette intégration est parfois appelée empilement 2.5D.

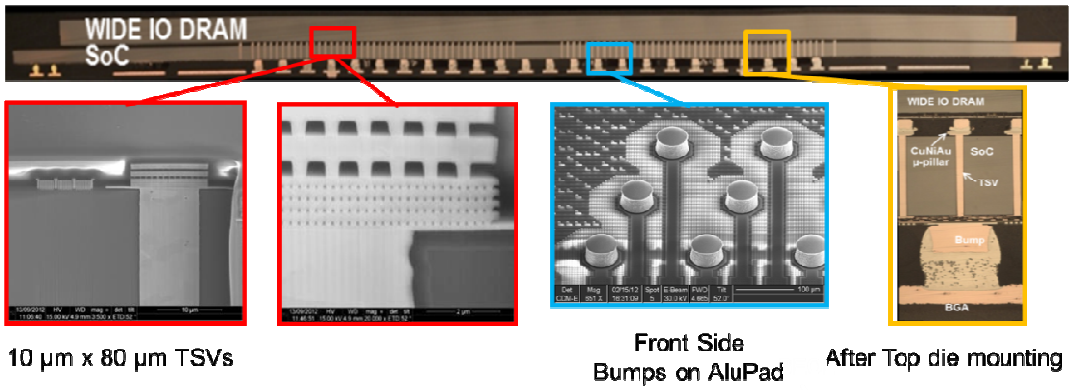


Figure I-17: Présentation d'un interposeur Wide I/O : mémoire sur logique (source ST Ericsson)

I.6. Intérêt de l'intégration 3D

Un circuit 3D possède de nombreux avantages par rapport à des systèmes sur puce traditionnelles. Ils peuvent être résumés comme suit:

• La réduction des coûts est possible, car toutes les fonctionnalités, y compris les fonctions analogiques et les capteurs n'ont pas besoin de se déplacer vers les nœuds technologiques avancés.

• Il est plus aisé de répondre aux exigences de forte vitesse en termes d'interconnexion et de bande passante, du fait de la limitation de la distance entre les composants, donc du délai dans la transmission du signal.

•Les circuits 3D permettent d'augmenter la miniaturisation, et d'économiser de l'espace sur le support de mise en boitier ainsi que dans le produit final. Elles sont idéales pour les appareils mobiles extrêmement compacts.

• La réduction de la puissance par la réduction de la résistance-inductance-capacitance (RLC) permet de réduire la puissance dissipée dans les interconnexions donc la consommation des circuits, très critiques dans les applications mobiles.

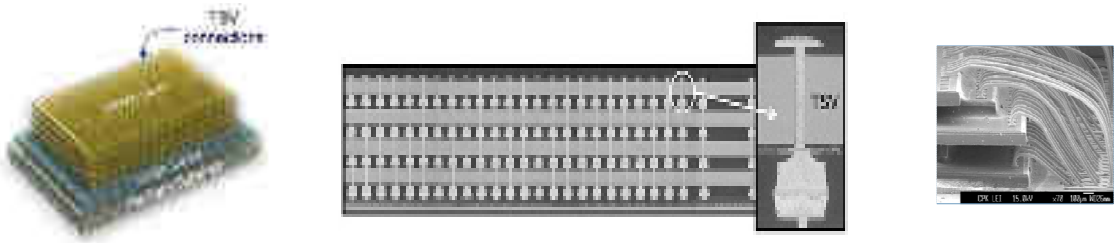


Figure I-18: Réduction de la densité d'interconnexion dans un circuit 3D

• La densité d'interconnexions dans le boitier est réduite, ce qui permet de meilleures performances et un meilleur profil de puissance (Figure I-18).

• Les technologies émergentes telles que la photonique ou les microcircuits (MEMS) peuvent potentiellement être intégrées dans des empilements 3D.

Par rapport à une approche d'interposeurs sur silicium, un dispositif empilé verticalement en 3D offre un niveau d'intégration plus élevé et un facteur de forme réduit. Cependant les circuits 3D engendrent des défis supplémentaires liés à la gestion des budgets thermiques, au comportement des différents procédés et matériaux mis en jeu, ainsi que des problématiques de temps et de puissance.

I.7. Architectures d'intégration 3D

Les interconnexions 3D peuvent être réalisées à différents niveaux du système microélectronique, correspondant aux diverses plates-formes technologiques existantes.

Elles peuvent intervenir au niveau de la puce ou de la mise en boîtier auquel cas on parle d'intégration 3D du circuit intégré ou 3D-IC. Si elles sont réalisées après l'élaboration des dispositifs sur les plaquettes, on parle d'interconnexion 3D au niveau de la plaque ou 3D-WLP *(3D-Wafer Level Packaging)*. Lorsqu'ils sont intégrés dans le CMOS on parle d'intégration 3D monolithique.

Ces technologies se traduisent par des densités et des capacités différentes des interconnexions 3D. Le choix de la technologie dépend des exigences d'une application donnée en termes d'interconnexions.

I.7.1. L'architecture faible densité : 3D-WLP

Comme son nom l'indique, dans cette architecture, les TSV sont réalisés à l'échelle de la plaquette. Ici, la densité des interconnexions s'étend de 16 à 100 par mm^2 et leurs diamètres sont élevés, de l'ordre de dizaines de microns jusqu'à une centaine. Le 3D-WLP s'est largement installé dans l'industrie de la microélectronique en raison des demandes de dispositifs de faibles facteurs de forme dans les appareils électroniques portables (Figure I-19). Les interconnections étant réalisées après les dispositifs sur la plaquette, cette architecture donne l'avantage de s'affranchir de toutes interférence entre les procédés des différents niveaux interconnectés.

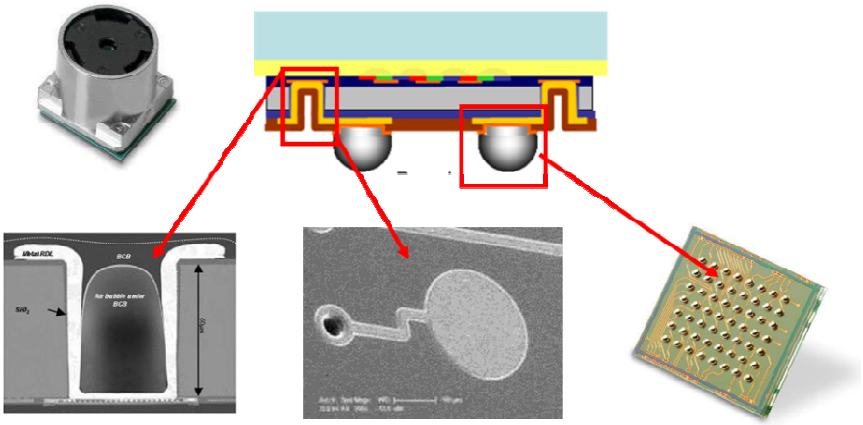


Figure I-19: Représentation d'un imageur CMOS en 3D-WLP

Les dispositifs actuels bénéficiant de ce type d'intégration sont les microsystèmes électromécaniques (MEMS), les capteurs, les imageurs ainsi que l'électronique flexible. Ces dispositifs peuvent être trouvés dans une gamme étendue de produits tels que les caméras, les téléphones, les netbooks, ordinateurs portables et consoles de jeux.

Une des limites de cette architecture est la faible densité des interconnexions. Cette architecture dans laquelle le but est de permettre l'intégration d'un circuit unitaire, et non de permettre plusieurs niveaux, est également appelé intégration 2,5D.

I.7.2. L'architecture moyenne densité : 3D-IC

L'architecture appelée, elle, 3D-IC, vise à intégrer plusieurs niveaux de dispositifs réalisés avec des technologies différentes, afin d'obtenir un circuit final compact proposant des fonctionnalités variées.

Par rapport à l'intégration 2,5D, sa spécificité est d'intégrer les interconnexions sur les deux faces du dispositif afin de permettre l'empilement. Le nombre de connexions mise en œuvre dans cette intégration 3D car le signal sera véhiculé entre les différents composants du dispositif pour y être traité. On parle densité moyenne avec un nombre de connexion compris entre 400 et 1000 par mm^2. Cette architecture implique que l'intégration à 3 dimensions soit pensée lors du design des différents éléments du dispositif et que le fabricant maitrise la réalisation de la technologie conventionnelle ainsi que de l'aspect 3D. Elle est généralement réservée à des fondeurs et intègre diverses technologies logiques, analogiques, et fonctionnalités mémoire, processeur, capteur, puissance... On emploie généralement le terme de *partitionning* pour nommer l'intégration de ces diverses technologies.

Parmi elles, la notion d'interposeur est très répandue et elle vise à utiliser la technologie 3D pour réaliser un support permettant d'intégrer les dispositifs et les connecter au circuit imprimé.

La Figure I-20 montre l'intégration d'un processeur digital sur un circuit analogique réalisé par ST à l'aide d'une technologie 3D-IC.

En raison de leurs hautes densités dans le dispositif, le diamètre des vias doit être réduit. Les valeurs des diamètres communément utilisées sont comprises entre 3 et 10 µm.

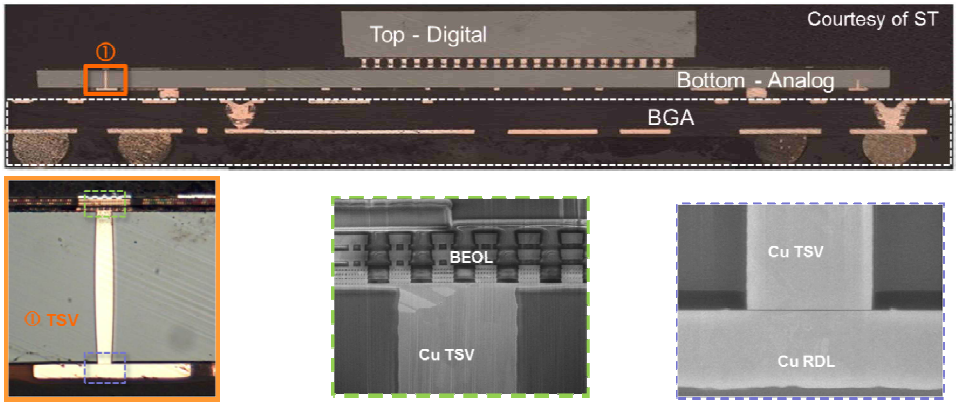


Figure I-20: Présentation d'un dispositif 3D-IC digital sur analogique [11]

I.7.3. L'architecture très haute densité : 3D monolithique

Comme expliqué précédemment, la qualité des circuits intégrés 3D à base de TSV dépend fortement de leurs dimensions et sont limités à des intégrations logique-sur-analogique ou des logique-sur-logique avec un nombre relativement limité d'interconnexions.

L'augmentation du nombre de signaux à véhiculer et les limitations apportées par la loi de Moore en temps de propagation du signal entre deux transistors situés sur deux cotés d'un circuit conduisent au développement d'une nouvelle technologie d'intégration entrainant la superposition en 3D des transistors unitaires eux même. On intègre dans ce cas des dispositifs CMOS entre eux. Cette technologie émergente est appelé 3D monolithique [12]. La Figure I-21 montre une première réalisation du Léti; la superposition de deux transistor de 50 nm séparés par 20 nm de diélectrique.

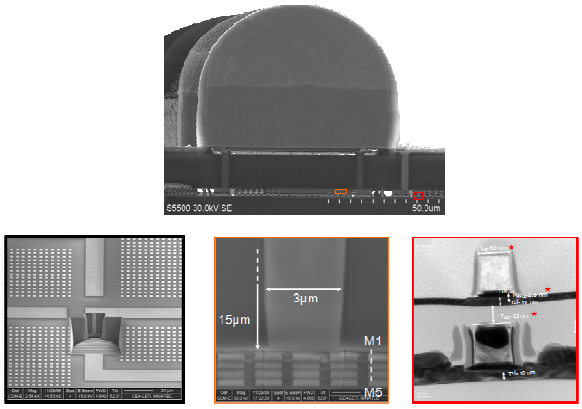


Figure I-21: Présentation d'un dispositif 3D haute densité

Afin de véhiculer un signal ayant tant de connexions, les connexions traditionnelles ne seront plus adaptées et une intégration utilisant un collage moléculaire de lignes de métaux submicroniques devra être développée couplée à des TSV de très petites dimensions. C'est ce qui est montré dans la Figure I-21 où l'image montre le facteur d'échelle entre une connexion externe (*bumps*), les interconnexions cuivre (0,2 μm environ), le TSV haute densité (2 μm de diamètre) et la représentation du futur transistor (50 nm).
Il s'agit de la technologie la plus avancée en développement.

I.8. Le TSV : technologie clés de l'intégration 3D

La technologie d'interconnexion 3D par les TSV se compose essentiellement de trois principaux modules de traitement:

- Le module de TSV
- L'amincissement et les procédés de connexions en faces arrière (FAR)
- La matrice ou le processus d'empilement de plaques

Chacune de ces étapes nécessite des équipements et des technologies de traitements spécifiques et peut être exécutée par les différentes parties de la chaîne de réalisation de la microélectronique.
Un TSV ou via traversant est une connexion galvanique traversant le silicium, qui permet de reprendre le contact sur la face arrière d'une plaque. Il est isolé électriquement du substrat et des autres TSVs (Figure I-22). La couche d'isolation entourant le conducteur de TSV est appelée le liner TSV. La fonction de cette couche est d'isoler électriquement les TSVs les uns des autres et du substrat.
Il existe une grande variété de techniques pour réaliser des vias. Son élaboration proprement dite peut être effectuée avant, pendant ou après le processus de fabrication du circuit intégré. Cependant, un certain nombre de caractéristiques communes existent quelle que soit l'architecture considérée. Un trou doit être gravé dans le substrat, ensuite il est rempli d'un métal conducteur électriquement isolé du substrat de silicium par une couche diélectrique généralement composée de dioxyde de silicium (SiO_2). Les matériaux conducteurs communément utilisés sont le cuivre (Cu), le tungstène (W), ou le silicium polycristallin.
Les paramètres électriques d'un TSV, à savoir, la résistance, l'inductance et la capacitance sont fortement dépendants de la structure du TSV à la fois du point de vue géométrique mais également dans le choix des matériaux.

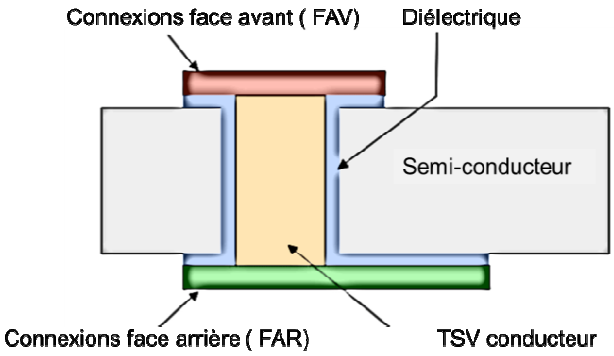


Figure I-22: Représentation schématique d'un TSV

La géométrie du TSV varie en fonction de la technologie d'empilement 3D. La zone traversée par le courant peut avoir différentes formes : carrée, rectangulaire, circulaire, elliptique, polygonale etc. En outre, la surface latérale du conducteur peut être cylindrique ou conique. En général, la géométrie et les matériaux utilisés sont les mêmes dans tous les TSVs pour un dispositif donné, ce qui simplifie l'optimisation des procédés technologiques. Pour les vias circulaires, le diamètre varie de 1 µm à quelques dizaines de microns

I.9. Types d'intégration 3D verticale

En fonction de l'étape du procédé microélectronique dans laquelle son élaboration intervient, on peut distinguer trois grandes catégories d'intégration de vias traversants :

- Le *« Via-first »*. Ici la fabrication du TSV se fait avant la réalisation du transistor.
- Le *« Via-middle »*. La réalisation du via se fait entre le transistor et les étapes d'interconnexions dits BEOL (*Back End Of Line*).
- Le *« Via- Last »* la fabrication du TSV se fait après la réalisation du dispositif complet.

I.9.1. Le Via first

Dans le schéma d'intégration dit via first (Figure I-23), le TSV est élaboré avant la réalisation du circuit, intégrant le FEOL (Front End Of Line) correspondant aux dispositifs actifs et le BEOL correspondant aux interconnexions.

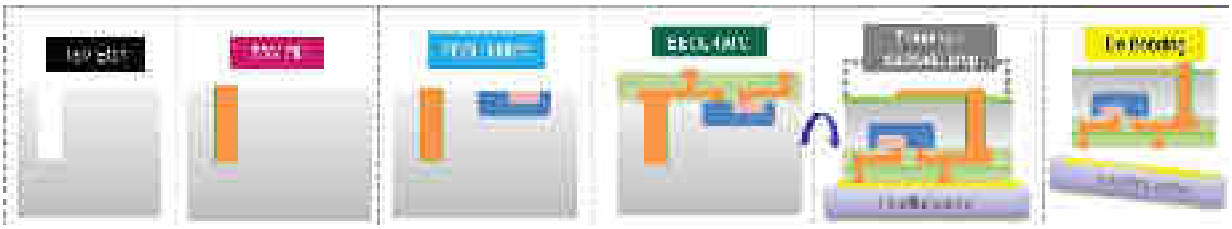


Figure I-23: Schéma d'élaboration d'un via first (source Yole)

Ces vias doivent donc être compatibles avec le budget thermique lié aux procédés FEOL qui est de l'ordre de 1000°C. Le choix des matériaux qui entrent en jeu dans les différents procédés est fait en conséquence. Généralement le polysilicium est utilisé pour le remplissage des TSV first. Ils sont de haute densité avec des diamètres faibles de l'ordre de 3 à 10 microns. Ce schéma d'intégration a l'avantage d'engendrer de faibles coûts de fabrication liés aux procédés d'élaboration du via. Les difficultés rencontrées viennent essentiellement du matériau de connexion, le polysilicium, relativement peu conducteur et engendrant de fortes contraintes. Pour cela, cette technologie a été une des premières étudiées mais est peu usité aujourd'hui.

I.9.2. Le Via middle process

Dans le schéma d'intégration via middle (Figure I-24), le TSV est réalisé après le transistor et avant les étapes d'interconnexions BEOL [13]. Il y a plus de flexibilité dans le choix des matériaux en comparaison à la technologie via first car nous sommes moins limités par le budget thermique. Les matériaux de remplissage peuvent être le cuivre, le tungstène ou le polysilicium. Le matériau le plus utilisé aujourd'hui reste le cuivre.

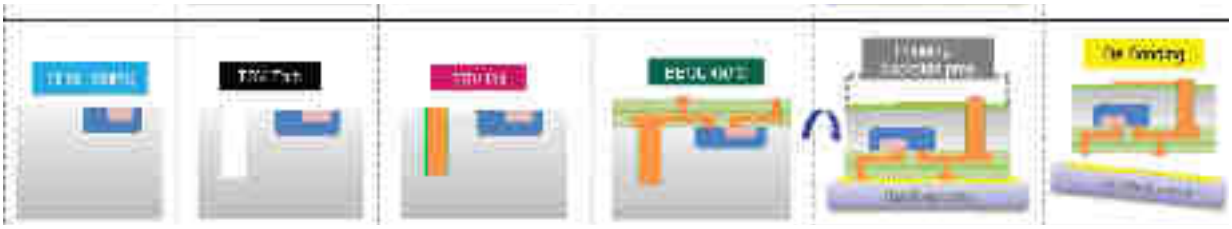


Figure I-24: Schéma d'élaboration d'un via middle

Cependant, le bilan thermique des procédés est limité par la température des procédés BEOL qui est de l'ordre de 400°C, afin d'assurer l'intégrité des composants. Un des inconvénients de ce schéma d'intégration est la contrainte engendrée par le cuivre dans le système et plus précisément le CMOS environnant. Les vias doivent donc avoir le plus petit diamètre possible pour limiter leurs impacts sur les composants. Le diamètre des TSV varie de 3 à 10 microns et l'intégration est de haute densité ce qui permet d'empiler davantage de composants avec ce schéma. La grande densité des vias impose de conserver une grande épaisseur du substrat de silicium autour du TSV après l'étape d'amincissement afin d'assurer la rigidité du dispositif. Par conséquent, les vias sont très profonds dans cette architecture. Le rapport entre la profondeur et le diamètre va définir le facteur de forme (Figure I-25) des vias A.R *(aspect ratio)* défini dans l'équation I-1. Les vias *middle process* présentent donc des facteurs de formes élevés.

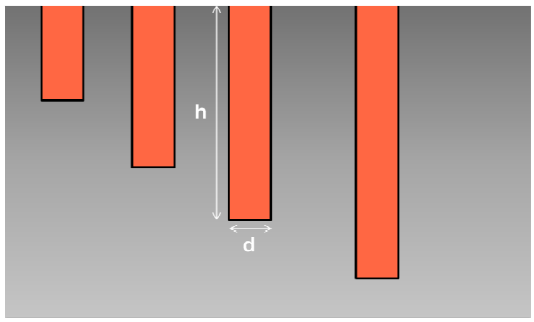


Figure I-25: Représentation du facteur de forme des vias

$$A.R = \frac{d}{h} \qquad \text{I-1}$$

Cette technologie présente l'avantage pour les différents acteurs que sont généralement les fonderies, d'être maîtres d'œuvre de l'architecture complète. Ceci permet de minimiser le coût de fabrication lié aux TSV en comparaison au coût des nœuds technologiques adjacents. C'est le schéma préconisé aujourd'hui pour les technologies 3D-IC ainsi que les interposeurs sur silicium.

I.9.3. Le Via last

Ici, le via est réalisé par la face arrière du substrat quand le circuit est achevé. Il est généralement élaboré à la suite de l'amincissement du substrat. Le bilan thermique des procédés est donc limité par la température supportable par la colle utilisée qui est de l'ordre de 200°C environs.

Figure I-26: Schéma d'élaboration d'un via last

Dans ce schéma d'intégration (Figure I-26), les TSV sont de moyenne densité avec des diamètres relativement grands de l'ordre de quelques dizaines de microns et de profondeur du même ordre de grandeur, ils sont de faibles facteurs de forme. Cependant, nous n'avons pas besoin de les remplir totalement. Certaines applications nécessitent juste une couronne de matériaux conducteurs dans le TSV appelé « Liner ». La difficulté technique de la technologie via last est l'alignement du TSV avec le transistor déjà réalisé.

Cette technologie donne l'avantage de pouvoir travailler sur des composants fabriqués par d'autres acteurs. Ceci implique que les coûts associés doivent être limités pour que celle-ci soit viable. Le via last est très préconisé dans le 3D-WLP. Les acteurs majeurs de cette architecture d'intégration sont les assembleurs communément appelés OSAT (Outsourced Semiconductor Assembly and Test).

I.10. Etapes d'élaboration du TSV middle process

Le choix de la technologie utilisée dans ce projet de thèse s'est porté stratégiquement sur le schéma d'intégration de type TSV middle. L'objectif secondaire est de développer des procédés compatibles avec l'intégration TSV last et en particulier la gestion du budget thermique.

Cette partie est dédiée à la description des différentes étapes de l'élaboration du *TSV middle*.

I.10.1. Gravure

Les TSV ne sont généralement pas entièrement gravés à travers la plaque de silicium. Il existe deux approches pour graver un via. Soit on procède à l'aveugle par la face avant soit on grave le via jusqu'à atteindre une couche d'arrêt présente sur la face arrière. Une bonne gravure doit engendrer le moins de rugosité et de non uniformité possible sur les flancs du via.

La technique de gravure la plus fréquente est la gravure "Bosch™", qui consiste à alterner les étapes de gravure et de passivation (Figure I-27).

Cette alternance permet d'éviter une gravure isotrope du silicium. Au cours de l'étape de passivation, un polymère est déposé sur la surface de Si. Au cours de l'étape de gravure de Si, le polymère est facilement éliminé de la surface de fond du via, tout en restant sur la paroi latérale du via, assurant la protection de la paroi latérale précédemment gravée [14].

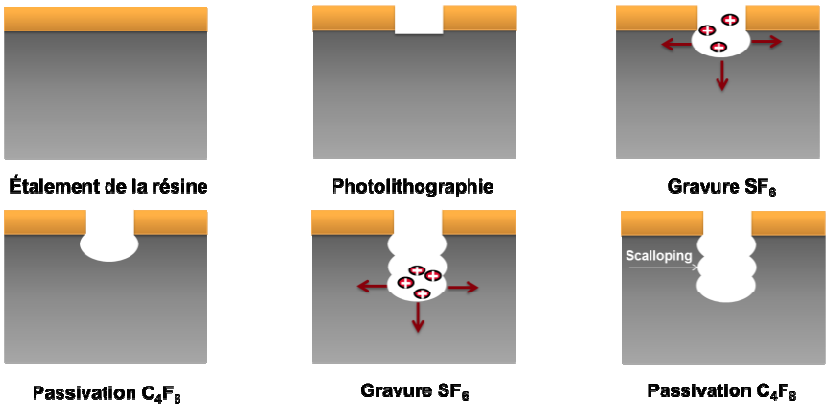


Figure I-27: Représentation du procédé de gravure Bosch™

Un des effets indésirables de cette technique est la formation des topographies sur la paroi latérale du Si appelés *« Scalloping »*.

Après la gravure, le nettoyage du TSV est un processus critique. Les polymères déposés au cours du cycle de passivation de la gravure Bosch™ doivent être entièrement retirés avant les traitements ultérieurs. En effet ces polymères s'ils ne sont pas éliminés entraineront des interfaces faibles entre les matériaux d'élaboration et de potentiels défauts de fiabilité.

I.10.2. Isolation

Afin d'isoler électriquement les TSV du substrat de Si, une couche d'isolation est requise. Le dépôt de la couche d'isolation du TSV doit être compatible avec l'ensemble des procédés d'intégration. Cela implique pour le "via middle" une température acceptable pour le composant du front-end et une température de dépôt compatible avec les interconnexions du back-end dans le cas du « via last ». Il faut également assurer la compatibilité avec les matériaux utilisés pour le collage temporaire.

Idéalement, cette couche doit être conforme et aplanir le Si sur les parois latérales du TSV après la gravure. Les revêtements les plus utilisés sont des couches d'oxydes ou des oxynitrures de silicium déposés par CVD. Le SiO_2 déposé par PECVD à partir du précurseur TEOS est un des matériaux usuels pour la couche d'isolation.

I.10.3. Métallisation

Le procédé de métallisation du TSV est constitué de trois principales étapes. Après l'élaboration de la couche d'isolation, il consiste au dépôt d'une fine couche métallique de barrière à la diffusion du cuivre qui sera suivie du dépôt d'une couche d'amorçage du remplissage électrochimique du cuivre. On procède finalement au remplissage du TSV par le cuivre comme le montre la Figure I-28 ci –dessous.

Figure I-28: Les étapes de la métallisation des vias

Les différents procédés d'élaboration de ces couches doivent être compatibles avec les exigeances de chaque architecture d'intégration.

- **Barrière de diffusion**

Le cuivre est connu pour être à l'origine de défaillances de composants dans les circuits intégrés. Il est un contaminant majeur du silicium car son coefficient de diffusion est très élevé en comparaison à d'autres métaux (Figure I-29). Ainsi, une couche mince de cuivre déposée directement sur un substrat de silicium pourra immédiatement diffuser au sein de ce dernier, et générer un court-circuit entre différents vias. Le coefficient de diffusion du cuivre dans le silicium à 400°C est d'environ $4{,}7.10^{-3}$ mm².s-1 [15], [16]. Lors d'un recuit à 400°C pendant 30 min, recuit généralement utilisé pour le BEOL, une contamination très localisée s'étend après recuit sur 8,5 mm². Afin d'éviter la migration du cuivre constituant le TSV dans le silicium, une barrière de grande qualité est nécessaire.

Dans la microélectronique, les matériaux réfractaires et leurs carbonitrures sont généralement utilisés comme barrière à la diffusion. Ces matériaux sont le Ti, TiN, TiW, Ta, TaN, WN, WCN, CoW, TaN/Ta. La couche barrière permet également d'améliorer l'adhérence aux interfaces entre les différents revêtements du TSV.

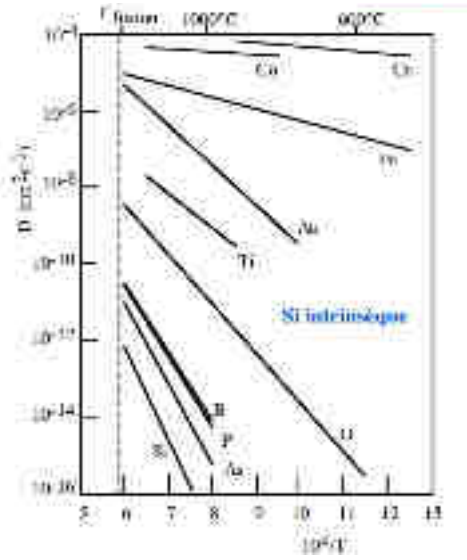


Figure I-29: Coefficient de diffusion du silicium dans les métaux

Les procédés les plus répandus pour le dépôt de la barrière sont les techniques de dépôts physiques et chimiques en phase vapeur dits respectivement PVD et CVD. La PVD qui est la technique de référence dans l'industrie de la microélectronique présente des limitations liées à la conformité du revêtement dans les TSV. Cependant, il présente l'avantage de donner des couches très adhérentes, de haute qualité à des coûts d'exploitation faibles. L'amélioration des équipements de PVD a été faite ces dernières années et la PVD ionisée est une technique qui permet d'améliorer de façon considérable les limitations de la PVD classique. Cette technique reste néanmoins limitée pour les facteurs de forme des vias dans les exigences technologiques actuelles. Différentes formes de CVD permettent de déposer la barrière dans des TSV à facteurs de forme agressifs.

- **Couche d'accroche**

La couche d'accroche ou d'amorçage encore appelé «Seed layer» est un film qui permet d'assurer la continuité électrique du cuivre dans le via et d'initier son remplissage électrochimique. Les technologies utilisées ici découlent des technologies d'intégration damascène du BEOL à la grande différence que nous avons à faire à des structures de facteurs de formes élevés. La technologie dominante était jusqu'à présent la PVD mais elle est limitée pour les hauts facteurs de forme comme dans le cas de la barrière. Des techniques par CVD de Cu sont étudiées pour surmonter ce problème. D'autres solutions alternatives existent tel que l'électro-greffage, les dépôts chimiques et la croissance directe sur la barrière. Le matériau utilisé pour la « Seed » est généralement le cuivre. Le tungstène ou les alliages de titane et de tungstène peuvent également être envisagés.

- **Remplissage du TSV**

Pour réaliser des structures TSV conducteurs, on utilise des dépôts électrochimiques (ECD) de Cu, ou de W en fonction du type d'intégration [17].

Les matériaux usuels utilisés pour le remplissage des différentes technologies 3D sont représentées dans la Figure I-30 suivant.

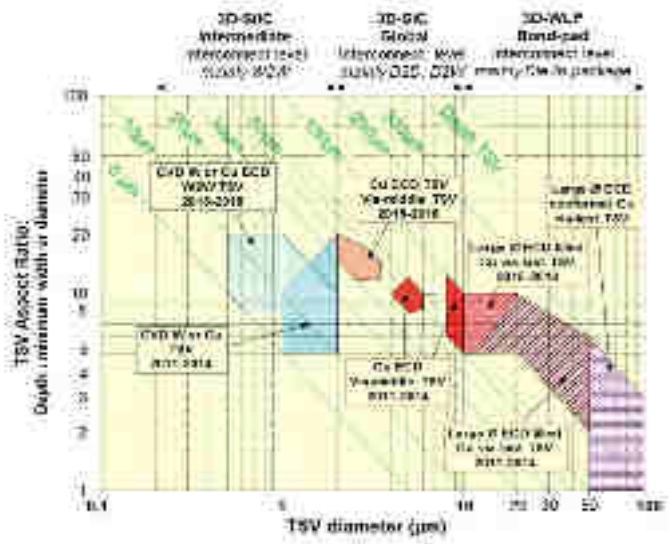


Figure I-30 : Matériaux de remplissage des TSV pour les types d'intégration (source ITRS).

Le principal défi du procédé électrochimique de Cu dans les TSV est de réaliser un remplissage sans vide dans les vias. Ceci est obtenu en contrôlant soigneusement les additifs de la solution de remplissage, qui accélèrent le procédé du fond du via vers la surface de la plaque tout en inhibant la croissance latérale. Les processus qui en résultent sont lents et nécessitent un équipement qui peut exécuter plusieurs plaques en parallèle. Après le dépôt ECD de Cu, le via est recuit pour éviter le problème d'extrusion du Cu du TSV rempli.

D'autres techniques sont utilisées pour remplir les TSV en l'occurrence, les dépôts par CVD peuvent être utilisés pour remplir les TSV de faible diamètre avec des facteurs de formes élevés.

I.10.4. Polissage mécano-chimique

Le polissage mécano-chimique communément appelé CMP pour « Chemical-Mechanical-Polishing » est devenue la technologie standard pour l'aplanissement nécessaire dans les interconnexions [18]. Dans le cas des TSV, cette technique intervient après l'étape de métallisation pour enlever la sur-épaisseur à la surface de la plaquette de silicium des différents matériaux déposés dans le dispositif ; Le cuivre et la barrière sont les matériaux qui subissent le plus la CMP dans les technologies 3D.

Ce polissage utilise une solution chimique d'attaque ainsi qu'un abrasif à grains très fins subnanométriques, appelé *« slurry »*. Au fur et à mesure que la taille des composants diminue alors

que la taille des plaques augmente continuellement, les exigences de l'aplanissement augmentent au fil du temps. Tout processus d'aplanissement a l'obligation de produire une surface plane et exempte de défauts de manière adéquate à travers la plaque. Cela doit être fait systématiquement à un coût global raisonnable.

I.10.5. Étapes de procédés en face avant (FAV) et face arrière (FAR)

• Les procédés en face avant

Il s'agit de l'étape de fabrication du composant où les dispositifs actifs sont interconnectés avec des fils métalliques sur la plaque.

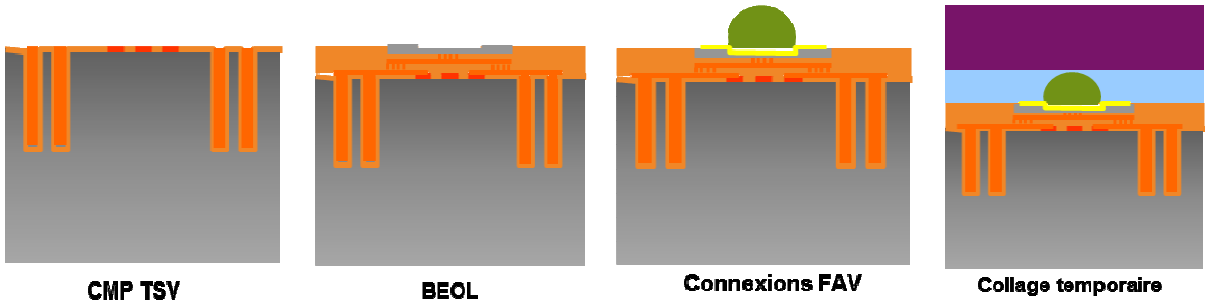


Figure I-31: Réalisation des procédés en face avant (FAV)

Après l'étape du polissage mécano-chimique, ce processus intègre les niveaux damascènes sur le dispositif. Il comprend également les isolants et les contacts métalliques qu'on peut aussi appeler MEOL (middle-of-the-line) bien que le terme «MEOL» soit rarement utilisé. Il s'agit également de la réalisation des piliers de soudures et d'interconnexion, des lignes de routages ainsi que le collage temporaire du substrat à l'aide d'un adhésif sur un support, qui permettra de mieux manipuler la plaquette pendant la réalisation des étapes en face arrière (Figure I-31).

Le choix du système de support temporaire de plaque constitue une étape critique du procédé de collage car il doit être extensible aux traitements après l'étape d'amincissement [19].

La couche de colle entre la plaque et le support doit être stable pendant toutes les étapes de traitement du TSV et devrait être en mesure de se détacher, sans laisser de résidus ou sans endommager la puce 3D.

• Les procédés en face arrière

Cette étape regroupe tous les procédés qui vont permettre de venir reprendre le contact par la face arrière du TSV.

Pour une intégration de type via-last, cela peut être l'étape de fabrication du TSV proprement dite. Pour le via-middle, ce procédé consiste en l'exposition du TSV sur la face arrière de la plaque, suivie par une passivation, puis la réalisation des lignes de redistribution et des plots d'interconnexion dit bumps. Ces procédés peuvent être très étendus et nécessiter des températures relativement élevées.

I.11. Contribution de la thèse

Ce travail de thèse a été effectué au CEA-Léti MINATEC à Grenoble, dans le service des dépôts du département des technologies Silicium.

I.11.1. Objectif de la thèse

Les facteurs de forme des TSV devenant de plus en plus élevés, les équipements standards dédiés à leur élaboration s'approchent tous de leurs limites de procédés. Afin de remplir les exigeantes technologiques liées au développement des futures générations de vias à très forts facteur de forme, il est nécessaire de trouver des solutions alternatives que ce soit en terme de design ou de procédés.

L'objectif du CEA- Léti étant de fournir à ses clients une ligne d'intégration 3D complète sur des plaquettes de silicium de 300 mm de diamètre, ce projet de thèse est axé sur le développement des solutions de métallisation des TSV pour l'intégration 3D des composants microélectroniques. Il n'a cependant pas la prétention de résoudre toutes les problématiques liées à la métallisation. Comme dans toute révolution technologique, beaucoup de choses restent encore à écrire.

Cette thèse traite du développement et de l'optimisation des procédés réalisés par des dépôts chimiques à partir des précurseurs organométalliques (MOCVD) pour la métallisation des TSV. Pour ce faire un des défis majeurs est dans un premier temps, la réalisation d'une barrière à la diffusion du cuivre ; performante et fiable dans les conditions d'intégration. Ensuite les solutions existantes pour la couche d'accroche de Cu sont optimisées dans le but de trouver leurs limites afin de proposer des alternatives à explorer.

Ce projet s'articule principalement autour de l'architecture dite du via middle bien que pouvant s'étendre aux applications de type via last.

I.11.2. Contexte de la thèse

Le CEA- Léti a adopté une approche stratégique pour apporter une valeur ajoutée à la 3D en construisant une boîte à outil générique incluant des procédés en étroites collaborations avec les fournisseurs et les équipementiers. A travers un nombre limité de schémas d'intégrations différents, l'objectif est de transformer les idées en démonstrateurs fonctionnels et produits à des prix attractifs pour ses partenaires.

Un exemple de ces partenariats stratégiques est la mise en place d'un laboratoire commun entre le CEA- Léti et SPTS Technologies, groupe équipementier mondial afin de développer des procédés phares pour les TSV. Ces procédés incluent la gravure, le diélectrique d'isolation, et les métaux barrières et couche d'accroche. Cette collaboration a pour objectif d'optimiser les technologies de gravure et de dépôts utilisés pour créer les futures générations de TSV à forts facteurs de forme.

Les TSV à métalliser ont une profondeur minimale de 80 µm pour un diamètre de 10 µm. En effet, travailler dans des tranchées aussi profondes entraine des difficultés liées à la géométrie et aux conditions d'intégration. Ces problématiques sont en l'occurrence, la continuité et la conformité des films dans le TSV, l'adhérence des couches aux différentes interfaces, la

compatibilité avec les autres étapes de l'intégration et la gestion des contraintes induites pendant l'intégration.
Le choix des matériaux ainsi que leurs procédés d'élaboration vont jouer un rôle de premier ordre dans ces problématiques.
Un des plus grands défis reste cependant l'adaptation des outils de caractérisation des couches dans ces topologies. En réalité, les techniques de caractérisation standards ne permettent pas d'accéder à l'information dans ces topologies. Un objectif majeur de ce projet sera de construire des protocoles de caractérisation des couches dans les vias en utilisant les techniques de caractérisations standards dédiées aux couches planes.

I.11.3. Choix des matériaux

Le titane et le tantale ainsi que leur nitrure sont les matériaux de référence pour la barrière de diffusion dans le domaine de la microélectronique. Le tantale reste le matériau de référence pour le cuivre damascène. Cependant les films de tantale engendrent des contraintes élevées dans les couches. Quand bien même la problématique de contrainte serait levée, ce matériau est limité pour certains schémas d'intégration qui nécessitent la gravure chimique de la barrière. En effet, il n'existe pas de solution de gravure chimique du nitrure de tantale.
Par ailleurs les prix du tantale se sont envolés et ont atteint plus de cinq fois leur valeur initiale en l'espace de quelques années [20]. De plus la plupart des minerais susceptibles de combler les besoin du marché en tantale sont dans des régions où la situation géopolitique est instable. Pour toutes ces raisons, notre choix du matériau barrière pour l'intégration 3D des vias dans la collaboration entre le CEA- Léti et SPTS Technologies s'est porté sur le titane et son nitrure.
Pour l'intégration 3D, l'épaisseur de ces couches ne doit pas dépasser quelques dizaines de nanomètres afin de ne minimiser son influence sur la conductivité du via. Elles sont totalement intégrées dans la fabrication du dispositif et leurs caractéristiques doivent être maintenues tout au long du procédé de fabrication et du fonctionnement du circuit.

I.11.4. Choix des techniques d'élaboration

Les facteurs de forme actuels des vias sont de l'ordre de 7:1 à 10:1 et iront jusqu'à 15:1 et plus dans un future proche. Les outils actuels étant tous à la limite de leurs procédés il est nécessaire de trouver des solutions alternatives pour la métallisation de ces vias traversants.
La pulvérisation cathodique standard (PVD) et sa version optimisée par ionisation (iPVD) atteignent leurs limites. Le but est de rechercher des solutions alternatives en terme de procédés et d'outils pour le remplissage des vias à des coûts attractifs afin de les étendre aux futures générations de vias à très hauts facteurs de forme , supérieur à 10:1.
Les dépôts par PVD Ti et son nitrure TiN pour la barrière ainsi que le cuivre pour la Seed conduisent à des films non continus dans le TSV. La technique iPVD de pulvérisation avancée permet d'obtenir une épaisseur de l'ordre de 1 à 5 % de la valeur déposée en surface, dans le via. Cette valeur qui est la référence aujourd'hui et difficilement extensible. Il existe d'autres techniques d'élaboration telles que les dépôts par couches atomiques (ALD) qui conduisent à des

couvertures de marches excellents supérieurs à 98% mais à des couts très élevés pour le nitrure de titane. Cette solution est inexistante à l'échelle industrielle pour les couches de cuivre. D'autres solutions comme l'électro-greffage a de bonnes potentialités mais soufrent de son manque de maturité technologique.

Au vu de l'expérience du CEA- Léti, des résultats obtenus en termes de couverture de marche, et du compromis entre le coût et la performance, le dépôt chimique en phase vapeur à partir des précurseurs organométalliques (*Metal Organic Chemical Vapor Deposition*) des couches métalliques est la technique de dépôt préconisée dans le développement commun LETI-SPTS. Pour les barrières de TiN le procédé sera développé à 200 °C. Le choix stratégique de faire un développement du procédé à basse température permet d'assurer la compatibilité des solutions de métallisation avec les architectures de type via last dans lesquelles les procédés sont limités par la température de la colle.

La solution de MOCVD de cuivre est exploratoire dans ce projet.

I.12. Références

[1] N. Crafts, "The contribution of new technology to economic growth: lessons from economic history," *Rev. Hist. Económica*, vol. 28, no. 03, pp. 409–440, 2010.

[2] J. S. Kilby, "Miniaturized electronic circuits," US3138743 (A), 23-Jun-1964.

[3] "semiconductors Strategies," *Health*. [Online]. Available: http://www.semiconductors.org/.

[4] "The Nobel Prize in Physics 1956," *Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014. Web.* [Online]. Available: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1956/. [Accessed: 13-Oct-2014].

[5] "Nonlinear circuit device utilizing germanium," 2530110, 14-Nov-1950.

[6] G. E. Moore, "Cramming more components onto integrated circuits," *Electron. Mag.*, vol. 38, no. 8, pp. 114–117, Avil 1965.

[7] "Intel Content Library," *Intel*. [Online]. Available: http://www.intel.com/content/www/us/en/library/find-content.html. [Accessed: 13-Oct-2014].

[8] I. L. Markov, "Limits on fundamental limits to computation," *Nature*, vol. 512, no. 7513, pp. 147–154, Aug. 2014.

[9] C.-K. Lee, T.-C. Chang, J. H. Lau, Y.-J. Huang, H.-C. Fu, J.-H. Huang, Z.-C. Hsiao, C.-T. Ko, R.-S. Cheng, P.-C. Chang, K.-S. Kao, Y.-L. Lu, R. Lo, and M.-J. Kao, "Wafer Bumping, Assembly, and Reliability of Fine-Pitch Lead-Free Micro Solder Joints for 3-D IC Integration," *IEEE Trans. Compon. Packag. Manuf. Technol.*, vol. 2, no. 8, pp. 1229–1238, Aug. 2012.

[10] P. Coudrain, J.-P. Colonna, C. Aumont, G. Garnier, P. Chausse, R. Segaud, K. Vial, A. Jouve, T. Mourier, T. Magis, P. Besson, L. Gabette, C. Brunet-Manquat, N. Allouti, C. Laviron, S. Cheramy, E. Saugier, J. Pruvost, A. Farcy, and N. Hotellier, "Towards efficient and reliable 300mm 3D technology for wide I/O interconnects," in *Electronics Packaging Technology Conference (EPTC), 2012 IEEE 14th*, 2012, pp. 330–335.

[11] G. Druais, P. Ancey, C. Aumont, V. Caubet, L.-L. Chapelon, C. Chaton, S. Cheramy, S. Cordova, E. Cirot, J. Colonna, P. Coudrain, T. Divel, Y. Dodo, A. Farcy, N. Guitard, K. Haxaire, N. Hotellier, F. Leverd, R. Liou, J. Michailos, A. Ostrovsky, S. Petitdidier, J. Pruvost, D. Riquet, O. Robin, E. Saugier, and N. Sillon, "3D integration demonstration of a wireless product with design partitioning," in *3D Systems Integration Conference (3DIC), 2011 IEEE International*, 2012, pp. 1–5.

[12] P. Batude, M. Vinet, A. Pouydebasque, C. Le Royer, B. Previtali, C. Tabone, J.-M. Hartmann, L. Sanchez, L. Baud, V. Carron, A. Toffoli, F. Allain, V. Mazzocchi, D. Lafond, O. Thomas, O. Cueto, N. Bouzaida, D. Fleury, A. Amara, S. Deleonibus, and O. Faynot, "Advances in 3D CMOS sequential integration," in *Electron Devices Meeting (IEDM), 2009 IEEE International*, 2009, pp. 1–4.

[13] H. Chaabouni, M. Rousseau, P. Leduc, A. Farcy, R. El-Farhane, A. Thuaire, G. Haury, A. Valentian, G. Billiot, M. Assous, F. de Crecy, J. Cluzel, A. Toffoli, D. Bouchu, L. Cadix, T. Lacrevaz, P. Ancey, N. Sillon, and B. Flechet, "Investigation on TSV impact on 65nm CMOS devices and circuits," in *Electron Devices Meeting (IEDM), 2010 IEEE International*, 2010, pp. 35.1.1–35.1.4.

[14] Y.-C. Hsin, C.-C. Chen, J. H. Lau, P.-J. Tzeng, S.-H. Shen, Y.-F. Hsu, S.-C. Chen, C.-Y. Wn, J.-C. Chen, T.-K. Ku, and M.-J. Kao, "Effects of etch rate on scallop of through-silicon vias (TSVs) in 200mm and 300mm wafers," in *Electronic Components and Technology Conference (ECTC), 2011 IEEE 61st*, 2011, pp. 1130–1135.

[15] A. A. Istratov and E. R. Weber, "Physics of Copper in Silicon," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, no. 1, pp. G21–G30, Jan. 2002.

[16] R. N. Hall and J. H. Racette, "Diffusion and Solubility of Copper in Extrinsic and Intrinsic Germanium, Silicon, and Gallium Arsenide," *J. Appl. Phys.*, vol. 35, no. 2, pp. 379–397, Feb. 1964.

[17] C.-Y. Wu, S.-C. Chen, P.-J. Tzeng, J. H. Lau, Y.-F. Hsu, J.-C. Chen, Y.-C. Hsin, C.-C. Chen, S.-H. Shen, C.-H. Lin, T.-K. Ku, and M.-J. Kao, "Oxide Liner, Barrier and Seed Layers, and Cu Plating of Blind Through Silicon Vias (TSVs) on 300 mm Wafers for 3D IC Integration," *J. Microelectron. Electron. Packag.*, vol. 9, no. 1, pp. 31–36, 2012.

[18] J.-C. Chen, J. H. Lau, P.-J. Tzeng, S.-C. Chen, C.-Y. Wu, C. C. Chen, Y. C. Hsin, Y.-F. Hsu, S. H. Shen, S.-C. Liao, C.-H. Ho, C.-H. Lin, T.-K. Ku, and M.-J. Kao, "Effects of Slurry in Cu Chemical Mechanical Polishing (CMP) of TSVs for 3-D IC Integration," *IEEE Trans. Compon. Packag. Manuf. Technol.*, vol. 2, no. 6, pp. 956–963, Jun. 2012.

[19] W. L. Tsai, H. H. Chang, C. H. Chien, J. H. Lau, H. C. Fu, C. W. Chiang, T. Y. Kuo, Y. H. Chen, R. Lo, and M.-J. Kao, "How to select adhesive materials for temporary bonding and de-bonding of 200mm and 300mm thin-wafer handling for 3D IC integration?," in *Electronic Components and Technology Conference (ECTC), 2011 IEEE 61st*, 2011, pp. 989–998.

[20] "Tantalum and Niobium (Columbium): 2014 Market Review and Forecast." Merchant Research and Consulting Ltd, Jun-2014.

Chapitre II

DEPOTS DE SURFACE : RAPPELS THEORIQUES, TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET CARACTERISATIONS

Sommaire

II.1. Physico-chimie des surfaces et interface 47
II.1.1. Définition d'une surface 47
II.1.2. Revêtements: pourquoi modifier la surface et faire des dépôts 48
II.1.3. Notion d'énergie et de tension superficielle 49
II.1.4. Cinétique et thermodynamique des croissances 50
II.2. Méthodes d'élaboration des couches minces 53
II.2.1. Les méthodes de dépôts en phase liquide 54
II.2.1.1. Le dépôt électrolytique 54
II.2.1.2. Le dépôt chimique: *electroless* 54
II.2.2. Les méthodes de dépôts en phase gazeuse 55
II.2.3. Le dépôt physique en phase vapeur 55
II.2.3.1. L'évaporation 55
II.2.3.2. La pulvérisation 56
II.2.4. Notion de conformité du dépôt 58
II.2.5. Les dépôts par PVD ionisé (iPVD) 59
II.2.5.1. Description de la technique 59
II.2.5.2. La pulvérisation réactive 60
II.2.5.3. La notion de re-pulvérisation 62
II.2.6. Le dépôt chimique en phase vapeur 63
II.2.6.1. Généralités 63
II.2.6.2. Mécanismes de la croissance CVD 64
II.2.6.3. Les régimes de la croissance CVD 65
II.2.6.4. Les différences techniques de dépôt CVD utilisés en microélectronique 65
II.2.6.4.a. Dépôt chimique en phase vapeur conventionnel CVD 65
II.2.6.4.b. Dépôt chimique en phase vapeur assistés par plasma PECVD 66
II.2.6.4.c. Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression LPCVD 66
II.2.6.4.d. Dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique APCVD 66
II.2.6.4.e. Dépôt chimique en phase vapeur par filament chaud HWCVD 66
II.2.6.4.f. Dépôt chimique en phase vapeur à partir des précurseurs organométalliques MOCVD 66
II.2.6.4.g. Dépôt chimiques en phase vapeur assistée par lumière, Photoassisted *CVD 67*
II.2.6.4.h. Le dépôt CVD assisté par un rayonnement laser 67
II.3. Les dépôts du nitrure de titane par MOCVD 68
II.4. Techniques de caractérisations 70
II.4.1. Techniques de caractérisations de la structure de couches minces 70
II.4.1.1. La Diffraction des Rayons X (XRD) 70
II.4.1.2. La réflectivité des Rayons X (XRR) 71

II.4.1.3. La spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS) 72
II.4.1.4. La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) 72
II.4.2. Techniques de caractérisations morphologique 73
II.4.2.1. La microscopie à force atomique (AFM) 73
II.4.2.2. La microscopie électronique par balayage (MEB) 74
II.4.2.3. La Sonde ionique focalisée (FIB) 75
II.4.3. Techniques de caractérisation des propriétés barrières 76
II.4.3.1. La mesure de la résistance 4 pointes 76
II.4.3.2. La fluorescence des rayons X en réflexion totale (TXRF) 76
II.4.4. . Techniques de caractérisations du film dans les conditions de l'intégration 77
II.4.4.1. La mesure de la flèche par profilométrie FRT 77
II.4.4.2. La micro-spectroscopie Raman (μRaman) 78
II.4.4.3. La microtomographie Laue 79
II.5. Références 81

Table des figures

Figure II-1: Modèle de surface idéale d'un matériaux 47
Figure II-2: Représentation d'une surface réelle 47
Figure II-3: Propriétés fonctionnelles d'une surface 48
Figure II-4 : Quelques applications des traitements de surfaces 49
Figure II-5 : Image d'une goute d'eau sur une feuille de cactus 49
Figure II-6 : Représentation des défauts de liaisons d'une surface 49
Figure II-7 :Phénomène de mouillabilité d'une surface 49
Figure II-8 : Représentation schématique d'une surface en cours de croissance 50
Figure II-9 : Schéma du Mécanisme de croissance Volmer-Weber 52
Figure II-10 : Schéma du mécanisme de croissance Franck-van der Merwe 52
Figure II-11 : Schéma du mécanisme de croissance Stranski-Krastanov 52
Figure II-12 : Schémas des zones structurales pour la morphologie de croissance de couches minces. a) Représentation de Movchan et Demchishin en fonction de la température de dépôt. b) Diagramme de zones de Thornton en fonction de la température et de la pression de dépôts. 53
Figure II-13 : Schéma du dépôt électrolytique 54
Figure II-14 : Schéma du dépôt catalytique 54
Figure II-15 :Schéma du dépôt par immersion métal fondu 54
Figure II-16 : Schéma du principe de l'évaporation sous vide 56
Figure II-17 : Schéma du dépôt par pulvérisation cathodique 56
Figure II-18 :Représentation schématique d'un système diode et magnetron 57
Figure II-19: Distribution du flux de particule émise en fonction de l'angle d'émission 58
Figure II-20 :Schéma représentatif d'un dépôt conforme 58

Figure II-21 : Schéma représentatif d'un dépôt non conforme....58
Figure II-22: Schéma du dépôt par pulvérisation cathodique ionisé....59
Figure II-23 : Courbe d'hystérésis de la pulvérisation réactive....61
Figure II-24 : Principe du dépôt par pulvérisation réactive et effet getter....62
Figure II-25 :Principe de la re-pulvérisation....62
Figure II-26: Effet de la re-pulvérisation sur les flancs....62
Figure II-27 : Effet de la re-pulvérisation sur le haut....62
Figure II-28: Mécanisme de dépôt dans un réacteur CVD....64
Figure II-29 : Représentation de la molécule de TDMAT....68
Figure II-30 : Représentation de la molécule de TDEAT....68
Figure II-31 : Etude comparative de la vitesse de dépôt en fonction du précurseur....69
Figure II-32 : Représentation de la diffraction des plans atomiques dans un cristal....70
Figure II-33 : Répresentation d'un profil en XRR....71
Figure II-34 : Excitation des atomes par un rayon X en XPS....72
Figure II-35 : Représentation de la spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford....73
Figure II-36 : Repésentation d'un microscopie à force atomique....73
Figure II-37: Principe de la microscopie électronique par balayage....74
Figure II-38 Principe de la sonde ionique focalisée....75
Figure II-39: Principe de la résistance quatre pointes....76
Figure II-40: Principe de la mesure par TXRF....77
Figure II-41: Principe de la microscopie confocale chromatique....78
Figure II-42: Principe de la micro-spectroscopie Raman....79
Figure II-43: Principe de la diffraction Laue....79

Liste des tableaux

Tableau 1 : les differents modes de diffraction....71

Chapitre II. Dépôts de surface : rappels théoriques, techniques expérimentales et caractérisations

II.1. Physico-chimie des surfaces et interface

La physico-chimie des surfaces est une notion liée aux variations superficielles du matériau, générées par les interactions de ce dernier avec son environnement.

De prime abord, la surface est la partie extérieure visible de tout objet. L'ingénieur et le technicien considèrent une surface comme une empreinte de l'outil qui a permis de la réaliser. Le physicien du solide va s'intéresser à l'environnement intrinsèque du matériau en observant à l'échelle nanométrique la structure électronique des atomes de surface. Il existe donc naturellement différentes façons d'appréhender les surfaces ; par exemple en termes d'échelle ou de propriétés. Mais on peut aussi distinguer les surfaces idéales des surfaces industrielles, donc réelles. Les caractéristiques correspondantes et les échelles d'observation ne seront pas nécessairement les mêmes. D'ordre nanométrique voire microscopique dans le premier cas, elle sera mésoscopique et le plus souvent macroscopique dans le second.

II.1.1. Définition d'une surface

Tout matériau évolue généralement dans un environnement donné qui peut être le vide, l'air, un gaz, un milieu aqueux, une phase condensée, un lubrifiant... Cette démarche permet de considérer la surface comme une interface qui peut être solide – gaz, solide – liquide, voire solide – solide. Elle correspond ainsi à une région qui représente la zone de transition entre le volume du matériau et le milieu qui l'environne. La surface est effectivement une discontinuité dans l'arrangement des atomes d'un solide, ce qui lui confère une énergie supérieure à celle du volume [1]. Ses dimensions s'étendent de quelques nanomètres à quelques microns.

La surface idéale d'un matériau solide est définie physiquement comme l'espace de discontinuité entre l'atmosphère ambiante et le volume intrinsèque. Elle correspond aux premières couches atomiques du matériau se succédant par des plans denses séparés par des marches (Figure II-1).

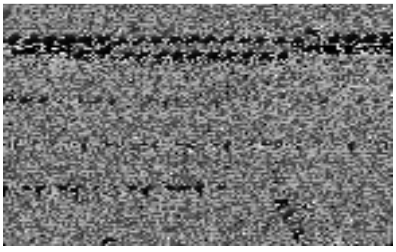


Figure II-1: Modèle de surface idéale d'un matériaux

Figure II-2: Représentation d'une surface réelle

La surface réelle a une épaisseur de composition et de structure différente de celle des matériaux volumiques (Figure II-2). Dans le cas d'un matériau industriel, la couche de surface altérée peut atteindre une épaisseur de quelques microns selon la nature des traitements préalables de mise en forme ou de préparation subis par le matériau.

De nos jours, lorsque l'on parle de l'optimisation des propriétés d'un matériau, métallique ou non, il apparaît clairement que les phénomènes de surface y jouent un rôle fondamental. Ils constituent un des piliers de la physique et de l'ingénierie moderne. Des critères spécifiques des surfaces, liés aux propriétés de mise en œuvre et d'usage des matériaux (Figure II-3) sont à l'origine de nombreux phénomènes métallurgiques.

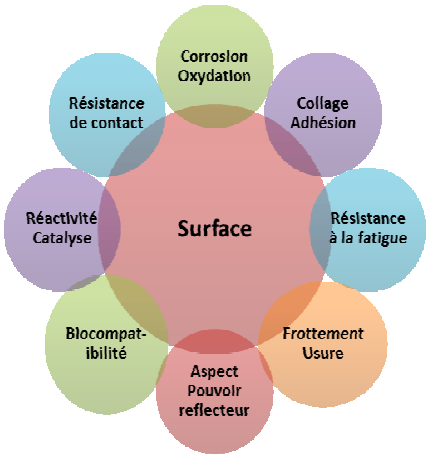


Figure II-3: Propriétés fonctionnelles d'une surface

II.1.2. Revêtements: pourquoi modifier la surface et faire des dépôts

Un revêtement est un procédé qui consiste à déposer un matériau sur un autre. Son objectif est de communiquer à une surface des propriétés qu'elle n'a pas spontanément, ou de créer une fonctionnalité propre au matériau déposé. En d'autres termes, si le métal possède intrinsèquement ces propriétés, une préparation de surface pourra les révéler, sinon un changement de nature de la surface est nécessaire.

De tout temps, l'homme a cherché à protéger ses biens et matériels des affres du temps et de l'environnement : sa maison, ses outils, ses armes, sa barque, ses parures... et de façon contemporaine, ses moyens de transport comme la voiture, l'avion... Pour ce faire, il lui a fallu constamment choisir entre utiliser un matériau intrinsèquement résistant et souvent « noble » ou recouvrir celui-ci par un revêtement ou un matériau plus résistant. Les premières références à un revêtement de protection remontent à 3 000 ans av. J.-C. *« Fais-toi une arche en bois résineux et en roseaux et enduis la de bitume en dehors et en dedans »* [Genèse 7-14]. C'est en ces termes que dans la bible, Dieu donna l'ordre à Noé.

Déjà dans les temps anciens, l'homme a su utiliser les colorants naturels qu'il combinait avec des substances diverses. L'objectif principal était alors d'ordre esthétique, pour décorer par exemple sa demeure posthume. En fait, dès l'antiquité, les procédés artisanaux de décoration et de

protection des surfaces à base de peintures, laques et vernis étaient en plein essor. Pour protéger le fer contre la rouille, les anciens utilisaient une sorte de vernis appelé « l'antipathie » formé de plâtre, de céruse et de poix liquide.

Les quelques points de repère historiques rappelés ci-dessus permettent de jalonner cette histoire fascinante de la protection des surfaces. On constate donc au fil du temps une évolution évidente de la notion de revêtement décoratif à celle de revêtement protecteur et fonctionnalisant.

De nos jours, la quasi-totalité des objets d'utilisation courante a subi un ou plusieurs traitements de surfaces avant d'être mis sur le marché (Figure II-4). Certains de ces traitements encore en cours sont connus depuis plus de 100 ans, quand d'autres apparaissent régulièrement.

Figure II-4 : Quelques applications des traitements de surfaces

Les surfaces ont donc une grande importance technologique et économique, ce qui explique le développement considérable de travaux qui leur ont été consacrés, au point d'avoir donné naissance à tout un secteur d'activité, celui de la « science et ingénierie des surfaces ».

II.1.3. Notion d'énergie et de tension superficielle

Dans toute interface entre deux milieux donnés (un solide, un liquide ou un gaz) il existe une force appelée tension superficielle. Cette grandeur est souvent appelée tension de surface ou énergie d'interface ou bien encore énergie de surface. La tension entre des milieux identiques: deux solides, deux liquides, ou également entre un liquide et un solide est généralement appelée tension interfaciale. C'est cette force qui permet à la goutte d'eau de ne pas s'étaler sur une feuille de cactus (Figure II-5).

Figure II-5 : Image d'une goute d'eau sur une feuille de cactus

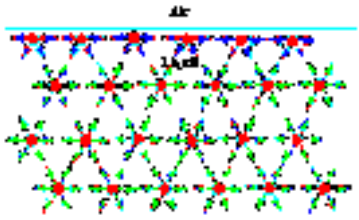


Figure II-6 : Représentation des défauts de liaisons d'une surface

Figure II-7 :Phénomène de mouillabilité d'une surface

Les molécules dans un liquide s'arrangent de sorte que la résultante des forces de cohésion entre elles soit nulle. Cette situation est naturellement la situation énergétique la plus favorable. Toutefois à la surface, l'arrangement fait défaut et la résultante des forces n'est plus nulle (Figure II-6).

L'énergie de surface ΔE représente l'excès d'énergie libre qu'il faut fournir à une surface pour augmenter son aire d'un incrément ΔS en supposant que la température, le volume du solide et le nombre de constituants restent constants. Son unité de mesure est le joule par mètre carré (J/m^2). Dans le cas des solides et des liquides, on fait souvent appel à la notion de tension superficielle γ, qui est une grandeur caractéristique de la surface. Son unité est le newton par mètre (N/m).

A volume et à température constante, cette énergie s'écrit,

$$\Delta E = \gamma \Delta S$$

Les phénomènes de surface permettent aussi d'expliquer pourquoi l'eau aura tendance à s'étaler sur une surface en verre alors que le mercure reste sous forme d'une goutte. Ce phénomène est connu sous le nom de mouillabilité. Elle est fondamentale pour l'ingénierie des surfaces (brasage, soudage, galvanisation, traitements électrolytiques, fragilisation par les métaux liquides, adhésion, collage...)

II.1.4. Cinétique et thermodynamique des croissances

La croissance d'une couche mince se fait en plusieurs phases (Figure II-8).

- L'arrivée ou l'adsorption des particules sur la surface du substrat
- La diffusion en surface
- L'interaction entre ces particules et les atomes du substrat
- La nucléation de la couche
- La croissance en volume
- La diffusion des atomes en volume dans la couche ou dans le substrat

L'existence propre d'une surface ou d'une interface étant liée à une énergie, elle pose de façon générale des problèmes thermodynamiques.

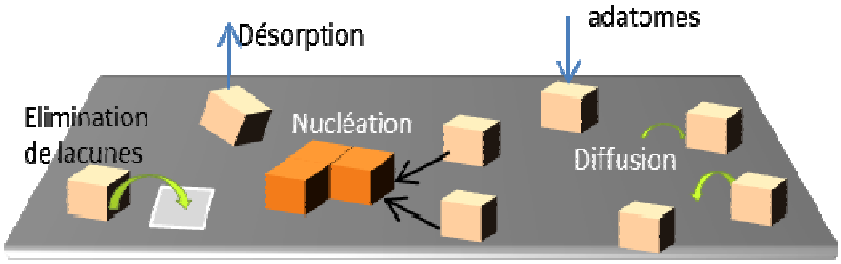


Figure II-8 : Représentation schématique d'une surface en cours de croissance

Lorsqu'un atome incident s'approche d'un substrat, il est soumis, à quelques Angströms de la surface de celui-ci, à une barrière de potentiel énergétique formée par les atomes de la surface. Ces atomes peuvent interagir de plusieurs façons avec le substrat. La nature des forces mise en jeu dans une interface est essentiellement de type « Van der Waals » [2], [3] Ces forces sont des interactions de types électriques engendrées par des moments dipolaires permanents et/ou induits [4]. On parle d'adsorption d'un atome sur la surface ou adatome. Si l'énergie des liaisons mises en jeu est faible, de l'ordre de 0,1 eV par atome, on parle de physisorption.

Grace à l'agitation thermique ou l'énergie cinétique, cet atome peut diffuser sur la surface du substrat pendant une période qui dépend de son énergie de désorption et de la température. Si les conditions de stabilité thermodynamique ne sont pas convenables sur le substrat, il se désorbe. Lors de sa diffusion de surface, si l'atome rencontre un site favorable, il forme chimiquement des liaisons fortes avec le substrat ce qui lui permet de se consolider sur la surface, on parle de Chimisorption [5]. Ces liaisons peuvent être de types covalents ou ioniques.

Cette région est appelé site de germination. En outre, si le site est déjà occupé à l'arrivée de l'adatome, il peut s'unir au germe en formation. Au fur et à mesure que les espèces arrivent à la surface, le nombre et la taille des germes croissent, jusqu'à un maximum.

A l'échelle atomique, la surface du substrat n'est pas rigoureusement plane ; elle est constituée de lacunes, des marches ou de terrasses. La nucléation des germes se fait préférentiellement sur des zones défectueuses de la surface du substrat. Lorsque la taille des germes devient conséquente, des forces de capillarité initient leur coalescence.

Rappelons que la surface d'un solide ou d'un liquide est la zone transitoire, plus ou moins épaisse, entre deux phases où la composition diffère de celle des phases adjacentes.

Les phénomènes de surface font intervenir plusieurs modes de croissance et divers processus physico-chimiques correspondant à des changements dans les liaisons intermoléculaires. Ils dépendent particulièrement des paramètres entrant en jeu dans le procédé d'élaboration de la couche. Ces paramètres peuvent être l'énergie des espèces, la température de dépôt… Le mécanisme de croissance peut être décrit selon le stade de croissance envisagé ou selon l'échelle considérée en l'occurrence, du macroscopique au microscopique.

On distingue trois modes principaux de croissance des couches selon le mode d'assemblage de volumes élémentaires [6].

Dans le premier mode, la croissance dépend du bilan d'énergie de surface du système revêtement-substrat, noté $\Delta\gamma$.

$$\Delta\gamma = \gamma_{revêtement} + \gamma_{substrat} + \gamma_{interface}$$

Où $\gamma_{revêtement}$, $\gamma_{substrat}$, $\gamma_{interface}$ sont respectivement les énergies de surface de la couche, du substrat et de l'interface entre la couche et substrat.

- Lorsque $\Delta\gamma > 0$, le mécanisme de croissance est dit de Volmer-Weber ou tridimensionnel, et la croissance s'effectue par îlots (Figure II-9). Ce mode se produit lorsque la cohésion entre les adatomes est plus forte qu'avec les atomes du substrat et que l'énergie de surface du substrat est faible.

- Pour $\Delta\gamma < 0$, le mécanisme de croissance est dit de Franck-van der Merwe ou bidimensionnel (Figure II-10). Il est avantagé lorsque les liaisons interatomiques du substrat sont les plus fortes. En d'autres termes on l'observe, lorsque $\gamma_{interface}$ est faible et que $\gamma_{substrat}$ est élevée.
-

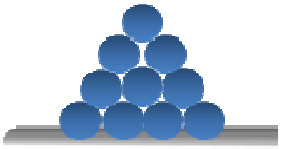


Figure II-9 : Schéma du Mécanisme de croissance Volmer-Weber

Figure II-10 : Schéma du mécanisme de croissance Franck-van der Merwe

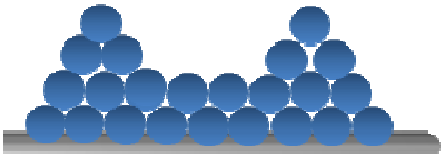


Figure II-11 : Schéma du mécanisme de croissance Stranski-Krastanov

- Dans le troisième mode de croissance il y a une combinaison des deux mécanismes précédents. Le processus est bidimensionnel dans les premiers stades de croissance.
  Au-delà d'une ou plusieurs monocouches atomiques, le mode devient tridimensionnel. On parle de croissance mixte ou de mode de Stranski-Krastanov (Figure II-11). Les origines de cette phase transitoire entre les deux modes ne sont pas totalement assimilées. La différence de paramètre de maille entre le film et le substrat provoquerait une relaxation de l'énergie élastique accumulée. Cette relaxation causerait des défauts dans le film, qui agissent à leur tour comme des sites de nucléation hétérogènes [7].

L'évaluation des énergies de surface étant complexe, il est nécessaire d'analyser les mécanismes de croissance des films continus au-delà même des étapes de nucléation et de coalescence.

A l'échelle macroscopique, Thornton propose un modèle qui met en évidence diverses microstructures existant dans les couches obtenues par pulvérisation cathodique en fonction de la pression et de la température du dépôt [8]. Cette représentation permet dans de nombreux cas une analyse qualitative, en termes d'énergie, des morphologies de couches minces polycristallines obtenues. Moyennant quelques ajustements, ce modèle s'applique aussi bien à d'autres techniques de dépôts sous vide.

Une classification plus complète est proposée par Thornton en se basant sur un modèle, très simple, développé par Movchan et Demchisin [9]. Il y représente schématiquement des zones microstructurales (Figure II-12) en fonction de la pression du dépôt et du rapport de températures T/Tf, où T est la température de dépôt et Tf la température de fusion du matériau déposé. On distingue trois zones principales avec une zone supplémentaire dans le diagramme de Thornton.

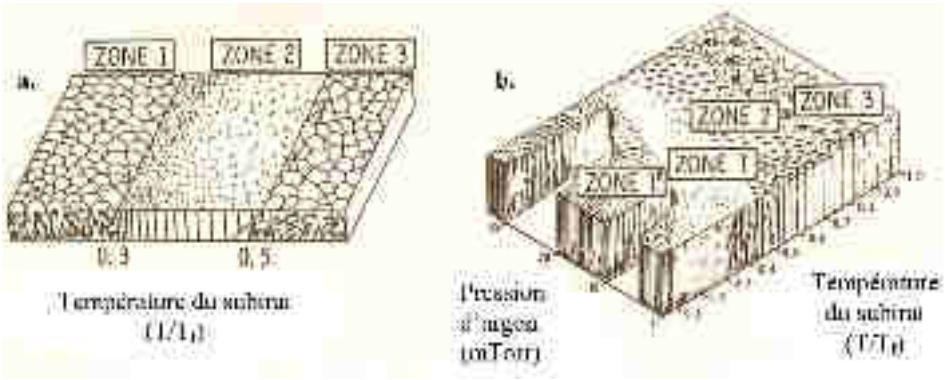


Figure II-12 : Schémas des zones structurales pour la morphologie de croissance de couches minces. a) Représentation de Movchan et Demchishin en fonction de la température de dépôt. b) Diagramme de zones de Thornton en fonction de la température et de la pression de dépôts.

• La zone 1 correspond au domaine de basse énergie avec T/Tf < 0,25. Ici la microstructure à la surface est en forme de colonnes, représentées par des dômes avec une faible compacité. Une telle structure, à la surface rugueuse, est due au fait que l'énergie des adatomes est trop faible pour qu'ils diffusent notablement

• Dans la zone 2, lorsqu'on a 0,25 < T/Tf < 0,5, la mobilité des adatomes en surface devient importante à cause de l'élévation de la température. La structure reste colonnaire avec une plus grande densité. Ainsi, la taille des grains et la compacité augmentent et la surface est plus lisse.

• La zone 3 qui correspond aux hautes températures T/Tf > 0,5 est marquée par une prépondérance de la mobilité en volume des adatomes. Ce phénomène engendre la diffusion, la relaxation et la recristallisation du film. On obtient ainsi des grains qui ne sont plus colonnaires mais équiaxiaux sur toute l'épaisseur avec une grande compacité.

• La zone T est une région transitoire entre la zone 1 et la zone 2 mise en évidence par Thornton. Dans cette zone, les grains ont une structure dense de forme fibreuse.

II.2. Méthodes d'élaboration des couches minces

Le processus d'élaboration d'une couche mince fait intervenir trois grandes composantes :

• Une source, qui est l'endroit où le matériau de revêtement ou l'un de ses composants est concentré (creuset, plaque métallique, bouteille de gaz…). Elle peut être gazeuse, solide ou liquide.

• Un substrat qui est la pièce à revêtir. Il est le siège des phénomènes physico-chimiques où sont conditionnées la croissance et la réactivité des espèces issues de la source. Ces espèces, pures ou recombinées, viennent s'y déposer pour conduire à la formation de la couche.

• Un milieu, qui est le siège du phénomène de transport de la matière. Il peut aussi s'y produire les réactions chimiques intervenant entre les atomes du matériau à déposer et un gaz réactif. Cette notion englobe généralement tout ce qui est compris entre la source et le substrat. Le milieu peut faire intervenir un fluide, du vide ou un plasma.

II.2.1. Les méthodes de dépôts en phase liquide

Dans cette catégorie, le milieu est un fluide liquide et un des constituants du milieu sert également de source. Les procédés de dépôt par voie humide regroupent tous les procédés nécessitant le trempage du matériau à traiter dans un bain contenant le matériau à déposer. Le passage d'un courant électrique peut être requis, on parle alors de traitement électrolytique. Lorsque la couche déposée est le fruit de réactions chimiques, on parle de traitements chimiques.

II.2.1.1. Le dépôt électrolytique

Ici on fait passer le courant électrique dans un électrolyte contenant des ions du métal ou de l'alliage à déposer. Le matériau à revêtir est relié au pôle négatif d'un redresseur de courant. Le métal d'apport A, présent sous sa forme ionique A+ en solution est réduit à la surface du substrat S grâce au courant électrique (Figure II-13).

L'épaisseur de dépôt est proportionnelle à la durée de l'électrolyse et à l'intensité du courant. Cette technique permet de réaliser des revêtements décoratifs et fonctionnels minces ou épais. La plupart des métaux et alliages peuvent être déposés à partir cette technique.

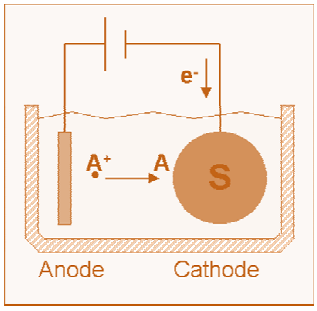


Figure II-13 : Schéma du dépôt électrolytique

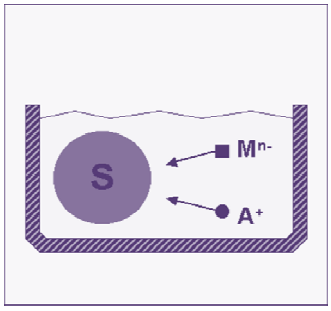


Figure II-14 : Schéma du dépôt catalytique

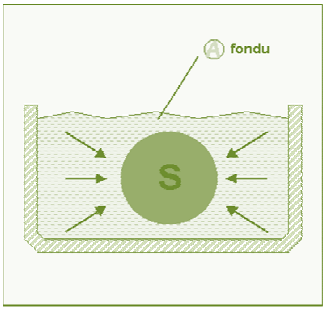


Figure II-15 :Schéma du dépôt par immersion métal fondu

II.2.1.2. Le dépôt chimique: *electroless*

Cette technique ne fait intervenir aucun courant électrique. Le revêtement est obtenu à partir d'un électrolyte approprié contenant des ions du métal à déposer. Dans ces dépôts l'apport électronique permettant la réduction de l'ion métallique est assuré par l'oxydation d'un agent réducteur également présent dans la solution (Figure II-14). Cette réaction et l'échange électronique se produisent sur une surface catalytique. Si le métal est lui-même catalytique, on parle de dépôt chimique autocatalytique. Des exemples courants sont les dépôts chimiques de nickel-phosphore, de cuivre et de zinc.

Un autre procédé non négligeable de revêtement par voie humide est le dépôt par immersion dans les métaux fondus. Ici, un matériau S est immergé dans le métal de revêtement A fondu (Figure II-15). Quelques exemples les plus répandus sont, la galvanisation (zinc), l'étamage (étain), le plombage (plomb).

II.2.2. Les méthodes de dépôts en phase gazeuse

Dans cette catégorie, le milieu réactionnel peut être un fluide gazeux, du vide, ou un plasma.
Pour rappel, la réversibilité du phénomène d'adsorption a été énoncée précédemment, et on a pu constater qu'elle pouvait répondre aux lois de la thermodynamique. L'approche thermodynamique de l'adsorption permet de considérer l'adsorbat comme un système à un seul composant en équilibre avec sa vapeur, identifiant par la même occasion le substrat à un solide inerte.
Les énergies de liaison E, mises en œuvre lorsque la présence d'un adsorbat modifie la structure électronique d'une surface, permettent de classer l'adsorption en deux domaines.

- Le dépôt physique en phase gazeuse (PVD)

Pour les domaines de basses énergies E < 0,5 eV où il y a peu d'interaction d'origine électronique. Les liaisons sont faibles de type Van der Waals ou hydrogène; on parle de physisorption. Ce phénomène intervient dans les films élaborés par les dépôts physiques en phase vapeur dits PVD (*Physical Vapour Deposition).*

- Le dépôt chimique en phase gazeuse (CVD)

Dans le domaine de haute énergie E > 0,5 eV, il y a mise en commun ou transfert d'électrons et les liaisons sont fortes. Le phénomène qui englobe les interactions de cette nature est appelé la chimisorption. Il entre en jeu dans la formation des couches minces obtenues par des dépôts chimiques en phase vapeur dits CVD *(Chemical Vapour Deposition).*

II.2.3. Le dépôt physique en phase vapeur

Le dépôt physique en phase vapeur, PVD, est un procédé de revêtement de surface par des atomes ou molécules d'un matériau à déposer [10]. A travers un milieu donné, ces particules viennent adhérer sur le substrat à recouvrir. Ce milieu est dit passif s'il est constitué de vide ou d'une atmosphère inerte. Il est actif s'il est composé d'un plasma ou d'un gaz réactif [11]. L'épaisseur des films obtenus peut être de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres d'épaisseur.
Différents mécanismes physiques permettent de générer les espèces constituant le dépôt. Ces espèces peuvent être engendrées par évaporation thermique, pulvérisation [12].

II.2.3.1. L'évaporation

Cette technique consiste à chauffer sous vide le matériau à déposer dans les conditions de température et de pression de vapeur favorable à son évaporation ou à sa sublimation. La matière évaporée se condense à l'état solide sur le substrat pour former un revêtement (Figure II-16). Pour limiter la contamination des couches déposées et augmenter la vitesse de dépôt, Celui-ci est réalisé à basse pression autour de 10^{-3} à 10^{-4} Pa [13]. Les principales techniques d'évaporation se distinguent par la source d'évaporation de la cible. Cette source peut être par bombardement électronique, par faisceau laser, par arc électrique ou en chauffant par effet joule ou par induction.

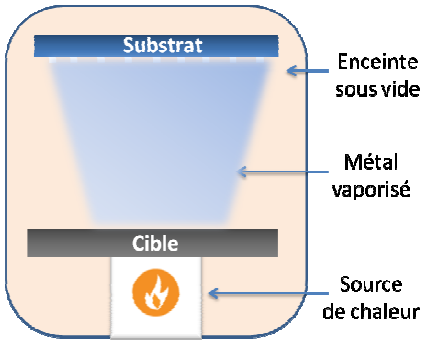


Figure II-16 : Schéma du principe de l'évaporation sous vide

II.2.3.2. La pulvérisation

Dans cette technique les atomes d'une cible sont éjectés de sa surface par le bombardement avec des particules énergétiques, en général des ions argon Figure II-17). L'application d'un champ électrique entre les électrodes formées par la cible et le substrat permet d'ioniser le gaz introduit formant ainsi un plasma. La cathode exerce une attraction sur les ions présents dans le plasma. La quantité de mouvement cédée au moment du choc entraine l'éjection des atomes de la cible. Ces particules pulvérisées sont la plupart du temps électriquement neutres. Les particules ainsi pulvérisées vont se physisorber à la surface du substrat constitué par l'anode.

Ce procédé permet de déposer n'importe quel matériau solide à température ordinaire, et plus particulièrement des matériaux difficiles à évaporer. Dans ce cas un potentiel négatif est appliqué à la cible, la cathode, d'où la dénomination pulvérisation cathodique.

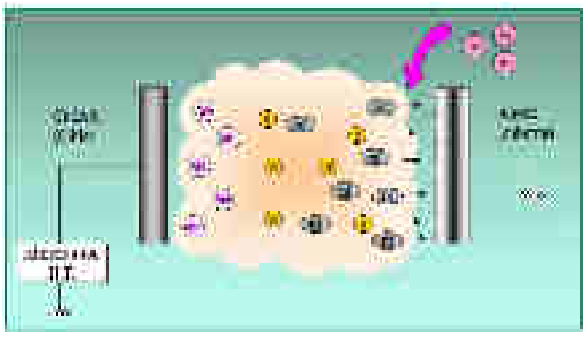


Figure II-17 : Schéma du dépôt par pulvérisation cathodique

L'arrachement des atomes à la surface de la cible se produira lorsque l'énergie effectivement transférée par les particules incidentes sera supérieure à l'énergie de liaison des atomes de la cible.

Les paramètres régissant le dépôt de couches minces par pulvérisation sont :

- La pression de travail de l'enceinte ainsi que les pressions partielles des gaz réactifs considérés.
- La puissance appliquée sur la cible.

- La tension de polarisation du porte-substrats (cas spécifique de la PVD ionisé).
- La présence ou non des champs magnétiques.
- La géométrie de l'ensemble (surface de la cible, espacement entre la cible et le substrat).
- La température du substrat

Il existe deux sortes de techniques de pulvérisation :

• **La pulvérisation en courant continu nommée DC *(direct current)*** : une tension continue est appliquée entre la cible et les parois de l'enceinte de dépôt. Cette technique permet la pulvérisation des matériaux conducteurs ainsi que des alliages métalliques. Pour les cibles de matériaux diélectriques, il n y a pas d'écoulement des charges apportées par les ions. Par conséquent, la pulvérisation directe est impossible.

• **La pulvérisation radiofréquence, dite RF** : Pour permettre aux charges de s'écouler à la surface des matériaux isolants, cette technique utilise un champ électrique de très haute fréquence. Celle-ci est souvent choisie pour les dépôts d'oxydes et nitrures. La fréquence nécessaire à ce mode de pulvérisation se situe entre 1 et 30 MHz.

La pulvérisation cathodique magnétron est un cas particulier de la pulvérisation cathodique.

Dans le cas de la décharge diode, la trajectoire des électrons est orientée de la cathode vers l'anode.

Les cathodes magnétron ont été développées en ajoutant des aimants à la cathode standard. L'objectif étant de créer un champ magnétique tangentiel à la cathode et donc orthogonal au champ électrique (Figure II-18). La superposition des champs magnétique B et électrique E permet de superposer à la vitesse de dérive des électrons, une trajectoire circulaire autour des lignes de champ magnétique. Ainsi, les électrons ont un mouvement hélicoïdal.

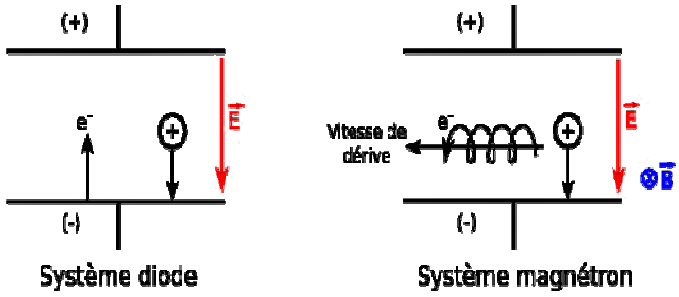


Figure II-18 :Représentation schématique d'un système diode et magnetron

Les trajectoires des électrons restent donc confinées au voisinage de la cathode, ce qui permet d'augmenter considérablement le taux d'ionisation du gaz du plasma.

La principale limitation des méthodes de pulvérisation décrites précédemment est que nous n'avons aucun moyen d'agir sur la trajectoire des particules pulvérisées qui sont essentiellement

neutres. Ces techniques ne sont donc pas très compatibles avec certaines applications qui nécessitent les dépôts de matière dans des géométries à fort facteur de forme pour la réalisation des connecteurs en micro-électronique. Il faut donc pouvoir contrôler la direction des atomes incidents au porte-substrat (Figure II-19)

En effet la puissance de la cible joue un rôle sur la direction mais elle n'est pas suffisante pour les structures.

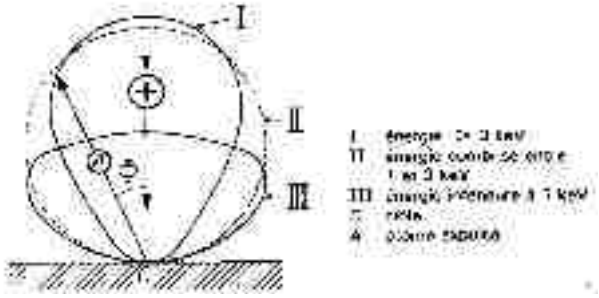


Figure II-19: Distribution du flux de particule émise en fonction de l'angle d'émission

II.2.4. Notion de conformité du dépôt

La notion de conformité ou de couverture de marche est liée au dépôt de couches minces dans des structures topologiques.

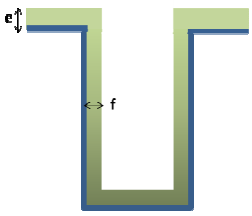


Figure II-20 :Schéma représentatif d'un dépôt conforme

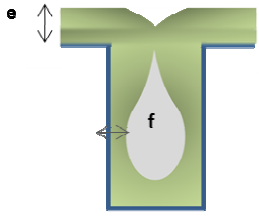


Figure II-21 : Schéma représentatif d'un dépôt non conforme

Dans le cas des TSV [14] sur lequel a porté cette étude, il arrive que l'épaisseur du film déposé ne soit pas uniforme le long de la structure. La plupart du temps le film obtenu à la surface de la structure est plus épais que sur ses flancs [15]. La conformité C du dépôt représentée sur la

Figure II-20 est définie comme le rapport entre l'épaisseur maximale e du film sur la surface et l'épaisseur minimale f obtenu sur les flancs du TSV.

$$C = \frac{f}{e}$$

On dira qu'un dépôt est conforme lorsque $C \approx 1$. Si $C \ll 1$ La couche n'est absolument pas conforme. Cette situation peut engendrer un défaut de remplissage du TSV comme le montre la Figure II-21.

La conformité du film joue donc un rôle primordial dans le choix des techniques de dépôt qui interviennent dans l'élaboration des TSV [16].

II.2.5. Les dépôts par PVD ionisé (iPVD)

Pour pallier les limitations en termes de couverture de marche des techniques de dépôts citées précédemment, une des solutions séduisantes permettant de modifier la trajectoire d'une particule est d'utiliser un champ électrique. Cependant, les particules pulvérisées de la cible sont neutres. Pour lever cette indétermination, la solution retenue est d'utiliser un second plasma dont le rôle est d'ioniser les particules neutres pulvérisées[17]. C'est de ce principe que vient le sigle iPVD *(ionized Physical Vapour Deposition)*.

II.2.5.1. Description de la technique

Le principe du dépôt physique en phase vapeur ionisé est présenté sur la Figure II-22.

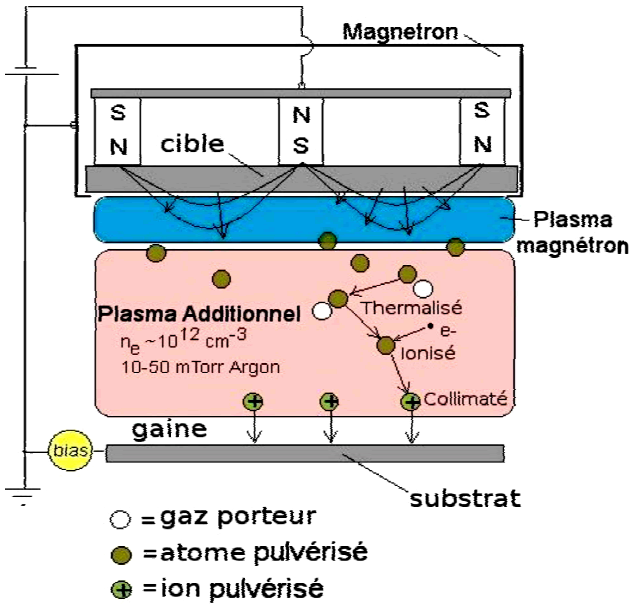


Figure II-22: Schéma du dépôt par pulvérisation cathodique ionisé

Dans cette technique, le plasma magnétron permet de pulvériser des particules de la cible. Ces particules pénètrent ensuite dans le plasma additionnel où elles peuvent être ionisées. Finalement, les ions ainsi créés sont accélérés dans la gaine afin d'acquérir une vitesse perpendiculaire au substrat. L'excitation additionnelle la plus courante consiste en une spire métallique alimentée en haute-fréquence (Radiofréquence à 13, 56 MHz) pour créer un plasma couplé inductivement ICP (Inductively Coupled Plasma) [18].

II.2.5.2. La pulvérisation réactive

A partir d'une cible de pulvérisation, qu'elle soit de configuration diode, magnétron voir triode, constituée d'un matériau quelconque, il est possible de créer des composés tels que des oxydes, des nitrures des sulfures ou des carbures en introduisant en même temps que l'argon des gaz réactifs

L'argon est le gaz de pulvérisation le plus utilisé en pulvérisation réactive en raison du fait qu'il est chimiquement inerte. Les gaz réactifs utilisés pour déposer les nitrures sont l'azote (N_2) et l'ammoniac (NH_3). Pour les oxydes et les carbures, on utilise respectivement le dioxygène (O_2) l'eau (H_2O) ainsi que l'acétylène (C_2H_2) ou le méthane (CH_4).

La pulvérisation d'une cible métallique dans une atmosphère réactive engendre généralement une instabilité du régime de pulvérisation et donc des paramètres de dépôts. Cela se traduit par un phénomène d'hystérésis sur la courbe de suivi de la pression de gaz réactif en fonction de la quantité de gaz réactif introduit comme le montre la Figure II-23. Cet exemple représente la courbe d'hystérésis d'un dépôt de nitrure de titane par pulvérisation réactive d'une cible de titane en atmosphère constitué d'un mélange d'argon et de diazote.

Le phénomène d'hystérésis s'explique par une compétition entre la pulvérisation de la cible et l'adsorption du diazote sur les surfaces de l'enceinte qui sont la cible, le substrat et les parois du réacteur. Lorsque le débit de diazote est faible, la surface de la cible n'est pas saturée en azote. Au sein du réacteur, la pression partielle de l'azote est très faible en comparaison à celle que l'on aurait obtenu sans décharge plasma car le gaz est adsorbé par les parois de l'enceinte et le substrat, ce qui explique le caractère essentiellement métallique du film. On parle de régime de pulvérisation élémentaire (RPE). La transition à débit de gaz croissant s'accompagne d'une chute du taux de pulvérisation et donc de la vitesse de dépôt Ensuite les sites d'adsorption des parois du réacteur, qui consomment la plus grande quantité d'espèces réactives, sont saturés ou sont sur le point de l'être. Lorsque le débit est supérieur à celui nécessaire pour saturer l'ensemble des parois du réacteur et du substrat, de nouveau la pression varie linéairement avec le débit de diazote. Dans ce régime, sitôt qu'un atome d'azote est éjecté de la cible, il est aussitôt remplacé par un autre. Une légère augmentation du débit au-delà de cette valeur conduit alors à une augmentation sensible de la pression. Le phénomène se poursuit jusqu'à l'établissement d'un régime de pulvérisation stable, appelé régime de pulvérisation de composé (RPC) et correspondant à la pulvérisation d'une cible complètement recouverte de composé en présence d'une pression partielle de gaz réactifs importante.

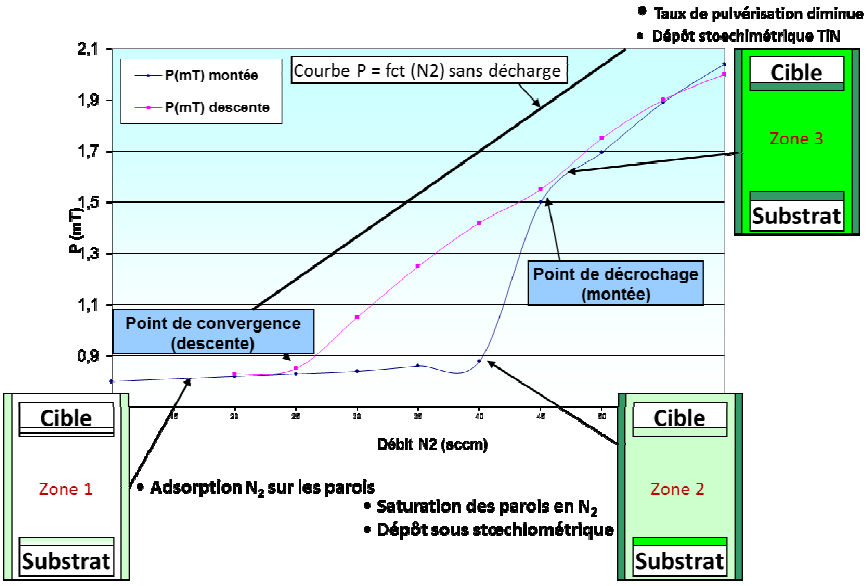


Figure II-23 : Courbe d'hystérésis de la pulvérisation réactive

L'évolution de la pression globale de l'enceinte pour des débits de gaz réactif croissant présente la même pente que celle sans décharge. Lorsque le débit de gaz réactif décroît à partir du régime de pulvérisation de composé, on observe une transition instable suivant le même type de processus dans le sens inverse d'une décontamination de la cible [19].

Dans la zone 1, la pression partielle d'azote dans l'enceinte est faible, le film obtenu est essentiellement métallique de type TiN_x avec $x<<1$. Une diminution brutale de la vitesse de dépôt, est observée dans la Zone 2. Le film obtenu ici n'est ni métallique ni stœchiométrique de type TiN_x avec $0<x<1$.

Dans la zone 3, la vitesse de dépôt varie très peu mais est nettement plus faible que pour la zone 1. La pression partielle d'azote varie linéairement avec le débit (loi des gaz parfaits) avec consommation partielle d'une quantité constante de gaz réactif. Le film obtenu est stœchiométrique (TiN).

Ces phénomènes peuvent s'expliquer en invoquant une compétition entre la pulvérisation de la cible et l'adsorption du gaz réactif sur les surfaces (cible, substrat et parois).

En résumé, lorsqu'on introduit du diazote dans un réacteur en même temps que de l'argon, une fraction réagit avec toutes les surfaces avec lesquelles elle entre en contact et le reste est évacué par pompage. Sous l'effet de l'argon les espèces ayant réagi avec la cible forment sur sa surface un nitrure métallique. Ils sont alors pulvérisés par le plasma d'argon pour former le revêtement, qui recouvre l'ensemble des surfaces réceptrices du réacteur (Figure II-24).

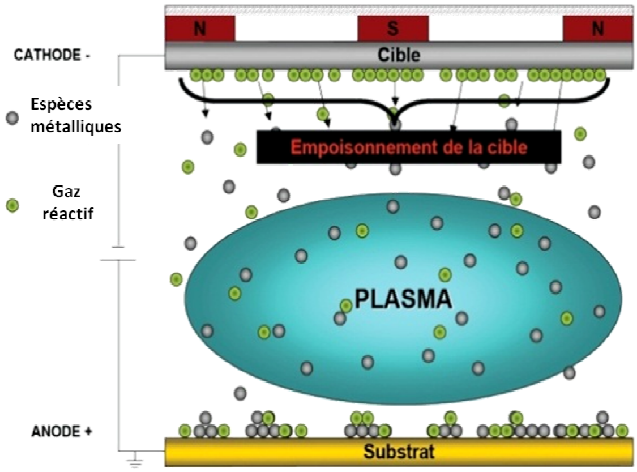


Figure II-24 : Principe du dépôt par pulvérisation réactive et effet getter

La couche formée par exemple dans le cas d'un dépôt de TiN résulte du piégeage par effet physique des atomes d'azote par les atomes de titane. Ce phénomène est connu sous le nom de l'effet getter.

La pulvérisation réactive présente de nombreux avantages notamment la possibilité de déposer des composés complexes à partir d'une simple cible métallique, et dans certains cas de déposer un isolant avec une source continue. Finalement, le contrôle de la composition du dépôt en variant le pourcentage de gaz réactif est une des plus intéressantes caractéristiques de cette technique.

II.2.5.3. La notion de re-pulvérisation

Comme on a pu le voir précédemment la pulvérisation ionisée permet d'obtenir une meilleure conformité du dépôt dans les vias. L'application d'une polarisation radiofréquence au substrat permet d'accélérer les cations du matériau à déposer vers la base de la structure. Ceci conduit donc à une surcroissance des couches dans le fond et sur l'ouverture supérieure du via par rapport aux parois (Figure II-25).

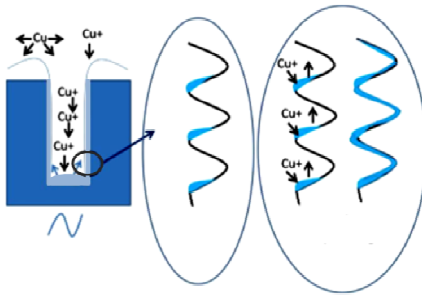


Figure II-25 :Principe de la re-pulvérisation

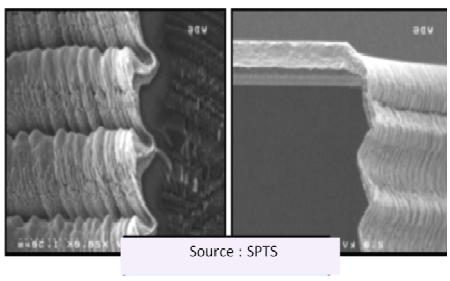


Figure II-26: Effet de la re-pulvérisation sur les flancs

Figure II-27 : Effet de la re-pulvérisation sur le haut

Dans le cas des TSV, le procédé de gravure du silicium appelé « Bosch » crée des profils en vaguelettes appelées communément « *scallops* ». Le dépôt PVD n'est pas conforme dans ces structures. Il est plus épais sur les zones en regard de la cible et plus faible sur les zones en surplomb, ceci peut conduire à une discontinuité du dépôt comme le montre la Figure II-26. En effet les défauts de continuité vont rompre le contact électrique avec le fond du TSV et empêcher les dépôts ultérieurs de cuivre par voie électrolytique. Il en résultera la création d'une cavité néfaste au fonctionnement du dispositif.

Lorsque l'énergie incidente des particules ionisées dans un dépôt iPVD est suffisamment forte, la collision de ces particules avec celles déposées précédemment conduit à une re-pulvérisation de ces particules qui vont se redéposer sur les surfaces proches. Dans des TSV, la re-pulvérisation du matériau déposé dans le fond vers les flancs de la structure, zone où le dépôt est le plus fin permet d'améliorer la couverture de marche. De même la répulvérisation des matières déposées sur la partie plane en regard de la cible, des scallops vers la zone en surplomb permet de palier les ruptures de continuité ainsi que d'obtenir une couche plus conforme dans la structure (Figure II-27). Le procédé de re-pulvérisation est une des clés de la réalisation d'un film continu et conforme des dépôts iPVD dans les vias à facteur de forme élevé et contenant des aspérités sur leurs parois.

II.2.6. Le dépôt chimique en phase vapeur

II.2.6.1. Généralités

Les conditions liées au milieu réactionnel sont voisines des procédés PVD, mais les gaz utilisés ne sont plus neutre et réagissent avec le métal vaporisé.

Les procédés de dépôts chimiques en phase vapeur dits CVD de films, impliquent des réactions chimiques de réactifs gazeux à proximité de la surface d'un substrat chauffé, ou sur la surface elle-même. Cette technique permet d'obtenir des matériaux de bonne pureté avec un contrôle structural à l'échelle atomique ou nanométrique. L'avantage de la CVD sur les autres techniques de dépôt est la capacité à réaliser des revêtements uniformes sur des composants de formes complexes. Cette propriété a permis à la CVD de s'implanter dans l'ingénierie et dans la fabrication de dispositifs semi-conducteurs.

Les films obtenus par CVD résultent d'une réaction chimique ou de la décomposition d'une molécule. Les sous-produits de la réaction doivent être gazeux afin d'être purgés hors du réacteur. Les domaines de pression de l'enceinte de dépôts sont variables. La CVD étant thermiquement activée, il faut systématiquement un apport énergétique pour favoriser les réactions.

Les types d'énergies utilisés pour activer la réaction chimique permettent de classifier les différentes techniques de dépôts par CVD.

II.2.6.2. Mécanismes de la croissance CVD

Le substrat à revêtir est généralement chauffé ainsi que l'enceinte du réacteur pour fournir l'énergie nécessaire au déclenchement de la réaction chimique et pour permettre une mobilité suffisante des adatomes. Cette réaction peut être une simple réaction de décomposition ou une réaction de combinaison.

Lorsque les différents gaz entrant en jeu dans le processus de dépôt sont introduits dans le réacteur, plusieurs étapes interviennent avant que la couche ne se forme (Figure II-28).

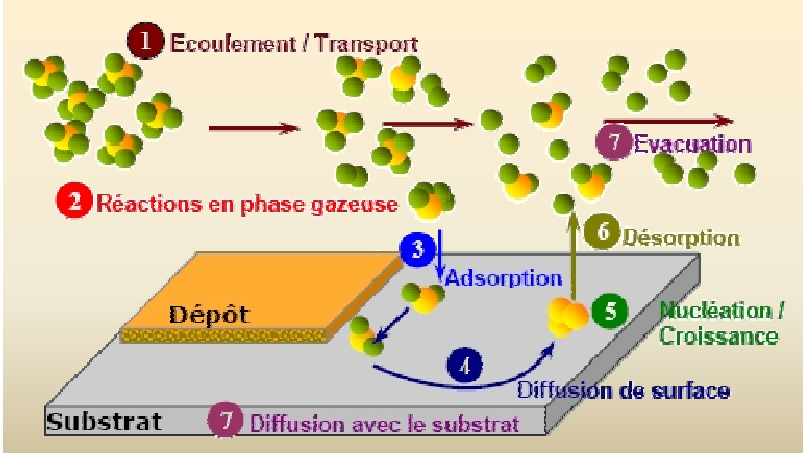


Figure II-28: Mécanisme de dépôt dans un réacteur CVD

La première étape consiste au transport de masse des gaz de l'entrée du réacteur jusqu'au voisinage de la zone de dépôt. Puis les réactions des gaz en phase gazeuse donnent lieu à la formation des précurseurs et produits secondaires. Ensuite les précurseurs sont transportés vers la surface du substrat pour s'y adsorber. Une fois sur la surface, les espèces diffusent vers les sites préférentiels de croissance. Cette étape est suivie par l'incorporation des constituants du film dans la couche en croissance. Les produits volatils formés lors de la réaction sont désorbés et les produits secondaires diffusent hors de la zone de dépôt. La dernière étape consiste au transport de masse de ces produits vers la sortie du réacteur.

Ce type de procédé permet de réaliser une très grande variété de couches, ainsi que des couches à gradient de composition. Un des exemples est le procédé de passage continu d'une couche de TiC à une couche de Ti(C, N) et enfin une couche de TiN. Un autre avantage de la CVD est le revêtements de multicouches en faisant varier dans le temps la composition des gaz (TiC, TiCN, Al_2O_3, TiN). Le contrôle de la stœchiométrie est aisé en comparaison avec la PVD [20].

II.2.6.3. Les régimes de la croissance CVD

Outre la nature des précurseurs, la température de dépôt exerce une grande influence sur le revêtement par CVD. Il existe 3 régimes typiques de croissance en CVD en fonction de la température :

- A 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.
- A température haute, l'énergie thermique de la surface du substrat est suffisante pour que les réactifs y ayant diffusés réagissent spontanément. 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. La croissance est limitée par le transport de matière.
- A très haute température, le précurseur peut se décomposer en produits volatils ou pré réagir en phase gazeuse avant d'arriver à la surface du substrat. Ce scénario entraine une baisse de la vitesse de croissance.

II.2.6.4. Les différences techniques de dépôt CVD utilisés en microélectronique

Comme indiqué dans les sections précédentes, Le procédé CVD est un système chimique complexe, qui est influencé par la thermodynamique, la cinétique chimique et le transport de masse. La technique de CVD classique, dite CVD activé thermiquement (TACVD), est un procédé dans laquelle l'énergie thermique est utilisée pour activer les réactions chimiques. Cependant, plusieurs autres sources d'énergie sont utilisées pour initier la réaction. Cela a donné naissance à d'autres variantes des procédés CVD tels que la CVD assistée par plasma (PECVD) et la CVD photo-assistée (PACVD) qui utilise du plasma et de la lumière respectivement, pour activer les réactions chimiques. D'autres variantes de la CVD comprennent la CVD obtenue à partir des précurseurs organométalliques (MOCVD), au lieu des précurseurs inorganiques utilisés dans le procédé de CVD classique. Les procédés CVD activés thermiquement peuvent également être subdivisés selon la plage de pression dans laquelle le dépôt se produit. On distingue la CVD à pression atmosphérique (APCVD), la CVD à basse pression (LPCVD) ou encore la CVD sous ultra vide (UHVCVD). Les pressions de traitement associées sont respectivement, de l'ordre de la pression atmosphérique, de 0,01 à 1,33 kPa et d'environ 10^{-4} kPa et en deçà pour l'UHVCVD.

II.2.6.4.a. Dépôt chimique en phase vapeur conventionnel CVD

La CVD thermiquement activé est un procédé CVD conventionnel dans lequel les réactions chimiques sont initiées par l'énergie thermique dans un réacteur à paroi chaude ou froide à partir des précurseurs inorganiques. L'énergie thermique peut être sous la forme d'un chauffage par induction haute fréquence, d'un rayonnement infrarouge ou d'un chauffage résistif. Ses domaines d'application sont larges, allant de dépôts de film minces à basse température aux revêtements à haute température. Certaines de ces applications sont les dépôts de films diélectriques et métalliques pour l'industrie microélectronique, des revêtements de protection en céramique, des dispositifs de conversion optoélectronique et d'énergie.

II.2.6.4.b. Dépôt chimique en phase vapeur assistés par plasma PECVD

La CVD assistée par plasma PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)* utilise l'énergie d'électrons issus du plasma pour produire un dépôt à basse température et à une vitesse raisonnable. Les réactants sont ionisés et dissociés par l'impact des électrons, et par conséquent ils génèrent les ions et les radicaux chimiquement actifs qui vont subir des réactions près de la surface du substrat chauffé conduisant ainsi au dépôt du film. La température de l'électron peut être de l'ordre de 20000 K ou plus ce qui équivaut à une énergie moyenne de plusieurs électronvolts, tandis que la température de la vapeur réactive reste de l'ordre de l'ambiante, en fonction de la pression à laquelle la décharge est actionnée [21].

II.2.6.4.c. Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression LPCVD

LA CVD à basse pression consiste à injecter les gaz réactifs dans un réacteur à mur chaud à basse pression. Cette réaction fonctionne dans un régime limité par la cinétique de surface. En effet le taux de transfert de masse des réactifs gazeux est supérieur à la vitesse de réaction de surface pendant le processus LPCVD. Cependant, à des pressions plus élevées (> 130 Pa), les procédés de dépôt sont limités par le transport de masse, et à des températures de dépôt plus élevées (> 700° C), des nucléations en phase gazeuse peuvent se produire et conduire à une non uniformité des films déposés[22]. Elle est largement utilisée pour déposer le silicium polycristallin.

II.2.6.4.d. Dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique APCVD

Comme évoqué plus haut, la seule différence entre l'APCVD, et la LPCVD est que la réduction de la pression modifie la vitesse des étapes limitant le procédé de dépôt. Dans la CVD à pression atmosphérique APCVD, le taux de transport de masse des réactifs et des sous-produits à travers la couche limite est plus lent que la vitesse de réaction de surface. Par conséquent, la réaction est limitée par le transport de masse et la diffusion [23].

II.2.6.4.e. Dépôt chimique en phase vapeur par filament chaud HWCVD

La CVD activée par filament chaud HWCVD est encore connu sous le nom de CVD catalytique Cat-CVD. Dans cette technique, on utilise un filament chaud pour décomposer chimiquement les gaz réactifs [24].

II.2.6.4.f. Dépôt chimique en phase vapeur à partir des précurseurs organométalliques MOCVD

La MOCVD est une variante de CVD, qui a été classée ainsi en raison de l'utilisation des matériaux organométalliques comme précurseurs.

Les composés ayant un ou plusieurs liaisons covalentes directe métal-carbone sont appelés organométalliques. La MOCVD peut être utilisée pour déposer une grande variété de matériaux sous forme amorphe, épitaxique ou polycristalline. Cette technique fait intervenir un précurseur avec un ou plusieurs co-réactifs. Les précurseurs organométalliques subissent généralement une décomposition ou des réactions de pyrolyse. Ils ont aussi des températures de décomposition ou de pyrolyse plus basses que les halogénures, les hydrures ou halo-hydrides. Ainsi, la MOCVD

permet d'effectuer des dépôts à des températures inférieures à celles de la CVD classique, qui utilise généralement des halogénures ou des hydrures. Lorsque la température de dépôt est inférieure à 500°C, la réaction de MOCVD est cinétiquement limitée. Alors que dans une plage de température moyenne entre 550°C et 750°C, la réaction est limitée par la diffusion. A des températures supérieures à 800°C, la réaction est limitée par la réaction homogène et le dépôt parasite sur la paroi de réacteur [25].

La MOCVD ayant tendance à impliquer des réactions endothermiques, des réacteurs à paroi froide avec une seule zone de température peuvent être utilisés. L'environnement thermique pour la décomposition ou la réaction de dépôt des précurseurs peut être fourni en utilisant un chauffage par résistance, par radiofréquence ou par lampe infrarouge. Les dépôts par MOCVD peuvent être effectués à la pression atmosphérique et à basse pression, environ 2,7 à 26,7 kPa. Pour un procédé MOCVD classique, le dépôt est entièrement contrôlé par la cinétique à très basse pression de dépôt (<1 kPa), même à température relativement élevé. A des pressions supérieures à 1 kPa, la vitesse de croissance est principalement contrôlée par le mécanisme de diffusion [26].

II.2.6.4.g. Dépôt chimiques en phase vapeur assistée par lumière, *Photoassisted* CVD

La CVD photo-assistée PACVD est un procédé qui repose sur l'absorption de lumière pour élever la température du substrat et provoquer la décomposition thermique du précurseur dans la phase gazeuse ou à la surface du substrat. Les produits intermédiaires de décomposition subissent des réactions chimiques hétérogènes ultérieures sur la surface du substrat pour former le film voulu. Le procédé PACVD peut être effectué à pression atmosphérique ou réduite (0,01-1 atm). Il existe une variété de sources de lumière pour la PACVD telles que la lampe à arc, les lasers CO_2 ou Nd-YAG… La décomposition ou les réactions chimiques peuvent être déclenchées par un mécanisme photothermique (pyrolyse) ou par un mécanisme de photolyse (décomposition non thermique [27].

II.2.6.4.h. Le dépôt CVD assisté par un rayonnement laser

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par un rayonnement laser LCVD est une technique utilisé pour réaliser des dépôts de couches minces de façon sélective. Le principe du dépôt LCVD est fondé sur l'interaction des rayons laser avec le substrat ainsi que les molécules du précurseur adsorbés sur la surface du substrat. En fonction de la nature de l'interaction entre le faisceau laser et les molécules du précurseur, les processus de dépôt LCVD sont partagés en deux types : Si le laser est utilisé pour apporter l'énergie thermique nécessaire au substrat pour la décomposition du précurseur, on parle de la pyrolyse. dans le cas où il est utilisé pour exciter des électrons spécifiques de la molécule du précurseur, on parle de la photolyse [28].

II.3. Les dépôts du nitrure de titane par MOCVD

Les films de nitrure de titane (TIN) peuvent être déposés par un procédé CVD en utilisant des précurseurs inorganiques ou organométalliques. Pendant de nombreuses années, le tétrachlorure de titane $TiCl_4$ en présence de réactifs comme le diazote et le dihydrogène a été utilisé pour le dépôt chimique de TiN par CVD. Cependant, ce précurseur nécessite des températures élevées, supérieures à 600°C, ce qui limite les applications. Kurtz et Gordon [29] ont abaissé la température de dépôt de l'ordre de 500 °C en utilisant de l'ammoniac à la place du diazote et du dihydrogène, ce qui permet de réaliser les dépôts sur certains substrats tels que le verre qui ne résistent pas aux températures élevées. En dépit de la diminution de la température de dépôt, ces matériaux ne peuvent pas être appliqués à des technologies de semi-conducteurs pour les procédés de type BEOL qui requièrent des températures de traitement limitées à 400°C[30]. En plus de cela, il existe dans le film des résidus de chlore qui peuvent provoquer la corrosion des lignes métalliques d'aluminium ou de cuivre ainsi que les surfaces du réacteur.

Les dépôts de TiN par MOCVD utilisant des complexes dialkylamide [31] permettent de résoudre le problème de contamination au chlore des films ainsi que la réduction du bilan thermique[32].

Les précurseurs les plus largement utilisés pour le dépôt par MOCVD de TiN sont le tétrakis(diméthylamido)titane (TDMAT), $Ti[N(CH3)_2]_4$, (Figure III-29) et le tétrakis(diethylamido)titane (TDEAT), $Ti\ [N\ (C_2H_5)_2]_4$, (Figure II-30).

Figure II-29 : Représentation de la molécule de TDMAT

Figure II-30 : Représentation de la molécule de TDEAT

Le TDMAT est largement utilisé couplé au tungstène pour la réalisation des niveaux dits contacts permettant de connecter la grille en polysilicium aux niveaux d'interconnexions BEOL.

Dans ces applications, sa température de dépôt est située aux alentours de 400°C. Son application dans les niveaux BEOL a été également rapportée en raison de son excellente conformité et des propriétés barrières comparables à celle de la référence industrielle de nitrure de tantale déposé par PVD.

Cependant lorsque l'on se trouve dans l'intégration 3D, l'utilisation des substrats de silicium collés temporairement à un support en verre ou en silicium limite la température maximale autorisée de procédé à 200 ou 250°C qui correspond à la tenue thermique de la colle temporaire.

Le TDMAT n'est plus utilisable dans cette gamme de température car comme le montre la Figure II-31, sa vitesse de dépôt décroit très fortement. Cela a imposé l'introduction du précurseur TDEAT comme précurseur préférentiel. Cette étude a été réalisée et reporté par la société équipementier SPTS. La Figure II-31 montre que le TDEAT permet un dépôt à une vitesse équivalente à celle obtenue avec le TDMAT à 400°C tout en descendant la température de dépôt à 200°C. Un des objectifs du projet dans lequel s'insère cette thèse étant de développer des solutions de métallisations par MOCVD à basse température afin de répondre aux exigences des différentes technologies d'intégration 3D, le choix du précurseur s'est naturellement porté sur le TDEAT.

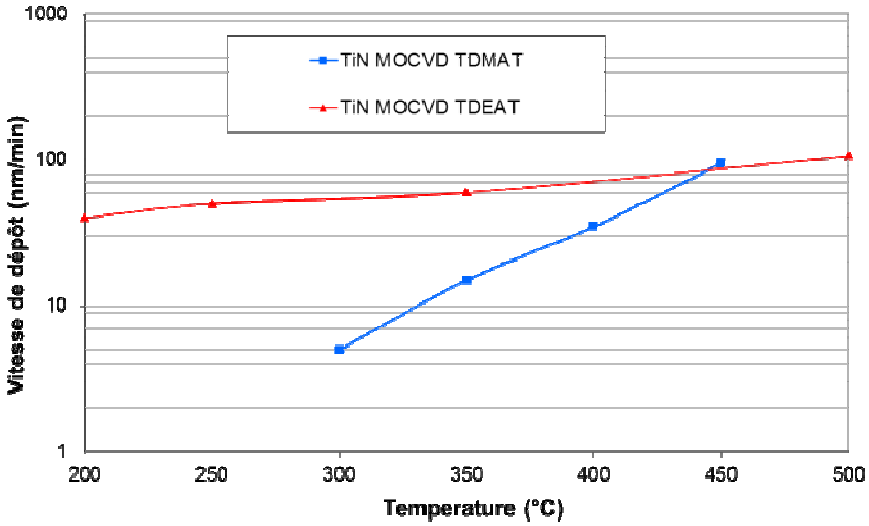


Figure II-31 : Etude comparative de la vitesse de dépôt en fonction du précurseur

L'utilisation de l'ammoniac comme gaz réactif avec les organométalliques a permis d'augmenter considérablement la vitesse de dépôt du film [33]. Toutefois, en raison de la très grande réactivité du TDMAT avec l'ammoniac, les dépôts de TiN dans les TSV à partir de ce précurseur présentent une mauvaise conformité. L'utilisation du TDEAT avec l'ammoniac permet de s'affranchir de ce problème [34]. En effet l'encombrement stérique de la molécule de TDEAT limiterait la réactivité de l'ammoniac avec ce précurseur. De plus l'utilisation d'un traitement plasma post dépôt permet d'obtenu un film de meilleur qualité [35]. Au vu de toutes ces caractéristiques Le TDEAT a été choisi comme précurseur dans cette thèse.

II.4. Techniques de caractérisations

Dans cette partie, les techniques de caractérisations utilisées tout au long de ce travail de thèse ont été regroupées en fonction des propriétés recherchées dans les films. Ces propriétés font intervenir les caractéristiques structurales et morphologiques des couches, ainsi que leurs efficacités comme barrière à la diffusion du cuivre de diffusion et leurs comportements en intégration.

II.4.1. Techniques de caractérisations de la structure de couches minces

Dans ce paragraphe, les différentes techniques d'analyse de la structure fine des films sont présentées. Ces méthodes sont la diffraction, la réflectométrie et la spectroscopie par des rayons X ainsi que la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford.

II.4.1.1. La Diffraction des Rayons X (XRD)

La diffraction des rayons X (XRD) est une technique couramment utilisés pour l'identification des matériaux. Elle peut être définie comme une diffusion des rayons X par les atomes d'un cristal, qui produit un effet d'interférence de telle sorte que le diagramme de diffraction fournit des informations sur la structure ainsi que l'identité et les dimensions d'une substance cristalline.
Un cristal peut être considéré comme la répétition périodique d'éléments (atomes ou molécules) appelés nœuds, qui forment des plans parallèles espacés d'une distance d (Figure II-32). Pour obtenir un pic marqué de l'intensité du rayonnement diffusé, les rayons réfléchis par des plans successifs doivent interférer de manière constructive.

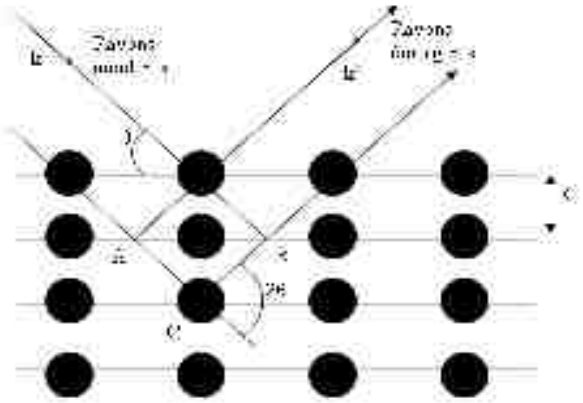


Figure II-32 : Représentation de la diffraction des plans atomiques dans un cristal

La différence de chemin optique entre deux rayons lumineux réfléchis à partir de deux plans adjacents vaut « 2dsinθ ». Ces rayons interfèrent de manière constructive lorsque la différence de marche est égale à un nombre entier « n » de longueur d'onde λ.

On définit loi de Bragg par:

$$n\lambda = 2dsin\theta$$

Cette équation présente deux variables : λ et θ. Sur la base de ces variables, il y a essentiellement deux façons de décrire la diffraction comme explicité dans le tableau ci-dessous.

Tableau II-1 : les differents modes de diffraction

Méthode	λ	θ
Diffraction Laue	variable	constant
Diffraction des poudres	constant	variable

Les positions angulaires des raies de diffraction caractérisent les paramètres du réseau cristallin d'un échantillon donné.
Les figures de diffraction expérimentales sont comparées aux données d'une base de référence. Ceci permet de définir la nature de chacune des phases qui constituent l'échantillon.

II.4.1.2. La réflectivité des Rayons X (XRR)

Lorsque les rayons X frappent une surface à incidence rasante, ils peuvent être réfléchis sur la surface. Cependant, si la surface est rugueuse ou recouverte d'un film, alors son pouvoir de réflexion des rayons X peut changer. La XRR tire parti de cet effet par la mesure de l'intensité de rayons X réfléchi par une surface, en fonction de l'angle. Les films minces sur une surface peuvent donner lieu à des oscillations de l'intensité des rayons X avec l'angle. Cette oscillation fournit des informations sur l'épaisseur, la densité et la rugosité de couches minces (Figure II-33).

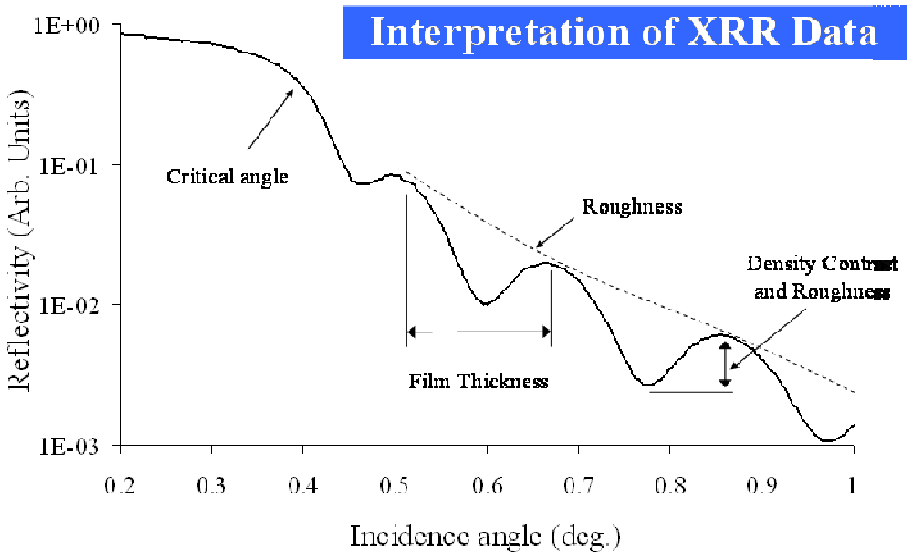


Figure II-33 : Répresentation d'un profil en XRR

II.4.1.3. La spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS)

La spectroscopie des photoélectrons par rayon X, également appelée spectroscopie électronique pour analyse chimique (ESCA), consiste à irradier la surface d'un l'échantillon avec des rayons X de faibles énergies. Cette radiographie excite les électrons des atomes de l'échantillon et si leur énergie de liaison est inférieure à l'énergie des rayons X, ils seront émis comme un photoélectron (Figure II-34).

Seuls les photoélectrons à l'extrême surface extérieure de 10 à 100 angströms peuvent être extraits de la surface de l'échantillon, ce qui fait de la XPS une technique d'analyse de surface.

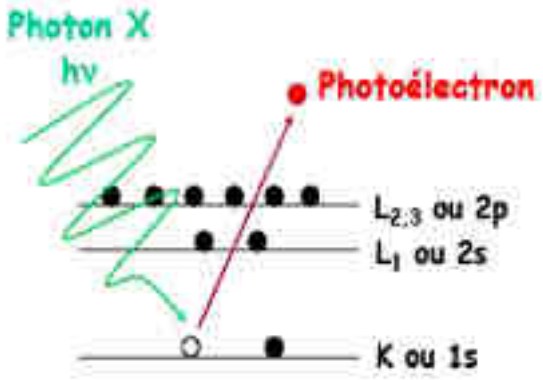


Figure II-34 : Excitation des atomes par un rayon X en XPS

Les orbitales électroniques d'un atome ont des énergies de liaison. Ces énergies d'orbitales varient également en fonction de la composition des échantillons. L'énergie cinétique (KE), ou la vitesse des électrons émis par l'échantillon n'est pas l'énergie de liaison des orbitales électroniques dont provient l'électron émis. Cette énergie est la différence entre l'énergie incidente et l'énergie de liaison. De ce fait, si l'énergie cinétique des électrons émis peut être mesurée, par une simple soustraction, l'énergie de liaison des orbitales électroniques peut être calculée. A partir de cela, les éléments constituants de l'atome source peuvent être déterminés.

II.4.1.4. La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

La spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) est une méthode quantitative et non destructive permettant d'analyser les profils en profondeur des atomes d'un solide.

Un faisceau collimaté d'ions He^+ mono-énergétique est accéléré et dirigé dans la chambre de diffusion, où les échantillons sont montés sur un goniomètre à 3 axes. Une petite fraction des ions incidents sera rétrodiffusée (Figure II-35). Les ions rétrodiffusés forment un spectre d'énergie, à partir duquel trois paramètres peuvent être extraits :

- Le transfert d'énergie lors de la collision qui dépend de la masse des atomes de diffusion.
- Des informations concernant le profil en profondeur qui est obtenu à partir de la perte d'énergie supplémentaire qui se produit à cause des électrons.

• La concentration des atomes de l'échantillon, qui est déterminée à partir de la formule de la section efficace de diffusion de Rutherford.

Le spectre obtenu donne pour chaque élément détecté un pic dont la largeur et l'aire sont proportionnelles respectivement à l'épaisseur x de la couche et au nombre d'atomes par unité de surface.

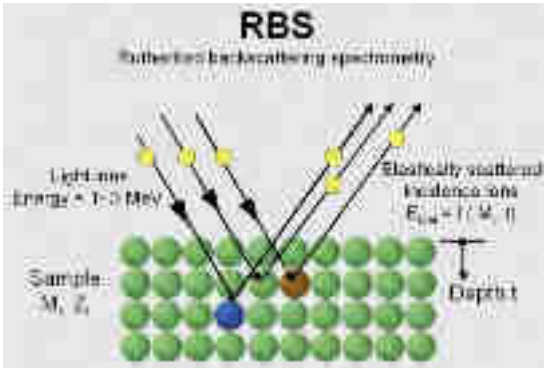


Figure II-35 : Représentation de la spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford

II.4.2. Techniques de caractérisations morphologique

II.4.2.1. La microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique qui permet de caractériser la morphologie des surfaces et les variations de sa topographie. La technique d'analyse repose sur les forces d'interaction de type Van der Walls ou électrostatiques entre une pointe et un échantillon donné.

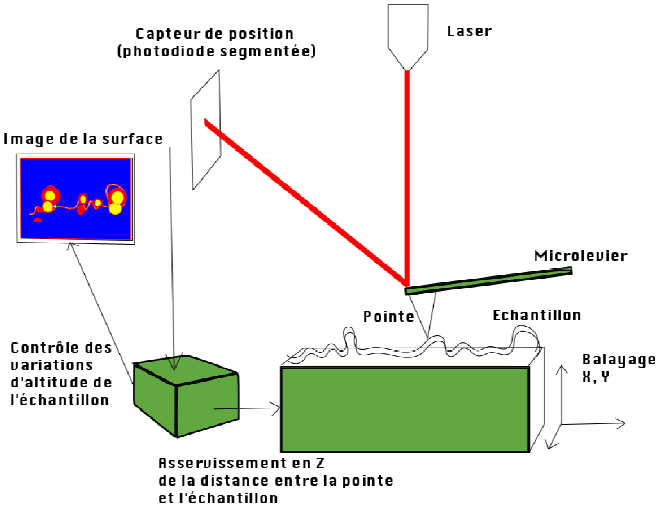


Figure II-36 : Représentation d'une microscopie à force atomique

La surface est balayée par une pointe à faible rayon de courbure sensible aux interactions atomiques avec l'échantillon. L'échantillon provoque une déflexion du microlevier par contact. La déflexion est ensuite mesurée à l'aide d'un faisceau laser (Figure II-36). Un dispositif permet de déplacer l'échantillon tout en maintenant la déflexion à une valeur constante. Ainsi les variations d'altitude de l'échantillon permettent de remonter à sa topographie.

II.4.2.2. La microscopie électronique par balayage (MEB)

La microscopie électronique par balayage consiste à envoyer un faisceau d'électrons sur un échantillon afin d'analyser sa morphologie. Lorsque le faisceau d'électrons arrive sur l'objet, il interagit avec la surface de celui-ci, en délogeant les électrons secondaires de la surface de l'échantillon (Figure II-37). Un détecteur d'électrons secondaires les attire et, en fonction du nombre d'électrons atteignant ce dernier, il enregistre les différents niveaux de luminosité sur un écran. Des capteurs supplémentaires permettent de détecter des électrons rétrodiffusés (électrons qui se réfléchissent sur la surface de l'échantillon) ainsi que des rayons X. Ainsi, une image de l'objet original est numérisée point par point, et ligne par ligne sur un écran d'affichage. D'où la dénomination "balayage" du nom de la technique.

Les électrons secondaires permettent la reconstruction d'une image correspondant à sa topographie alors que la détection d'électrons rétrodiffusés permet de réaliser une imagerie en nombre atomique donc en matériaux ainsi que en contraste en structure cristalline. L'analyse des rayons X par la méthode dite EDX ou microanalyse par énergie dispersive des rayons X, elle, permet de détecter la présence des différents matériaux de l'échantillon.

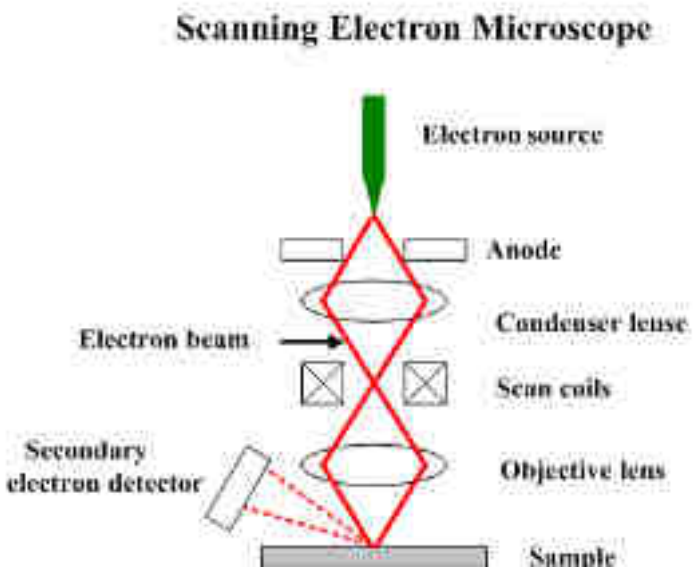


Figure II-37: Principe de la microscopie électronique par balayage

II.4.2.3. La Sonde ionique focalisée (FIB)

La Sonde ionique focalisée FIB fonctionnent de façon similaire à un microscope électronique à balayage (MEB) à une exception près. Au lieu d'un faisceau d'électrons, les systèmes FIB utilisent un faisceau finement focalisé d'ions. Les électrons secondaires sont générés par l'interaction du faisceau d'ions avec la surface de l'échantillon et peut être utilisé pour obtenir des images de haute résolution spatiale.

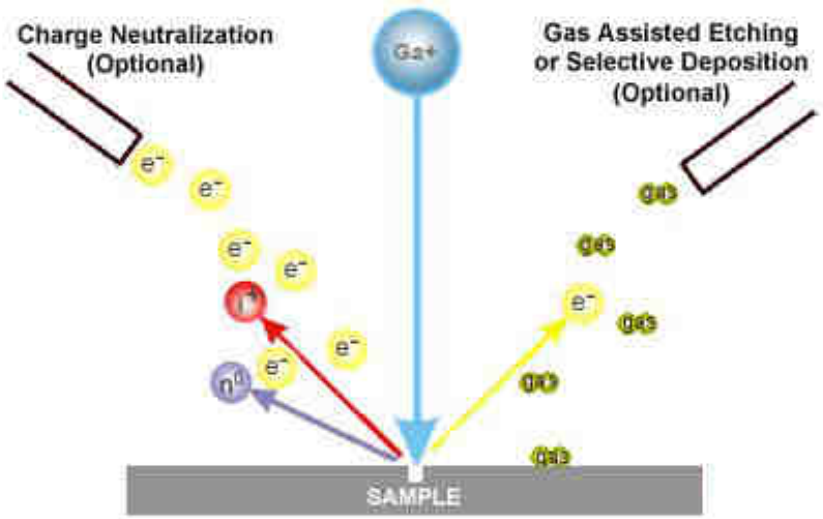


Figure II-38 Principe de la sonde ionique focalisée

Dans la plupart des systèmes disponibles dans le commerce, les ions gallium sont utilisés, et leur pulvérisation permet un usinage précis des échantillons. Ainsi que le montre la Figure II-38, le faisceau d'ions primaires de gallium (Ga^+) frappe la surface de l'échantillon et pulvérise une petite quantité de matériau ce qui laisse la surface soit avec des ions secondaires (i^+ ou i^-) ou des atomes neutres (n^0). Le faisceau primaire produit également des électrons secondaires (e). Au fur et à mesure que le faisceau primaire se déplace sur la surface de l'échantillon, le signal des ions ou des électrons secondaires pulvérisés est collecté pour former une image. Si l'échantillon n'est pas conducteur, un canon d'électrons de faible énergie peut être utilisé pour la neutralisation des charges. De cette manière, par imagerie avec des ions secondaires positifs en utilisant le faisceau d'ions primaires positifs, on peut procéder à l'imagerie des échantillons hautement isolants sans recourir à un revêtement conducteur de surface, comme dans le cas du MEB.

La capacité d'abrasion du faisceau de gallium permet également l'analyse d'une couche de l'échantillon sans sa destruction complète. Seule une cavité est réalisée pour l'analyse et l'échantillon peut, par la suite retourner dans le cycle d'élaboration en ne présentant qu'un défaut localisé lié à l'analyse.

II.4.3. Techniques de caractérisation des propriétés barrières

II.4.3.1. La mesure de la résistance 4 pointes

Une sonde quatre pointes est un appareil de mesure de la résistance surfacique des échantillons de films minces dans le domaine des semi-conducteurs et conducteurs.

Le passage d'un courant à travers deux sondes externes, en mesurant la tension à travers les sondes internes, permet de déterminer la résistivité du dépôt à travers la mesure de sa résistance et la connaissance de son épaisseur (Figure II-39).

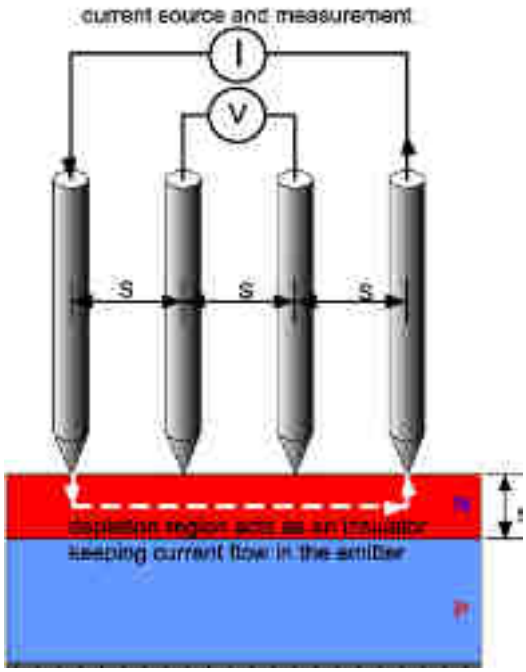


Figure II-39: Principe de la résistance quatre pointes

Bien que son principe soit simple, il existe des spécifications expérimentales à prendre en compte lors de l'utilisation d'une sonde à quatre points. Les échantillons de très haute ou très basse résistivité nécessitent un ajustement du courant pour obtenir une réponse fiable. De même les échantillons ayant des surfaces très polies sont plus difficiles à mesurer.

II.4.3.2. La fluorescence des rayons X en réflexion totale (TXRF)

La fluorescence des rayons X en réflexion totale (TXRF) est une technique d'analyse élémentaire des surfaces souvent utilisée pour étudier la trace des particules, des résidus et des impuretés sur les surfaces lisses. C'est un outil important pour contrôler la contamination de surface des plaquettes dans le processus de fabrication des semi-conducteurs.

La TXRF est essentiellement une technique de fluorescence X à dispersion d'énergie. Un faisceau incident frappe un échantillon à des angles inférieurs à l'angle critique de réflexion totale des rayons X conduisant à la réflexion de près de 100% des photons du faisceau d'excitation. En raison de sa configuration unique, le principal avantage de la TXRF sur la XRF conventionnelle

est la réduction du bruit de fond par l'élimination de la contribution de la diffusion de l'échantillon sur la mesure.

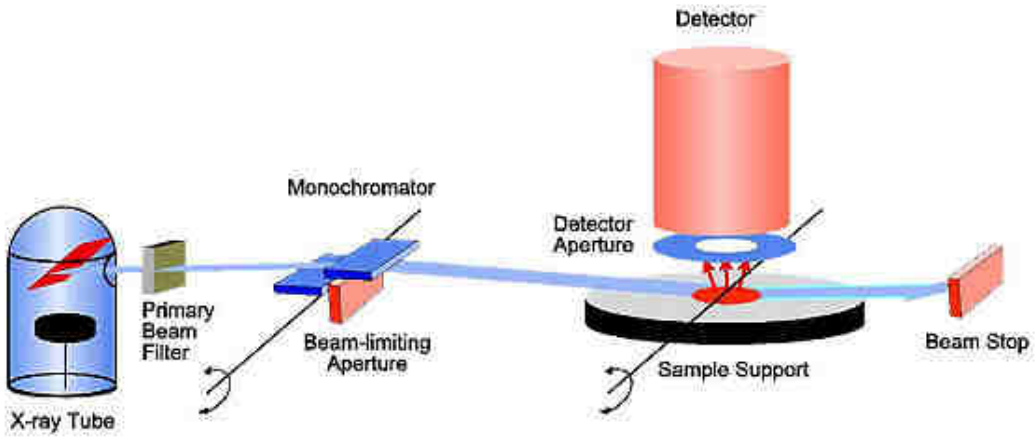


Figure II-40: Principe de la mesure par TXRF

Cette technique présente une certaine particularité par rapport à la fluorescence standard. Dans la XRF classique, l'angle d'incidence est supérieur à l'angle critique et le rayonnement primaire pénétrant dans l'échantillon. Dans la TXRF, l'angle de rayons X incidents est inférieur à l'angle critique et le rayonnement primaire est réfléchi par la surface de l'échantillon.

II.4.4. . Techniques de caractérisations du film dans les conditions de l'intégration

II.4.4.1. La mesure de la flèche par profilométrie FRT

Cette technique permet d'évaluer les contraintes dans les couches minces à travers la mesure des déformations et des déplacements. Lorsqu'on réalise plusieurs dépôts sur un substrat, sa déformation se caractérise par la variation de son rayon de courbure. A partir de cette mesure, le modèle de Stoney [36] permet de déterminer les valeurs de contraintes dans les films. Ce modèle prend en considération certaines hypothèses notamment sur l'épaisseur de la couche déposée qui doit est faible par rapport à celle du substrat. Par ailleurs, le film doit être homogène sur l'ensemble du substrat et le substrat et la couche sont tous deux élastiques isotropes. Si le système répond aux exigences du modèle de Stoney, alors la contrainte du film est déterminée par la formule :

$$\sigma_f = \frac{E_s}{1-\nu_s}\frac{{t_s}^2}{6t_f}\left(\frac{1}{R_{Ap}}-\frac{1}{R_{Av}}\right)$$

Dans cette formule, σ_f et t_f sont la contrainte et l'épaisseur du film. Es, ν_s et t_s sont respectivement le module d'Young, le coefficient de Poisson et l'épaisseur du substrat. R_{Ap} et R_{Av} sont les rayons de courbure après et avant le dépôt.

Dans le cas du microprofilomètre FRT, le rayon de courbure est mesuré par microscopie confocale chromatique dont le principe est représenté sur la Figure II-41. Lorsqu'un point à la

surface du substrat se situe dans un des plans focaux du microscope, un pic d'intensité sera détecté pour la longueur d'onde correspondant à ce plan. Le microscope va donc permettre de mesurer la distance qui sépare le capteur de la surface de l'échantillon. Cette mesure réalisée sur les faces avant et arrière de la plaquette permet de déterminer la flèche de l'échantillon et son rayon de courbure.

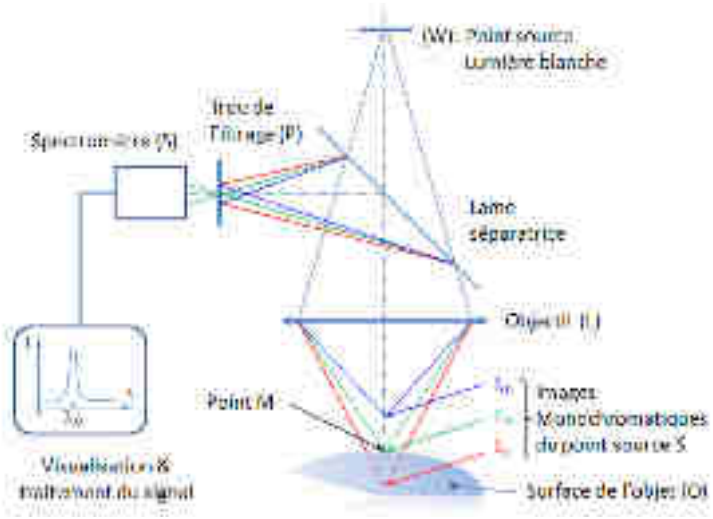


Figure II-41: Principe de la microscopie confocale chromatique

Le microscope confocal doit son nom à la disposition de la trajectoire de la lumière. Dans un microscope confocal, l'éclairage et la détection des chemins optiques ont un plan focal commun qui est réalisé par deux fentes de filtrages équidistants de l'échantillon. Généralement, un mélange de gaz lasers de Krypton ou d'argon et d'hélium ou de néon est utilisé pour obtenir une gamme de différentes longueurs d'onde distinctes.

II.4.4.2. La micro-spectroscopie Raman (µRaman)

La spectroscopie Raman utilise le phénomène physique de la modification de la fréquence de la lumière par un milieu lorsqu'elle le traverse. Ce décalage en fréquence correspond à un transfert d'énergie entre le rayon lumineux et le milieu, et renseigne sur l'état du milieu lui-même.

Dans une expérience de spectroscopie Raman, les photons d'une seule longueur d'onde sont focalisés sur un échantillon. Le plus souvent, on utilise un laser qui est une source monochromatique puissante. Les photons interagissent avec les molécules et sont soit réfléchis, absorbés ou dispersés. La spectroscopie Raman étudie les photons diffusés. Le photon incident interagit avec la matière et sa longueur d'onde se trouve décalée soit vers les faibles ou les fortes valeurs. La diffusion Raman est une diffusion inélastique de second ordre, et par conséquent, son intensité est très faible par rapport aux effets de premier ordre tels que la diffusion élastique de Rayleigh [37]. La Figure II-42 représente les caractéristiques expérimentales d'un système de spectroscopie Raman. La lumière incidente est fournie par un laser.

Cette lumière est focalisée sur un échantillon à travers une lentille cylindrique. Le microscope permet de focaliser les faisceaux pour des mesures plus localisées.

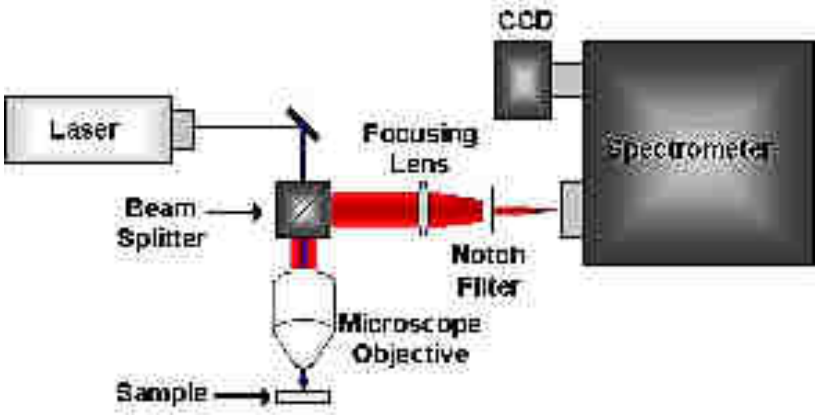


Figure II-42: Principe de la micro-spectroscopie Raman

II.4.4.3. La microtomographie Laue

De manière générale, la microtomographie est une technique d'imagerie sur la base de la radiographie. C'est le même principe que le scanner médical. L'utilisation d'un rayonnement synchrotron permet d'obtenir une résolution beaucoup plus élevée.

La microtomographie Laue utilise le contraste de diffraction Laue pour réaliser une cartographie tridimensionnelle de la structure des grains d'un matériau.

La méthode de Laue est principalement utilisée pour déterminer les propriétés d'un échantillon telles que l'orientation cristallographique locale, les gradients d'orientation et les contraintes. .La technique utilise un faisceau (blanc) polychromatique finement focalisé pour créer des motifs de diffraction à partir d'un volume (Figure II-43).

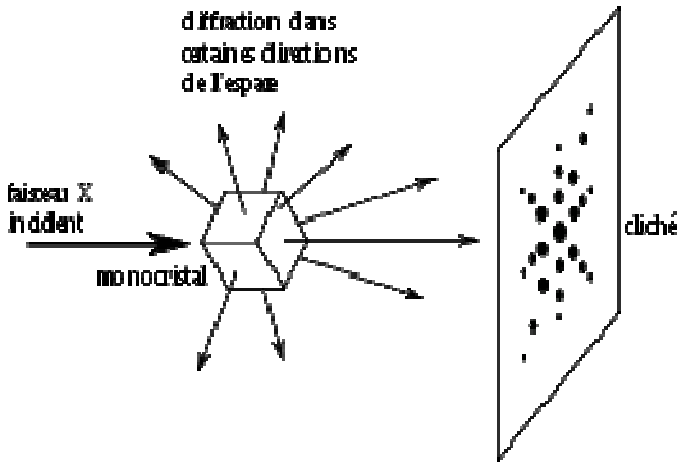


Figure II-43: Principe de la diffraction Laue

Les faisceaux diffractés forment des réseaux de points, qui sont situés sur des courbes sur le film. L'angle de Bragg est fixé pour chaque ensemble de plans dans le cristal. Chaque ensemble de plans sélectionne et diffracte la longueur d'onde particulière du rayonnement blanc qui satisfait à la loi de Bragg pour les valeurs de d et n de l'équation de Bragg correspondant.

$$n\lambda = 2dsin\theta$$

A chaque courbe correspond donc une longueur d'onde différente. Les points situés sur une courbe sont des réflexions de plans appartenant à une zone. Les réflexions Laue de plans d'une même zone sont situées sur l'ensemble de la surface d'un cône imaginaire dont l'axe est l'axe de zone.

L'indexation des diagrammes de diffraction par rapport à un modèle de référence du même cristal sans contrainte permet de déterminer l'orientation cristallographique ainsi que le tenseur des déformations déviatoriques dans l'échantillon. De plus, la forme des taches de diffraction fournit des informations sur la déformation plastique subie par le cristal tel qu'il est exprimé par la direction et de la densité de dislocations.

La contrainte hydrostatique est étroitement liée au changement de volume, tandis que la contrainte déviatorique est liée à la déformation à volume constant. Les deux sont des sous-ensembles de tout tenseur de déformation donnée, qui, une fois additionnés, donnent le tenseur des déformations d'origine.

II.5. Références

[1] R. Lévêque, *Traitements et revêtements de surface des métaux*. Paris: Dunod, 2007.

[2] J. Benard, *L'Oxydation des metaux: sous la direction de J. Benard*. Paris: Gauthier-Villars, 1962.

[3] "Métallurgie générale - 2ème édition par Bénard J., Michel A., Philibert J., Talbot J.: Masson, Paris 9782225743054 Relié - SASU Christian Ansoult." [Online]. Available: http://www.abebooks.fr/servlet/BookDetailsPL?bi=12652510004&searchurl=an%3Dbenard+j+michel+a+philibert+j. [Accessed: 12-Oct-2014].

[4] M. A., Philibert J. , Talbot J. Bénard J, *Métallurgie générale - 2ème édition*. Paris ; New York: Masson, 1984.

[5] B. WEBER and D. ROUXEL, "Surface des solides Physisorption – Chimisorption – Ségrégation," *Tech. Ing. États Matière*, vol. base documentaire : TIB109DUO., no. ref. article : af3680, 2014.

[6] I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman, and J. E. Greene, "Microstructural evolution during film growth," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 21, no. 5, pp. S117–S128, Sep. 2003.

[7] H. S. Nalwa, *Handbook of Thin Film Materials: Deposition and processing of thin films*. Academic Press, 2002.

[8] J. A. Thornton, "High Rate Thick Film Growth," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 7, no. 1, pp. 239–260, 1977.

[9] B. A. Movchan and A. V. Demchishin, "STRUCTURE AND PROPERTIES OF THICK CONDENSATES OF NICKEL, TITANIUM, TUNGSTEN, ALUMINUM OXIDES, AND ZIRCONIUM DIOXIDE IN VACUUM.," *Fiz Met. Met. 28 653-60 Oct 1969*, 1968.

[10] K. Reichelt and X. Jiang, "The preparation of thin films by physical vapour deposition methods," *Thin Solid Films*, vol. 191, no. 1, pp. 91–126, Oct. 1990.

[11] S. M. Rossnagel, "Thin film deposition with physical vapor deposition and related technologies," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 21, no. 5, pp. S74–S87, Sep. 2003.

[12] J. E. Mahan, *Physical Vapor Deposition of Thin Films*. Wiley-Blackwell, 2000.

[13] D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, Second Edition*, 2 edition. Norwich, N.Y.; Oxford: William Andrew, 2010.

[14] 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," *Microelectron. Eng.*, vol. 92, pp. 3–8, Apr. 2012.

[15] 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," *Microelectron. Eng.*, vol. 85, no. 10, pp. 1947–1951, Oct. 2008.

[16] 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," *Microelectron. Eng.*, vol. 92, pp. 76–78, Apr. 2012.

[17] U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark, A. P. Ehiasarian, and J. T. Gudmundsson, "Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications," *Thin Solid Films*, vol. 513, no. 1–2, pp. 1–24, Aug. 2006.

[18] J. Fu, P. Ding, F. Dorleans, Z. Xu, and F. Chen, "Deposition of copper by using self-sputtering," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 17, no. 5, pp. 2830–2834, Sep. 1999.

[19] A. BILLARD and F. PERRY, "Pulvérisation cathodique magnétron," *Tech. Ing. Trait. Surf. Métaux Par Voie Sèche En Milieu Fondu*, vol. base documentaire : TIB360DUO., no. ref. article : m1654, 2014.

[20] P. Motte, *Optimisation du procede de depot cvd du cuivre et integration de la metallisation cuivre en technologie d'interconnexion 0. 18 microns*. INP GRENOBLE, 2000.

[21] H. O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology and Applications*. William Andrew, 1999.

[22] C. H. J. Van Den Brekel and L. J. M. Bollen, "Low pressure deposition of polycrystalline silicon from silane," *J. Cryst. Growth*, vol. 54, pp. 310–322, Aug. 1981.

[23] M. Matsuura, Y. Hayashide, H. Kotani, and H. Abe, "Film Characteristics of APCVD Oxide Using Organic Silicon and Ozone," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 30, no. 7R, p. 1530, Jul. 1991.

[24] B. Stannowski, H. Meiling, A. M. Brockhoff, and R. E. I. Schropp, "Thin-Film Transistors based on Hot-Wire Amorphous Silicon on Silicon Nitride," in *Symposium A – Amorphous & Heterogeneous Silicon Thin Films: …1999*, 1999, vol. 557.

[25] G. B. Stringfellow, *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice*. Academic Press, 1999.

[26] D. A. Glocker and S. I. Shah, *Handbook of Thin Film Process Technology*. Institute of Physics Pub., 1995.

[27] D. Tonneau, R. Pierrisnard, H. Dallaporta, and W. Marine, "Growth Kinetics of Copper Films from Photoassisted CVD of Copperacetylacetonate," *J. Phys. IV*, vol. 05, no. C5, pp. C5–629–C5–635, Jun. 1995.

[28] T. Kodas, "Chemical vapor deposition: Principles and applications. Edited by M. L. Hitchman and K. F. Jensen, Academic Press, London 1993, 677 pp., hardback, $ 75, ISBN 0-12-349 670-5," *Adv. Mater.*, vol. 6, no. 1, pp. 87–88, Jan. 1994.

[29] S. R. Kurtz and R. G. Gordon, "Chemical vapor deposition of titanium nitride at low temperatures," *Thin Solid Films*, vol. 140, no. 2, pp. 277–290, Jul. 1986.

[30] M. J. Buiting, "Kinetical Aspects of the LPCVD of Titanium Nitride from Titanium Tetrachloride and Ammonia," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 138, no. 2, p. 500, 1991.

[31] H.-K. Shin, H.-J. Shin, J.-G. Lee, S.-W. Kang, and B.-T. Ahn, "MOCVD of Titanium Nitride from a New Precursor, Ti[N(CH3)C2H5]4," *Chem. Mater.*, vol. 9, no. 1, pp. 76–80, Jan. 1997.

[32] M. Putkonen and L. Niinistö, "Organometallic Precursors for Atomic Layer Deposition," in *Precursor Chemistry of Advanced Materials*, R. A. Fischer, Ed. Springer Berlin Heidelberg, 2005, pp. 125–145.

[33] R. Fix, R. G. Gordon, and D. M. Hoffman, "Chemical vapor deposition of titanium, zirconium, and hafnium nitride thin films," *Chem. Mater.*, vol. 3, no. 6, pp. 1138–1148, Nov. 1991.

[34] I. J. Raaijmakers, "Low temperature metal-organic chemical vapor deposition of advanced barrier layers for the microelectronics industry," *Thin Solid Films*, vol. 247, no. 1, pp. 85–93, Jul. 1994.

[35] S. R. Burgess and A. Price, "Method of processing a workpiece," US7282158 B2, 16-Oct-2007.

[36] G. G. Stoney, "The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis," *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A*, vol. 82, no. 553, pp. 172–175, May 1909.

[37] D. S. Gardner and P. A. Flinn, "Mechanical stress as a function of temperature for aluminum alloy films," *J. Appl. Phys.*, vol. 67, no. 4, pp. 1831–1844, Feb. 1990.

Chapitre III

DEVELOPPEMENT DES PROCEDES DE DEPOTS DE NITRURE DE TITANE (TiN)

Sommaire

III.1. Présentation du dispositif de dépôt 91
III.1.1. Description de l'équipement utilisé : Sigma 300 FxP® 91
III.1.2. Le module Hot Soft Etch (HSE) 92
III.1.3. Le module Advanced High Fill (AHF) 93
III.1.4. Le module Conformal Continuous Coverage (C3M) 95
III.2. Etude du dépôt iPVD de nitrure de titane (TiN) 98
III.2.1. Etude des propriétés physico-chimiques du TiN en fonction du débit d'azote: 98
III.2.1.1. Description du protocole expérimental 98
III.2.1.2. Etude des contraintes internes des films 99
III.2.1.3. Etude de la topologie de surface 100
III.2.1.4. Etude microstructurale 102
III.2.1.5. Etude de la résistivité 103
III.2.1.6. Etude de l'uniformité 104
III.2.1.7. Discussion 104
III.2.2. Etude des propriétés barrières du TiN en fonction du débit d'azote: 106
III.2.2.1. Description du protocole expérimental 106
III.2.2.2. Analyse des propriétés barrières par *« etch pit »* et analyse TXRF 107
III.3. Etude du dépôt MOCVD du TiN 109
III.3.1. Diagrammes de phases 109
III.3.2. Etude du mécanisme du dépôt MOCVD du TiN 109
III.3.2.1. Thermolyse 111
III.3.2.2. Transamination 111
III.3.2.3. Réactions avec le plasma 114
III.3.3. Etude des propriétés des films en fonction des paramètres du dépôt 115
III.3.3.1. Description des échantillons 115
III.3.3.2. Définition du plan d'expérience 116
III.3.3.3. Influence des paramètres sur la vitesse de croissance 117
III.3.3.4. Influence des paramètres de dépôt sur la résistivité 118
III.3.3.5. Influence des paramètres de dépôt sur les contraintes internes 120
III.3.4. Etude de la composition et de la structure des films déposés 121
III.3.4.1. Nature des liaisons 121
III.3.4.2. Composition des films 126
III.3.4.3. Structure des films 128
III.3.5. Etude de l'influence des traitements plasma sur la couche. 129
III.4. Conclusion 131
III.5. Références 132

Table des figures

Figure III-1: Vue de face de l'équipement Sigma 300 FxP®....91
Figure III-2: Présentation des modules du réacteur Sigma 300 FxP®....92
Figure III-3: Présentation du module AHF iPVD....93
Figure III-4: Représentation du bâti de pulvérisation....93
Figure III-5: Image du *Shutter*....94
Figure III-6: Image de la cible....94
Figure III-7: Image du porte substrat....94
Figure III-8: Représentation des dispositifs radiofréquences de control du plasma....94
Figure III-9: Image du module C3M....95
Figure III-10: Représentation d'un réacteur MOCVD....96
Figure III-11: Le système de douche de distributions à deux niveaux....96
Figure III-12: Représentation des séquences de traitement plasma du film....97
Figure III-13 : Description des étapes du procédé....98
Figure III-14 : Observation en surface d'un dépôt délaminé....98
Figure III-15 : Courbe des contraintes en fonction des conditions du procédé....99
Figure III-16 : Topologie de surface du titane....100
Figure III-17 : Topologie de surface du TiN à 80 sccm....100
Figure III-18 : Topologie de surface du TiN à 100 sccm....100
Figure III-19 : Topologie de surface du TiN à 120 sccm....100
Figure III-20 : Topologie de surface du TiN à 140 sccm....100
Figure III-21 : Topologie de surface du TiN à 160 sccm....100
Figure III-22 : Topologie de surface du TiN à 180 sccm....101
Figure III-23 : Topologie de surface du TiN à 200 sccm....101
Figure III-24 : Courbe de la rugosité de surface en fonction des conditions du procédé....101
Figure III-25 : Spectre de diffraction du TiN en fonction du débit d'azote....102
Figure III-26 : Courbe de la résistivité en fonction des conditions du procédé....103
Figure III-27 : Courbe d'uniformité en fonction des conditions du procédé....104
Figure III-28 : Description des étapes du procédé « *etch pit* »....106
Figure III-29 : Etude de la diffusion du cuivre en fonction de la nature de la barrière....107
Figure III-30 : Représentation du diagramme de phase du nitrure de titane....109
Figure III-31: Représentation de la structure CFC du nitrure de titane....109
Figure III-32: Représentation du précurseur TDEAT....110
Figure III-33: Représentation de l'ammoniac : gaz réactif....110
Figure III-34: Mécanisme réactionnelle de la thermolyse [20]....111
Figure III-35: Mécanisme réactionnelle de la transamination [20]....111
Figure III-36: Représentation des étapes de dépôts et de traitement plasma du TiN MOCVD..114
Figure III-37: Représentation de l'espacement (*spacing*)....115

Figure III-38: Paramètres de construction du plan d'expérience D-optimal....116
Figure III-39: Représentation graphique du poids des paramètres de dépôt....117
Figure III-40 : Influence des paramètres sur la vitesse de dépôt....117
Figure III-41: Influence des paramètres sur la résistivité....118
Figure III-42: Influence des paramètres sur les contraintes internes (stress)....120
Figure III-43: Variation du spectre XPS de l'orbitale Ti2p....123
Figure III-44: Déconvolution du spectre XPS du TIN DOE....123
Figure III-45: Variation des spectres XPS des orbitales N1s et C1s....124
Figure III-46: Variation du spectre XPS de l'orbitales Si2p....125
Figure III-47: Représentation de la composition moyenne XPS des films....126
Figure III-48: Représentation du profil RBS des films....127
Figure III-49: Représentation du profil NRA des films....127
Figure III-50: Représentation de la composition moyenne RBS des films....127
Figure III-51: Spectre de diffraction des films de TiN à 200°C....128
Figure III-52: Représentation des cycles de dépôts....129
Figure III-53: Spectre de diffraction du TiN en fonction de l'effet du traitement plasma....130

Liste des tableaux

Tableau III-1 : Description des échantillons TiN MOCVD de référence pour la barrière de diffusion....106
Tableau III-2: Références et réponses du plan d'expérience....116
Tableau III-3: Description des conditions de dépots TiN MOCVD à 200°C....122

Chapitre III. Développement des procédés de dépôts de nitrure de titane (TiN)

III.1. Présentation du dispositif de dépôt

Il n'existe pas d'équipement universel pour les dépôts de couches minces. Chaque configuration d'équipement est adaptée à des revêtements de matériaux spécifiques, à la géométrie du substrat ou encore selon qu'il est utilisé pour la R&D ou pour la production.

Les procédés développés dans ce projet de thèse ont été réalisés sur un équipement industriel intermédiaire, car il comporte des modules de PVD dédiés à la production ainsi qu'un module de CVD pour la R&D. Il est utilisé pour la fabrication des composants microélectroniques sur des substrats de 300 mm de diamètre. Cet équipement est fabriqué et commercialisé sous le nom de **Sigma 300 FxP®** par la société SPTS. Dans cette partie, ses différents modules vont être décrits.

III.1.1. Description de l'équipement utilisé : Sigma 300 FxP®

La Sigma 300 FxP® est un équipement dédié à la réalisation des dépôts métalliques pour diverses applications en l'occurrence l'utilisation du module PVD pour la métallisation des TSV pour l'intégration 3D des composants microélectroniques. Il est constitué de plusieurs composantes (Figure III-1) :

- Une interface de commande numérique permettant la gestion des paramètres des procédés, la création et le lancement des recettes ainsi que le transport dans l'équipement.
-

Figure III-1: Vue de face de l'équipement Sigma 300 FxP®

- Un dispositif de chargement des foup dédiés au transport des plaquettes.
- Des systèmes de gestion des fluides qui permettent d'acheminer les gaz et précurseurs dans les différents modules.
- Les systèmes de pompages qui ont pour rôle principal d'assurer le vide dans les réacteurs et permet aussi d'évacuer les sous-produits des réactions en dehors des modules.
- Un module de transport constitué de robots qui permet de déplacer les substrats d'une chambre à une autre ainsi que de les acheminer hors du réacteur.
- Les modules dédiés aux différents procédés

L'équipement Sigma 300 FxP® est constitué de quatre modules principaux dont un pour les préparations de substrats appelé HSE *(Hot Soft Etch),* deux modules AHF *(Advanced High Fill)* de dépôt de cuivre et du titane ainsi que son nitrure par iPVD et un module C3M *(Conformal Continuous Coverage)* de dépôt de nitrure de titane par MOCVD (Figure III-2).

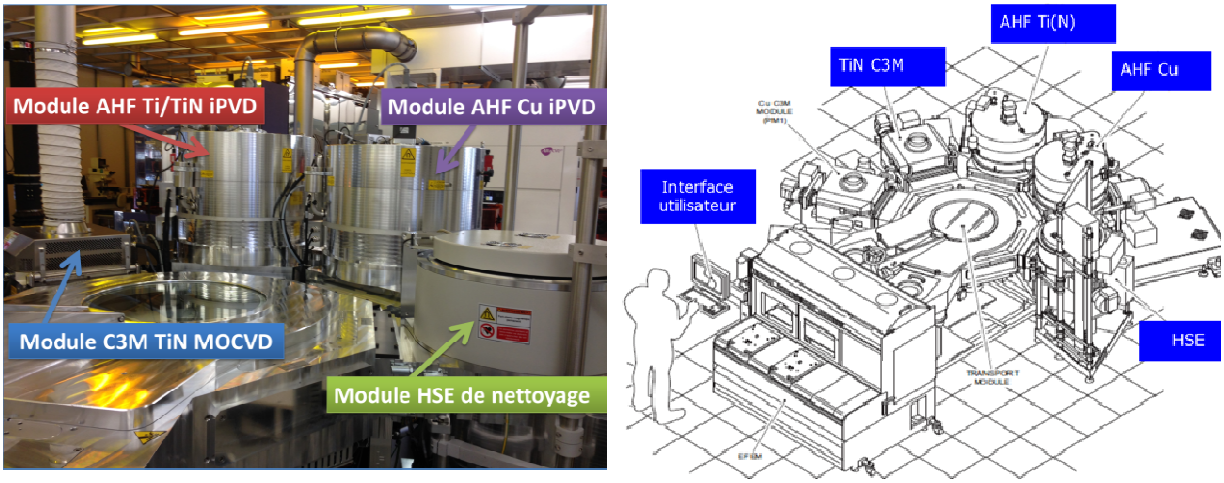


Figure III-2: Présentation des modules du réacteur Sigma 300 FxP®

III.1.2. Le module Hot Soft Etch (HSE)

Le module HSE permet de faire le dégazage et le décapage ionique des substrats. Le dégazage des plaques réalisées entre 100 à 350°C permet d'éliminer les molécules issues de l'environnement de salle blanche qui viennent s'adsorber à la surface des substrats. Le décapage ionique des substrats à partir d'un plasma radiofréquence d'argon à couplage inductif, permet par exemple de retirer les oxydes métalliques sur une couche déposée dans le but de reprendre le contact sur le métal.
Ce type de réacteur utilise une surface constitué d'une céramique rugueuse pour l'accroche des matériaux gravés.

III.1.3. Le module Advanced High Fill (AHF)

Ce module permet de déposer les films de cuivre, de titane et de nitrure de titane par pulvérisation cathodique ionisé iPVD. Ses composantes principales sont (Figure III-3).

- Les générateurs de puissance dont un qui fonctionne en courant continu pour la pulvérisation de la cible et le deuxième qui permet de générer le plasma radiofréquences.
- Les systèmes de distribution des gaz qui permettent d'acheminer les différents gaz de pulvérisation à l'intérieur de la chambre de dépôt.
- Les pompes cryogéniques qui ont pour rôle de créer et de maintenir le vide nécessaire dans le module.
- Le système de circulation des fluides qui permet de réguler la température du substrat à travers un porte substrat.
- Les systèmes de refroidissement de la cible.
- Le bâti de pulvérisation qui est l'enceinte réactionnelle.

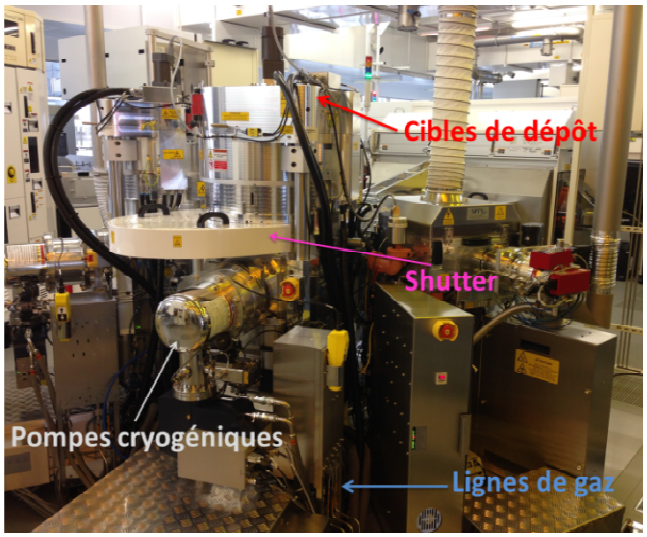


Figure III-3: Présentation du module AHF iPVD

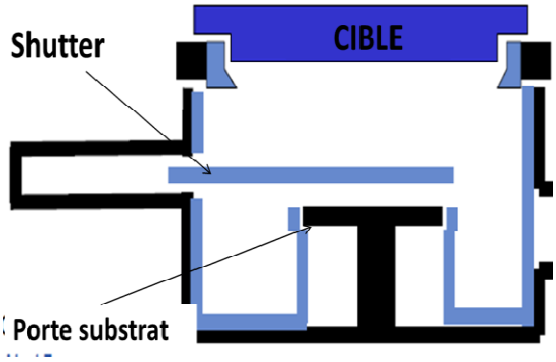


Figure III-4: Représentation du bâti de pulvérisation

Le bâti de pulvérisation est constitué de trois grandes parties :

- Le « *Shutter* » (Figure III-5) qui est un dispositif d'ombrage au-dessus du porte substrat permet de nettoyer la cible. Dans le cas des dépôts de Ti /TiN ce dispositif permet de contrôler l'intégrité des films déposés afin de ne pas avoir un gradient de composition lors de la transition entre le dépôt métallique et le dépôt des couches nitrurés et réciproquement.

Figure III-5: Image du *Shutter*

Figure III-6: Image de la cible

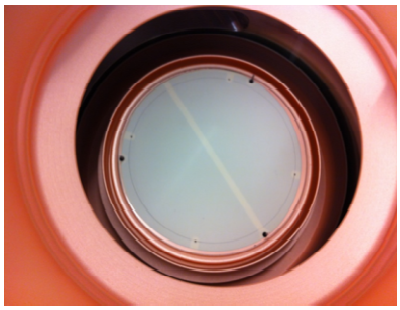


Figure III-7: Image du porte substrat

- La cible métallique de pulvérisation qui est constituée du matériau à déposer (Figure III-6).
- Le porte substrat qui joue le rôle de support aux plaquettes et qui permet de clamper la plaquette par un processus électrostatique bipolaire (Figure III-7).
- Les spires radiofréquences qui permettent de contrôler le plasma dans l'enceinte réactionnelle et donc le degré d'ionisation des atomes pulvérisés ainsi que l'uniformité des films déposés (Figure III-8).
- L'application d'une polarisation radiofréquence sur le porte substrat permet d'accélérer ces particules ionisées vers le substrat.

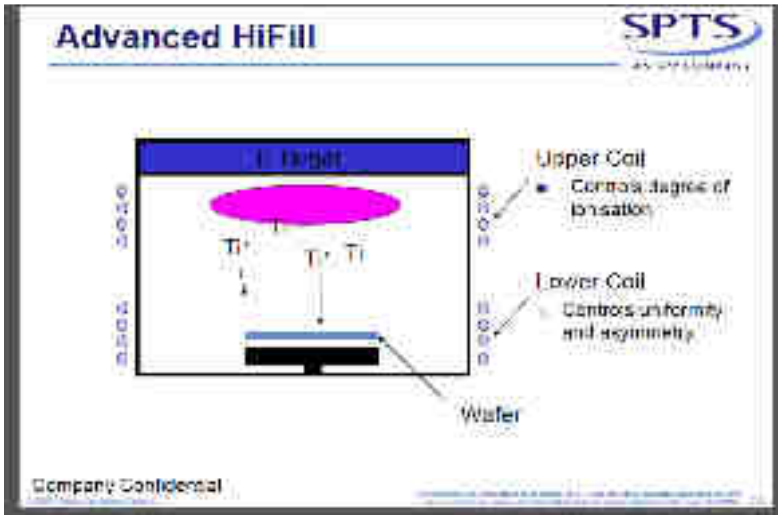


Figure III-8: Représentation des dispositifs radiofréquences de control du plasma

Source SPTS

III.1.4. Le module Conformal Continuous Coverage (C3M)

Le module de dépôt C3M permet de déposer les films de nitrure de titane par dépôt chimique en phase gazeuse à partir des précurseurs organométalliques (MOCVD).

Figure III-9: Image du module C3M

En général, un module de CVD est constitué de trois composantes principales:

- Le réacteur CVD proprement dit qui peut être à paroi chaude ou à paroi froide. Ainsi dans un réacteur à parois chaudes, le chauffage de l'enceinte est réalisé grâce à une résistance électrique et le chauffage du substrat se fait par radiation. Dans ce cas, il existe un dépôt sur le substrat et aussi sur les parois. Cependant dans un réacteur à parois froides, le substrat est chauffé à la température du dépôt et les parois restent à une température inférieure à celle du dépôt. Le C3M utilise un réacteur à paroi chaude avec un dispositif de chauffage résistif de l'enceinte et du substrat également.

- Le système d'alimentation en précurseur ici est un système d'injection liquide dont le rôle est de transporter le précurseur liquide jusqu'au vaporiseur à l'entrée dans la chambre. Dans le cas du C3M, le précurseur TDEAT liquide est acheminé vers l'enceinte du réacteur par un gaz porteur qui est l'hélium (Figure III-10).

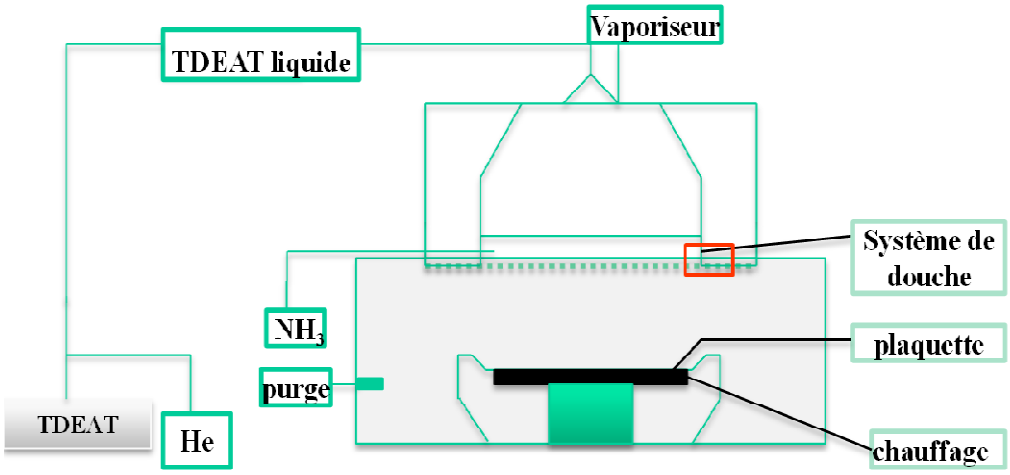


Figure III-10: Représentation d'un réacteur MOCVD

Le design de la tête de douche est un paramètre essentiel qui conditionne l'uniformité des dépôts. Il existe plusieurs variantes de systèmes permettant d'injecter plusieurs gaz simultanément sans les mélanger .La C3M utilise un système de douche à deux niveaux permettant de distribuer le précurseur TDEAT et les gaz réactifs NH_3 ou N_2/H_2 séparément ; La finalité est d'éviter d'éventuelles réactions qui se ferait en dehors de la chambre de dépôt. (Figure III-11).

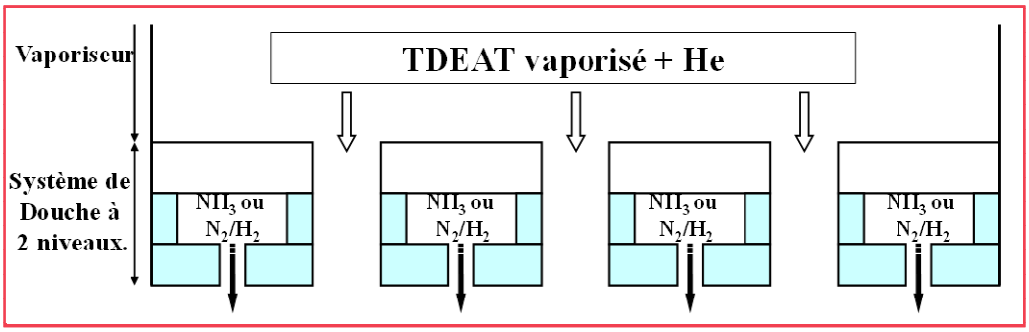


Figure III-11: Le système de douche de distributions à deux niveaux

Dans le réacteur C3M il existe un dispositif de traitement plasma qui permet de densifier les couches déposées. Le principe consiste à alterner des courtes périodes de dépôt suivi de traitements plasma jusqu'à obtenir l'épaisseur souhaitée du film.

Pour les films de nitrure de titane déposé à partir du TDEAT, on utilise un plasma d'ammoniac ou un mélange de diazote et de dihydrogène en fonction des applications des procédés.

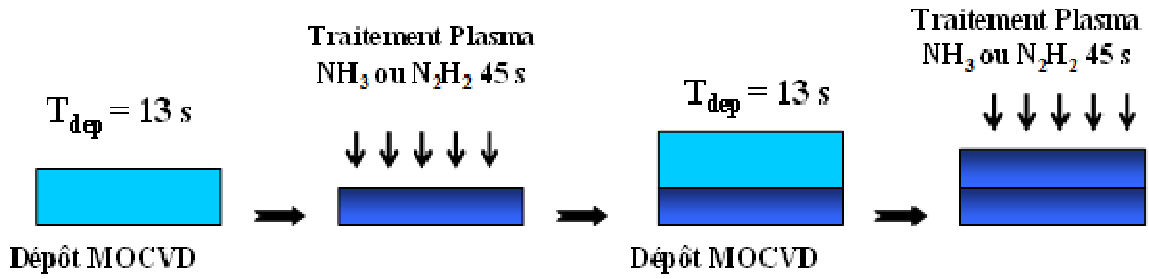


Figure III-12: Représentation des séquences de traitement plasma du film

Pour les applications de métallisation des TSV les études menées par l'équipementier SPTS ont montré que la fréquence du plasma joue un rôle fondamentale sur la densification du film le long des flancs du via. Trois types de procédés ont été testé à des fréquences différentes dont une à basse fréquence (475 KHz) l'autre à haute fréquence (13,56 MHz) et le troisième appelé « *Mixfrequency* » qui est constitué d'un mélange de haute et de basse fréquence. Leur étude a conduit à conseiller l'utilisation du traitement plasma « *Mixed frequency* » qui permettrait une meilleure densification des flancs du TSV.

Le développement des procédés dans ce projet de thèse sera donc axé principalement autour de ce plasma.

III.2. Etude du dépôt iPVD de nitrure de titane (TiN)

III.2.1. Etude des propriétés physico-chimiques du TiN en fonction du débit d'azote:

III.2.1.1. Description du protocole expérimental

Dans cette étude, les dépôts sont réalisés sur des substrats de silicium de 300 mm de diamètre sur lesquels nous avons déposé une couche d'isolation de 500 nm de dioxyde de silicium par PECVD à partir du précurseur TEOS (Figure III-13). Cette couche d'oxyde permet de caractériser le film de TiN.

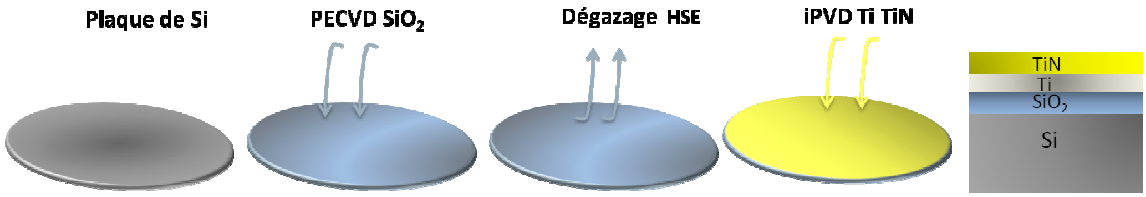


Figure III-13 : Description des étapes du procédé

La séquence de dépôt métallique commence tout d'abord par un dégazage des plaques. Ce prétraitement permet d'enlever les résidus de poussière et d'eau absorbés sur le diélectrique. Il est réalisé à 150°C pendant 60s dans le module HSE de l'équipement. Le dépôt direct du TiN sur le substrat engendre de fortes contraintes interfaciales qui peuvent avoir pour conséquence la délamination du film présentée sur la Figure III-14. Pour compenser ces contraintes, un film de Ti de 10 nm est déposé à l'interface SiO_2/TiN.

Figure III-14 : Observation en surface d'un dépôt délaminé

Le film de TiN est obtenu par pulvérisation d'une cible de titane pure à 99,99 % à l'aide d'un plasma d'argon dans une atmosphère contenant un mélange d'azote et d'argon de très haute pureté. De tous les paramètres intervenant dans le procédé, le débit d'azote semble le plus prépondérant. Une étude des propriétés physico-chimiques de la couche a été réalisée en faisant varier le taux d'azote de 80 sccm à 200 sccm avec un pas de 20 sccm. Les principales

caractéristiques étudiées sont, la résistivité, l'uniformité, l'épaisseur, la microstructure, la rugosité de surface et la mesure des contraintes. L'épaisseur ciblée de la barrière est de 60nm.

III.2.1.2. Etude des contraintes internes des films

La valeur de la contrainte du film est calculée en utilisant la formule de Stoney, et ce en mesurant la variation de la courbure de flèche du substrat avant et à après le dépôt métallique à l'aide d'un microprofilomètre confocal.

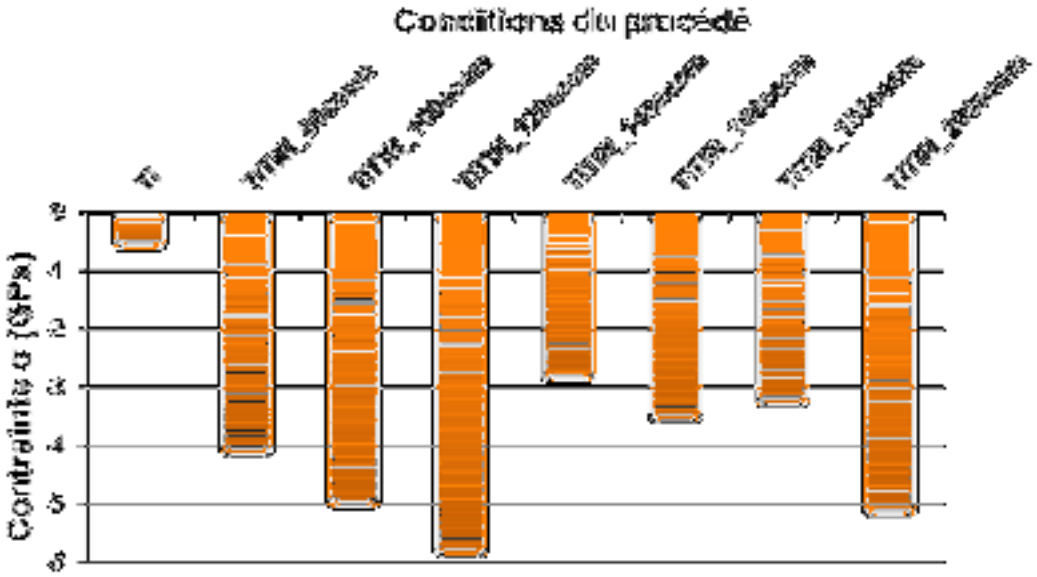


Figure III-15 : Courbe des contraintes en fonction des conditions du procédé

Sur le graphique des contraintes en fonction des conditions du procédé (Figure III-15), on observe deux phases dans l'évolution de la couche déposée. Quelle que soit la phase, les valeurs de la contrainte sont négatives. Ceci met en évidence le fait que la déformation de la plaque est de nature compressive.

La première phase de croissance correspond aux conditions de procédé avec un flux d'azote compris entre 80 sccm et 120 sccm. Dans cet intervalle il y a une augmentation de la valeur des contraintes de -4 GPa à -6 GPa. Au-delà, la contrainte chute brusquement à -2,9 GPa correspondant à un flux de 140 sccm. Ce point marque ainsi le début de la deuxième phase de croissance qui s'étend progressivement jusqu'à -5 GPa pour une valeur de flux de 200 sccm.

III.2.1.3. Etude de la topologie de surface

La topologie du TiN est étudiée en mesurant la variation de la rugosité de surface du film déposé par AFM. La mesure est faite sur une surface de 0.5µm*0.5µm. Les différents états de surface en fonction des conditions du procédé seront présentés.

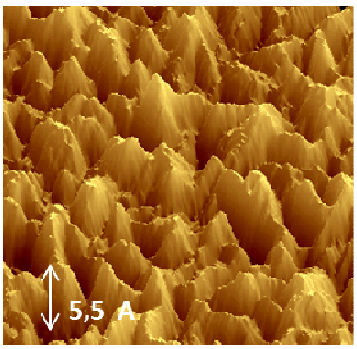


Figure III-16 : Topologie de surface du titane

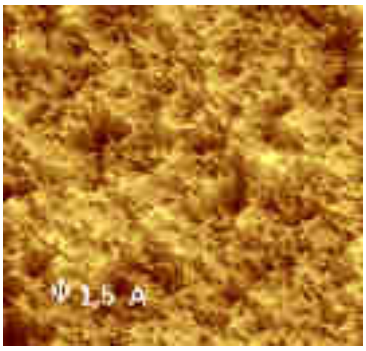


Figure III-17 : Topologie de surface du TiN à 80 sccm

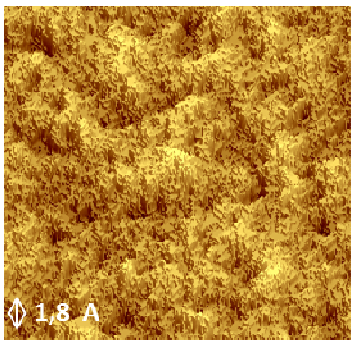


Figure III-18 : Topologie de surface du TiN à 100 sccm

Nous prenons ici pour référence le graphique de la Figure III-16 qui représente la topologie de surface du film de titane et qui servira pour les comparaisons ultérieures. On observe que la surface du titane est très rugueuse avec des pics bien marqués de taille et de forme relativement homogènes.

La nitruration de la cible de titane conduit à une structure complètement différente de celle du film de titane pur. Le graphique de la Figure III-17 montre une chute de la rugosité avec une topologie de surface moins forte. Elle comporte des paliers et des escaliers qui rendent compte de l'initiation d'un mécanisme de croissance en deux et trois dimensions. Lorsqu'on augmente progressivement le débit d'azote, on assiste à une transformation de la topologie de la surface pour donner une structure faite d'un mélange entre de petits et de grands pics illustré par la Figure III-18. Cette tendance se poursuit jusqu'à 120 sccm comme le montre la Figure III-19.

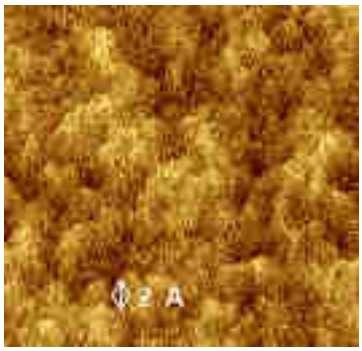


Figure III-19 : Topologie de surface du TiN à 120 sccm

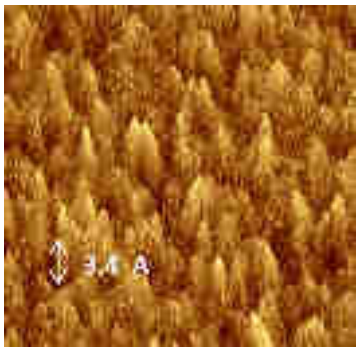


Figure III-20 : Topologie de surface du TiN à 140 sccm

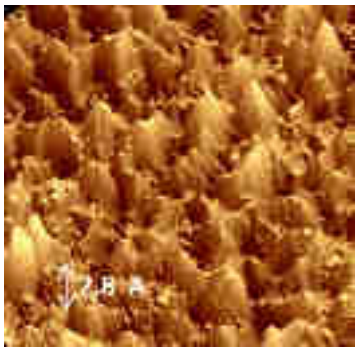


Figure III-21 : Topologie de surface du TiN à 160 sccm

A partir de 140 sccm (Figure III-20) l'état de surface présente une aspérité plus uniforme que dans les conditions précédentes, avec néanmoins une prépondérance de grands pics. La largeur de ces pics croit continuellement au détriment de leurs auteurs (Figure III-21) en présentant une

forme globalement homogène (Figure III-22). À 200 sccm ces pics atteignent une valeur maximale (Figure III-23). On observe une topologie plus affirmée avec une forte rugosité de surface.

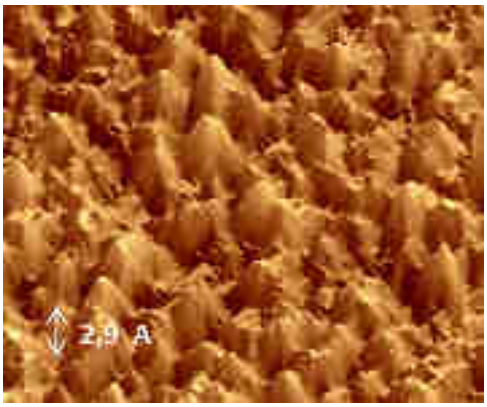


Figure III-22 : Topologie de surface du TiN à 180 sccm

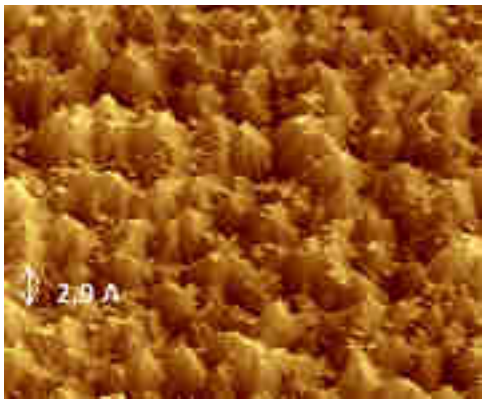


Figure III-23 : Topologie de surface du TiN à 200 sccm

La Figure III-24 représente les valeurs numériques moyennes des rugosités de surface mesurée par AFM.

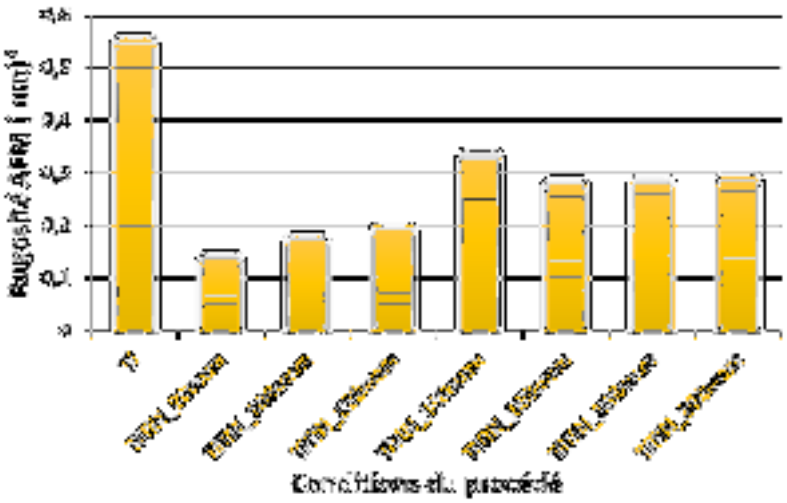


Figure III-24 : Courbe de la rugosité de surface en fonction des conditions du procédé

Sur une surface de balayage de 0.5*0.5 µm² on observe une différence significative entre les valeurs de la rugosité du Ti et du TiN. Cette valeur varie de 1,4 à 3,3 Å pour le TiN et est de 5,5 Å pour le Ti.

On observe pour le TiN une augmentation de la rugosité avec le débit d'azote jusqu'à 140 sccm puis elle reste quasiment constante au-delà.

III.2.1.4. Etude microstructurale

La structure des couches de nitrure de titane est déterminée par diffraction rayons X. Les figures de diffraction sont obtenues sous incidence rasante avec un angle de 1°à partir de la raie Kα du cuivre (1,541 Å) et un pas d'acquisition de 0,05°.

La

Figure III-25 présente les spectres de diffraction du titane et des différentes couches de TiN en fonction du débit d'azote.

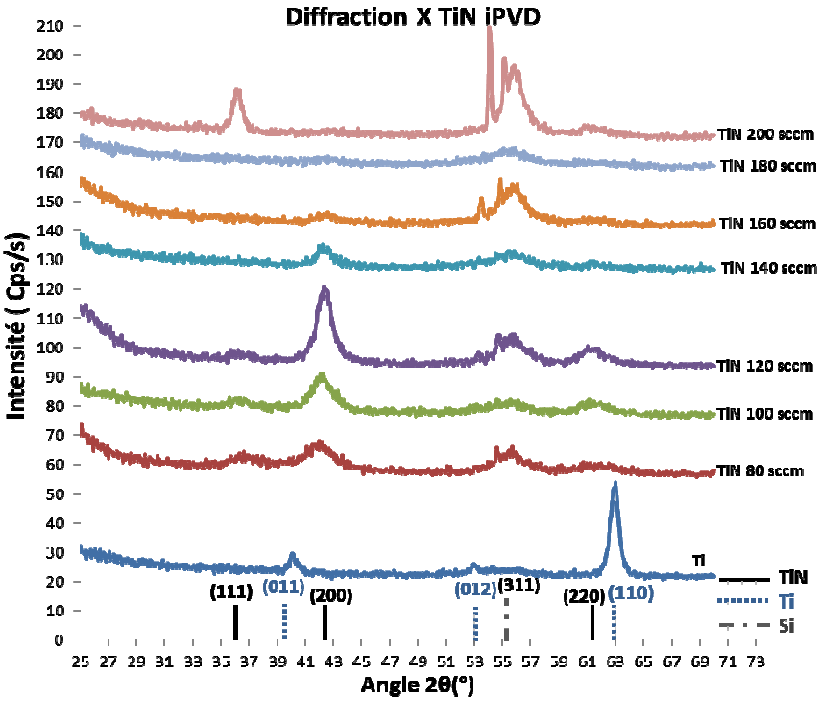


Figure III-25 : Spectre de diffraction du TiN en fonction du débit d'azote

Les figures de diffraction sont constituées de plusieurs pics d'intensités variées ; ce qui rend compte du fait qu'il existe des directions d'orientation préférentielle des cristaux. Le film de nitrure correspond parfaitement dans la base de référence des structures cristallines des matériaux « Star », au TiN de référence 030655759 obtenu par pulvérisation avec un paramètre de maille de 4,25nm. Il a donc une structure cubique à faces centrées (CFC) et le titane présente une structure hexagonale compacte (HC).

La croissance du titane est préférentiellement orientée dans les directions (011), (012) et (110) avec une texturation prédominante dans la direction (110).Quelles que soient les conditions du procédé en termes de flux d'azote, les directions d'orientation préférentielles du TiN sont (111) (200), (220).

Comme dans les propriétés étudiées précédemment, il existe deux phases de croissance des films en augmentant le débit d'azote. On observe à 80 sccm l'initiation de la cristallinité du TiN marquée par des pics de diffraction de base élargie. Au fur et à mesure qu'on élève le débit de gaz

réactif, la direction (200) devient prédominante jusqu'à 120 sccm où elle atteint son intensité maximale avec une forme très étroite. A 140 sccm il y a une transition abrupte dans l'orientation cristalline illustrée par une diminution notable de l'intensité du pic de diffraction (200). En faisant croitre le débit d'azote à partir de cette nouvelle phase, le pic (200) continue de diminuer au profit de l'apparition du pic (111) qui devient très visible à 200 sccm et qui est quasiment l'unique direction d'orientation du cristal.

III.2.1.5. Etude de la résistivité

Cette étude réalisée dans les mêmes conditions, nous a permis de faire une estimation de la résistivité de la double couche TiTiN et d'étudier l'impact du taux d'azote sur celle-ci. La résistivité de la couche est obtenue à partir des mesures de la résistance surfacique et d'épaisseur.
La résistance surfacique de cette couche est mesurée par la méthode des 4 pointes. Les mesures d'épaisseur des couches sont réalisées par microscope électronique.

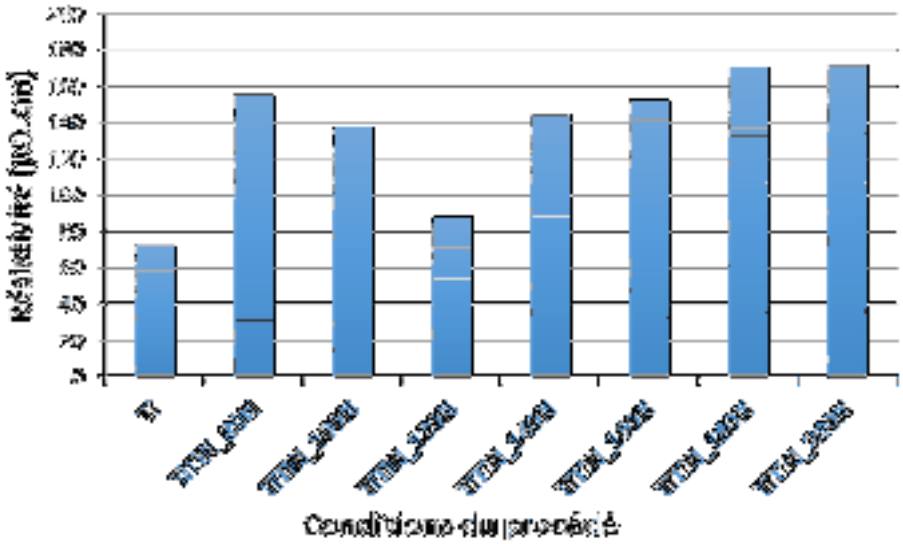


Figure III-26 : Courbe de la résistivité en fonction des conditions du procédé

La
Figure III-26 met en évidence une augmentation de la résistivité du film lorsqu'on passe du Ti au TiN. S'en suit, avec le taux d'azote, une première période dans laquelle on observe une chute importante de la valeur de la résistivité de 155 μΩ.cm pour 80 sccm à 89 μΩ.cm pour 120 sccm. À partir de 140 sccm la résistivité du film subit une croissance pour atteindre 145 μΩ.cm. On observe ensuite une légère croissance de cette valeur jusqu'à 172 μΩ.cm pour 200 sccm. Il apparait clairement que les zones de transition observées dans d'autres caractéristiques du film correspondent à celle observée ici.
En regardant la surface de la plaquette, il y a un changement visuel de la couche avec le débit de gaz réactif. La couleur du TiN varie du doré or au gris sombre.

III.2.1.6. Etude de l'uniformité

Dans cette partie seront présentées les mesures de l'uniformité des couches à travers la mesure de la résistance surfacique par la méthode quatre pointes.

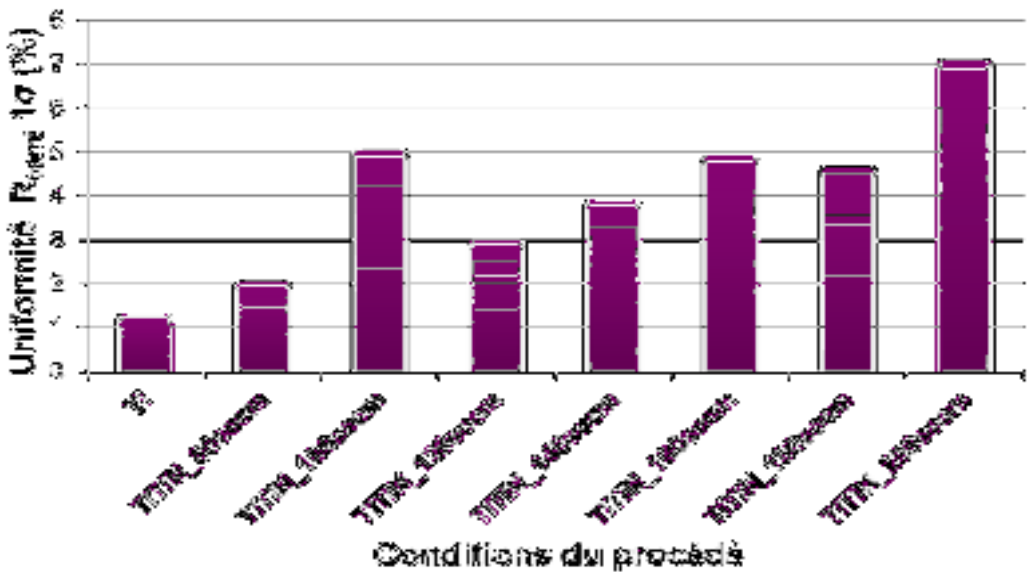


Figure III-27 : Courbe d'uniformité en fonction des conditions du procédé

De façon globale on observe une augmentation de la non-uniformité du dépôt, partant de la couche du titane et avec l'augmentation du débit d'azote. Il faut cependant noter que le film à 120 sccm présente la plus faible non-uniformité. Ce constat reste cohérent au vu de l'étude des propriétés précédentes.

III.2.1.7. Discussion

L'étude précédente des propriétés du film de TiN déposé par iPVD révèle deux phases distinctes de croissance du dépôt. la nitruration croissante du film entraine une forte concentration en azote dans la couche conduisant à une augmentation de l'énergie élastique interne du film [1]. Cette tendance se traduit par l'augmentation des contraintes interne des couches jusqu'à un maximum marquant la fin de la première phase de croissance. Afin de minimiser cette énergie, la croissance du film se fait dans la direction (111) qui est la direction d'énergie élastique minimale du système cubique à face centrés. Cette transition cristalline marque le début de la deuxième phase de croissance illustré par la diminution des valeurs de contraintes interne mesuré dans le film qui va ensuite augmenter au fur et à mesure que le débit d'azote croit.

Le nitrure de titane est connu pour être un matériau très poreux, au fur et à mesure qu'on enrichit la couche en azote les porosités dans le film sont comblées. Ceci se traduit par une augmentation de la rugosité du film de TiN avec le débit d'azote jusqu'à un palier où elle reste constante. Cette tendance peut se justifier par une stabilisation de la couche liée à la diminution de la porosité du film conduisant ainsi à un matériau plus dense.[2]

Au sein d'une même phase, on observe cependant des variations notables. Le spectre de diffraction montre dans la première phase de croissance, un décalage du pic (200) au fur et à mesure de l'élévation du débit de gaz. Ceci est le signe de la dilatation de la maille cristalline [3].
Des travaux précédents ont montré que trois principaux phénomènes pouvaient être à l'origine de la dilatation de la maille cristalline observée dans les couches de nitrure de titane préparées par pulvérisation [4]:

- La différence des coefficients de dilatation thermique entre les substrats et la couche de nitrure de titane.
- L'incorporation de l'oxygène en position substitutionnelle dans la maille.
- L'insertion de l'azote entre les sites tétraédriques des atomes du titane.

Pour une température de dépôt inférieur à 200°C comme dans le cas de nos conditions expérimentales, la différence entre les coefficients de dilatation du nitrure de titane ($8.5\ 10^{-6}\ °C^{-1}$) et du substrat de silicium utilisé (de l'ordre de $3.5\ 10^{-6}\ °C^{-1}$) est négligeable. On peut ainsi s'affranchir de la première hypothèse.
Les sites tétraédriques des atomes de titane ont un rayon de covalence de l'ordre de 0,43 Å. Le rayon de covalence de l'azote est de 0,70 Å. En prenant en compte nos conditions de dépôts, il est alors possible que l'azote soit inclus de force dans un site tétraédrique et dilaterait le réseau cristallin du nitrure de titane. [5]
Compte tenu du rayon de covalence des atomes d'oxygène (1,32 Å) ils pourraient substituer les atomes de titane et causer la dilatation du réseau cristallin du nitrure de titane. Cependant la technique de dépôt de TiN ne faisant pas intervenir de l'oxygène, cette hypothèse reste moins probable.
L'incorporation de l'azote est donc l'hypothèse la plus plausible pour les variations cristallines observées.
Le changement de la résistivité dans un film peut avoir des origines microstructurale ou physico-chimique. Cette évolution est due à une transition de la phase polycristalline à la phase épitaxique, à une modification de la taille de grain ou à la variation de la stœchiométrie du film [6]. Comme on a pu l'observer dans l'étude microstructurale, une des hypothèses serait que le changement de phase du titane qui est hexagonal compacte au TiN de structure cubique à faces centrées de type NaCl aurait pu contribuer de la diminution de la résistivité lorsqu'on passe du film de titane au film de nitrure [7].
Dans notre cas de figure, les variations de résistivité avec le débit de gaz réactif serait due au changement de la stœchiométrie du film engendré par l'enrichissement du film en atome d'azote [8]. Ceci a aussi des conséquences sur l'uniformité du film. Si l'augmentation de la non-uniformité du film en passant du titane au nitrure de titane s'explique par l'importance de l'uniformité de composition couplée à l'uniformité d'épaisseur, la valeur obtenue à 100 sccm est difficilement explicable. Au-dessus de 140 sccm, de même, l'évolution de la stœchiométrie dans de l'azote incorporé dans le film permet de décrire l'augmentation de la non-uniformité par une non-uniformité plus importante de la composition du film.

III.2.2. Etude des propriétés barrières du TiN en fonction du débit d'azote:

III.2.2.1. Description du protocole expérimental

Dans cette étude, l'approche utilisée pour étudier les propriétés barrières est connu sous le nom de « *etch pit* » dont le principe est le suivant.

Les procédés sont réalisés sur des substrats de silicium de 200 mm de diamètre. On réalise le dépôt de la barrière Ti/TiN (60 nm) puis du cuivre. Ensuite, on fait un recuit à 450°C pendant 60 min dans une atmosphère inerte. On procède au retrait chimique du cuivre, de la barrière et d'éventuels siliciures de cuivre. Finalement on fait une cartographie de surface par TXRF pour déterminer s'il y'a la présence du cuivre dans le silicium (Figure I-28).

On réitère le processus en faisant varier la nature de la couche barrière. Les résultats seront comparés à ceux obtenus pour les dépôts TiN MOCVD de référence déposé à partir du précurseur TDMAT et par différents traitements plasma et utilisé communément comme barrière à la diffusion dans les dispositifs CMOS du LETI.

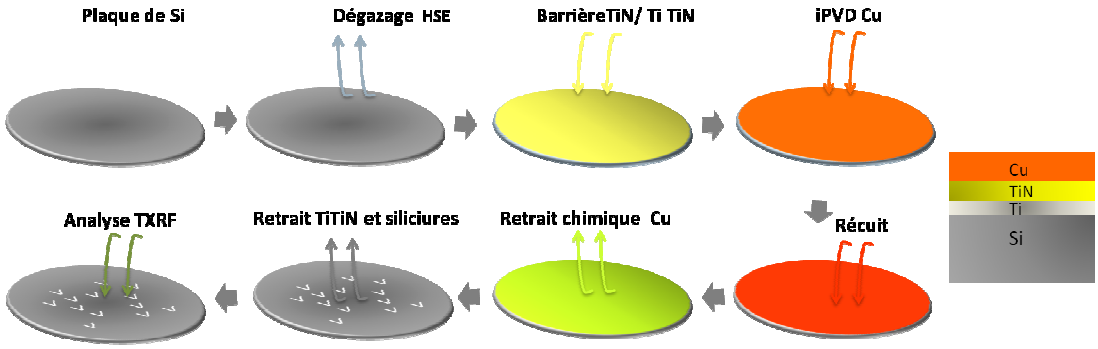


Figure III-28 : Description des étapes du procédé « *etch pit* »

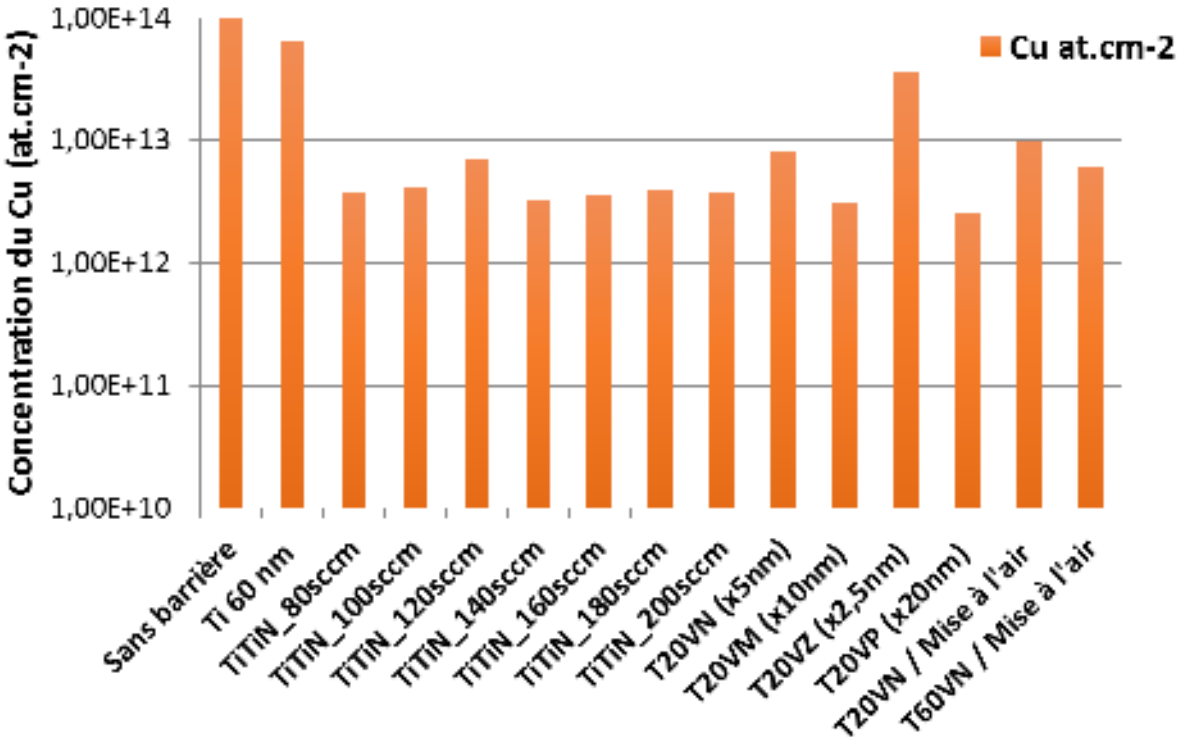
Le Tableau III-1 présente un descriptif détaillé des conditions de référence du TiN MOCVD déposé à partir du TDMAT.

Tableau III-1 : Description des échantillons TiN MOCVD de référence pour la barrière de diffusion

Nomenclature	Description
T20VN	Traitement plasma par période de **5nm** sur 20nm de dépôt
T20VM	Traitement plasma par période de **10nm** sur 20 nm de dépôt
T20VZ	Traitement plasma par période de **2,5nm** sur 20nm de dépôt
T20VP	Traitement plasma par période de **20nm** sur 20nm de dépôt

III.2.2.2. Analyse des propriétés barrières par *« etch pit »* et analyse TXRF

La Figure III-29 qui représente les mesures de la concentration du cuivre par TXRF en fonction des conditions du procédé rend compte de la diffusion du cuivre à travers les différents types barrières.



D'après le graphique de la Figure III-29, la concentration de Cu avec une barrière de Ti seul a une valeur proche de celle obtenue sans aucune barrière.

Quelles que soient les conditions de dépôt du TiN à l'exception du T20VZ qui est pourtant la barrière conventionnelle, le TiN apparait comme une barrière 100 fois plus efficace au moins que le titane.

En faisant varier le débit d'azote dans le TiN déposé par iPVD on observe peu de fluctuation de la concentration de Cu, mais il apparait clairement que les valeurs sont proches de celles des références. De la même façon pour les barrières de référence obtenues par MOCVD à partir du TDMAT tel que décrit dans le Tableau III-1, les tendances sont globalement homogène mis à part le procédé T20VZ qui présente une concentration de cuivre supérieur aux autres point de référence.

D'après ces résultats d'analyse TXRF, il en ressort clairement que le titane n'est pas une barrière à la diffusion du cuivre dès lors que celui-ci est portée à 450°C.

Mis à part quelques variations minimes, on n'observe pas de différence notable dans l'efficacité barrière de la couche de TiN dans la gamme de flux d'azote étudiée notamment, de 80 sccm à 200sccm. Etant donné que les propriétés de la couche varient énormément, le choix de la barrière

TiN déposée par iPVD sera fait en fonction de la compatibilité entre les propriétés physicochimiques de la couche et le type d'application.
En comparant les propriétés de la barrière TiN iPVD avec celles de la barrière standard TiN MOCVD, il en ressort que la couche développée est une bonne barrière à la diffusion du Cuivre.
Cette couche sera donc utilisée comme barrière de référence pour la suite de l'étude.

III.3. Etude du dépôt MOCVD du TiN

III.3.1. Diagrammes de phases

Le diagramme de phase du système Ti-N est représenté dans la Figure III-30. A basse température, les solutions solides du titane sont de type α avec une structure hexagonale compacte. A haute température, ces solutions présentent un large domaine de composition et sont de type β avec une structure cubique centrée.

Dans le domaine d'existence TiN allant de $TiN_{0.6}$ à $TiN_{1.1}$: la phase α du TiN présente une structure cubique à faces centrées (CFC) de type NaCl (Figure III-31). Il existe aussi une solution solide d'azote dans la phase cubique centrée du Ti. On parle de TiN β. Les expériences ont montré de manière générale que la couleur du film de TiN est liée à sa teneur en azote.

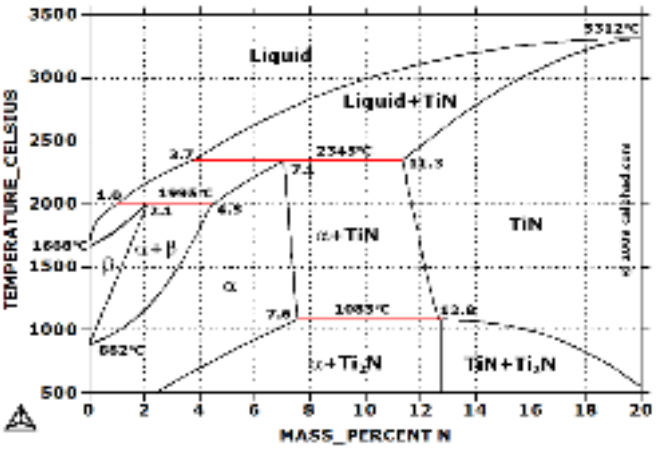


Figure III-30 : Représentation du diagramme de phase du nitrure de titane

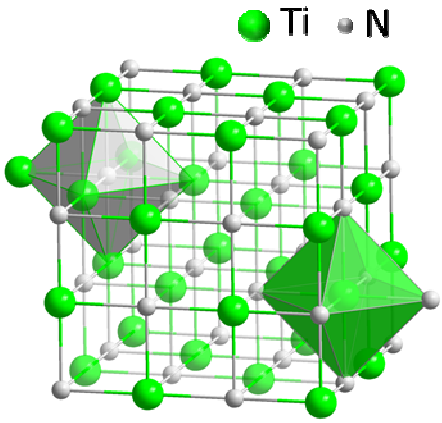


Figure III-31: Représentation de la structure CFC du nitrure de titane

III.3.2. Etude du mécanisme du dépôt MOCVD du TiN

Pour comprendre le mécanisme réactionnel du dépôt MOCVD de TiN à partir du TDEAT et de l'ammoniac, il faut revenir aux fondements de la chimie au travers des lois de la thermodynamique, de la cinétique et de la diffusion.

Comme on a pu le voir dans le chapitre II, à très basse pression, les réactions se produisent presque exclusivement à la surface du substrat [9] alors qu'à pression un peu plus grande, le mécanisme réactionnel est défini par les réactions en phase gazeuse [10].

Des études ont montré que la réaction entre l'ammoniac et le complexe organométallique de titane est le paramètre clé des différents mécanismes qui régissent les dépôts par MOCVD de TiN. Dubois & al [11], [12] ont mis en évidence le fait que l'azote contenu dans les films de TiN déposés à partir des précurseurs organométalliques provient exclusivement de l'ammoniac malgré sa présence dans la molécule du complexe métallique.

Expérimentalement, les réactions entre les précurseurs de type $Ti(NR_2)_4$ dans lequel R représente un groupe alkyl, et le NH_3 se font presque spontanément avec une énergie d'activation de l'ordre de 8 à 12 kcal /mol pour les molécules respectives TDMAT et TDEAT [13]–[15] Ces réactions sont inhibées par les groupements HNR_2 qui peuvent limiter la vitesse de dépôt lorsque le mécanisme réactionnel est régit par la cinétique en phase gazeuse. Dubois [12] a montré que l'hydrogène dans cette molécule provenait de l'ajout d'ammoniac dans l'enceinte.
Les deux molécules ci-dessous représentent le TDEAT (Figure III-32) et l'ammoniac.

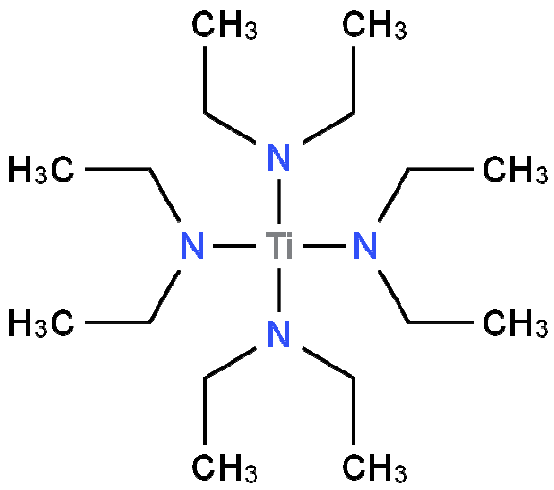


Figure III-32: Représentation du précurseur TDEAT

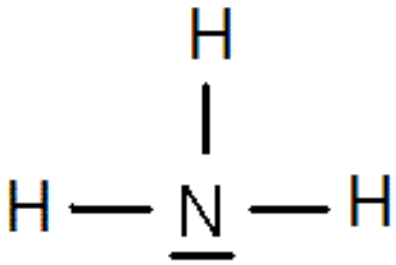


Figure III-33: Représentation de l'ammoniac : gaz réactif

Comme on peut le constater, la molécule de NH_3 (Figure III-33) possède un doublet électronique non liant, ce qui fait d'elle une base de Lewis. Une base de Lewis est une molécule donneuse d'électrons.
Dans le TDEAT, le titane est lié à quatre atomes d'azote il possède ainsi une lacune électronique ce qui fait de lui un acide de Lewis ; accepteur d'électrons.
Lorsque ces deux molécules se trouvent dans un même système, c'est l'affinité totale, ils forment par liaison covalente de coordination ou dative un adduit de Lewis [16]. Cet adduit, ayant une énergie de décomposition plus faible, va faciliter les réactions en phase gazeuse ou à la surface du substrat. Une liaison dative est une liaison covalente dans laquelle le doublet électronique est apporté par une seule espèce.
Dans les mécanismes réactionnels entrant en jeu dans le réacteur de CVD à partir des précurseurs organométalliques, la thermolyse et la transamination sont les plus plébiscités pour décrire les dépôts de couches minces de nitrure de titane [17]–[19].

III.3.2.1. Thermolyse

En absence de NH_3 le dépôt de TiN est thermiquement activé et résulte de la décomposition du précurseur sous l'effet de la chaleur : c'est la thermolyse.

La thermolyse se fait par le mécanisme d'élimination β-hybride (Figure III-34(a)). Elle peut être suivie par l'insertion du titane dans une liaison carbone-hydrogène pour former un métallocycle (Figure III-34(b)).

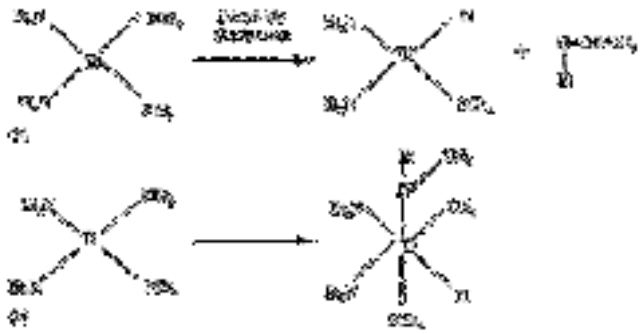


Figure III-34: Mécanisme réactionnelle de la thermolyse [20]

Dans la réaction d'élimination β-hybride, le groupe alkyle, en l'occurrence le groupe éthyle dans le cas présent, donne son hydrogène en position β au groupe amine tertiaire. Il en résulte la formation d'un groupe aldimine secondaire dans une réaction où le doublet libre se positionne sur la liaison azote-carbone. Finalement la liaison titane-azote se rabat sur l'hydrogène.

III.3.2.2. Transamination

En présence de NH_3, une autre réaction entre en jeu. Elle résulte du transfert du groupement amine entre les deux molécules constituées par le complexe organométallique et l'ammoniac. On parle de transamination.

La réaction de transamination dans ce cas est assimilée à un mécanisme de substitution nucléophile (Figure III-35(c)). Elle peut être suivie de la formation d'oligomères dans la phase gazeuse (Figure III-35(d)).

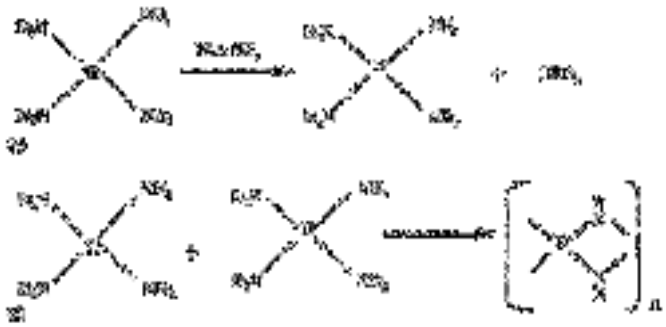


Figure III-35: Mécanisme réactionnelle de la transamination [20]

Une réaction de substitution nucléophile est une réaction au cours de laquelle un groupe nucléophile, riche en électrons (NH_3), se lie à une molécule électrophile, ayant un site déficient en électrons (TDEAT), et remplace un atome ou un groupe d'atomes, appelé groupe partant. Dans notre cas le groupement diéthyle de la molécule du précurseur est remplacé par le groupement NH_2 de l'ammoniac.

En outre, en analysant la cinétique de la CVD, Weiller [13] a constaté que la réaction de transamination réversible est suivie par une réaction irréversible, probablement une élimination pour former un complexe d'imide. Dubois [12] a mis en évidence la formation de gros complexes constitués d'oligomères qui se décomposent sur la surface. Cundari et al [21], [22]ont calculé un certain nombre de réactions de décomposition intermédiaires mises en œuvre dans la CVD de TiN.

En définitive, le Ti (IV) dans le précurseur se réduirait au Ti (III) dans le film. En effet la rupture de la liaison dans la phase gazeuse pourrait être exclue, car les énergies de dissociation du Ti (IV), sont trop élevées. Elles sont de l'ordre de 75-120 kcal/mol calculé pour les complexes d'amide, d'imide, et de nitrure [23].

La faisabilité d'une réaction CVD peut être déterminée en calculant l'énergie libre de Gibbs G_r de la réaction pour une température et une pression donnée. Pour définir G_r il faut calculer l'enthalpie de formation G_f de chaque espèce, et ce, individuellement.

A l'équilibre, l'enthalpie de formation d'un composé est :

$$\Delta G_f(T) = \Delta H_{0f}(298) + \int_{298}^{T} C_p\, dT - TS_{0f}(298) - \int_{298}^{T} (C_p/T)\, dT$$

$$\Delta G_r = \Delta G_f(produits) - \Delta G_f(reactifs)$$

Dans cette équation, H_{of} et S_{0f} sont l'enthalpie et l'entropie standard de formation à 298 K.

Ainsi, une réaction va être possible quand ΔG_r est négatif. Dans le cas de plusieurs réactions possibles, c'est celle qui possède la plus faible ΔG_r qui sera favorable.

Toutefois nous savons qu'une réaction thermodynamiquement possible peut être tellement lente qu'elle devient expérimentalement irréalisable. La cinétique est donc le facteur qui va régir le mécanisme prépondérant du dépôt dans des conditions données. La constante d'équilibre K peut être déterminée par :

$$K = e^{(-\Delta G_r/RT)}$$

Dans cette équation R est la constante des gaz parfaits et T la température en Kelvin.

Sur un plan purement thermodynamique, pendant le dépôt par MOCVD du TiN à partir du TDEAT et du NH_3, il y aura une compétition permanente entre les réactions de thermolyse et de transamination

La réaction de thermolyse étant thermiquement activée, elle sera donc limitée par la cinétique à 200°C. La transamination serait donc sa réaction prépondérante à 200°C. D'après les études

préliminaires effectuées par l'équipementier SPTS, aucun dépôt n'a été observé en l'absence du NH_3. Ceci montre donc la quasi impossibilité du dépôt par décomposition chimique à 200°C. L'augmentation de la température favoriserait donc la thermolyse.

D'après les réactions chimiques énumérées plus haut, la thermolyse favoriserait la formation des liaisons Ti-C au détriment des liaisons Ti-N et Ti-Cx-Hy.

Des études menées dans la littérature montrent que la résistivité liée à la liaison Ti-N est proche de celle de la liaison Ti-C [24]. Par conséquent, l'augmentation de la résistivité due aux impuretés dans le dépôt TiN est imputable aux liaisons Ti-C-H.

Pour comprendre l'influence du débit d'ammoniac sur le dépôt, il faut revenir au mécanisme de transamination.

Lorsqu'on introduit le NH_3 dans le TDEAT il y a un transfert de groupement amine entre les deux composés. En augmentant le débit d'ammoniac, On augmente le nombre de réaction de transamination tout en favorisant aussi les transaminations successives de la même molécule.

Si on décompose les transaminations successives selon les réactions ci-dessous, une grande partie des molécules qui réagissent à la surface du substrat ne contiennent pas d'hydrocarbure.

$$Ti(NEt_2)_4 + NH_3 \rightarrow (NH_2)Ti(NEt_2)_3 + HNEt_2$$

$$(NH_2)Ti(NEt_2)_3 + NH_3 \rightarrow (NH_2)_2Ti(NEt_2)_2 + HNEt_2$$

$$(NH_2)_2Ti(NEt_2)_2 + NH_3 \rightarrow (NH_2)_3Ti(NEt_2) + HNEt_2$$

$$(NH_2)_3Ti(NEt_2) + NH_3 \rightarrow (NH_2)_3Ti + HNEt_2$$

Les composés C_xH_y susceptibles de contaminer le dépôt, sont purgés en tant que sous-produits de la réaction. Il en résulte une amélioration de la pureté du dépôt et par conséquent, une diminution de la résistivité de la couche.

Ceci étant, les réactions en phase gazeuse sont cinétiquement plus favorables que le dépôt du TiN, on pourrait donc s'attendre à une diminution de la vitesse du dépôt.

Le but de cette partie était de comprendre la compétition entre deux mécanismes afin de prédire la nature locale du film dans les conditions de l'intégration.il en ressort qu'il y'a une compétition entre la transamination et la thermolyse. Les objectifs du développement expérimental seront de mettre en évidence la présence et la prépondérance de ces deux mécanismes sur les propriétés de la couche.

III.3.2.3. Réactions avec le plasma

A la suite du dépôt de la couche de TiN, on procède à un traitement de densification plasma du film obtenu avant de sortir la plaquette de l'enceinte de la chambre. Le plasma n'étant efficace que sur une épaisseur fine, le revêtement final sera constitué d'une succession de couches déposées et densifiées (Figure III-36). L'ammoniac ou un mélange gazeux de diazote et de dihydrogène sont généralement utilisés comme gaz constituant du plasma. Quel que soit le gaz utilisé, le but est de la décomposer pour former des radicaux très réactifs qui vont interagir avec le film de TiN déposé.

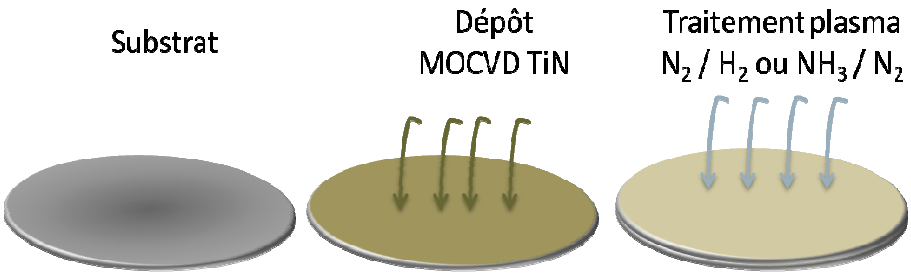


Figure III-36: Représentation des étapes de dépôts et de traitement plasma du TiN MOCVD

Les films déposés avec un traitement plasma N_2/H_2 ont une teneur en N plus faible que les couches obtenues avec un traitement NH_3 /H_2. Cela est dû au fait que la molécule N_2 possède une plus grande énergie de dissociation que la molécule NH_3 [25]. Par conséquent, une plus faible densité de particules actives est obtenue dans les mêmes conditions de plasma. L'augmentation de la pression dans la décharge plasma NH_3 agit dans le même sens. La décomposition étant thermiquement activée, La tendance précédente sera accentuée par la diminution de la température.

Ainsi, dans le cas présent du dépôt TiN développé à 200°C à partir du précurseur TDEAT, le choix s'est porté sur un plasma NH_3.

Par ailleurs l'utilisation d'un traitement plasma permet densifier les couches de nitrure de titanes déposés par CVD [26]. Elle permet également de réagir avec les résidus de précurseurs restés dans la chambre après le dépôt et plus particulièrement à la surface du substrat. Avec ces molécules, les particules du plasma forment des sous-produits qui seront facilement purgés vers l'extérieur du réacteur. L'utilisation des radicaux d'hydrogène seules abouti à un film de meilleure pureté qu'en utilisant seule les radicaux d'azote. En effet il a été montré que l'hydrogène formait plus facilement des liaisons avec les sous-produits riches en carbone résultant de la de décomposition du précurseur que l'azote. Ces sous-produits qui se seraient retrouvés dans le film deviennent plus volatile et sont évacués en dehors du réacteur de CVD [27]. En comparaison, l'utilisation d'un traitement plasma à partir des radicaux d'azote produit un film avec une teneur en carbone plus élevée. Cependant l'utilisation combinée du plasma d'hydrogène et d'azote permet d'améliorer les propriétés du film [28]. Les radicaux d'hydrogènes viendrait former des

composés volatiles avec les impuretés du fil tel que le Carbonne tandis que l'azote vient enrichir la couche. Il en résulte donc une couche plus dense et de meilleure qualité.
L'utilisation d'un plasma d'ammoniac NH_3, qui est susceptible pour une seule molécule de fournir trois radicaux d'hydrogène aboutirait à un effet de purification de la couche plus importante [29].

III.3.3. Etude des propriétés des films en fonction des paramètres du dépôt

III.3.3.1. Description des échantillons

Dans un procédé de dépôt par MOCVD, pour satisfaire la condition de saturation dans l'enceinte de la chambre, le réactant doit être introduit en quantité suffisante et la température du substrat doit pouvoir activer les réactions de surface. Pour une température et un débit de réactant donné, nous avons étudié l'influence des paramètres du dépôt sur les propriétés du film telles que la vitesse de croissance, la résistivité, la non- uniformité ainsi que les contraintes internes. Les paramètres étudiés pour une température de 200°C sont la pression dans l'enceinte, l'espacement (Figure III-36) entre le système de distribution et le substrat, le débit de gaz réactif pendant la phase de dépôt ainsi que pendant les traitements de densification plasma successifs. La couche résultante est une succession de couches avec un gradient de traitement plasma.

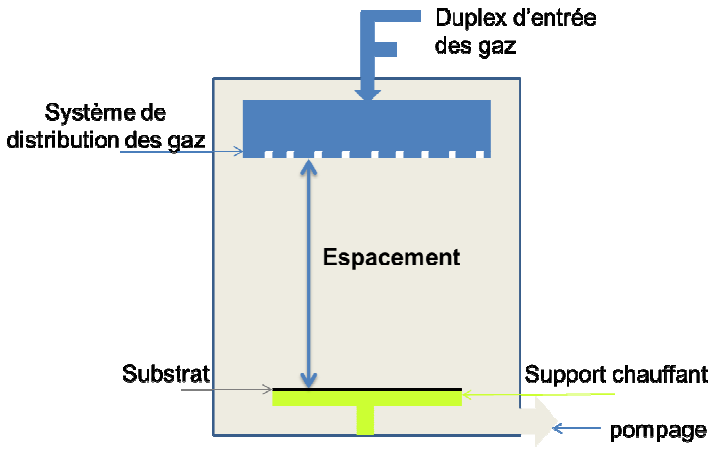
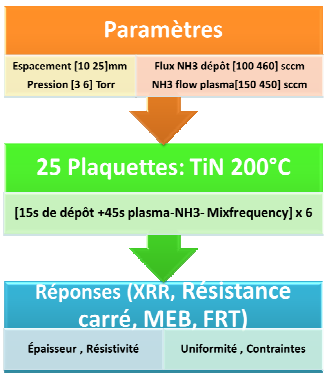


Figure III-37: Représentation de l'espacement (*spacing*)

III.3.3.2. Définition du plan d'expérience

L'optimisation des paramètres de dépôt est délicate et nécessite de nombreuses expériences. Des expériences préliminaires ont permis de borner les conditions et de déterminer la gamme de variation des paramètres. Un plan d'expérience (DOE) D-optimal (Figure III-38) a été construit avec le logiciel Design expert®. Le choix de ce modèle de plan permet de cibler les conditions optimums d'analyse tout en minimisant le nombre d'essai [30].



			Adimensionnel					min	100	10	150	3
			Modde 3 D-optimal					max	460	25	450	6
No	Name	Order	A	B	C	D	Rep	Leverage	Flux NH3 dépôt	Espacement	Flux NH3 plasma	Pression
									sccm	mm	sccm	Torr
2	N2	1	1,000	-1,000	1,000	-1,000		0,851	460	10	450	3
16	N16	2	1,000	1,000	0,333	-1,000		0,441	460	25	350	3
7	N7	3	-1,000	-1,000	1,000	-0,333		0,843	100	10	450	4
24	N24	4	0,000	0,000	0,000	0,000		0,323	280	18	300	5
13	N13	5	1,000	-1,000	-0,333	1,000		0,690	460	10	250	6
11	N11	6	-1,000	-0,333	1,000	1,000		0,478	100	15	450	6
10	N10	7	-1,000	0,333	1,000	-1,000		0,597	100	20	450	3
18	N18	8	1,000	0,333	1,000	1,000		0,590	460	20	450	6
4	N4	9	-1,000	1,000	-1,000	1,000		0,685	100	25	150	6
14	N14	10	1,000	1,000	1,000	0,333		0,671	460	25	450	5
5	N5	11	1,000	1,000	-1,000	1,000		0,848	460	25	150	6
17	N17	12	1,000	0,333	-1,000	-1,000		0,579	460	20	150	3
15	N15	13	1,000	1,000	-0,333	-1,000		0,454	460	25	250	3
25	N25	14	0,000	0,000	0,000	0,000		0,323	280	18	300	5
12	N12	15	1,000	-1,000	-1,000	0,333		0,669	460	10	150	5
6	N6	16	-1,000	1,000	1,000	1,000		0,771	100	25	450	6
1	N1	17	-1,000	1,000	-1,000	-1,000		0,769	100	25	150	3
3	N3	18	-1,000	-1,000	-1,000	1,000		0,833	100	10	150	6
20	N20	19	-0,333	-1,000	1,000	1,000		0,444	220	10	450	6
9	N9	20	-1,000	-0,333	-1,000	-1,000		0,507	100	15	150	3
19	N19	21	0,333	-1,000	-1,000	-1,000		0,719	340	10	150	3
22	N22	22	-0,333	1,000	1,000	-1,000		0,685	220	25	450	3
21	N21	23	0,333	-1,000	1,000	1,000		0,454	340	10	450	6
8	N8	24	-1,000	-1,000	0,333	-1,000		0,671	100	10	350	3
23	N23	25	0,000	0,000	0,000	0,000		0,323	280	18	300	5

Figure III-38: Paramètres de construction du plan d'expérience D-optimal

Le film étudié a été déposé sur des plaques de silicium oxydé de 300 mm de diamètre dans le module C^3M de l'équipement après l'étape de dégazage dans le module HSE. Le réacteur utilise un précurseur organométallique, le TDEAT et de l'ammoniac NH_3 en tant que réactif. Les résultats de mesure des propriétés en fonction des paramètres de dépôt a permis de quantifier leurs impact (Tableau III-2).

Tableau III-2: Références et réponses du plan d'expérience

Flux NH3 Dépôt	Espacement	Flux NH3 Plasma	Pression	Résistance surfacique	Résistivité	Épaisseur	Uniformité Rcarré	Contraintes
sccm	mm	sccm	Torr	Ohm square	µOhm.cm	nm	%	Mpa
460	10	450	3	156,4	497,4	31,8	7,6	-32,6
460	25	350	3	147,6	391,3	26,5	3,6	-500,7
100	10	450	4	279,7	872,7	31,2	28,7	-364,1
280	18	300	5	147,3	450,9	30,6	12,6	-258,6
460	10	250	6	139,2	392,6	28,2	4,51	-402,2
100	15	450	6	259,7	826,1	31,8	25,3	-378,6
100	20	450	3	285,2	790,1	27,7	28,1	-362,8
460	20	450	6	182,8	409,5	22,4	4,3	-1117,5
100	25	150	6	185,8	568,8	30,6	25,4	-343,2
460	25	450	5	181,1	405,7	22,4	3,9	-1125,4
460	25	150	6	152,6	314,4	20,6	3,4	1211,9
460	20	150	3	125,3	347,3	27,7	6,9	285,4
460	25	250	3	131,7	341,1	25,9	4,1	-607,9
280	18	300	5	157,8	502,1	31,8	15,9	-352,6
460	10	150	5	122,4	374,8	30,6	9,7	212,6
100	25	450	6	255,6	797,6	31,2	24,9	-397,2
100	25	150	3	215,6	610,3	28,3	29,9	-316,2
100	10	150	6	209,6	716,9	34,2	25,7	-391,3
220	10	450	6	206,1	717,3	34,8	18,5	-356,6
100	15	150	3	229,8815	689,6	30	30,3	-299,9
340	10	150	3	161,5	562,2	34,8	23,5	-297,1
220	25	450	3	221,2	703,5	31,8	21	-414,2
340	10	450	6	157,8	511,5	32,4	8,1	-102,4
100	10	350	3	291,9	861,1	29,5	32,2	-401,5
280	18	300	5	150,4	451,4	30	11,7	-339,3

La Figure III-1 montre l'influence de chacun des paramètres de dépôt sur les propriétés du film. Le poids relatif de chacun des paramètres est calculé par le modèle de Fischer à partir du logiciel ANOVA[31].

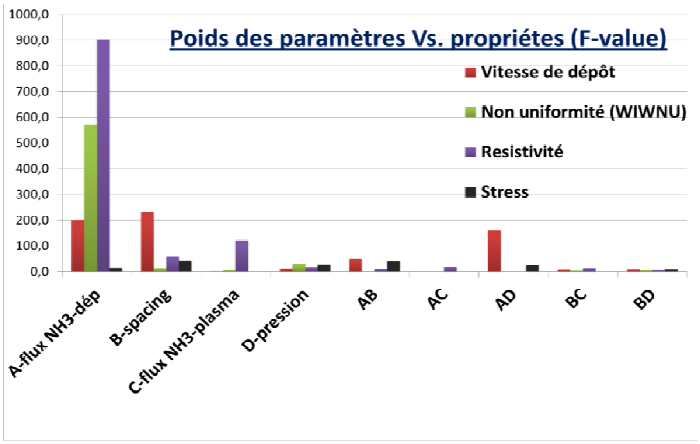


Figure III-39: Représentation graphique du poids des paramètres de dépôt

Dans ce plan, on considère que l'impact d'un paramètre est significatif si son poids est supérieur à 23. En effet d'après notre modèle, il existe seulement 0,01% de chance que la valeur du paramètre « F-value » du modèle égale à 23 se produise à cause du bruit. En normalisant l'impact de chaque paramètre par rapport à cette valeur, il en ressort que le flux de NH_3 dans le dépôt a la plus grande influence sur la plupart des paramètres. Néanmoins l'espacement a un impact considérable sur la vitesse de dépôt.

III.3.3.3. Influence des paramètres sur la vitesse de croissance

L'épaisseur du film et la densité ont été mesurés par la réflectivité des rayons X (XRR) avec l'équipement Jordan Valley.

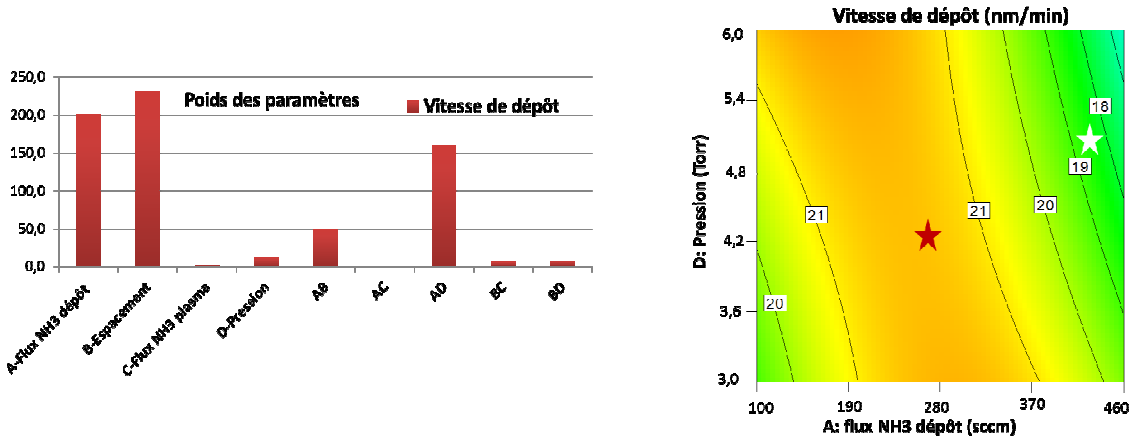


Figure III-40 : Influence des paramètres sur la vitesse de dépôt

La valeur moyenne de la vitesse de dépôt est de l'ordre 20nm/min, avec peu de variation en fonction des conditions opératoires (Figure II-40). Le graphique représentant le poids des

paramètres montre que les facteurs les plus influents sur la vitesse de dépôt sont le flux de NH_3 dans le dépôt et son interaction avec la pression du réacteur ainsi que l'espacement.

On observe globalement, deux phases de croissance de la vitesse du dépôt. Dans un premier temps elle augmente avec la pression et le débit de gaz réactif jusqu'à atteindre un palier de stabilisation, ensuite elle diminue avec les deux paramètres précédents.

Lorsque la pression dans le réacteur est faible de l'ordre de quelques Torr, les molécules de gaz dans l'enceinte ont une vitesse plus rapide qui peut limiter le temps de réaction du précurseur sur la surface du substrat entrainant ainsi une diminution de la vitesse de dépôt [32]. En augmentant la pression on s'affranchit de ce problème et il en résulte une croissance de la vitesse du dépôt jusqu'à un palier de stabilisation. Cette période marque la saturation de l'enceinte réactionnelle en ammoniac. L'augmentation du débit d'ammoniac au-delà de ce palier favorise la formation des groupements $HNEt_2$ qui inhibent la croissance du film. En effet dans les conditions de pression dans lesquelles le film a été réalisé, le mécanisme réactionnel est régi par la cinétique en phase gazeuse. Cette réaction en phase gazeuse se fait au détriment de la réaction sur la surface du substrat. Par ailleurs, à très haute pression dans l'intervalle étudié, les coefficients de collage des radicaux qui assurent la formation du film sur le substrat diminuent. On comprend donc aisément que dans les conditions de très haute pression et de haut débit d'ammoniac dans le réacteur, la vitesse de dépôt du TiN chute.

D'autre part, on observe que la vitesse du dépôt décroit lorsqu'on éloigne le substrat de la douche de distribution des gaz. D'un point de vue cinématique, plus la plaque est proche de la douche de distribution, plus court est le chemin parcouru par les particules jusqu'à la surface du substrat. Cette hypothèse expliquerait l'augmentation de la vitesse du dépôt lorsque l'espacement diminue et réciproquement.

III.3.3.4. Influence des paramètres de dépôt sur la résistivité

La valeur de la résistivité est déterminée à partir de la valeur de la résistance surfacique Rs (mesurée par la méthode quatre pointes) et de l'épaisseur de la couche.

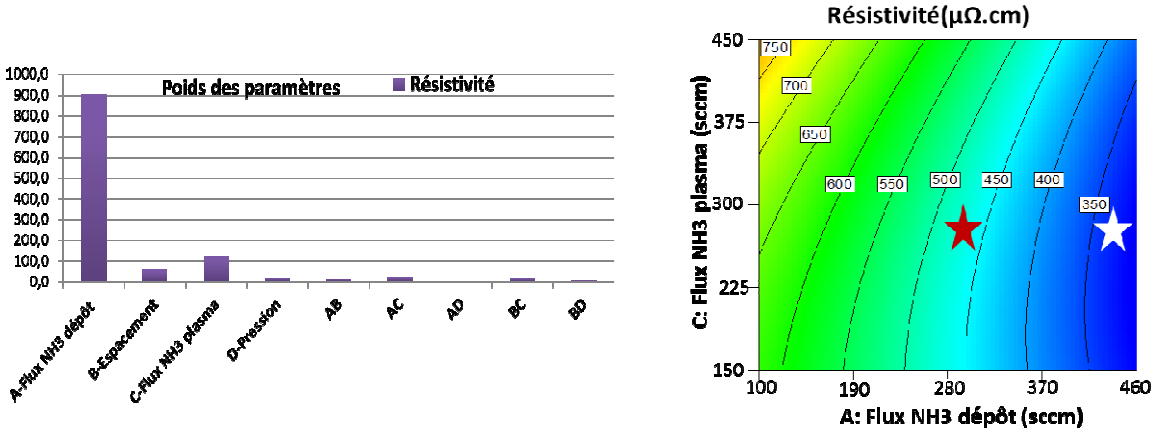


Figure III-41: Influence des paramètres sur la résistivité

Le diagramme de Fischer montre que le débit d'ammoniac dans le dépôt a une influence quasi exclusive sur la valeur de la résistivité du film. Certains paramètres en l'occurrence l'espacement, le débit d'ammoniac dans le traitement de densification plasma ainsi que son interaction avec celui du dépôt, exercent une influence secondaire sur la résistivité bien que très faible en comparaison avec le facteur prédominant.

Le graphique des interactions de la Figure III-41 montre que les valeurs de résistivité de la couche de TiN obtenues varient de 350 à 750 μΩ.cm. Cette valeur est en accord avec celle trouvé dans la littérature [33].

L'impact de l'espacement sur la résistivité est induit son l'influence sur l'épaisseur de la couche.

Comme on peut l'observer dans la Figure III-41 quand le débit d'ammoniac dans le dépôt augmente, il en résulte une diminution de la résistivité du film. Inversement, quand on augmente le débit d'ammoniac dans le traitement de densification plasma, la valeur de la résistivité augmente.

Cette tendance d'évolution de la résistivité serait due aux mécanismes réactionnels dans l'enceinte du réacteur. Comme l'a expliqué Fix & al [18], en présence d'ammoniac, le TDEAT subi une série de transaminations tout au long de son parcours jusqu'au substrat. En augmentant le débit d'azote on augmente le taux de transamination ainsi que la probabilité des transaminations successives pour une même molécule. En effet, les groupements dialkyls de la molécule du précurseur sont substitués par les radicaux NH_2 de la molécule d'ammoniac. Ainsi la molécule finale qui arrive à la surface du substrat contient moins d'hydrocarbure conduisant ainsi au dépôt d'une couche de TiN de plus grande pureté.

Le traitement plasma de NH_3 permet de densifier et de recristalliser le film grâce aux radicaux libres N et H qui résultent de sa décomposition [34] [35]. Ces radicaux sont très énergétiques. Si le débit d'ammoniac est très élevé, le taux de radicaux H dans le film devient de plus en plus élevé et leur forte énergie favoriserait la formation de liaisons Ti-N-H ou Ti-N-C-H qui sont connus pour engendrer des couches de résistivité importante [24]. Les analyses des prochains paragraphes permettront de vérifier cette hypothèse.

La mesure de la résistivité de la couche mince est très sensible à l'état d'oxydation du film. Dans les domaines de haut flux de gaz réactif dans l'enceinte, on obtient des films ayant une grande teneur en azote. Cette configuration dans la couche laisse moins de place à la diffusion des atomes d'oxygène lors de la mise à l'air du film avant la mesure de la résistivité. Par conséquent les couches correspondant aux faibles flux de gaz auront une teneur en oxygène plus élevée.

On peut donc diviser la courbe des tendances de la résistivité en deux parties correspondant aux mécanismes prépondérants dans le réacteur. En effet comme on a pu l'illustrer dans le paragraphe III.3.2, il existe dans l'enceinte du réacteur une compétition entre deux mécanismes en fonction des conditions du procédé. D'une part on a la thermolyse et de l'autre la transamination. On peut donc émettre l'hypothèse que dans un intervalle de flux de NH_3 compris entre 100 et 280 sccm, on a une compétition entre les deux mécanismes et dans l'intervalle allant de 280 à 460 sccm, la réaction est régie par la transamination.

Une étude antérieure a montré que la résistivité des films de TiN est étroitement lié au nombre de liaisons C-H dans ces films [36]. Si le nombre de liaisons C-H dans les films de TiN est plus petit la résistivité diminue et réciproquement. Par ailleurs l'utilisation d'un traitement plasma NH_3 permet de former des liaisons C-H à travers les radicaux H, liaisons qui seront purgées par la suite. Ensuite, les radicaux N du plasma viendrait se substituer aux atomes de titane de la couche afin de former plus des liaisons TiN [37] et ainsi améliorer la résistivité du film. Cette hypothèse sera vérifiée ultérieurement dans l'analyse des liaisons dans les couches par XPS.

Dans cette étude l'influence du traitement plasma d'ammoniac est plus considérable lorsqu'on est dans la zone de haut flux d'ammoniac dans la phase de dépôt. L'hydrogène réagit plus facilement avec des groupes diéthylamides [27] résultants des réactions de la transamination. Les sous-produits volatiles formés sont évacuées par pompage et on obtient un film de TiN très pauvre en impuretés. Cependant à bas flux d'ammoniac, la compétition entre la thermolyse et la transamination ferait que les hydrocarbures issus de la décomposition du précurseur rentrent en compte dans les sous-produits inhibant ainsi l'effet du traitement plasma.

En conclusion, le mécanisme de transamination conduit à des films de meilleure qualité et donc de plus faible résistivité.

III.3.3.5. Influence des paramètres de dépôt sur les contraintes internes

Les contraintes dans le film ont été déterminées par la méthode de Stoney, en mesurant la variation de la flèche des plaques avant et après le dépôt avec le microprofilomètre FRT.

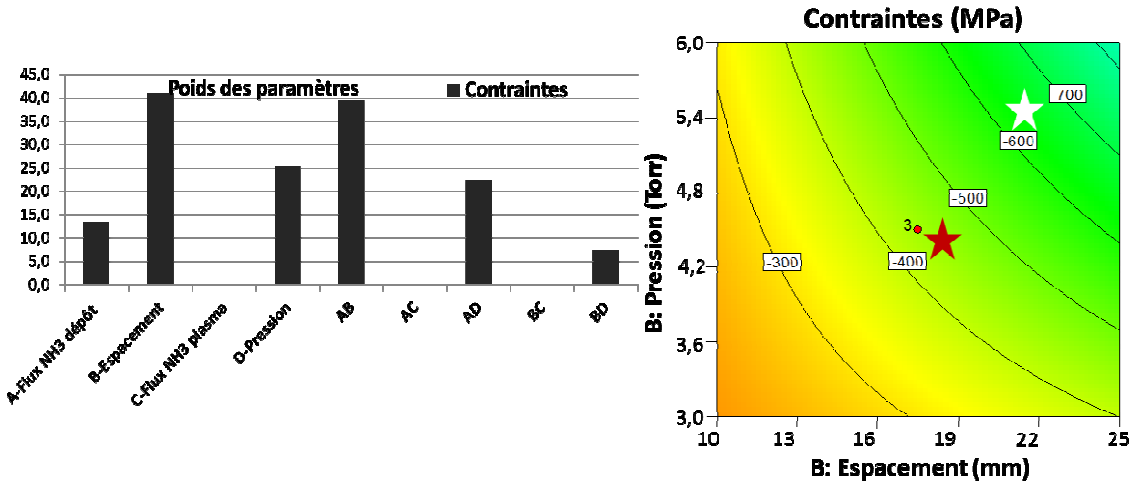


Figure III-42: Influence des paramètres sur les contraintes internes (stress)

Le diagramme des paramètres montre que l'espacement et ses interactions avec le flux d'ammoniac dans le dépôt et la pression ont les effets le plus importants sur la contrainte du film.

La Figure III-42 montre qu'à 200 °C, la couche de TiN est compressive quelles que soient les conditions du dépôt. La valeur de la contrainte varie de -300 MPa à -700MPa.

De façon générale, l'évolution des contraintes d'une couche mince est liée à trois grands phénomènes : la différence de coefficient d'expansion thermique entre les différents matériaux, le degré de cristallinité du film ainsi que la présence des impuretés dans la couche [38]. Dans notre

cas, les dépôts sont réalisés dans les mêmes conditions. On peut donc s'affranchir du changement lié à la dilatation thermique.

Comme expliqué précédemment, l'augmentation de l'espacement prolonge le chemin des particules jusqu'à la surface du substrat, augmentant ainsi la probabilité de transamination des molécules. Ceci permet l'élaboration d'un film moins contaminé par les sous-produits de la réaction à la surface de la plaque. Par ailleurs l'inclusion d'oxygène dans le film après le dépôt entraine une augmentation du volume de la maille [39] modifiant ainsi les contraintes internes de la couche déposée.

Les tendances du film à surmonter le caractère compressif avec la diminution de l'espacement et le débit de NH_3 peut être dû à la présence d'un niveau plus élevé de sous-produits dans le film.

Une variation de la texture cristalline du film aurait une influence sur ce changement de contrainte. Les études des paragraphes suivants permettront d'étayer cette hypothèse.

III.3.4. Etude de la composition et de la structure des films déposés

A partir des résultats du plan d'expérience, deux conditions de procédé ont été identifiés pour faire une analyse fine des couches de TiN correspondantes. Ces points marqués, par des étoiles sur les graphiques précédents, représentent chacune la prépondérance d'un des deux mécanismes réactionnels énoncés précédemment.

On appellera « Med », le point appartenant à la phase réactionnelle où la décomposition thermique serait importante. Elle est marquée par l'étoile rouge. Ce point a été choisi car elle correspond à la valeur médiane des réponses en termes de propriétés. Le deuxième point appelé DOE représenté par l'étoile blanche correspond à la valeur optimale de la propriété la plus importante souhaitée, en l'occurrence, la faible résistivité dans ce cas précis.

La microstructure, la composition et la stœchiométrie ont été étudiées dans différentes conditions de dépôt autour de ces deux points. Un des éléments de comparaison est le traitement de densification plasma.

III.3.4.1. Nature des liaisons

La nature des liaisons dans les différentes couches minces de nitrure de titane a été étudiée par XPS.

Les films sont déposés sur des plaques de silicium sur lesquelles la couche de SiO_2 native est retirée chimiquement. Ensuite une couche d'oxyde de 8Å d'épaisseur est déposée sur chaque plaque pour avoir le même état de surface du substrat pour tous les procédés. Après cette étape, nous avons respecté une contrainte d'enchainement avec le dépôt de TiN pour que la couche ne s'oxyde pas davantage et ne se pollue pas. La contrainte d'enchainement consiste à ne pas laisser de délai entre deux étapes de procédés consécutifs. Cette phase préparatoire permet de réaliser tous les échantillons dans les mêmes conditions. Le but est de contrôler l'éventuelle diffusion de l'oxygène provenant de l'oxyde du substrat dans le dépôt métallique. Les mesures par XPS sont effectuées directement après l'étape de dépôt de la barrière pour limiter la pollution ainsi que l'oxydation de la couche. Malgré toutes ces précautions, des groupements organiques viendront

s'adsorber à la surface de la plaque. Un procédé de référence de TiN déposé par iPVD est utilisé pour quantifier cette contamination environnementale afin de la dissocier des impuretés liées au procédé de dépôts. En effet la pulvérisation cathodique réactive du TiN ne fait pas intervenir d'hydrocarbure. Toutes les autres particules détectées sur cette plaque de référence seront considéré comme la contamination environnementale.
Le Tableau III-3 ci-dessous donne une description des conditions du procédé étudiées.

Tableau III-3: Description des conditions de dépots TiN MOCVD à 200°C

Conditions	Description
iPVD	Condition de référence déposée par iPVD
Med sans plasma	Condition médiane du procédé sans traitement plasma après le dépôt du film
Med	Condition médiane du procédé avec un traitement plasma standard
Med bas flux	Condition médiane du procédé avec un traitement plasma à faible flux de NH_3
Med haut flux	Condition médiane du procédé avec un traitement plasma à fort flux de NH_3
DOE sans plasma	Condition optimale du procédé sans traitement plasma après le dépôt du film
DOE	Condition optimale du procédé avec un traitement plasma standard

Nous avons dans un premier temps étudié l'influence du traitement plasma sur les caractéristiques du film. Par la suite, l'effet du débit d'ammoniac pendant le dépôt, ainsi que lors de la densification plasma, a été évalué.

La Figure III-43 représente l'énergie de liaison de l'orbitale Ti2p en fonction de l'intensité pour chaque condition du procédé.

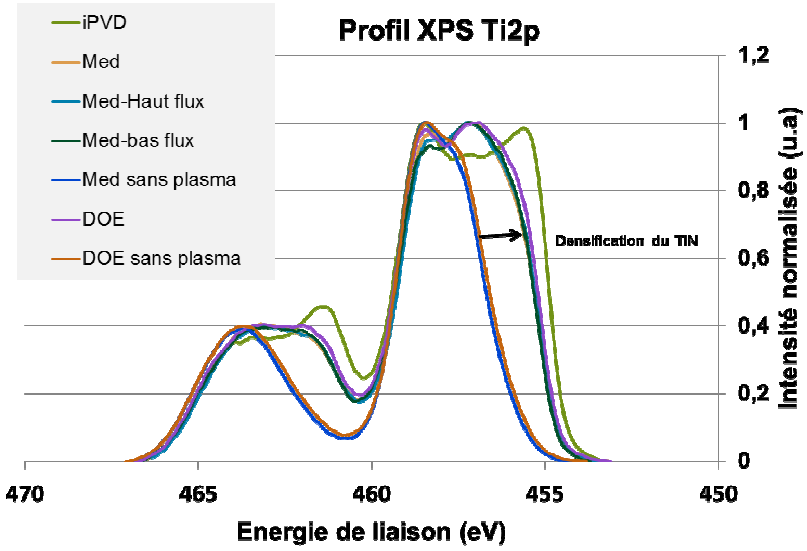


Figure III-43: Variation du spectre XPS de l'orbitale Ti2p

Comme cela est représenté dans la Figure III-44 les spectres peuvent être déconvolués en plusieurs sous pics correspondants aux différentes liaisons présentes dans les films déposés.
Ces liaisons sont de type Ti-Ti, Ti-N, ou Ti-N-O. Le spectre Ti 2p du TiN i-PVD contient un sous-pic supplémentaire avec une énergie de liaison de l'ordre de 455,6 eV. Cette valeur correspondant à la liaison Ti-Ti. Cette constatation met en évidence le fait que dans le film de nitrure de titane déposé par iPVD, les atomes d'azotes ne sont pas directement liés au titane. Ils occuperaient donc des positions interstitielles.

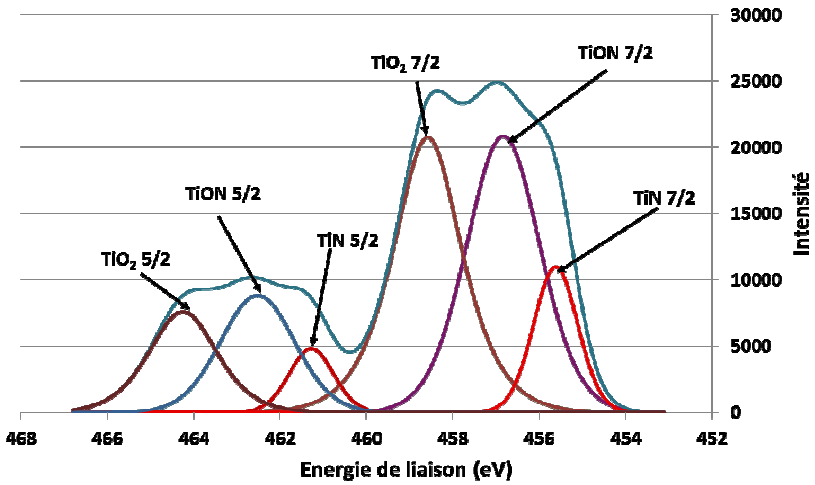


Figure III-44: Déconvolution du spectre XPS du TIN DOE

Pour le TiN MOCVD, la déconvolution du spectre pour chaque condition conduit, à des sous-pics distinctifs de TiO_2 TiNO et de TiN de niveaux d'énergie respectifs 458,6 eV, 457,3 eV et

456 eV. Après le traitement plasma, on observe un décalage de l'énergie de liaison des conditions médiane sans plasma de 457,3 eV à 455,9 eV. Ceci confirme l'hypothèse selon laquelle le traitement plasma favorise la nitruration du film au détriment de son oxydation (Figure III-43). Le spectre du point DOE présente un niveau d'énergie décalé vers les niveaux des liaisons Ti-N par rapport aux autres points autour de la condition médiane. Cette constatation justifierait l'hypothèse selon laquelle la transamination favorise la formation d'une couche de TiN de plus grande pureté.

Ces résultats permettent donc d'illustrer les tendances prédites dans l'étude du plan d'expérience.

Dans la Figure III-46, l'intensité du spectre de l'orbitale N1s présente une bonne symétrie dans toute la gamme de films traités par plasma.

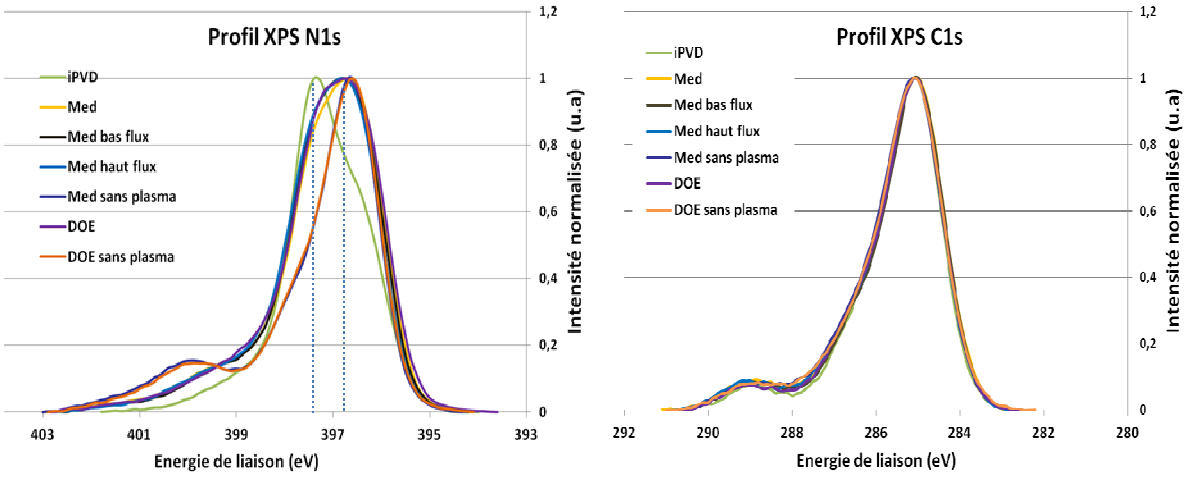


Figure III-45: Variation des spectres XPS des orbitales N1s et C1s

On constate dans le cas des procédés ayant subi un traitement plasma, un léger décalage de la valeur de l'énergie de liaison de 397,4 eV à 396,8 eV, correspondant à des atomes d'azote liés à des atomes de silicium ou de titane. Les résultats montrent qu'avec la densification plasma, l'énergie de liaison de l'orbital N1s est de l'ordre de 396,8 eV. Cette valeur est inférieure d'environ 0,5 eV à celle des films de nitrure de silicium saturé [40]. Ceci est le résultat d'un transfert de charge aux atomes d'azote provenant du plasma qui sont implantés dans la couche. La formation des liaisons C-N organique [41] d'énergie de 400 eV est faible et non dépendante des conditions de dépôts. L'énergie de liaison de l'orbitale C1s est étroite et de l'ordre de 285,2 eV, ce qui pourrait indiquer l'existence d'atomes de carbone pur ou de C-H dans le film. Ces résultats montrent que le traitement de densification plasma et le débit d'ammoniac influence le dépôt vers la formation d'un film constitué de liaisons Ti-N.

La Figure III-46 montre l'énergie de liaison des orbitales Si 2p pour les différentes conditions.

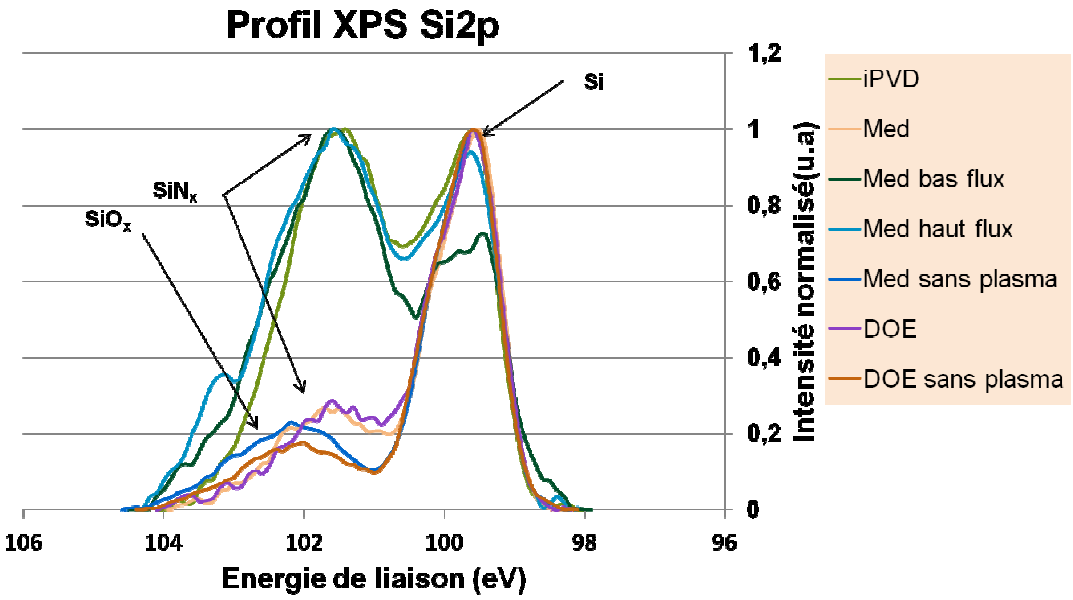


Figure III-46: Variation du spectre XPS de l'orbitales Si2p

Après le traitement de densification plasma, les spectres de l'orbital Si2p montrent un sous-pic à 100 eV (Figure III-46) avec une forte intensité. Il correspond à la convolution de l'oxyde de silicium qui n'a pas réagi et du silicium ayant réagi avec de l'azote dans différentes proportions. En effet, les atomes d'azote sont progressivement implantés dans le film mince de SiO_2 chimique pendant la séquence de traitement plasma à haute énergie. Ceci conduit à une substitution partielle des liaisons Si-O par des liaisons Si-N. Le film est donc considéré comme un composé intermédiaire de SiNxOy puisque les deux liaisons SiN et SiO sont observées dans les films. Les échantillons non densifiés ne présentent que des liaisons SiOx contrairement aux procédés ayant subi un traitement plasma. La courbe d'énergie de la référence iPVD montre aussi la présence des liaisons Si-N. Cette observation n'est pas surprenante car l'iPVD fait intervenir également de l'azote dans le plasma, qui conduit au même effet d'implantation.

III.3.4.2. Composition des films

Cette étude a été faite en mesurant la composition par XPS et la stœchiométrie par RBS et NRA. La Figure III-47 représente la mesure par XPS de la composition atomique de la couche de TiN en éléments carbone, azote, oxygène et titane.

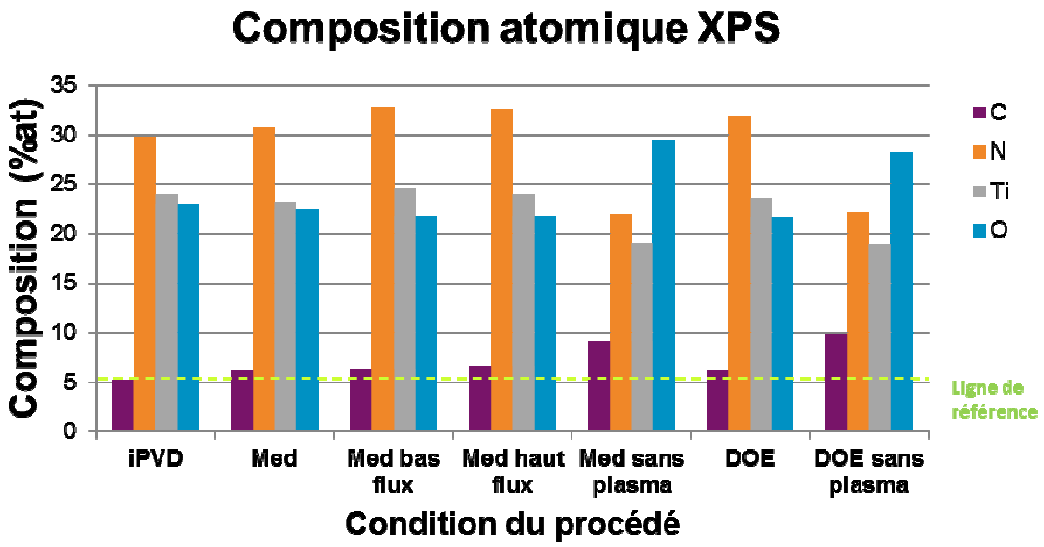


Figure III-47: Représentation de la composition moyenne XPS des films

Comme la technique iPVD n'implique aucun composé hydrocarboné, il n'y a aucune raison que l'on trouve du carbone dans un tel dépôt. Le point iPVD a été pris comme référence et par conséquent sa contenance en carbone a donc été évaluée comme la contribution de l'environnement. A partir de cette référence, les procédés n'ayant pas subi de traitement plasma ont le plus haut taux de carbone d'environ 4% de la composition du film. La composition de ceux qui ont subits un traitement plasma est de l'ordre de 1%. Ceci montre que le traitement plasma permet de purifier le film.

On observe une prédominance de la proportion atomique d'azote par rapport au titane et ce quel que soit le procédé de dépôt utilisé. Il en ressort que tous les films sont sursaturés en azote.

Par la suite, les mesures de composition par la RBS ont été réalisées afin de valider ces résultats. La NRA est utilisée pour assurer la détection des atomes légers tels que l'azote.

Pour les analyses par RBS et NRA les couches minces de nitrure de titane ont été déposées sur des plaques de silicium. Une couche d'encapsulation de cuivre de quelques nanomètres d'épaisseur a été déposée sur ce film dans le but de limiter l'oxydation directe du TiN.

La Figure III-48 représente les spectres RBS pour les éléments lourds tels que le Ti et le Cu. Le spectre NRA pour les atomes légers tels que l'azote est également représenté sur la Figure III-49. Les autres impuretés tels que le C et le O ayant des concentrations inférieures aux limites de détection ne sont pas analysées.

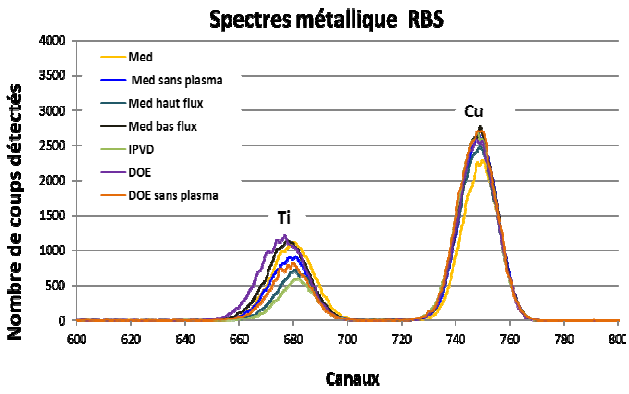


Figure III-48: Représentation du profil RBS des films

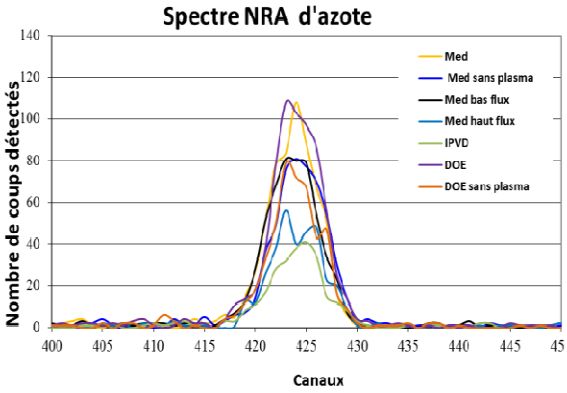


Figure III-49: Représentation du profil NRA des films

Les spectres ne forment pas une gaussienne parfaite mettant en évidence une variation de l'environnement matricielle du film en fonction des différentes conditions du procédé.
La Figure III-50 rapporte la composition atomique en N et en Ti calculée à partir de ces spectres pour divers films TiN.

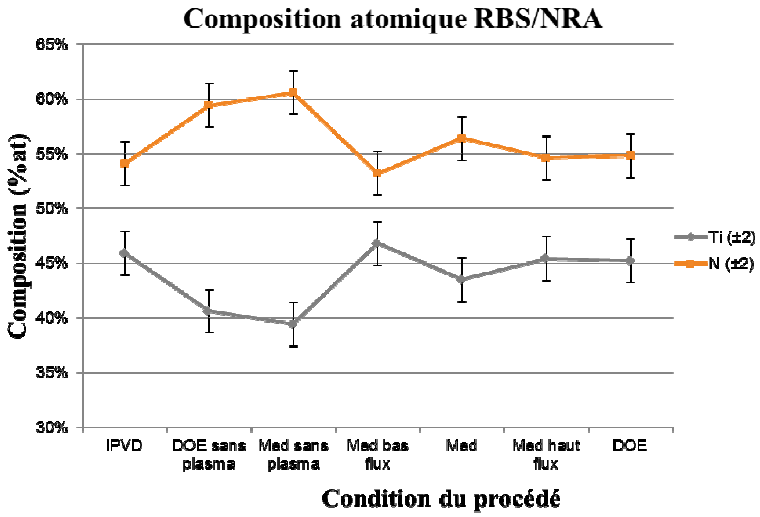


Figure III-50: Représentation de la composition moyenne RBS des films

Ce graphique montre une surconcentration des atomes d'azote quelque soient les conditions. On en déduit que tous les films sont enrichis en azote. Ceci confirme les résultats obtenus dans les précédentes mesures par XPS.

A partir de la référence iPVD, deux tendances sont observées. La première correspond aux points non traités par plasma qui présentent l'écart le plus important entre le pourcentage atomique de Ti et de N. La deuxième tendance met en évidence la réduction de l'écart de concentration dans les procédés ayant subi un traitement de densification plasma. Ces résultats permettent d'illustrer l'hypothèse selon laquelle le traitement plasma en plus de densifier et recristalliser le film favorise l'incorporation d'autres éléments tels que l'hydrogène dans le film.

On peut donc conclure que le plasma permet d'améliorer la stœchiométrie du film.

III.3.4.3. Structure des films

La diffraction des rayons X (XRD) a été effectuée pour analyser la microstructure de chaque dépôt à l'aide du Bruker 5000.

Ici les figures de diffractions sont obtenues en configuration (θ-2θ) à partir des raies K_α du Cu pour un pas d'acquisition de 0,05°.

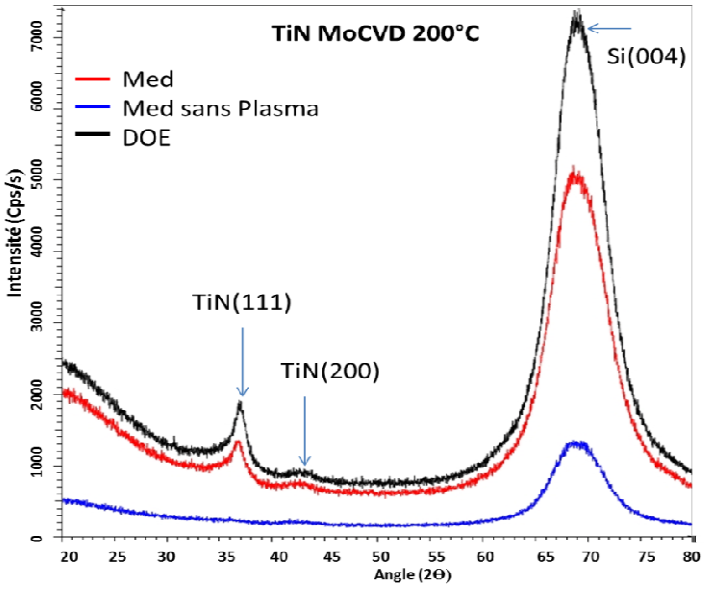


Figure III-51: Spectre de diffraction des films de TiN à 200°C

La Figure III-51 représente les spectres de diffraction des rayons X des différents points du procédé parmi lesquels les points Med, le DOE et le Med sans aucun traitement plasma.

On observe que le procédé qui n'a subi aucun traitement plasma ne présente pas de pic de diffraction. Ceci rend compte du fait que les grains seraient très petits pour former des volumes de diffraction, ou alors le film de TiN déposé est amorphe.

Lorsqu'on procède à un traitement de densification plasma de la couche, on observe des pics de diffraction dans les directions d'orientation cristallines (111) et (200) avec une forte densité de la première. Il en ressort que le film est cristallin avec une orientation préférentielle dans la direction (111) quel que soit les conditions. L'étude de la correspondance dans la base Star montre que le TiN a une structure cubique à face centrée.

A épaisseur équivalente, le procédé DOE présente un pic de diffraction beaucoup plus marqué que dans les conditions médianes. L'enrichissement de la couche en azote augmente la texturation du film.
Le calcul de la taille de grain par la méthode de Scherer donne une valeur moyenne de 6 à 7 nm respectivement pour les conditions Med et DOE.
On peut donc conclure que le film déposé est amorphe et présente une structure nanocristalline après le traitement plasma.

III.3.5. Etude de l'influence des traitements plasma sur la couche.

Dans cette partie, l'évolution de la microstructure du film déposé à 350°C en fonction du degré de densification plasma des cycles de dépôt a été étudiée. Le choix de cette température de dépôt est justifié par le souci de comparaison des résultats à la référence industrielle des dépôts de TiN réalisés par MOCVD à 380°C.
Toutes les couches sont constituées de 15 cycles de dépôt ; chaque cycle correspondant à une séquence de dépôt suivie d'un plasma. En fixant la durée du traitement plasma, on fait varier le temps de dépôt dans chaque cycle illustré par la Figure III-52. Chaque échantillon correspond à une durée de dépôt donnée allant de 8s à 14s.

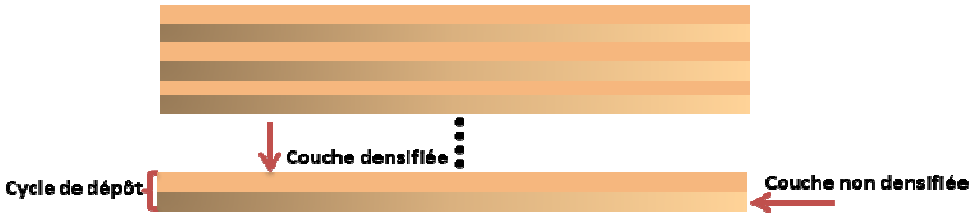


Figure III-52: Représentation des cycles de dépôts.

Dans la phase de dépôt le précurseur utilisé ici est le TDEAT avec l'ammoniac comme gaz réactif. L'étape de traitement plasma est constituée d'un mélange à proportion égale de N_2 et de H_2.
La microstructure des films est étudiée par la diffraction des rayons X à incidence rasante d'angle $\theta = 1°$, à partir des raies Kα du Cu. La figure de diffraction (Figure III-53) est obtenue avec un pas d'acquisition de 0,05°.
Pour tous les échantillons, le spectre de diffraction correspondent à l'osbornite de référence « 01071299 » dans la base star. On a donc une structure cubique à face centrée avec les directions d'orientation préférentielle (111) et (200).
Le pic de diffraction autour de 55° correspond au pic de silicium.

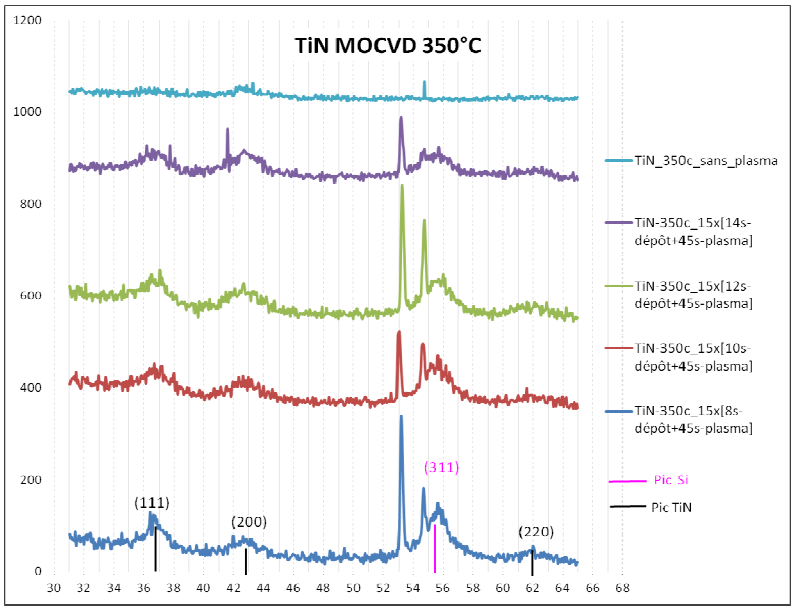


Figure III-53: Spectre de diffraction du TiN en fonction de l'effet du traitement plasma

Dans le film qui n'a subi aucun traitement plasma, la structure est cristalline avec une orientation préférentielle peu marquée dans la direction (200).

Dans le cas des films densifiés, on observe pour l'échantillon correspondant à 14s de dépôt dans un cycle, une cristallinité marquée par des pics de diffraction relativement large et orientés dans les directions (111) et (200). Au fur et à mesure qu'on diminue le temps de dépôt dans un cycle, on augmente à fortiori l'effet du traitement plasma sur l'ensemble de la couche. On s'aperçoit qu'il y'a une transformation de la cristallinité. Pour l'échantillon correspondant à 8s de dépôts, on observe une prédominance de la structure dans la direction (111) avec un pic plus marqué.

Lorsqu'on est dans les conditions du film déposé sans traitement plasma, l'énergie des particules incidentes est suffisante pour surmonter la barrière de potentiel de la surface et ainsi activer la réaction chimique. Le dépôt se faisant à 350°C, les adatomes ont assez d'énergie pour diffuser vers les sites de nucléations. Comme on a pu l'expliquer dans le chapitre 2 la croissance du film est régie par la cinétique. Le film aura donc tendance à minimiser son énergie libre de surface an favorisant une croissance cristalline dans la direction (200) [42]–[44].

Dans le paragraphe précédent nous avons vu que le film obtenu à 200°C sans traitement plasma était amorphe ce qui n'est pas le cas à 350°C. Ceci rend compte de l'influence de la température de dépôt dans la mobilité des adatomes tel qu'expliqué dans le chapitre II.

Lorsque l'on procède au traitement plasma de la couche, les radicaux libres d'azote et d'hydrogène arrivent dans le film avec une forte énergie. Il en résulte dans le film une forte énergie élastique. Pour minimiser cette énergie, le film à tendance à favoriser une croissance cristalline dans la direction (111) qui est la direction d'énergie faible dans les structures CFC [45], [46].

C'est ainsi qu'on observera dans l'échantillon de 8s de dépôt et correspondant au plus grand effet du plasma, une forte densité de pic (111).

III.4. Conclusion

Ce chapitre était principalement axé sur le développement d'un procédé de dépôt de nitrure de titane réalisé par iPVD et par MOCVD à basse température (200°C).

L'étude de l'influence du débit d'azote dans les films de TiN obtenu par pulvérisation réactive ionisée a mis en évidence l'existence de deux phases de croissance des couches dans l'intervalle de flux étudié correspondant chacune à des propriétés intrinsèques différentes du film en termes de rugosité, de résistivité, d'uniformité, de microstructure et de contraintes internes de la couche.

Bien que les propriétés barrières soient équivalentes quel que soit le débit d'azote, la variabilité des propriétés physicochimiques des films fait que la compatibilité des différentes couches avec le type d'application définira le choix du procédé à y intégrer.

Pour ce qui est de la MOCVD de TiN, deux mécanismes de dépôt prépondérant dans le réacteur ont été étudiés : la transamination et la thermolyse. Il en ressort qu'à cause du faible bilan thermique, le mécanisme de transamination serait prépondérant.

De tous les paramètres influents du procédé, le flux de NH_3 dans le dépôt a le plus d'impact sur les réponses étudiées, en l'occurrence, la résistivité, la vitesse de dépôt ainsi que les contraintes dans le film. A partir des résultats du plan d'expérience, deux conditions ont étés mises en exergue. La première appelée « Med » correspond à la valeur médiane de l'ensemble des réponses. La deuxième appelée « DOE » est un point optimal qui correspond à un film de faible résistivité.

Les caractérisations fines de la couche ont montré que le film est très enrichi en azote quels que soient les conditions du procédé. Par ailleurs les dépôts réalisés sans traitement plasma à 200°C présentent une microstructure amorphe. Le traitement plasma permet de cristalliser le film conduisant à une structure cristalline orientée dans la direction (111) avec des grains dont la taille est de l'ordre de 7 nm. Il permet aussi de purifier la couche. En effet la concentration du carbone dans le dépôt est de l'ordre de 4% et diminue à moins de 1% après le traitement plasma.

Pour les procédés réalisés à 350°C les couches non densifiées ont une structure cristalline orientée dans la direction (200) contrairement à la structure obtenue à 200°C. Le traitement plasma permet de recristalliser le film dans la direction (111).

III.5. Références

[1] U. C. Oh and J. H. Je, "Effects of strain energy on the preferred orientation of TiN thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 74, no. 3, pp. 1692–1696, Aug. 1993.

[2] J. W. Elam, M. Schuisky, J. D. Ferguson, and S. M. George, "Surface chemistry and film growth during TiN atomic layer deposition using TDMAT and NH3," *Thin Solid Films*, vol. 436, no. 2, pp. 145–156, Jul. 2003.

[3] S. Venkatachalam, Y. Iida, and Y. Kanno, "Preparation and characterization of Al doped ZnO thin films by PLD," *Superlattices Microstruct.*, vol. 44, no. 1, pp. 127–135, Jul. 2008.

[4] J.-E. Sundgren, "Structure and properties of TiN coatings," *Thin Solid Films*, vol. 128, no. 1–2, pp. 21–44, Jun. 1985.

[5] R. Morancho, "Étude de couches minces préparées par dépôt chimique en phase vapeur à partir du composé de coordination tris (2,2 - bipyridine) titane (0) : introduction à l'étude de nouveaux matériaux très désordonnés," 09-Jul-1980. [Online]. Available: http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00000107/. [Accessed: 25-Sep-2014].

[6] F. Magnus, A. S. Ingason, S. Olafsson, and J. T. Gudmundsson, "Growth and in-situ electrical characterization of ultrathin epitaxial TiN films on MgO," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 18, pp. 5861–5867, Jul. 2011.

[7] F. Marchetti, M. Dapor, S. Girardi, F. Giacomozzi, and A. Cavalleri, "Physical properties of TiN thin films," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 115, pp. 217–221, Aug. 1989.

[8] K. Köhler, H. P. Geserich, and A. N. Christensen, "Optical properties of TiN1-x single crystals," *Z. Für Phys. B Condens. Matter*, vol. 62, no. 3, pp. 319–324, Sep. 1986.

[9] C. M. Truong, P. J. Chen, J. S. Corneille, W. S. Oh, and D. W. Goodman, "Low-Pressure Deposition of TiN Thin Films from a Tetrakis(dimethylamido)titanium Precursor," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 21, pp. 8831–8842, May 1995.

[10] D. M. Hoffman, "Chemical varpour deposition of nitride thin films," *Polyhedron*, vol. 13, no. 8, pp. 1169–1179, 1994.

[11] J. A. Prybyla, "Investigations of the Growth of TiN Thin Films from Ti(NMe[sub 2])[sub 4] and Ammonia," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 9, p. 2695, 1993.

[12] L. H. Dubois, "Model studies of low temperature titanium nitride thin film growth," *Polyhedron*, vol. 13, no. 8, pp. 1329–1336, 1994.

[13] B. H. Weiller, "Low Temperature CVD of TiN from Ti(NR2)4 and NH3: FTIR Studies of the Gas-Phase Chemical Reactions," in *Symposium Y – Metal-Organic Chemical Vapor Deposition of Electronic Ceramics*, 1993, vol. 335.

[14] B. H. Weiller, "Chemical Vapor Deposition of TiN from Tetrakis(dimethylamido)titanium and Ammonia: Kinetics and Mechanistic Studies of the Gas-Phase Chemistry," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, no. 21, pp. 4975–4983, Jan. 1996.

[15] B. H. Weiller, "Dimethylamine Inhibits the Reaction of Tetrakis(dimethylamido)titanium with Ammonia: Implications for the Chemical Vapor Deposition of TiN and Other Nitrides," *Chem. Mater.*, vol. 7, no. 9, pp. 1609–1611, Sep. 1995.

[16] M. Antler and A. W. Laubengayer, "Donor-Acceptor Bonding. VI. The Reactions of Trimethylamine, Dimethylamine, Monomethylamine, and Ammonia with Titanium Tetrachloride and of Trimethylamine with Titanium Trichloride [1]," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 77, no. 20, pp. 5250–5253, Oct. 1955.

[17] R. Fix, R. G. Gordon, and D. M. Hoffman, "Chemical vapor deposition of titanium, zirconium, and hafnium nitride thin films," *Chem. Mater.*, vol. 3, no. 6, pp. 1138–1148, Nov. 1991.

[18] R. M. Fix, R. G. Gordon, and D. M. Hoffman, "Titanium Nitride Thin Films: Properties and Apcvd Synthesis Using Organometallic Precursors," in *Symposium L – Chemical Vapor Deposition of Refractory Metals and Ceramics I*, 1989, vol. 168.

[19] R. Fix, R. G. Gordon, and D. M. Hoffman, "Chemical vapor deposition of titanium, zirconium, and hafnium nitride thin films," *Chem. Mater.*, vol. 3, no. 6, pp. 1138–1148, Nov. 1991.

[20] J. Tong, "Study of Interactions Between Diffusion Barrier Layers and Low-k Dielectric Materials for Copper/Low-k Integration," *UNT Digit. Libr.*, Dec. 2003.

[21] T. R. Cundari and M. S. Gordon, "Small molecule elimination from Group IVB (titanium, zirconium, hafnium) amido complexes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, no. 10, pp. 4210–4217, May 1993.

[22] T. R. Cundari and S. O. Sommerer, "Quantum Modeling of the CVD of transition metal materials," *Chem. Vap. Depos.*, vol. 3, no. 4, pp. 183–192, Aug. 1997.

[23] W. S. Rees, *CVD of nonmetals*. Weinheim: VCH, 1996.

[24] M. Wittmer, B. Studer, and H. Melchior, "Electrical characteristics of TiN contacts to N silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 52, no. 9, pp. 5722–5726, Sep. 1981.

[25] S. J. Blanksby and G. B. Ellison, "Bond Dissociation Energies of Organic Molecules," *Acc. Chem. Res.*, vol. 36, no. 4, pp. 255–263, Apr. 2003.

[26] A. A. Ritchie and M. F. A. Hassan, *Densification process for titanium nitride layer for submicron applications*. Google Patents, 2010.

[27] J.-Y. Yun and S.-W. Rhee, "Effect of H2 and N2 in the remote plasma enhanced metal organic chemical vapor deposition of TiN from tetrakis-diethyl-amido-titanium," *Thin Solid Films*, vol. 312, no. 1–2, pp. 24–26, 1998.

[28] S. Riedel, S. E. Schulz, and T. Gessner, "Investigation of the plasma treatment in a multistep TiN MOCVD process," *Microelectron. Eng.*, vol. 50, no. 1–4, pp. 533–540, Jan. 2000.

[29] H. H. Huang, M. H. Hon, and M. C. Wang, "Effect of NH3 on the growth characterization of TiN films at low temperature," *J. Cryst. Growth*, vol. 240, no. 3–4, pp. 513–520, May 2002.

[30] L. N. Harris, "Design and analysis of experiments-second edition, Douglas C. Montgomery, Wiley, New York, 1984, No. of pages: 556. Price £50/$72.50," *Qual. Reliab. Eng. Int.*, vol. 3, no. 3, pp. 212–212, Jul. 1987.

[31] R. Christensen, "One-Way ANOVA," in *Plane Answers to Complex Questions*, Springer New York, 2011, pp. 91–103.

[32] A. Katz, A. Feingold, S. J. Pearton, S. Nakahara, M. Ellington, U. K. Chakrabarti, M. Geva, and E. Lane, "Properties of titanium nitride thin films deposited by rapid-thermal-low-pressure-metalorganic-chemical-vapor-deposition technique using tetrakis (dimethylamido) titanium precursor," *J. Appl. Phys.*, vol. 70, no. 7, pp. 3666–3677, Oct. 1991.

[33] B. H. Weiller and S. D. Adamson, "Effect of Dimethylamine on the Chemical Vapor Deposition of TiN from Tetrakis(dimethylamido)titanium and Ammonia," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 3, pp. L40–L43, Mar. 1997.

[34] J.-H. Yun, E.-S. Choi, C.-M. Jang, and C.-S. Lee, "Effect of Post-Treatments on Atomic Layer Deposition of TiN Thin Films Using Tetrakis(dimethylamido)titanium and Ammonia," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 4A, p. L418, Apr. 2002.

[35] A. Sabbadini, F. Cazzaniga, S. Alberici, C. Bresolin, G. Casati, V. Cusi, G. Pavia, and G. Queirolo, "Impact of plasma treatment time on MOCVD-TiN properties and on the electrical performance of deep contacts," *Microelectron. Eng.*, vol. 55, no. 1–4, pp. 205–211, Mar. 2001.

[36] J.-Y. Yun and S.-W. Rhee, "Effect of the carrier gas on the metal-organic chemical vapor deposition of TiN from tetrakis-dimethyl-amido-titanium," *Thin Solid Films*, vol. 320, no. 2, pp. 163–165, May 1998.

[37] X. Song and C. G. Takoudis, "Effect of NH3 on the low pressure chemical vapor deposition of TiO2 film at low temperature using tetrakis(diethylamino)titanium and oxygen," *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 25, no. 2, pp. 360–367, Mar. 2007.

[38] l L. I. Maissell and R. Glang, *Handbook of thin film technology*. N.Y.; Toronto: McGraw-Hill, 1970.

[39] I. J. Raaijmakers and J. Yang, "Low temperature MOCVD of advanced barrier layers for the microelectronics industry," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 73, pp. 31–41, Nov. 1993.

[40] J., Moulder, John F Chastain, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Eden Prairie, Minn: Perkin-Elmer Corporation, 1992.

[41] M. Janovská and Z. Bastl, "Adsorption and Thermal Decomposition of Tetrakis(dimethylamido)titanium on Si and SiO2/Si Surfaces: an XPS Study," *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, vol. 60, no. 3, pp. 372–382, 1995.

[42] W. D. Sproul, P. J. Rudnik, and M. E. Graham, "The effect of N2 partial pressure, deposition rate and substrate bias potential on the hardness and texture of reactively sputtered TiN coatings," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 39–40, Part 1, pp. 355–363, Dec. 1989.

[43] H. H. Yang, J. H. Je, and K.-B. Lee, "Effect of the nitrogen partial pressure on the preferred orientation of TiN thin films," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 14, no. 23, pp. 1635–1637, Jan. 1995.

[44] J. Pelleg, L. Z. Zevin, S. Lungo, and N. Croitoru, "Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates," *Thin Solid Films*, vol. 197, no. 1–2, pp. 117–128, Mar. 1991.

[45] M. Marinov and D. Dobrev, "The change in the structure of vacuum-condensed hexagonal close-packed metal films on ion bombardment," *Thin Solid Films*, vol. 42, no. 3, pp. 265–268, May 1977.

[46] W. Ensinger, "Low energy ion assist during deposition — an effective tool for controlling thin film microstructure," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 127–128, pp. 796–808, May 1997.

Chapitre IV

INTEGRATION DES FILMS DE TiN ET DE Cu DANS LA TECHNOLOGIE 3D

Sommaire

IV.1. Description du schéma d'intégration 143
IV.2. Etude de la conformité 144
IV.2.1. Etude de la conformité en fonction des conditions du procédé 144
IV.2.2. Etude de la conformité dans de TSV à très forts facteurs de forme 146
IV.2.2.1. Etude de l'effet de la profondeur 147
IV.2.2.1. Etude de l'effet du diamètre 149
IV.3. Etude de la diffusion du cuivre 150
IV.3.1. Analyse de la diffusion par la mesure de la résistance surfacique 150
IV.3.2. Analyse de la diffusion du Cu par TOF-SIMS sur pleine plaque 153
IV.3.3. Analyse de la diffusion du Cu par TOF-SIMS dans les TSV 156
IV.3.3.1. Protocole de préparation d'échantillon 157
IV.3.3.2. Protocole de l'analyse TOF-SIMS et résultats de mesure 158
IV.4. Etude du comportement mécanique 161
IV.4.1. Présentation de la problématique de l'étude 162
IV.4.2. Etude de la fiabilité thermomécanique par mesures de contraintes en micro spectroscopie Raman sur un via (Cu) 163
IV.4.2.1. Etude de l'influence de la barrière sur les contraintes. 164
IV.4.2.2. Etude de l'influence du recuit sur les contraintes 166
IV.4.3. Etude des contraintes et déformation par rayonnement synchrotron 168
IV.4.3.1. Description du protocole d'analyse 169
IV.4.3.2. Etude de la déformation à haute résolution en profondeur d'un TSV par tomographie Laue 172
IV.5. Résultats électriques 175
IV.5.1. Présentation du protocole de caractérisation électrique 175
IV.5.1.1. Description du protocole de mise en œuvre de la caractérisation électrique 175
IV.5.1.2. Description du véhicule de test électrique 176
IV.5.2. Etude de la résistance électrique des vias 177
IV.5.2.1. Mesure de la structure Kelvin d'un TSV 177
IV.5.2.2. Mesure de la résistance d'une chaine de vias *« Daisy Chains »* 179
IV.5.2.3. Mesure de l'isolation des TSV 182
IV.6. Conclusion 183
IV.7. Références 184

Liste des figures

Figure IV-1 Structure des films lors de la transition 2D vers la 3D 143
Figure IV-2 : Coupe transversale par MEB d'un TSV avec une barrière TiN iPVD.....145
Figure IV-3: Coupe transversale par FIB d'un TSV avec une barrière TiN MOCVD.....145
Figure IV-4 : Coupe répresentative des TSV à forts facteurs de formes 146
Figure IV-5 : Mesure de la conformité des TSV de 10 µm par 125 µm.....147
Figure IV-6: Observation MEB de la couverture de marche des TSV de 10 µm par 125 µm 147
Figure IV-7: Mesure de la conformité des TSV de 10 µm par 150 µm.....148
Figure IV-8: Observation MEB de la couverture de marche des TSV de 10 µm par 150 µm 148
Figure IV-9: Mesure de la conformité des TSV de 10 µm par 200 µm.....148
Figure IV-10: Observation MEB de la couverture de marche des TSV de 10 µm par 200 µm ...149
Figure IV-11: Mesure de la conformité des TSV de 10 µm par 125 µm.....149
Figure IV-12: Observation MEB de la couverture de marche des TSV de 7 µm par 120 µm 149
Figure IV-13 : Protocole de mesure de la diffusion par la résistance surfacique.....150
Figure IV-14 : Mesure de la résistance surfacique des barrières en fonction des conditions de recuit.....152
Figure IV-15 : Effet du plasma sur la résitance des couches de TiN MOCVD 152
Figure IV-16: Mode standard de mesure des propriétés barrière par TOF -SIMS 154
Figure IV-17: Mesure des propriétés barrière par TOF –SIMS avec retrait Cu 154
Figure IV-18: Mesure des propriétés barrière par TOF –SIMS par la Face arrière.....155
Figure IV-19: Diffusion du Cu dans le TiN MOCVD 200°C par TOF-SIMS.....155
Figure IV-20 : Equipement de mesure par TOF-SIMS.....156
Figure IV-21 : Représentation d'une plaquette de silicium avec des matrices de vias.....157
Figure IV-22 : Représentation de la vue de dessus d'une matrice de via 157
Figure IV-23 : Coupe transversale d'un échantillon avec des matrices de vias 157
Figure IV-24 : Abrasion de l'échantillon au plus des TSV 157
Figure IV-25 : Schema du système TOF-SIMS à double faisceaux.....158
Figure IV-26 : Recontruction 3-D des zones abasées.....158
Figure IV-27 : Reconstruction en 3-D des différents élement, Cu, Ti et Si 159
Figure IV-28 : Coupe micrographique de la préparation d'un TSV par FIB.....159
Figure IV-29 : Imagerie totale de l'échantillon.....159
Figure IV-30: Profil d'analyse de l'échantillon 160
Figure IV-31: Profil de diffusion du Cu dans le via 160
Figure IV-32: Représentation de la notion de zone interdite autour du TSV (KOZ) 162
Figure IV-33 : Représentation des fisurations induites par les contraintes.....162
Figure IV-34 : Repésentation des "voids" induits par les contraintes 162
Figure IV-35 : Vue optique plane de l'échantillon et de la direction de mesure 164
Figure IV-36 : Profil Raman des TSV dans le visible.....164
Figure IV-37 : Profil Raman des TSV dans l'UV 165

Figure IV-38: Cartographie Raman de la distribution des contraintes autour du via.....166
Figure IV-39 : Préparation FIB de l'échantillon 167
Figure IV-40 : Echantillon de TSV après dépôt.....167
Figure IV-41 : Echantillon de TSV après recuit 167
Figure IV-42: Schéma de mesure par tomographie Laue.....168
Figure IV-43: Reconstruction 3D de l'orientation des grains 169
Figure IV-44 : Vue micrographique de la préparation FIB de l'échantillon 169
Figure IV-45 : Soudure de l'échantillon sur la pointe de mesure 170
Figure IV-46: Radiographie des TSV par tomographie d'absorption X 170
Figure IV-47: Détection des "voids" 170
Figure IV-48: Imagerie des fissures 170
Figure IV-49 : Repésentation du faisceau de mesure ID16 NINA.....171
Figure IV-50 : Dispositif de mesure par micro tomographie Laue sur un ensemble de 6 TSV ...172
Figure IV-51 : Ligne BM32 de l'ESRF.....172
Figure IV-52 : Figure de diffraction Laue de l'échantillon.....173
Figure IV-53 : Tomographie X de l'échantillon.....173
Figure IV-54 : µtomographie Laue du Si 173
Figure IV-55 : µtomographie Laue du Cu 173
Figure IV-56 : µtomo(Si et Cu)+ µtomofluo Cu 173
Figure IV-57 µtomo déviateur équivalent du Si.....173
Figure IV-58 : Mesure du déviateur équivalent en fonction de la distance du TSV.....174
Figure IV-59 : Schéma descriptif du protocole de caracterisation électrique.....175
Figure IV-60 : Observation micrographque des dispositif électrique.....176
Figure IV-61 : Représentatrion d'un daisy chains.....177
Figure IV-62: Protocole de mesure de la résistance électrique Kelvin.....177
Figure IV-63: Résultats de mesure de la résistance électrique Kelvin 178
Figure IV-64: Dispositif de mesure de daisy chains [26] 179
Figure IV-65: Résultat de de mesure de la résistance de daisy chains 180
Figure IV-66: Cartographie des résistances électriques 181
Figure IV-67: Résultat de de mesure de la résistance du courant de fuite 182

Liste des tableaux

Tableau IV-1 : Mesure de la conformité des films dans les via de 10 µm par 80 µm 145
Tableau IV-2 : Description des échantillons de test barrière par la résistance surfacique.....151

Chapitre IV. Intégration des films de TiN et de Cu dans la technologie 3D

IV.1. Description du schéma d'intégration

Dans les chapitres précédents, des procédés de dépôts à basse température de nitrure de titane ont été développés. Une étude approfondie des couches a permis de sélectionner des points de fonctionnement optimums en fonction des réponses telles la vitesse de dépôt, la résistivité, les contraintes dans le film, la microstructure ainsi que la composition. Cependant toute cette étude préliminaire a été réalisée sur des plaques de silicium ne comportant aucune topologie. Notre objectif étant d'intégrer ces couches dans des applications d'intégration 3D donc des TSV, il est nécessaire d'étudier la compatibilité des procédés développés avec les exigences de l'intégration. Le défi majeur est d'assurer l'intégrité des couches lorsqu'on passe d'une structure planaire à une structure tridimensionnelle sur des plaques topologiques (Figure IV-1).

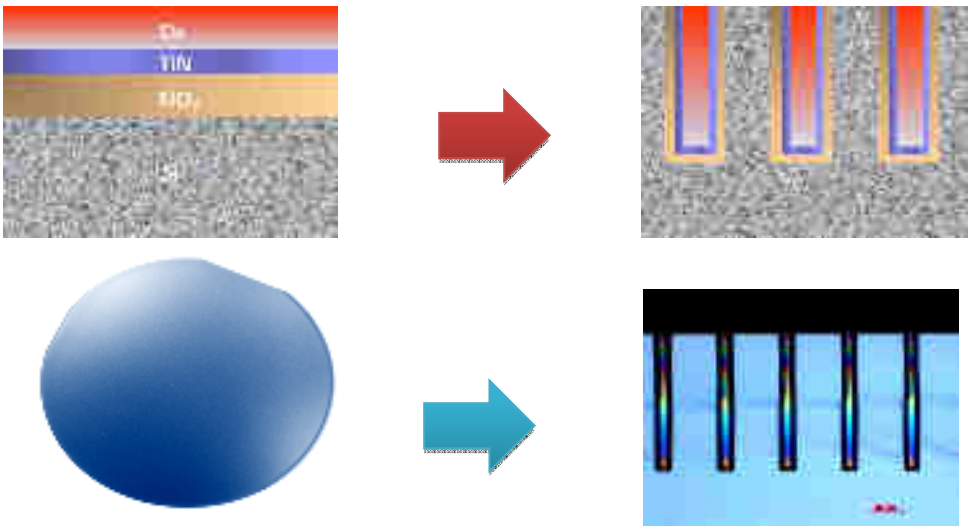


Figure IV-1 Structure des films lors de la transition 2D vers la 3D

En réalité pour un même procédé réalisé sur pleine plaque et dans des topologies, la distribution des propriétés du film est inhomogène dans la structure topologique comme on peut l'observer sur la vue en coupe transversale de vias avec une barrière de TiN déposée par MOCVD en microscopie optique de la Figure IV-1. La variation de couleur met en évidence une différence d'épaisseur ou de structure du matériau.

En effet le succès de cette transition géométrique passe par la maitrise du comportement mécanique, électrique et structural des différentes couches à intégrer dans les structures TSV. Les propriétés étudiées sont entre autres, la conformité et la continuité des dépôts le long du TSV, l'adhérence des différents films avec les couches adjacentes ainsi que les propriétés physico-chimiques comparées dans les zones horizontales et verticales de la structure. Pour certains

schémas d'intégration, la résistivité des couches se révèle d'une importance capitale. La problématique de contraintes et de déformation dans les films joue un rôle fondamental dans les technologies d'intégration 3D. Elle permet d'étudier la fiabilité thermomécanique des dispositifs dans les conditions d'intégrations. Le but de notre étude étant d'élaborer des solutions de barrière de diffusion du cuivre, l'efficacité des couches développées doit être validée dans les conditions d'application; autrement dit dans l'ensemble de la structure TSV à fort facteur de forme.
L'élaboration des TSV étant juste une étape de la ligne d'intégration complète, il faut assurer la compatibilité des procédées avec les étapes en amont aussi bien qu'en aval.
Bien qu'il soit fondamental d'étudier toutes ces problématiques, la difficulté majeure réside dans les moyens existant pour le faire. La plupart des techniques de caractérisations existantes est faite pour analyser des dispositifs plans.
Nous avons ainsi dû construire un protocole de caractérisation particulier permettant d'adapter les méthodes traditionnelles à la spécification des structures 3D de faibles dimensions.
L'objectif de ce chapitre est de décrire les méthodologies choisies pour réaliser ces préparations et leurs applications aux caractérisations avancées.

IV.2. Etude de la conformité

La notion de conformité ou de couverture de marche des couches telle que définie au chapitre II a une très grande importance dans l'élaboration des TSV.
Cette partie est dédiée à l'étude de cette caracteristique en fonction des conditions du procédé ainsi que du facteur de forme des vias.

IV.2.1. Etude de la conformité en fonction des conditions du procédé

L'objectif de cette partie est de comparer la couverture de marche de différents procédés afin de les adapter aux applications technologiques. Les dépôts sont réalisés dans les vias de facteur de forme 8 :1 ; correspondant à 10 µm de diamètre pour 80µm de profondeur. On compare ici différents films barrières de TiN réalisés par MOCVD. Les points étudiés sont les optima obtenus dans le chapitre 5 à partir du plan d'expérience. Pour rappel, la condition DOE correspond à une couche de faible résistivité et le point Med correspond aux valeurs médianes des réponses telles que la résistivité, les contraintes dans le film et la vitesse de dépôt. La couverture de marche de la barrière de référence TiN réalisée par iPVD (Figure IV-2) est également étudiée. Cette dernière est constituée de multicouches de TiTiNTi. Les couches de Ti permettent d'assurer l'adhérence aux interfaces barrière/cuivre et barrière/oxyde. Dans le cas des films de TiN par MOCVD, la couche d'adhérence de titane n'est pas réalisable.

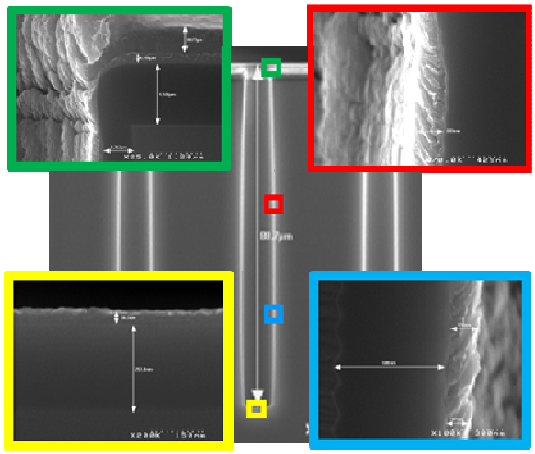


Figure IV-2 : Coupe transversale par MEB d'un TSV avec une barrière TiN iPVD

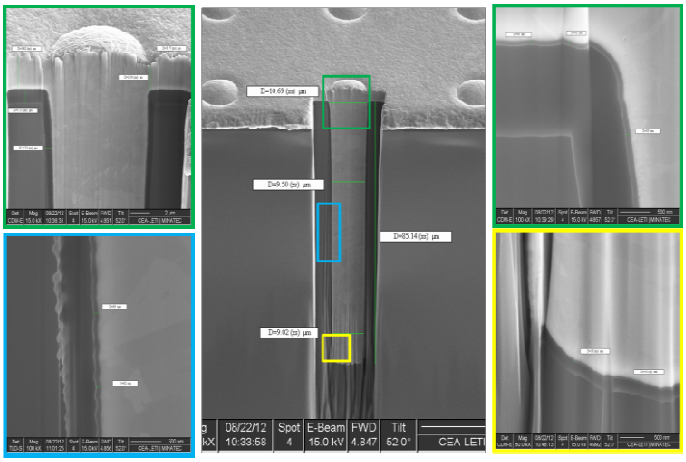


Figure IV-3: Coupe transversale par FIB d'un TSV avec une barrière TiN MOCVD

En comparant les deux échantillons, on s'aperçoit que les barrières MOCVD ont une couverture plus uniforme le long de la structure (Figure IV-3). Par ailleurs, on n'observe aucune délamination des films dans le via ce qui nous rassure quant à l'adhésion entre le cuivre et le TiN et l'impossibilité d'assurer l'adhésion avec la présence d'une coche de titane. Les barrières TiN iPVD présentent une structure colonnaire dans le via. La continuité de cette couche est difficilement mesurable.

La morphologie colonnaire de la barrière iPVD est de plus un facteur négatif sur ses probables capacités à limiter la diffusion du cuivre.

Le Tableau IV-1 regroupe les résultats de conformité en fonction des différentes conditions.

Tableau IV-1 : Mesure de la conformité des films dans les via de 10 µm par 80 µm

Conformité (%)	TiN MOCVD condition BKM	TiN MOCVD condition DoE	TiN MOCVD condition Mediane	TiN iPVD
Haut de via	146	118	110	9
Milieu	123	47	69	6
Coin inférieur	50	62	42	4
Fond de via	67	34	42	8,5

La couverture de marche des procédés réalisés par iPVD est difficile à mesurer, mais on l'estime à 4% dans la zone inférieure du TSV. De manière générale, cette zone est connue pour présenter la plus faible épaisseur. Dans le cas des dépôts MOCVD, la couverture de marche est supérieure à 100% sur la partie supérieure de la géométrie. Cette valeur de conformité supérieure à 100% met en évidence l'impact directionnel du traitement plasma sur la couche. En effet l'effet du

traitement plasma de densification sera plus sensible sur le plan perpendiculaire à la direction des ions. Dans la partie inférieure de la structure, la conformité est un peu plus faible et de l'ordre 34 % minimum dans le fond du via.

On s'aperçoit par ailleurs que parmi les procédés MOCVD, La condition DOE présente la plus faible conformité en fond de via. Pour rappel, nous avons expliqué dans le chap. 5 que cette condition correspondait au mécanisme de transaminations successives qui conduit à une grande densité de réactions en phases gazeuses. La première conséquence de cet état est que les particules à déposer sont purgées hors de la chambre avant qu'elles n'arrivent à la surface des substrats. La deuxième conséquence et qu'au vu de la grande quantité des co-réactifs dans l'enceinte réactionnelle, les collisions entre particules augmentent et à fortiori le libre parcourt moyen des particules à déposer dans le TSV. Il en résulte donc une diminution de l'épaisseur de dépôt en fond de via diminuant par la même occasion sa conformité.

En résumé les films de TiN MOCVD déposés ont une excellente conformité dans les via de facteur de forme 8 :1.

Cette remarque dans la perspective de l'augmentation du facteur de forme des TSV tant sur le plan de la diminution du diamètre ou sur celui de l'augmentation de la profondeur de gravure, pour les prochaines générations, place la MOCVD comme un candidat attractif et polyvalent.

IV.2.2. Etude de la conformité dans de TSV à très forts facteurs de forme

Cette partie est dédiée à la mesure de la couverture de marche de la barrière standard TiN MOCVD en fonction des facteurs de formes des vias. Les TSV étudiés ici ont un diamètre variant de 5 à 10 µm (Figure IV-4). La profondeur des vias est évaluée à 200 µm pour des limitations expérimentales. La couverture de marche est étudiée pour une couche de TiN de 60 nm sur la surface de ces structures. Avant le dépôt de la barrière, un diélectrique d'isolation est déposé à 350°C à partir du TEOS.

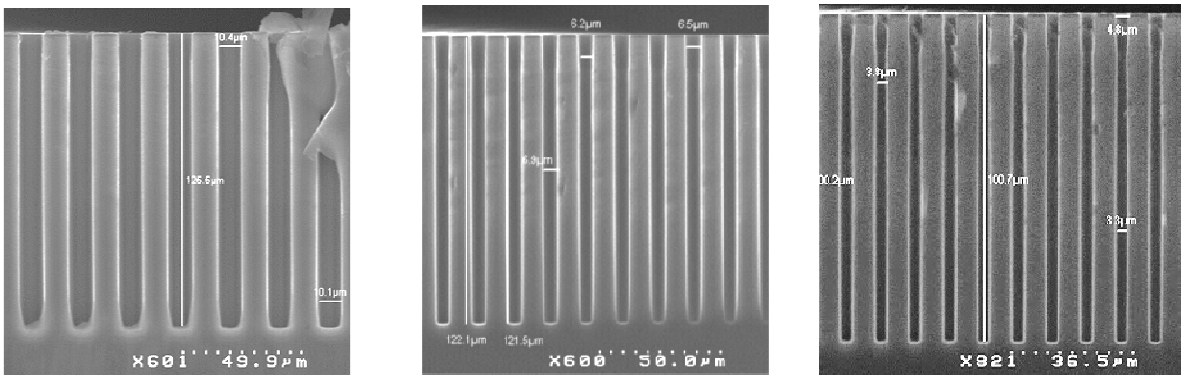


Figure IV-4 : Coupe répresentative des TSV à forts facteurs de formes

On remarque que le film est continu tout au long du TSV.

IV.2.2.1. Etude de l'effet de la profondeur

La Figure IV-5 et la Figure IV-6 représentent les mesures et les images MEB de couverture de marche des vias de 10 µm de diamètre par 125 µm de profondeur pour un facteur de forme de 12,5 :1. Le film de TiN est continu tout au long du via. On observe une conformité supérieure à 100% dans le tiers supérieur du via. Dans la partie inférieure et plus précisément le coin inférieur, la couverture de marche est au minimum de 30%.

TSV 12,5:1 125 µm x 10 µm	Conformité TEOS		Conformité TiN	
	nm	%	nm	%
Surface	1370		65	
Haut TSV	791	58	80	123
30%TSV	609	44	65	100
50%TSV	196	14	25	38
Coin inférieur TSV	161	12	19	29
100% TSV	154	11	21	32

Figure IV-5 : Mesure de la conformité des TSV de 10 µm par 125 µm

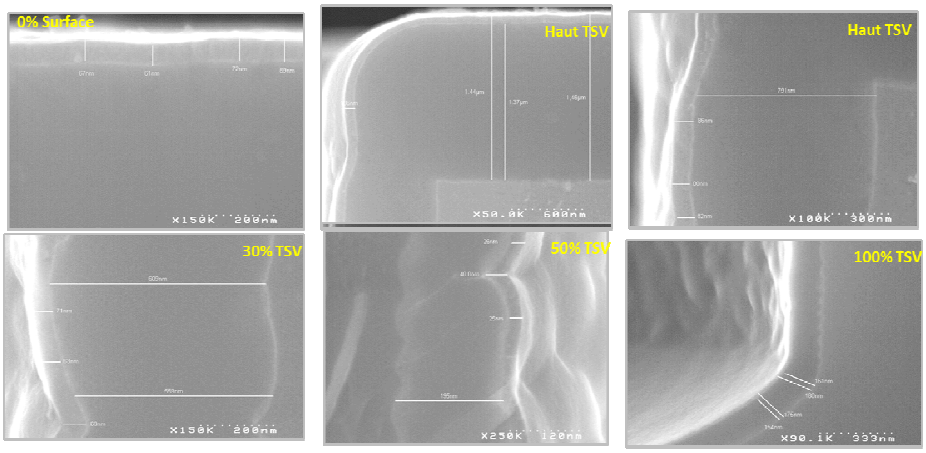


Figure IV-6: Observation MEB de la couverture de marche des TSV de 10 µm par 125 µm

Pour les TSV de facteurs de formes de 15 :1 pour des vias de 10 µm de diamètre par 150 µm représenté sur les figures Figure IV-7 et Figure IV-8 les mesures de couverture de marche donnent un minimum de 36 % dans le coin inférieur du via.

TSV 15:1 150 µm x 10 µm	Conformité TiN	
	nm	%
Surface	78	
Haut TSV	90	115
25%TSV	71	91
50%TSV	48	61
Coin inférieur TSV	28	36
100% TSV	Difficulté de mesure	

Figure IV-7: Mesure de la conformité des TSV de 10 µm par 150 µm

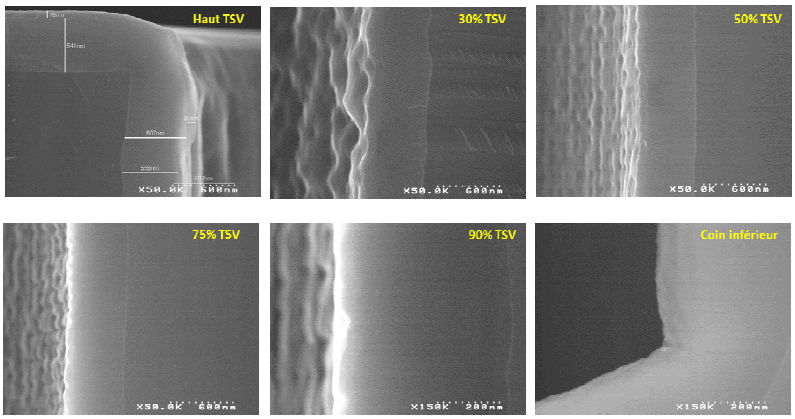


Figure IV-8: Observation MEB de la couverture de marche des TSV de 10 µm par 150 µm

Pour aller chercher les facteurs de forme de TSV encore plus agressifs, des mesures de conformité de notre film de TiN ont été réalisées en augmentant la profondeur de gravure jusqu'à 200 µm pour des vias de 10 µm de diamètre. Les résultats de mesure couplés aux observations micrographiques représentées sur les Figure IV-10 et Figure IV-11 révèle un film continu avec une couverture de 20% en fond de via.

TSV 20:1 200 µm x 10 µm	Conformité TiN	
	nm	%
Surface	67	
30%TSV	65	97
65%TSV	26	39
Fond TSV	20	29

Figure IV-9: Mesure de la conformité des TSV de 10 µm par 200 µm

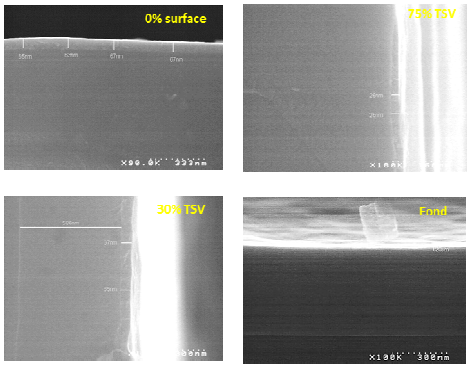


Figure IV-10: Observation MEB de la couverture de marche des TSV de 10 µm par 200 µm

IV.2.2.1. Etude de l'effet du diamètre

Les Figure IV-11 et Figure IV-12 montrent la conformité de via de 7 µm par 120 µm correspondant à un facteur de forme de 17:1. De façon générale le film de TiN a une conformité minimum de 36 % tout au long du via. Il est de 26% dans le coin inférieur du via qui est l'une des partie les plus sensibles en terme de couverture de marche.

TSV 17:1 7µm x 120 µm	Conformité TEOS		Conformité TiN	
	nm	%	nm	%
Surface	1370		61	
Haut TSV	713	52	73	120
30%TSV	380	28	40	66
50%TSV	134	10	22	36
90% TSV	86	6	23	38
Coin inférieur TSV	96	7	16	26

Figure IV-11: Mesure de la conformité des TSV de 10 µm par 125 µm

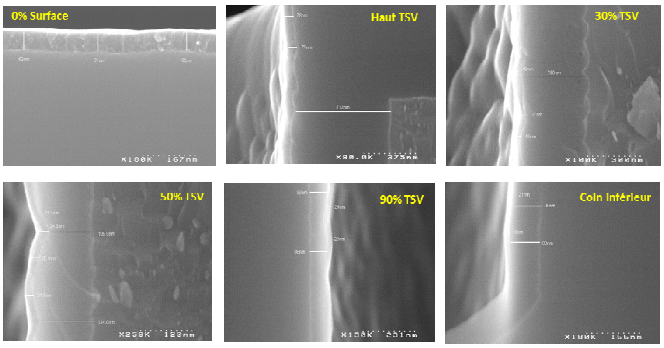


Figure IV-12: Observation MEB de la couverture de marche des TSV de 7 µm par 120 µm

En résumé, cette étude permet de valider le procédé de TiN réalisé par MOCVD en basse température que nous avons développé comme solution technologique pour la conformité des vias à très forts facteur de forme. Cette solution est valable pour les demandes actuelles mais également pour les futures générations de TSV de facteur de forme plus agressifs.

IV.3. Etude de la diffusion du cuivre

Le cuivre s'est érigé comme le matériau de référence pour la réalisation des interconnexions en raison de sa faible résistivité (de l'ordre de 1,67 μΩ.cm pour le matériau volumique) ainsi que sa grande fiabilité contre l'électro-migration et les contraintes[1], [2]. Cependant, la forte diffusivité du Cu dans le Si (d'environ 10^{-8} cm^2/s) en fait une impureté redoutable qui peut réduire fortement la durée de vie des porteurs minoritaires dans les composants [2].Par conséquent, une fine couche de barrière de diffusion du Cu en l'occurrence le TiN dans notre cas, est nécessaire pour l'intégrer dans les interconnexions.

Plusieurs techniques sont utilisées pour analyser la diffusion du Cu dans le TiN. Une des plus sensibles est la technique dite de *« Etch pit»* [3], [4]. Elle a été explicitée dans le chapitre 4 de ce document. D'autres techniques fréquemment utilisées sont entre autres, le SIMS, la XPS, l'EELS ainsi que la résistance surfacique quatre pointes [5]. Chaque technique a une précision donnée mais une difficulté de mise en œuvre et le besoin d'équipements différents. La problématiques de cette étude est liée au fait que ces techniques sont limitées pour des caractérisations au sein des structures car elles ont été développées pour les couches minces sur pleine plaque.

Nous avons choisi d'étudier la diffusion du Cu par le TOF-SIMS, ainsi que par la technique de mesure de la variation de la résistance surfacique.

IV.3.1. Analyse de la diffusion par la mesure de la résistance surfacique

Dans cette étude, le protocole consiste à déposer une couche de barrière puis une couche mince de 100 nm de cuivre directement sur un substrat de silicium (Figure IV-13).L'ensemble de l'échantillon est ensuite recuit à différentes températures et temps. Finalement, on mesure la résistance surfacique du film de cuivre. Sa variation permet de qualifier la diffusivité du cuivre dans la couche barrière.

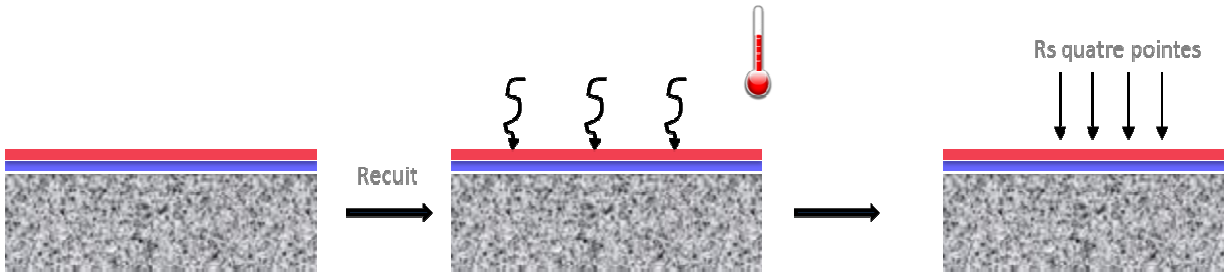


Figure IV-13 : Protocole de mesure de la diffusion par la résistance surfacique

Le principe de cette technique est d'utiliser les excellentes propriétés conductrices du cuivre par rapport à la barrière et au silicium. En fonction de la température et du temps de traitement thermique, le cuivre va diffuser dans la barrière puis massivement dans le silicium. Le volume de cuivre restant sera traduit par la résistance surfacique mesurée. Si le cuivre diffuse fortement, le volume inférieur restant conduira à une résistance supérieure. Si le cuivre ne diffuse pas, la taille

des grains augmente avec le recuit et la résistance surfacique diminue de 25 à 30%. Ces valeurs sont régulièrement observées dans la qualification des procédées électrolytiques du cuivre. Cependant, en présence d'une importante diffusion du cuivre à travers la couche barrière, sa résistance augmente.

Les couches barrières étudiées ici sont, le Ti déposé par iPVD ainsi que le TiN réalisé par MOCVD dans différents conditions de traitement dit de densification plasma. Une description plus exhaustive des échantillons est faite dans le Tableau IV-2 .

Tableau IV-2 : Description des échantillons de test barrière par la résistance surfacique

Matériau	Technique de dépôt	Epaisseur	Caractéristique
Sans barrière	-	-	Echantillon de référence
Ti	iPVD	50 nm	Barrière standard industrielle
TiN	MOCVD	5nm	Pas de traitement plasma
TiN	MOCVD	50 nm	Traitement plasma haute fréquence 13 MHz **(HF)**
TiN	MOCVD	5 nm	Traitement plasma haute fréquence 13 MHz **(HF)**
TiN	MOCVD	50 nm	Traitement plasma haute et basse fréquence (13 MHz+375 KHz) dit *« Mixed frequency »* **(MF)**
TiN	MOCVD	5 nm	Traitement plasma haute et basse fréquence (13 MHz+375 KHz) dit *« Mixed frequency »* **(MF)**

Les températures d'étude des propriétés barrières de ces matériaux sont choisies en fonction des différentes technologies d'intégration 3D. Le traitement thermique à 200°C est réalisé par rapport aux technologies d'intégration des TSV dit *« via last »*. Pour rappel, dans ce schéma d'intégration le bilan thermique est limité par la température que peut supporter sans perdre ses propriétés la colle. Les recuits réalisés à 400°C transcrivent les contraintes d'intégration de type « via middle » de TSV. Finalement l'étude à 500°C pendant 1 à 10 heures est le protocole couramment utilisé pour le test d'efficacité de la barrière dans l'intégration de type damascène. Cette température est fixée arbitrairement au-dessus de la température limite pour accélérer la diffusion.

La Figure IV-14 représente les résultats de mesure de la résistance surfacique des différents types de barrières en fonction de la température et de la durée du recuit.

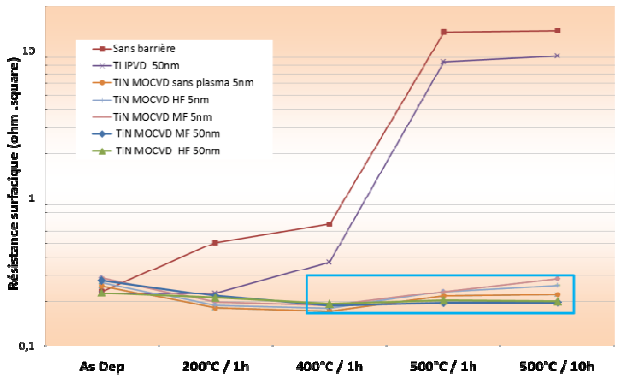


Figure IV-14 : Mesure de la résistance surfacique des barrières en fonction des conditions de recuit

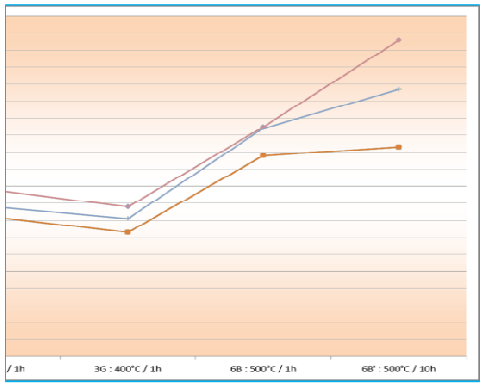


Figure IV-15 : Effet du plasma sur la résitance des couches de TiN MOCVD

Par comparaison avec l'échantillon de référence sans barrière, on observe une diminution de la résistance surfacique des échantillons à 200°C quelle que soit le type de barrière utilisée. Toutefois, le passage à 400 et 500°C est fatal pour la barrière Ti. La résistance des films déposés par MOCVD diminue encore jusqu'à 400°C avant de présenter une légère augmentation à 500°C ceci même après un recuit de 10h.

On s'aperçoit également que les barrières de TiN obtenues par MOCVD ont la même efficacité que l'on soit à 5 nm ou à 50 nm d'épaisseur. Cette constatation met en évidence le fait que les propriétés barrières du TiN ne seraient pas liées à l'épaisseur mais à la structure intrinsèque de la couche. En effet il a été montré que des échantillons poly-cristallins favorisaient une plus grande diffusion du Cu par rapport aux films TiN nanocristallins[6], [7]. En effet les joints de grains fournissent un chemin de diffusion directe pour des atomes de Cu [8].

Par ailleurs, la baisse de la résistance des films après le recuit à 200°C, liée à la croissance des grains de la couche de cuivre est observée.

En regardant attentivement l'efficacité de plasma de la Figure IV-15, on s'aperçoit que le TiN déposé sans traitement plasma présente une meilleure propriété barrière que les couches traitées par l'un ou l'autre des traitements par plasma haute fréquence et *« Mixed frequency »*. Comme on a pu le montrer dans le paragraphe III.3.4.3, la différence entre ces couches réside au niveau de leur microstructure. En effet la barrière MOCVD de TiN sans traitement plasma a une structure amorphe qui devient nanocristalline avec un traitement plasma.

Au vu de cette tendance et même si les variations sont faibles, on peut alors se demander à ce niveau de l'étude si le TiN amorphe n'est pas le matériau idéal pour une barrière de diffusion au cuivre.

En réalité ces matériaux barrières doivent aussi réussir le test d'adhérence après un recuit à 400°C. Les mesures d'arrachement des films au scotch ayant montré que les dépôts réalisés sans traitement plasma ont une adhérence défaillante à cette température, le traitement plasma est

nécessaire pour assurer la réussite de ce test car il conduit à des couches plus adhérentes. Par conséquent, même si le TiN sans traitement est une meilleure barrière, le plasma est nécessaire pour obtenir des propriétés idéales. On peut cependant envisager un film multifonctionnel composée d'une succession de couches amorphes et densifiées dans le but de trouver un compromis entre les propriétés barrières et d'adhérence.

Ceci confirme le fait que l'optimisation des conditions de densification de plasma sera nécessaire pour assurer l'adhérence entre le cuivre et la barrière sur les parois latérales du TSV.

Les résultats ci-dessus mettent clairement en évidence la nécessité d'une barrière, même à 200°C. Le titane peut être utilisé comme barrière pour les intégrations de type « via last », car il ne présente pas de dérive importante à 200°C. Toutefois, lors du passage à 400 ° C, le titane n'est plus une barrière, ce qui l'exclut des intégrations « via middle ».

En résumé, nous constatons que les films nanocristallins de TiN sont des barrières de diffusion prometteuses.

Ces mesures d'efficacité barrière par la résistance surfacique permettent d'affiner l'analyse des propriétés barrières des films en donnant une information qualitative sur ces propriétés. Une étude plus approfondie est nécessaire pour mieux appréhender la diffusivité du cuivre à travers ces films.

IV.3.2. Analyse de la diffusion du Cu par TOF-SIMS sur pleine plaque

Cette technique permet de faire une analyse quantitative de la diffusion du Cu dans les barrières étudiées. Pour ce faire, plusieurs protocoles ont été mis en œuvre pour s'affranchir des artefacts liés à la mesure. Des études réalisées par Leon Edgar Perez dans le cadre de son projet de fin d'étude au CEA-Léti [9] ont mis en évidence l'influence de la préparation d'échantillon dans les résultats de mesures de la diffusion du Cu par TOF-SIMS.

La barrière étudiée ici est la référence TiN MOCVD du Léti réalisée à 380°C à partir du précurseur organométallique TDMAT. L'épaisseur de la couche déposée est de 20 nm avec un traitement plasma tous les 10 nm. Le test est réalisé sur des plaquettes de silicium de 200 mm de diamètre avec une couche d'oxyde thermique SiO_2 de 150 nm d'épaisseur. Après l'élaboration de la barrière, on dépose 100 nm de cuivre avant de faire un recuit de l'échantillon à 400°C.

La Figure IV-16 représente le protocole de mesure standard de la diffusion par TOF-SIMS. Cette technique consiste à faire l'abrasion par la face avant de l'échantillon partant de la couche de cuivre jusqu'à la couche de silicium. Les résultats de la mesure montrent la présence du cuivre dans la barrière et dans les 100 premiers nanomètres de la couche de dioxyde de silicium.

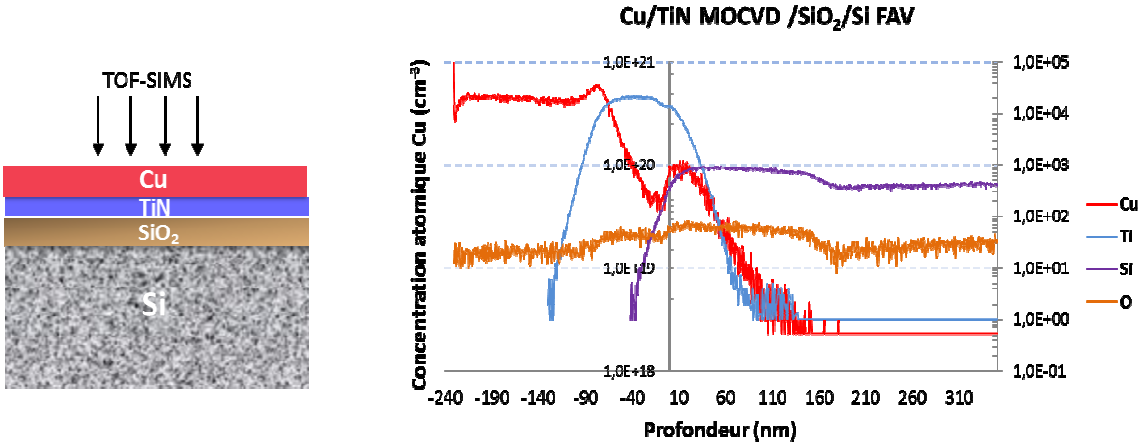


Figure IV-16: Mode standard de mesure des propriétés barrière par TOF -SIMS

Le deuxième protocole consiste à retirer chimiquement la couche de cuivre présente sur la face avant de l'échantillon afin de commencer l'abrasion dans la couche de barrière TiN (Figure IV-17). Cette technique limite la possibilité de « pollution » de mesure par pulvérisation du cuivre au cours de l'abrasion mais présente l'inconvénient de masquer l'interface entre la barrière et le cuivre en permettant un redépôt des matériaux dissouts avant le rinçage. De plus la sélectivité de la chimie d'enlèvement du cuivre par rapport à la barrière doit être assurée. Cependant, cette méthode reste intéressante et relativement aisée à mettre en œuvre par rapport à la troisième décrite par la suite.

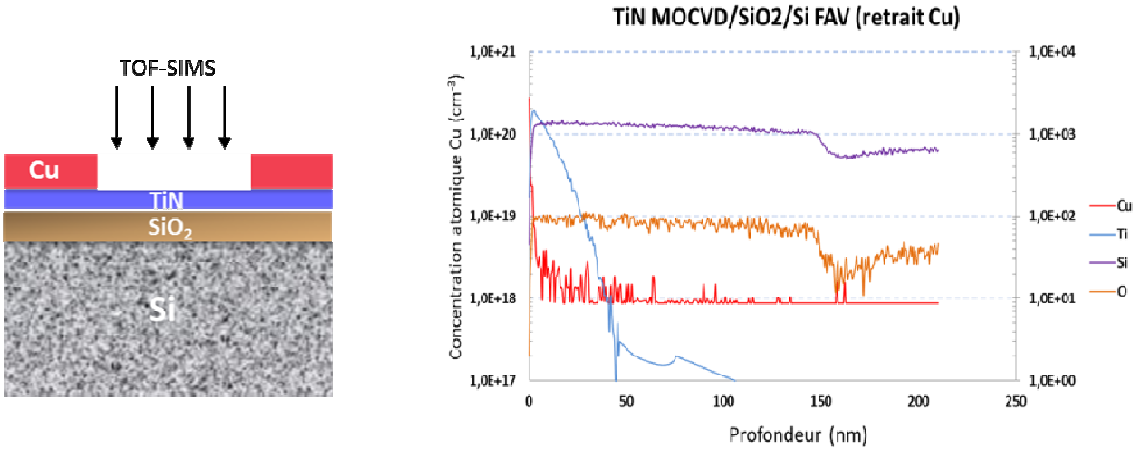


Figure IV-17: Mesure des propriétés barrière par TOF –SIMS avec retrait Cu

En analysant les résultats de mesure dans cette configuration, on observe la présence du cuivre dans une partie de l'épaisseur de la barrière mais pas dans la couche de dioxyde de silicium.

Le troisième protocole de mesure consiste à faire un retrait du silicium en face arrière de l'échantillon puis de réaliser l'abrasion ionique à partir de la couche de dioxyde de silicium jusque dans la couche de cuivre. Les résultats d'analyse par cette technique sont représentés dans la

Figure IV-18. On observe la présence de cuivre dans la barrière ainsi que dans les tous premiers nanomètres du SiO_2. La concentration de Cu dans l'oxyde est de l'ordre de 10^{-8} at.cm^{-3}.

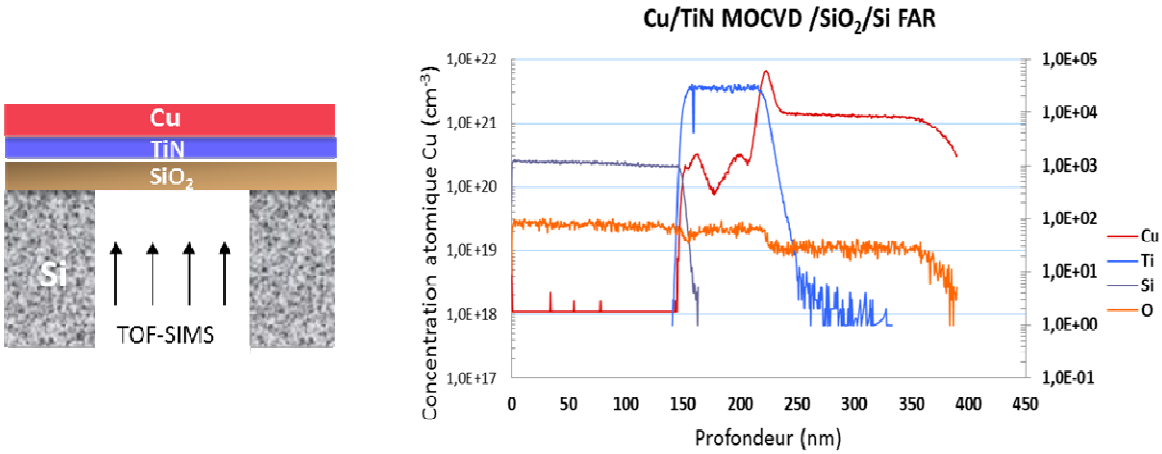


Figure IV-18: Mesure des propriétés barrière par TOF –SIMS par la Face arrière

Cette méthode est celle qui permet de mieux transcrire le profil de diffusion du cuivre dans la barrière et ne nécessite pas de révélation chimique. Elle semble la plus intéressante, par contre nous devons prendre en compte sa difficulté de mise en œuvre. En effet, afin de limiter le temps le temps d'abrasion du silicium et de la rugosité, donc de l'imprécision de la mesure induite, il est nécessaire de la réduire par polissage. Cette technique de préparation était disponible au Léti et nous avons choisi cette méthode.

Cette technique a été ainsi appliquée à l'étude de l'efficacité barrière du TiN MOCVD réalisé à 200°C à partir du précurseur organométallique TDEAT que nous avons développé. L'épaisseur de la barrière TiN ici est de 20 nm avec un traitement de densification plasma tous les 5 nm.

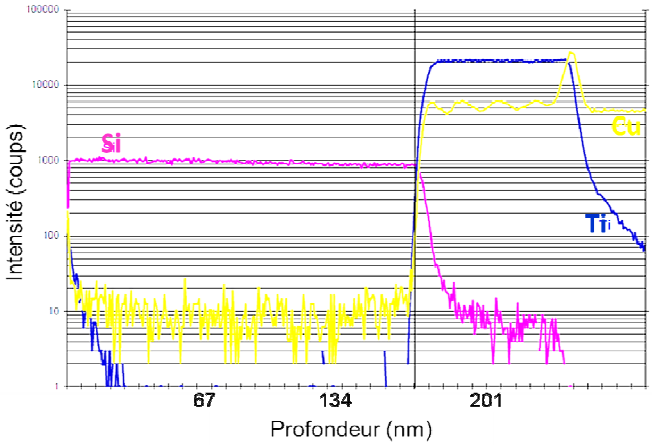


Figure IV-19: Diffusion du Cu dans le TiN MOCVD 200°C par TOF-SIMS

La Figure IV-19 représente le résultat de l'analyse par la face arrière de la diffusion du Cu dans cette couche. On observe la présence du cuivre dans la barrière mais l'atténuation est très forte dès les premières couches de dioxyde de silicium. Sa concentration dans l'oxyde est de l'ordre de 10^{-8} at. cm^{-3}. Cette valeur est du même ordre de grandeur que la référence du Léti en termes de barrière TiN. On en déduit donc que son efficacité est bonne. Le profil dans le cuivre n'est pas complétement expliqué et nécessitera des analyses complémentaires

En resumé, toutes les techniques précédentes nous ont permi de déterminer les propriétés barrières des couches developpées. Cependant, elles sont limitées à des mesures sur des couches minces sur pleine plaque. L'objectif de notre étude étant d'intégrer ces films dans des structures topologiques, il est donc necessaire de construire des protocoles qui vont permettre de caractériser la diffusion du cuivre dans les conditions de l'intégration.

IV.3.3. Analyse de la diffusion du Cu par TOF-SIMS dans les TSV

Dans cette étude, la caractérisation de la diffusivité du cuivre par TOF-SIMS est mise en œuvre dans le TSV proprement dit. Cette technique nécessite la mise en place de protocoles de préparation avancée des échantillons et plus particulièrement sur les surfaces verticales latérales de la géométrie qui ont nécessité un développement que nous alors décrire.

L'équipement utilisé pour l'analyse est l'argon cluster TOF-SIMS (Figure IV-20) de la plateforme de nano-caractérisation (PFNC) du Léti.

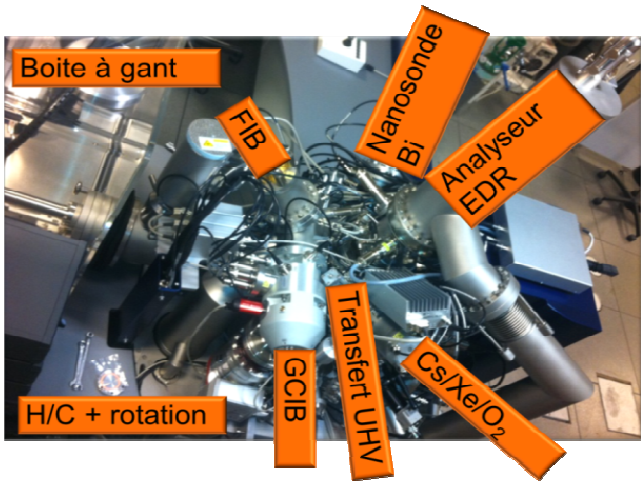


Figure IV-20 : Equipement de mesure par TOF-SIMS

Cet équipement a l'avantage d'intégrer dans son enceinte un dispositif de préparation à faisceaux d'ions focalisés (FIB).

IV.3.3.1. Protocole de préparation d'échantillon

Les échantillons sont préparés à partir des plaquettes de silicium (100) de 300 mm de diamètre. Ces plaques sont constituées de forêts de TSV (Figure IV-21) de forme carrée (Figure IV-22) et de dimension 10 µm par 80 µm de profondeur. Contrairement à la géométrie cylindrique standard des TSV, le choix de cette géométrie est fait pour faciliter la préparation des échantillons ainsi que les mesures par TOF-SIMS dans ces structures car elle présente des flancs linéaires.

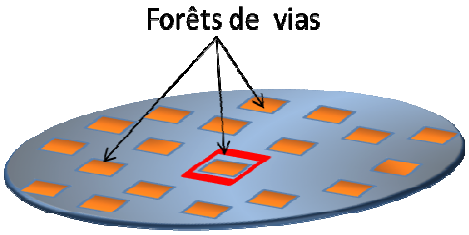


Figure IV-21 : Représentation d'une plaquette de silicium avec des matrices de vias

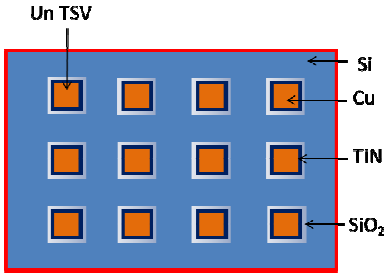


Figure IV-22 : Représentation de la vue de dessus d'une matrice de via

La première étape de la préparation d'échantillon consiste à réaliser un clivage classique de l'échantillon dans une zone proche d'une forêt de vias (Figure IV-23). Ensuite, l'objectif est d'abraser le silicium pour se rapprocher au plus près de la couche de dioxyde de silicium sur les flancs d'un via tout en évitant de rentrer dans celui-ci. La difficulté de cette technique est de rechercher une précision nanométrique tant dans la longueur d'abrasion que son angle tout au long d'une structure qui fait 80 µm de profondeur (Figure IV-24).

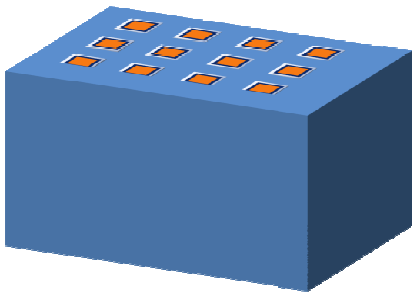


Figure IV-23 : Coupe transversale d'un échantillon avec des matrices de vias

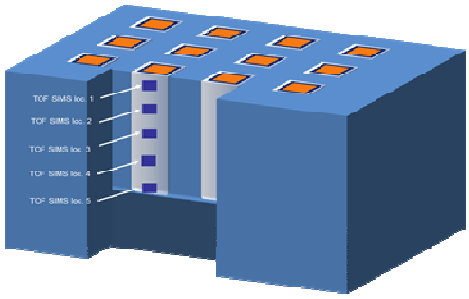


Figure IV-24 : Abrasion de l'échantillon au plus des TSV

Une fois cette étape réalisée avec succès, l'échantillon est prêt pour l'analyse par TOF-SIMS.

IV.3.3.2. Protocole de l'analyse TOF-SIMS et résultats de mesure

Un profil en profondeur en trois dimensions de haute résolution est effectué dans cette analyse avec un système à double faisceaux (Figure IV-25). Ce système est constitué d'un faisceau d'analyse au bismuth à 30 kV et d'un faisceau d'abrasion à oxygène à 2 keV. Le choix de l'oxygène pour l'abrasion permet d'exalter les ions positifs à analyser. Ce mode à double faisceaux est utilisé sur une surface d'abrasion de 350 µm par 350 µm et d'analyse de 100 par 100 μm^2 avec une résolution de 128 par 128 pixels. La pression dans l'enceinte est de l'ordre de 2. 10^{-8} mbar et la taille du faisceau d'analyse est inférieure à 1 µm de diamètre.

Les TSV à analyser sont élaborés à partir du protocole standard avec une barrière TiN MOCVD de 50 nm d'épaisseur obtenue sur la surface de l'échantillon.

Le TOF-SIMS classique à double faisceaux peut être utilisé pour étudier le profil des TSV. Cependant, le temps d'abrasion requis est très long. En l'occurrence, l'abrasion latérale de 10 µm sur les 80 µm de profondeur nécessite une nuit de mesure. Il existe également le problème de la correction de la topographie de surface et de la différence de taux d'abrasion des couches ainsi que le décalage de la zone analysée avec la profondeur. La Figure IV-26 représente la reconstruction 3-D de différentes couches abrasées. On se rend compte que cette méthodologie prend en compte la géométrie la moins favorable pour observer la diffusion latérale dans le TSV.

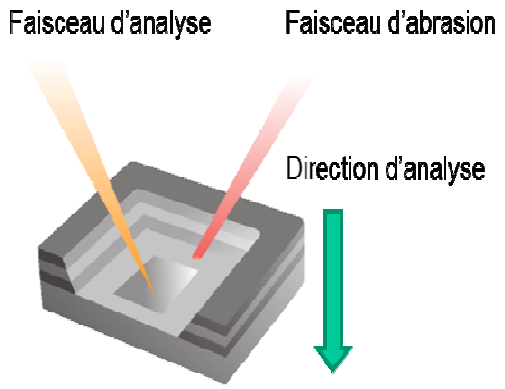


Figure IV-25 : Schema du système TOF-SIMS à double faisceaux

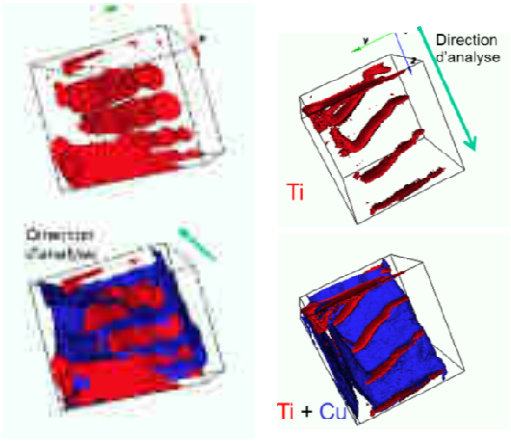


Figure IV-26 : Recontruction 3-D des zones abasées.

L'utilisation d'un FIB in-situ pour couper le TSV permet de surmonter les problèmes cités ci-dessus, tout en permettant d'acquérir un volume en 3-D à l'aide d'une approche de vue tranche par tranche.

Elle permet de reconstruire les différents éléments de la structure, notamment l'oxygène, le titane, le cuivre ainsi que le silicium (Figure IV-27).

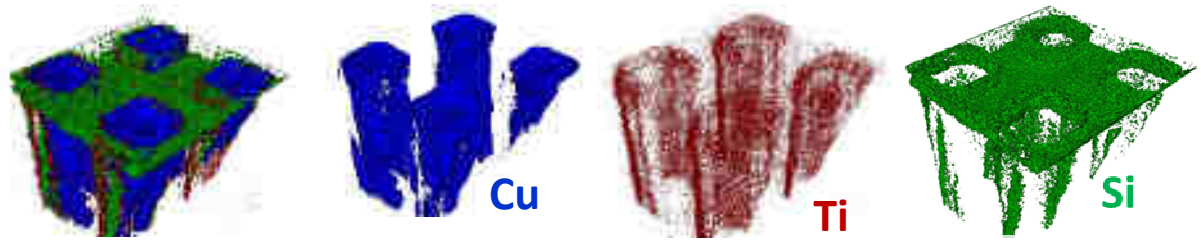


Figure IV-27 : Reconstruction en 3-D des différents élement, Cu, Ti et Si

Cette approche est bonne pour l'observation de défauts dans les vias tels que les vides, mais reste néanmoins non adaptée pour l'observation de la diffusion dans le TSV.

La troisième approche consiste à utiliser une préparation FIB ex-situ sur la section de l'échantillon contenant le TSV de manière à ramener cette section à quelques dizaines de nanomètres du plan vertical de l'oxyde d'isolation l'analyse de la diffusion (Figure IV-28). Cet échantillon subit ensuite une rotation de 90° dans le ToF-SIMS. Finalement le profil conventionnel 3-D en profondeur avec le mode double faisceaux est effectué. On obtient ainsi une imagerie totale de l'ensemble de la surface mesurée sur plusieurs plans de l'épaisseur de la géométrie (Figure IV-29). Les zones brillantes représentent les parties de l'échantillon où le cuivre est relevé, et plus particulièrement le via 2 qui ne sera pas mesuré.

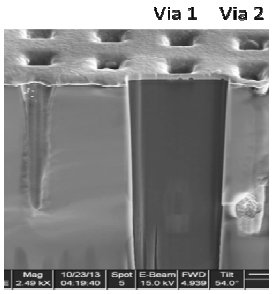


Figure IV-28 : Coupe micrographique de la préparation d'un TSV par FIB

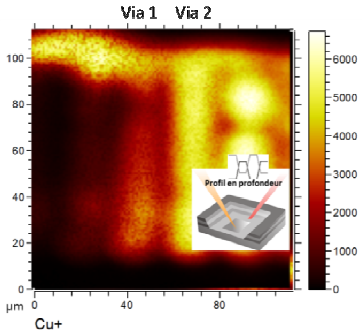


Figure IV-29 : Imagerie totale de l'échantillon

Cette technique permet d'évaluer l'efficacité de la barrière de diffusion à différentes hauteurs du TSV comme le montre la Figure IV-30. L'analyse de la diffusion est réalisée sur des TSV remplis de cuivre après un recuit de 400°C en atmosphère inerte pendant 30 min. Les rampes de montée et descente en température, très lente pour permettre la relaxation des contraintes du cuivre conduisent à un temps total de recuit de 12h30. Cette étude a pour objectif d'étudier localement l'efficacité de la barrière TiN MOCVD dans le TSV. Cinq zones de mesure sont ciblées le long du TSV partant du haut vers le bas de la structure.

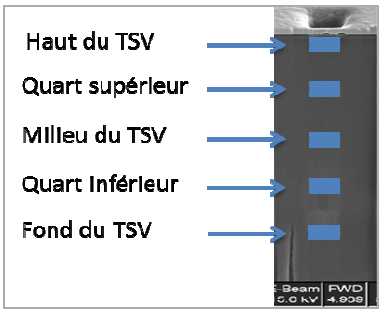


Figure IV-30: Profil d'analyse de l'échantillon

L'incorporation de divers éléments tels que l'azote, le carbone ainsi que l'oxygène dans les différents films a été étudiée. Leurs signaux sont quantitativement négligeables par rapport à celle du cuivre et du titane. Un graphique des intensités en fonction du temps d'abrasion est utilisé pour représenter la distribution de diffusion du cuivre le long du via.

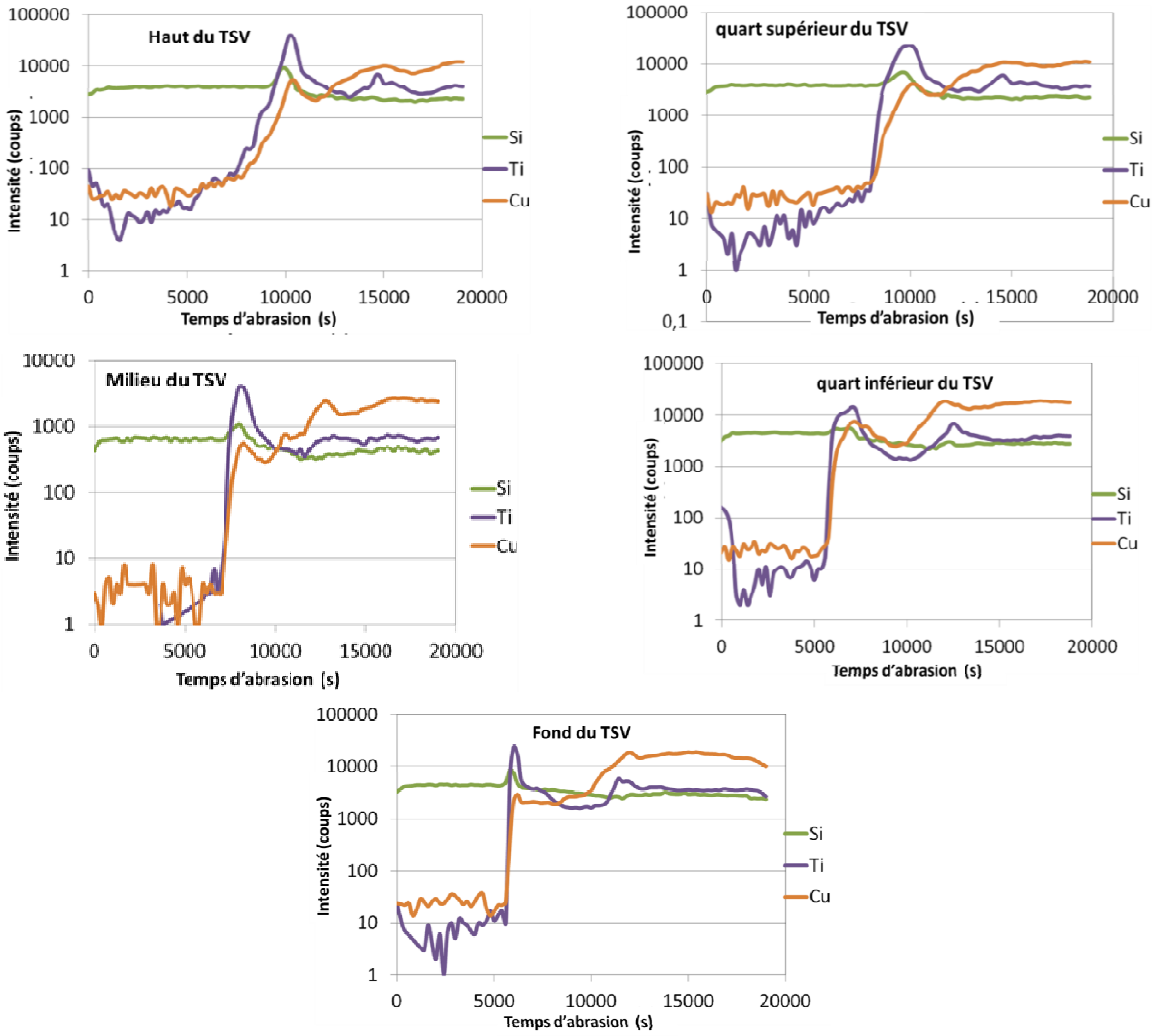


Figure IV-31: Profil de diffusion du Cu dans le via

Les résultats de la Figure IV-31 montrent l'évolution du profil de cuivre dans le TiN. On peut remarquer que le profil de cuivre décroit rapidement dans le TiN. Ceci démontre que, quelles que soient les propriétés du TiN dans la profondeur de la structure, et plus particulièrement l'efficacité du plasma de densification, elle n'altère pas son efficacité en tant que barrière à la diffusion du cuivre. Ces résultats sont à rapprocher avec ceux obtenus avec la méthode des résistances surfaciques sur plan qui avaient montré que le TiN traité ou non traité restait une excellente barrière. Nous pouvons rapprocher en première approximation le TiN du bas des TSV, d'un TiN non densifié.

On peut remarquer que le profil qu'il soit du Ti ou du Cu, évasé sur le sommet est de plus en plus étroit vers le fond du TSV. Cet aspect peut être expliqué par deux phénomènes.

- L'épaisseur du TiN diminue dans la géométrie en raison de sa couverture de marche imparfaite.
- Le procédé de gravure Bosch™ génère des *scallops* plus marqués sur le sommet, générant une rugosité apparente en regard de la surface du spot d'analyse et par conséquent un élargissement de la profondeur détectée.

Par ailleurs, dans le haut et le quart supérieur de la structure TSV, la diffusion du cuivre n'est observée que dans une partie de l'épaisseur de la couche barrière. Ceci augure qu'on pourrait diminuer l'épaisseur de la barrière tout en conservant son intégrité.

On voit clairement que le cuivre est stoppé aux frontières de la barrière TiN. Ceci soulève des interrogations quant au mécanisme de diffusion du cuivre dans les barrières TiN. Cette question mériterait d'être approfondie par d'autres techniques.

En définitive, ces résultats confirment l'efficacité du film de TiN MOCVD comme barrière de diffusion du cuivre dans les TSV à fort facteur de forme.

IV.4. Etude du comportement mécanique

L'étude du comportement mécanique de notre système se fait à travers la mesure des contraintes et des déformations dans les différentes couches.

Deux techniques différentes sont couramment utilisées pour mesurer la contrainte dans des films minces :

- La mesure par la diffraction des rayons X (XRD) de la contrainte induite par la déformation du paramètre de maille du film.
- La déduction de la contrainte du film à partir de la mesure de la déformation élastique du substrat.

Avec ces deux techniques, il a été observé que pour les films minces de nitrure de titane (TiN), les contraintes moyennes biaxiales sont plus compressives [10], [11]. Avec l'augmentation de l'épaisseur du film, la valeur de la contrainte diminue tout en restant compressive. Il a été montré que cette diminution de la contrainte moyenne du film est due à un gradient de contrainte dans le film [12].

Ces techniques ont largement fait leurs preuves pour la mesure des contraintes des films déposés sur pleine plaque. Cependant, lorsqu'il s'agit de les étudier dans des structures topologiques complexes, ils sont à leurs limites et une méthodologie d'étude particulière s'avère nécessaire.

IV.4.1. Présentation de la problématique de l'étude

Dans le cas de l'intégration tridimensionnelle des composants, l'évaluation des contraintes induites par le TSV relève d'une importance capitale dans le dispositif d'intégration. En effet, ses conséquences sont nombreuses. Le TSV étant une géométrie de forte dimension située à proximité de dispositif actifs (transistors de quelques nanomètres.), ces contraintes modifient la mobilité des porteurs minoritaires dans les dispositifs CMOS environnant. Ce changement dépend de l'orientation de la contrainte par rapport à l'orientation du canal et du cristal de Si [13]. En raison de cet artefact, il existe une zone interdite *(keep out zone,* KOZ) (Figure IV-32) autour du via dans laquelle la déformation du silicium est très marquée [14]. Il est à noter que cette zone d'exclusion ne permettant pas la présence de dispositifs actifs au voisinage du TSV est très pénalisante en termes de densité d'intégration et des efforts importants doivent être fournis pour la limiter. D'autre part, les contraintes dans les TSV peuvent initier des fissures (Figure IV-33) qui entrainent la délamination aux différentes interfaces et fatalement, la rupture du composant. Il existe aussi des vides *(« voids »)* dans le via dont l'origine est liée à ce comportement mécanique (Figure IV-34).

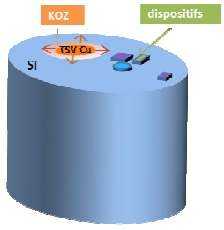


Figure IV-32: Représentation de la notion de zone interdite autour du TSV (KOZ)

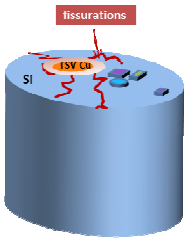


Figure IV-33 : Représentation des fisurations induites par les contraintes

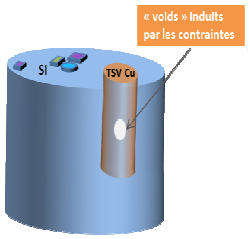


Figure IV-34 : Repésentation des "voids" induits par les contraintes

Plusieurs facteurs sont à l'origine des contraintes dans le via. L'intégration 3D sollicite des contraintes mécaniques et thermiques dans le cuivre du TSV lui-même ainsi que dans le substrat de de silicium environnant. Le volume de Cu devenant important par rapport à la taille des composants actifs (Figure III-32) des contraintes sont induites de manière extrinsèque par l'interaction de chaque étape de l'élaboration des TSV. Ces étapes comprennent le diélectrique d'isolation, les couches barrières et d'accroche, le remplissage électrochimique ainsi que les différentes étapes de recuits. Les multiples cyclages thermiques pendant le processus de fabrication apportent également leurs contributions aux contraintes des couches. Les contraintes thermiques peuvent être induites intrinsèquement par la différence de coefficient d'expansion thermique (CTE) entre les différents matériaux et le Si. Pour rappel, les valeurs de CTE sont de

9,4 ppm/°C pour le nitrure de titane, 17,7 ppm/°C pour le cuivre et 2,61 ppm/°C pour le silicium. Une autre cause non négligeable des contraintes dans le dispositif est la rupture par fatigue du cuivre pendant l'intégration.

On comprend donc aisément la nécessité de trouver des solutions de caractérisations des contraintes et de déformations induites par les TSV dans les technologies d'intégration 3D.

Des mesures de micro-spectroscopie Raman ont permis d'étudier les contraintes créées par le TSV dans le silicium. Cette technique, bien que très efficace, est limitée par la profondeur de pénétration du faisceau lumineux dans l'échantillon. L'analyse est donc restreinte aux premiers microns du via selon la longueur d'onde du rayonnement utilisé. La micro-diffraction par un rayonnement synchrotron permet, elle d'avoir des informations très localisées tout au long de la structure TSV.

Dans cette partie, l'utilisation de ces deux techniques pour analyser le comportement mécanique du TSV va être étudiée.

IV.4.2. Etude de la fiabilité thermomécanique par mesures de contraintes en micro spectroscopie Raman sur un via (Cu)

Les mesures ont été réalisées par μ-Raman visible de longueur d'onde 514nm et en proche UV de longueur d'onde 363nm. Le fait d'utiliser ces longueurs d'ondes permet de sonder un volume différent dans chacun des cas. Dans notre configuration d'analyse, la profondeur sondée dans le silicium est d'environ 800 nm à 514.532 nm et 15 nm à 368.8 nm. L'acquisition des mesures est réalisée en mode triple soustractif avec une puissance laser incidente de 0.1mW et un objectif x100 (ON 0,9).

Un spectre de référence est systématiquement enregistré, afin d'éliminer tout problème entraînant un décalage en fréquence du spectromètre. L'utilisation de ces modes permet d'obtenir une résolution spectrale de l'ordre de $0.1cm^{-1}$ correspondant à une limite de détection de ±22MPa.

Les profils Raman sont réalisés avec un pas de 0.4μm. Les images Raman sont obtenues en enregistrant point par point un grand nombre de spectres (de l'ordre de 1000 à 3000). Les images sont ensuite construites à partir des informations contenues dans les spectres telles que la fréquence, la largeur et l'intensité des différentes raies observées.

Nous ne présentons ici que les images et profils en décalages de fréquences ($\Delta\omega$). En effet, l'analyse Raman permet d'estimer la déformation de la couche. Cette déformation permet de remonter à la contrainte. La contrainte est alors estimée en déterminant le décalage en fréquence du mode T2g du silicium par rapport à sa position dans le matériau massif ($\Delta\omega$).

Dans cette étude nous considérons que la contrainte est biaxiale. Pour une contrainte biaxiale dans le plan (100), nous avons une relation numérique linéaire entre contrainte et décalage de la réponse Raman pour le silicium (001), la contrainte peut alors être estimée à $\sim 220MPa/cm^{-1}$ [15].

L'application de contrainte provoque un décalage en fréquence vers de faibles nombres d'ondes si la contrainte est en tension et vers les nombres d'ondes élevés si la contrainte est en compression.

IV.4.2.1. Etude de l'influence de la barrière sur les contraintes.

Dans cette première partie, les échantillons de TSV sont élaborés à partir des plaques de silicium (001). Ces vias ont un facteur de forme de 8 :1 correspondant à un diamètre de 10 µm sur 80 µm de profondeur. On procède après la gravure aux dépôts successifs d'une couche d'isolation de SiO_2, d'une couche barrière de Ti/TiN, puis d'une couche d'accroche de cuivre qui initiera le remplissage électrochimique. On fait varier la nature de la barrière de diffusion en fonction des procédés. Les différents films étudiés ici sont; la référence TiTiNTi obtenu par iPVD, et les films de TiN déposés par MOCVD à 200°C avec et sans traitement de densification plasma dans les conditions proche de la médiane décrite au chapitre III. Ces échantillons sont ensuite recuits à 400°C dans les conditions inertes.

Les mesures par micro spectroscopie Raman sont faites dans la direction (011) après retrait des couches superficielles par polissage mécano-chimique de l'échantillon (Figure IV-35).

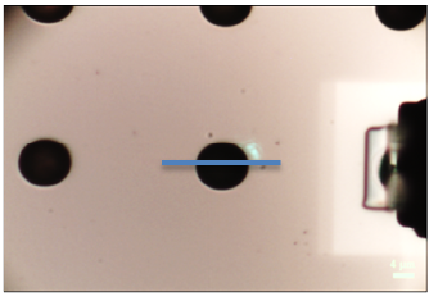


Figure IV-35 : Vue optique plane de l'échantillon et de la direction de mesure

Le décalage en fréquence ($\Delta\omega$) a été déterminé. Les images et profils sont présentés en décalages en contrainte ($\Delta\sigma$) obtenu à partir des valeurs de fréquences. En faisant l'hypothèse d'une contrainte biaxiale, la variation de la contrainte au bord de via peut alors être estimée.

L'analyse par micro-Raman visible correspond à une épaisseur sondée de 700 nm environ.

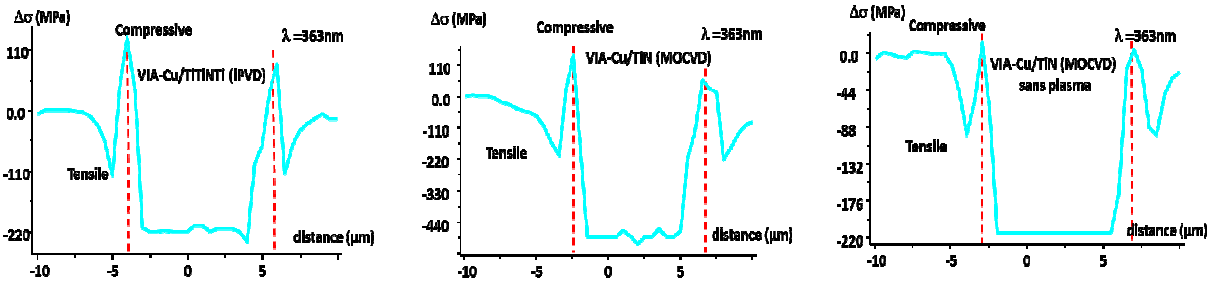


Figure IV-36 : Profil Raman des TSV dans le visible

Pour l'échantillon de référence correspondant à la barrière TiTiNTi la fréquence varie entre 1 et 0.1 cm^{-1}; ce qui correspond à une variation de contrainte de 220 à -20 MPa (Figure IV-36). On observe une évolution des contraintes d'une tendance tensile à l'extrême bord du via vers des

valeurs compressives dans une zone plus élargie autour du via. Cette tendance est également observée dans le cas de l'échantillon élaboré à partir de la barrière TiN MOCVD ayant subi un traitement plasma. Ici la variation des fréquences est de 1 à –0.2 cm^{-1} correspondant à une valeur de contraintes de 220 à -60 MPa. Pour le TSV ayant une barrière TiN MOCVD sans traitement plasma, la déformation est presque exclusivement tensile avec une variation de fréquence entre 0 et –0.4 cm^{-1}. Ceci équivaut à une évolution de contrainte allant de 0 à -80 MPa.

L'analyse des échantillons sur une profondeur sondée de 10 nm en utilisant un rayonnement proche UV montre une tendance similaire à celle obtenue dans le visible. La différence ici réside dans la valeur nominale des contraintes. Ainsi donc, on observe de manière générale une diminution de la valeur de la partie compressive des contraintes dans le Si environnant, de même que l'augmentation de la valeur des contraintes en tension (Figure IV-37).

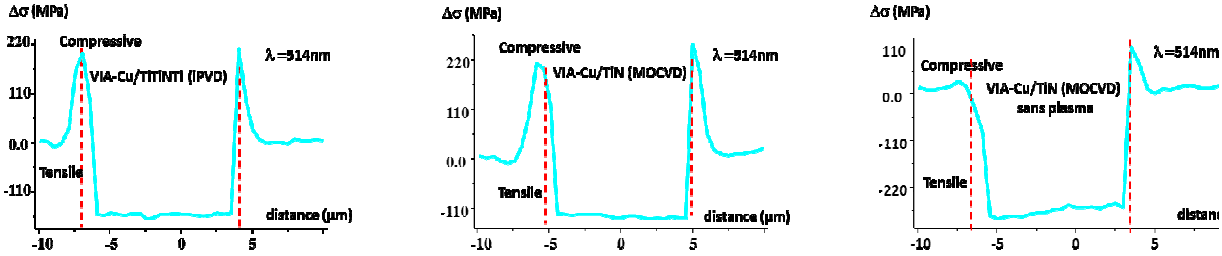


Figure IV-37 : Profil Raman des TSV dans l'UV

Ici, la fréquence de vibration pour les échantillons de TiTiNTi iPVD et TiN MOCVD avec plasma varie respectivement entre 0.6 et –0.5 cm^{-1} et entre 0.5 à –0.5 cm^{-1} pour des variations de contraintes allant de 130 à -130 MPa et de 110 à -110 MPa. La déformation correspondant à l'échantillon contenant la barrière TiN MOCVD sans plasma est un peu plus marquée que dans le visible, avec une variation de contrainte de 0 à -80 MPa.

Nous avons représenté la séquence des spectres acquis le long d'un segment. Les spectres sont enregistrés tous les 0.4 µm. Sur le profil qui représente l'évolution des spectres le long du segment on observe la présence du pic représentatif du mode de vibration du silicium ainsi que son évolution.

L'utilisation d'une platine de déplacement micrométrique nous a permis de construire point par point l'image Raman de la distribution spatiale avec un pas de 0.5 µm. la variation du $\Delta\omega$ confirme la présence de zone contrainte au bord du via

La cartographie Raman montre la distribution des contraintes autour du via. La cartographie en décalages en contrainte ($\Delta\sigma$) révèle des zones déformées en tension pour les valeurs négatives de $\Delta\sigma$ et en compression pour les valeurs positives (Figure IV-38).

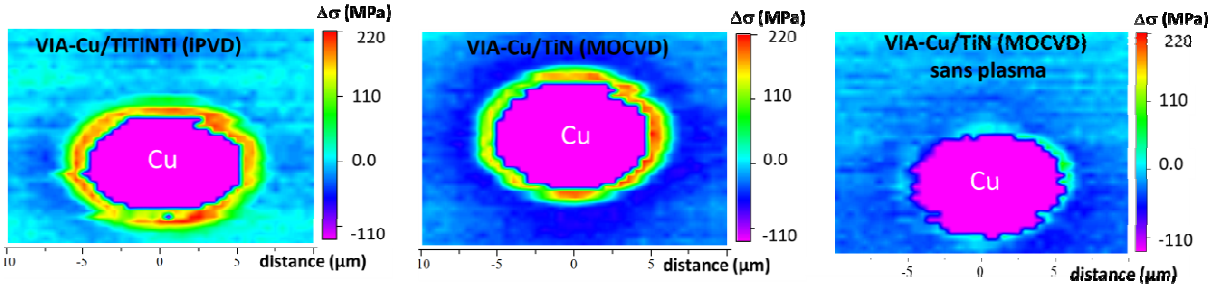


Figure IV-38: Cartographie Raman de la distribution des contraintes autour du via

Ces images illustrent bien les tendances décrites précédemment. En effet le silicium autour de la barrière TiN MOCVD sans traitement plasma ne subît quasiment qu'une déformation en tension. Cette déformation est générée sur une épaisseur très réduite au voisinage du TSV.

Dans les deux autres échantillons, on observe distinctement les différentes zones de déformation en compression et en tension dans le silicium. Cependant, la région compressive est plus marquée et plus homogène dans l'échantillon contenant la barrière TiTiNTi déposée par iPVD.

Dans les travaux décrits dans les chapitres IV et V nous avons observé que le traitement plasma permettait de changer la microstructure du film d'un état amorphe à un état cristallin. Par ailleurs les dépôts de Ti/TiN réalisés par iPVD présentent une microstructure cristalline. La cristallinité des couches pourrait donc expliquer le comportement en compression du silicium dans les TSV élaborés à partir des barrières iPVD et MOCVD traitées par plasma. En effet comme ça a été montré précédemment, les variations de contrainte dans une couche sont étroitement liées à la microstructure du film.

Ces résultats nous permettent de de penser que l'évolution de la microstructure de la barrière dans l'épaisseur du TSV peut conduire à un état de contrainte du silicium environnement différent du sommet au fond du TSV.

IV.4.2.2. Etude de l'influence du recuit sur les contraintes.

Dans cette partie, l'influence du traitement thermique sur le comportement du TSV est étudiée. L'échantillon de TSV étudié ici est élaboré à partir d'une barrière de TiN standard déposé par MOCVD à 200°C et ayant subi un traitement de densification plasma. Le protocole d'analyse est différent de celui décrit précédemment. En effet la limite de la technique utilisée dans le paragraphe IV.4.2.1 réside dans le fait que l'information est limitée en profondeur. On obtient au mieux une analyse dans les 800 premiers nanomètres du via de 80 µm.

Dans l'étude suivante, on procède à une analyse de la déformation tout au long des flancs du TSV. Pour ce faire, un clivage précis à l'aide du FIB est fait au milieu du via. Cette technique de préparation permet d'avoir un aspect non rugueux (Figure IV-39) de la surface de l'échantillon à

analyser. Les deux échantillons analysés correspondent respectivement au comportement du TSV après le dépôt et après un recuit à 400°C en atmosphère azote pendant 12h30.

Les mesures ont été réalisées par µ-Raman visible. Dans notre configuration d'analyse, la profondeur sondée dans le silicium est d'environ 800 nm. L'acquisition des mesures est réalisée en mode triple soustractif avec une puissance laser incidente de 0.1 mW et un objectif x100 (ON 0,9). De même que précédemment, un spectre de référence est systématiquement enregistré, afin d'éliminer tout problème pouvant entrainer un décalage en fréquence du spectromètre.

Le décalage en fréquence ($\Delta\omega$) a été déterminé. Les images et profils sont présentés en décalages en contrainte ($\Delta\sigma$). Comme dans le cas précèdent, on fait l'hypothèse d'une contrainte biaxiale. La variation de la contrainte au bord et sur les flancs de via peut alors être estimée.

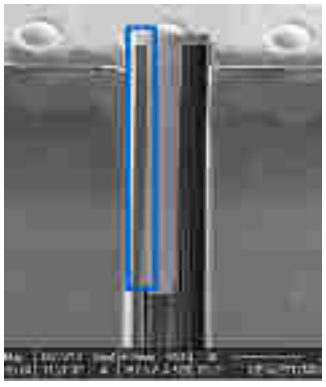


Figure IV-39 : Préparation FIB de l'échantillon

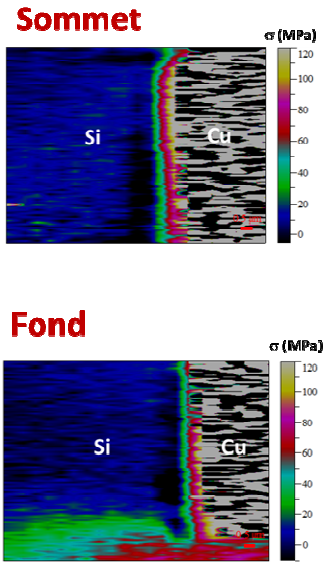


Figure IV-40 : Echantillon de TSV après dépôt

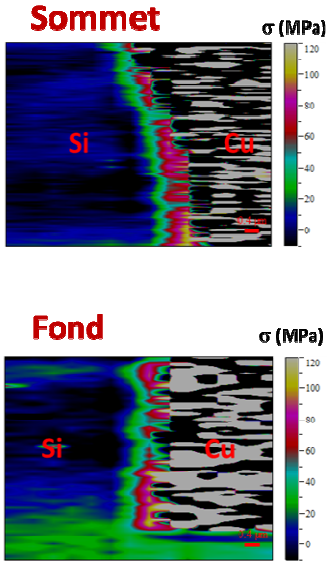


Figure IV-41 : Echantillon de TSV après recuit

Nous avons représenté la séquence des spectres acquis le long d'un segment. Les spectres sont enregistrés tous les 0.5 µm. Sur le profil qui représente l'évolution des spectres le long du segment on observe la présence ainsi que l'évolution du pic représentatif du mode de vibrations du silicium. La variation du $\Delta\sigma$ confirme la présence de zone contrainte au bord du Via.

L'utilisation de platine de déplacement micrométrique nous a permis de construire point par point l'image Raman de la distribution spatiale avec un pas de 0.5 µm.

La cartographie Raman montre la distribution des contraintes le long du via dans la direction (011). La cartographie en décalages en fréquences ($\Delta\sigma$) révèle des zones déformées en compression autour du via. Plus on s'éloigne du via plus la déformation diminue.

Les profils montrent une contrainte compressive atteignant des valeurs plus importante sur l'extrême haut du TSV et le coin inférieur. Ce sont des zones dans lesquelles le plasma est plus

efficace que dans le plan vertical et où la cristallinité du TiN est plus importante, ce qui confirme les mesures planes.

La fréquence de vibration $\Delta\omega$ en imagerie pour l'échantillon après dépôt (Figure IV-40) varie entre 0.05 et – 0.6 cm^{-1}. Cela correspond à des variations de contraintes de 10 à -120 MPa. Après le recuit (Figure IV-41) elle se situe entre 0.05 et – 0.5 cm^{-1} avec une variation de contrainte dans le silicium de 10 à - 80 MPa. On s'aperçoit donc que le recuit permet de diminuer la composante tensile des déformations induites par le TSV dans le silicium.

Cette étude a mis en en évidence le fait qu'en associant une préparation d'échantillon avancée à la micro-spectroscopie Raman, le comportement mécanique du TSV peut être analysé. Il existe cependant une autre technique qui permet de donner une information très localisée dans la structure TSV en utilisant un rayonnement synchrotron.

IV.4.3. Etude des contraintes et déformation par rayonnement synchrotron

Cette étude a été menée au sein de l'ESRF, l'installation européenne de rayonnement synchrotron à Grenoble.

Le potentiel de base du synchrotron est l'utilisation de la nanotomographie des rayons X pour étudier la morphologie des vias. On se sert à cet effet de la projection ou holotomographie et de l'imagerie en 3D par fluorescence, à partir d'une série d'expériences réalisées à l'ESRF. Au-delà de l'imagerie morphologique, un système d'acquisition basé sur la tomographie Laue est utilisé (Figure IV-42). Il consiste à effectuer le balayage d'un échantillon éclairé par un faisceau de rayonnement synchrotron polychromatique pendant l'enregistrement des données de diffraction.

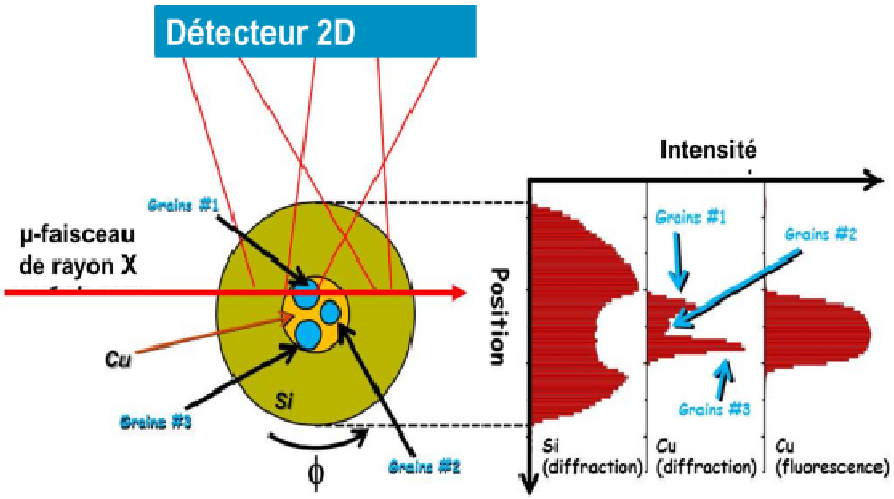


Figure IV-42: Schéma de mesure par tomographie Laue

Après le traitement de données et la reconstruction de l'image, il permet de faire la reconstruction 3D de l'orientation des grains (Figure IV-43) ainsi que les contraintes et déformations dans le cuivre et le silicium environnant.

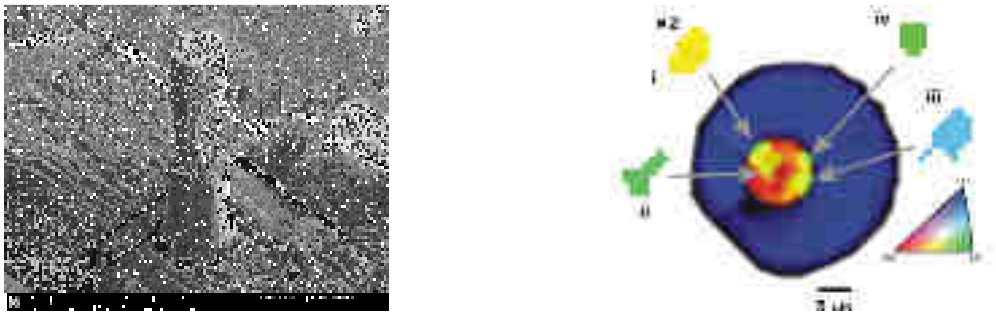


Figure IV-43: Reconstruction 3D de l'orientation des grains

Compte tenu de la taille des TSV et de la taille des éléments à mesurer (quelques dizaines de nanomètres), l'appréhension des caractéristiques mécaniques que nous recherchons à ces échelles nécessite une sonde à haute résolution spatiale et de profondeur de pénétration élevée. Par ailleurs, les rayons X doivent être brillants, de haute énergie et peu divergents. Jusqu'à présent, seules les sources de rayonnement synchrotron de troisième génération permettent de remplir ces 3 conditions en même temps.

IV.4.3.1. Description du protocole d'analyse

Dans ce paragraphe, nous montrerons les résultats récents obtenus à l'ESRF sur les TSV de cuivre. Nous avons favorisé l'utilisation de techniques d'imagerie, de fluorescence et de diffraction pour caractériser les vias. Nous soulignerons aussi certaines limites de la méthode.

L'élaboration de ce protocole de caractérisation nécessite la mise en place d'une technique avancée de préparation des échantillons. La préparation a été effectuée à l'aide un faisceau d'ions focalisé (FIB), soit en utilisant des ions de gallium ou des ions xénon. L'utilisation de ces ions permet d'accélérer le temps d'abrasion. Les détails concernant la préparation de l'échantillon ont été spécifiés dans une étude antérieure [16].

Cette technique consiste à creuser avec minutie un cratère autour de la zone à analyser sur la plaque de silicium contenant les TSV à caractériser (Figure IV-44).

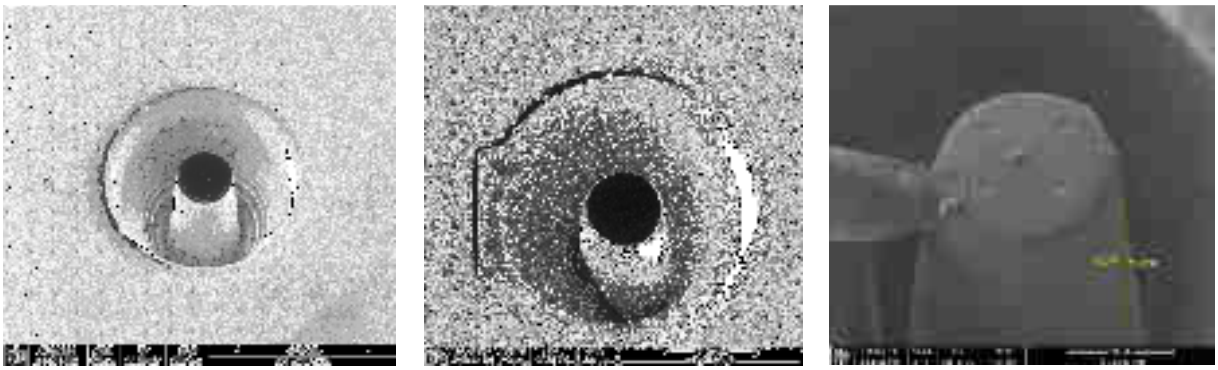


Figure IV-44 : Vue micrographique de la préparation FIB de l'échantillon

On réalise ensuite une soudure de l'échantillon à extraire avec une pointe. Puis on isole de l'ensemble de la plaque l'échantillon qui reste donc lié à la pointe (Figure IV-45). Cette étape est très critique car elle requiert une précision d'horloger.

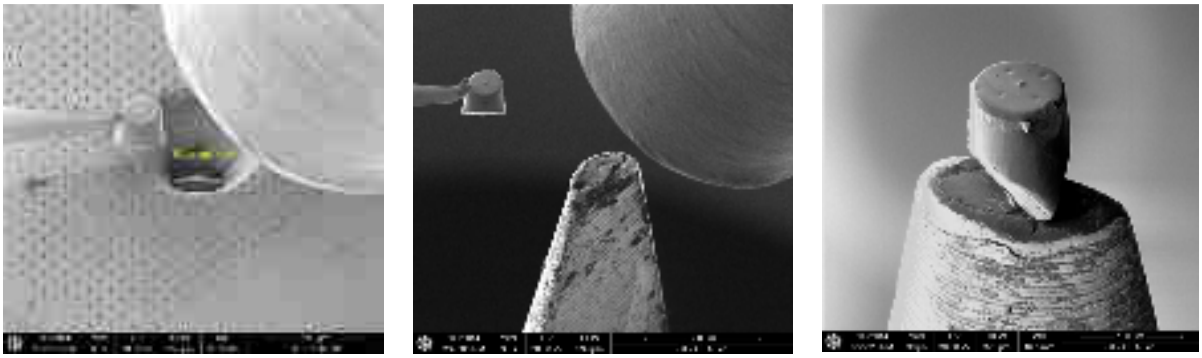


Figure IV-45 : Soudure de l'échantillon sur la pointe de mesure

Cette pointe servira désormais de support pour l'analyse de l'échantillon par le rayonnement synchrotron.

Après une préparation d'échantillon par FIB, on a pu obtenir une image des TSV en vue de dessus ainsi et en vue de face par tomographie d'absorption X (Figure IV-46). Après la récupération des phases, la reconstruction de l'image et la segmentation d'image, le silicium, le cuivre et les défauts tels que les *voids* peuvent être isolés. On peut ainsi observer des *voids* de tailles micrométriques (Figure IV-47) ou des fissures dans la structure (Figure IV-48).

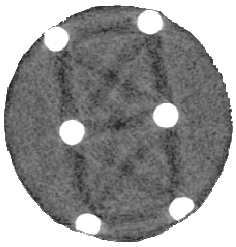


Figure IV-46: Radiographie des TSV par tomographie d'absorption X

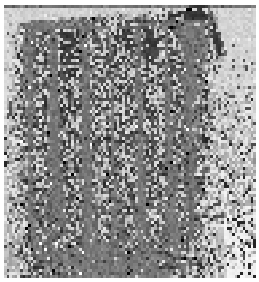


Figure IV-47: Détection des "voids"

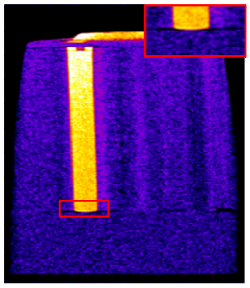


Figure IV-48: Imagerie des fissures

Pour ce qui est de l'imagerie fine, le but est de parvenir à une résolution spatiale élevée avec les rayons X très énergétiques (E> 17 keV). La ligne de lumière utilisée est l'ID16 NINA *(NanoImaging and nanoanalysis)*. Cette source de rayons X permet d'obtenir une résolution spatiale de 20 nm.

L'échantillon est monté sur une platine porte-échantillon à cinq axes, et aligné sur l'axe de rotation.

Une analyse complète en holotomographie consiste en une série de quatre balayages tomographique (Figure IV-49) à distances de mise au point de l'échantillon différentes et en mode projection.

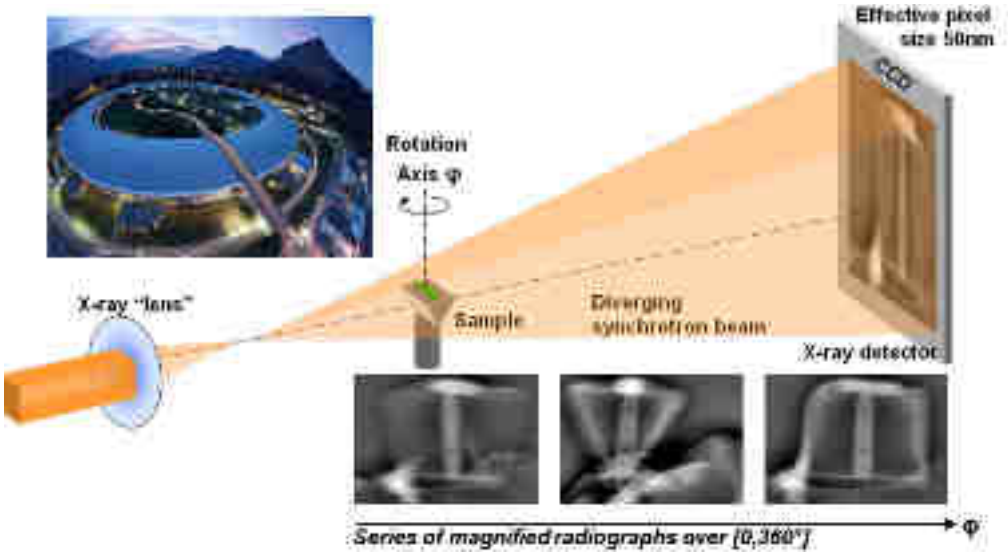


Figure IV-49 : Repésentation du faisceau de mesure ID16 NINA

Pour passer au mode de mesure donnant accès à l'analyse chimique, l'échantillon est ramené dans la zone de mise au point. La fluorescence par nanotomographie est ensuite effectuée comme décrit dans le chapitre II. L'échantillon est balayé linéairement dans le plan focal et la fluorescence est enregistrée pixel par pixel avec un détecteur à dispersion d'énergie. Une fois le balayage linéaire effectué, l'échantillon est mis en rotation, et l'opération est répétée jusqu'à ce qu'un tour complet soit effectué. Le temps de balayage est bien sûr beaucoup plus élevé que dans le mode de projection. Une acquisition pour une seule tranche prend environ 30 min avec un temps d'exposition de 100 ms.

Pour obtenir des images en 3D, cette opération doit être répétée à des hauteurs différentes, pouvant conduire à une durée de balayage d'une journée. Tout au long de l'analyse de l'échantillon, les spectres de fluorescence sont enregistrés et ensuite traités pour la reconstruction 3D. Pour l'imagerie des grains, la ligne BM32 de l'ESRF a été utilisée [17].

Pour la tomographie Laue, le principe de balayage est essentiellement le même que celui décrit précédemment pour la fluorescence par tomographie [18] [19]. Cependant les traitements de données, diffèrent beaucoup. Une explication exhaustive des méthodologies va au-delà des objectifs de ce travail.

IV.4.3.2. Etude de la déformation à haute résolution en profondeur d'un TSV par tomographie Laue

Ici, la microtopographie Laue par faisceau blanc est utilisée pour analyser des TSV de 10 µm de diamètre par 80 µm de profondeur et remplis de cuivre. Ces vias ont été élaborés à partir d'une barrière TiTiNTi déposée par iPVD. Ensuite nous avons procédé à un recuit de 12h30 à 400°C en atmosphère azotée. Un échantillon de forme cylindrique a été préparé par FIB avec 6 TSV entourés par 10 à 15 µm de la matrice de Si cristalline d'origine. L'expérience de tomographie Laue a été mise en œuvre sur la ligne BM32 de l'ESRF avec un micro faisceau blanc de rayons X focalisé (Figure IV-51). Sa taille est d'environ 0,5 µm et son énergie varie de 5 à 22 keV. Le montage expérimental est représenté sur la

Figure IV-50 L'échantillon a été placé à l'horizontale; perpendiculairement au faisceau incident et parallèle par rapport au plan du détecteur 2D.

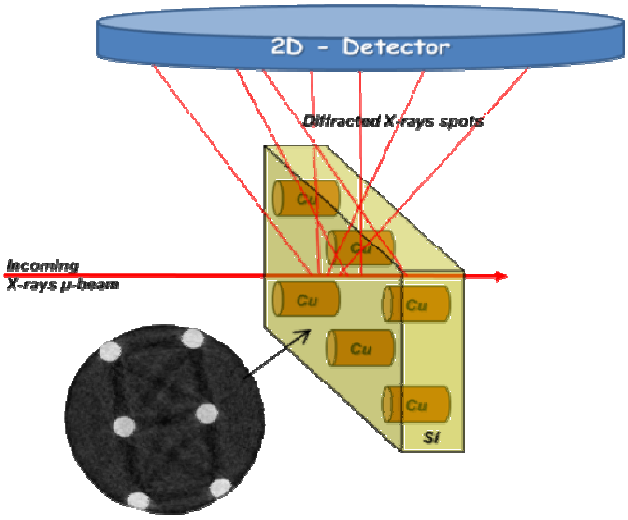


Figure IV-50 : Dispositif de mesure par micro tomographie Laue sur un ensemble de 6 TSV

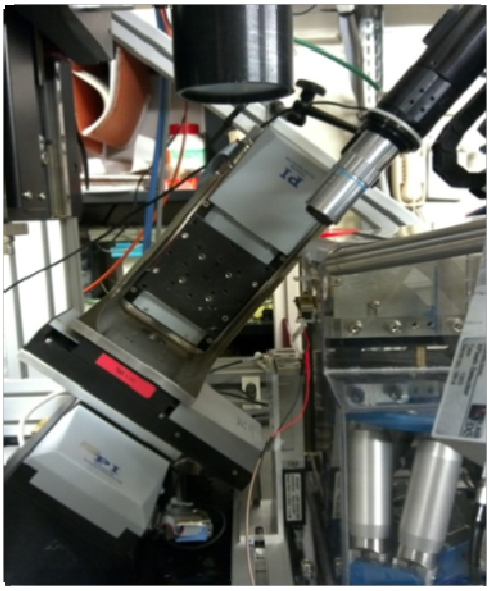


Figure IV-51 : Ligne BM32 de l'ESRF

Une tranche de l'échantillon a été analysée perpendiculairement par rapport au détecteur et à 100 positions. Par le déplacement vertical de 0,5 µm par 0,5 µm la fluorescence du Cu ainsi que les spectres Laue ont été enregistrés. La Figure IV-52 montre le cliché de diffraction Laue de notre échantillon. En prenant pour référence la matrice du silicium cristallin on observe des taches lumineuses de tailles non uniformes correspondantes à la diffraction du Cu. Cette variation de taille serait liée à la différence de taille de grain dans la matrice du Cu.

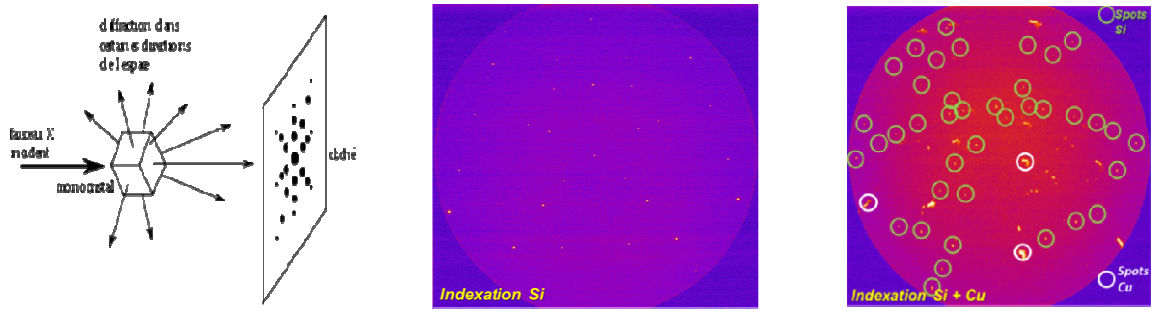


Figure IV-52 : Figure de diffraction Laue de l'échantillon

Après le traitement des données, la reconstruction d'une tranche de mesure peut être réalisée en mettant en évidence l'orientation des grains ainsi que la valeur équivalente du déviateur ε'_{eq} représentée par l'équation VI-1. D'autres travaux sont en cours pour rendre cette technique plus systématique, aussi bien du point de vue expérimental que du traitement des données. ε est caractéristique de la distorsion de la maille du silicium.

$$\varepsilon'_{eq} = \frac{2}{3}\sqrt{\frac{(\varepsilon'_{xx}-\varepsilon'_{yy})^2+(\varepsilon'_{yy}-\varepsilon'_{zz})^2+6(\varepsilon'^{\,2}_{xy}+\varepsilon'^{\,2}_{yz}+\varepsilon'^{\,2}_{xz})}{2}} \quad \text{IV-1}$$

Dans cette équation ε'_{eq} est la valeur du déviateur équivalent et ε'_{ij} représente les composantes du tenseur de déformation.

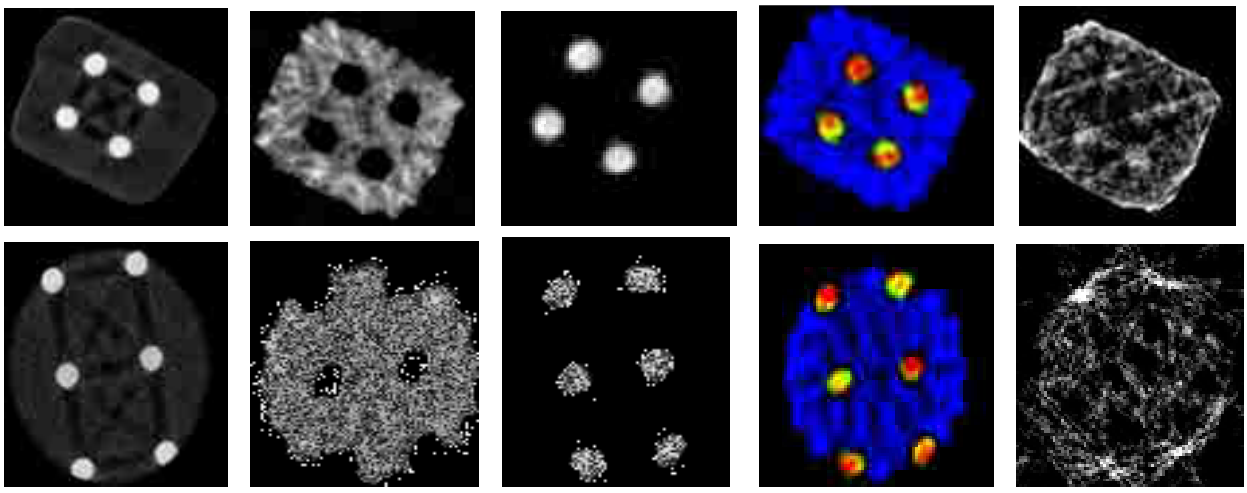


Figure IV-53 : Tomographie X de l'échantillon

Figure IV-54 : µtomographie Laue du Si

Figure IV-55 : µtomographie Laue du Cu

Figure IV-56 : µtomo(Si et Cu)+ µtomofluo Cu

Figure IV-57 µtomo déviateur équivalent du Si

On mène une étude comparative des contraintes mesurées par microdiffractions entre la barrière de référence industrielle de tantale et notre barrière de nitrure de titane.

L'échantillon à 4 TSV correspond à la barrière de tantale et l'échantillon à 6 TSV à la barrière de nitrure de titane . La tomographie d'absortion X réalisée sur l'ensemble des échantillons (Figure IV-53) a permis de localiser les différents TSV. Les Figure IV-54 et Figure IV-55 montrent les

résultats de la microtomographie Laue du silicium et du cuivre pour les deux échantillons. On observe des zones claires correspondant à la matrice du silicium et des tâches sombres qui actent la présence d'un autre matériaux. On visualise distinctement des spots circulaires de couleur claire qui correspondent aux positions du Cu sur l'échantillon. En additionnant les spectres de microtomographie Laue du Si et du Cu avec le spectre de fluorescence du Cuivre, on arrive à recontituer la structure de l'échantillon comparable à celle obtenu par tomographie d'absorption.
La mesure par microtomographie Laue (Figure IV-58) du déviateur équivalent dans le silicum ne présente pas de zones particulièrement contraintes sur l'ensemble des 6 TSV. Si l'on observe l'échantillon à 4 TSV, on peut distinguer les zones contraintes représentées en clair qui correspondent pour certaines aux positions du cuivre.
Le graphique ci-dessous permet de comparer la valeur du déviateur rapportée à un TSV sur notre échantillon par rapport à cette référence de tantale.

.

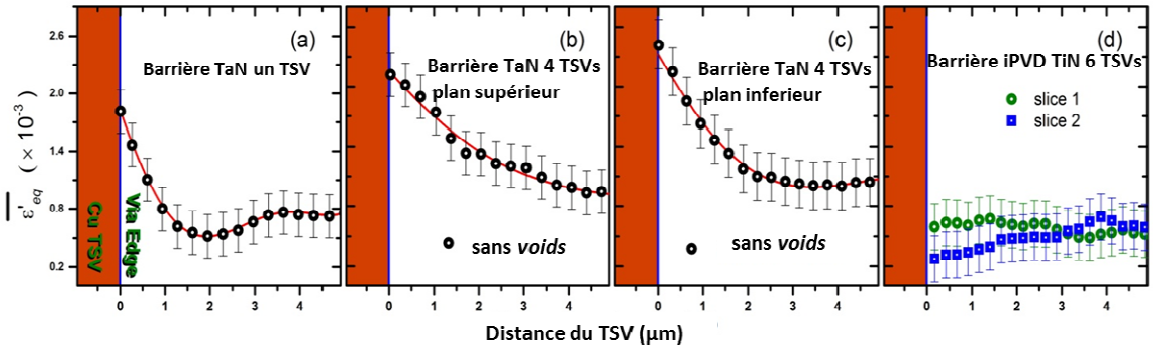


Figure IV-58 : Mesure du déviateur équivalent en fonction de la distance du TSV

Les mesures sont effectuées dans deux plans perpendiculaires au via. Le premier est situé dans la moitié inférieure et est représenté par la courbe verte. L'autre plan est dans la moitié supérieure et est représenté par a courbe bleue de la figure. Pour l'échantillon à quatre TSV, on a introduit volontairement des « *voids* » dans l'un des plans afin de comparer leurs 2 comportements mécaniques. Pour obtenir ces manques de cuivre, le remplissage qualifié de *« bottom-up »* n'a pas été terminé laissant un cylindre de vide au sommet de la géométrie.
Pour l'échantillon de 6 TSV La valeur de la déformation aux frontières du via est estimée autour de 0,2 à $0{,}4.10^{-3}$ elle reste relativement constante jusque dans la matrice du silicium.
L'échantillon de TSV avec une barrière Ta présente une déformation au voisinage du via d'une valeur de 2.10^{-3}. Cette valeur diminue au fur et à mesure que l'on s'en éloigne pour atteindre une valeur de $0{,}6.10^{-3}$ à 4 µm de distance TSV. Cette distance d'environ 5 µm est généralement estimée comme la valeur minimale de la « *keep away zone* ».
Il apparait donc clairement que la déformation équivalente dans l'échantillon des 6 TSV est inférieure à la valeur de la déformation existant dans la matrice volumique du silicium pour le via ayant une barrière de tantale.

Les mesures sont en cours pour confirmer cette observation. Les contraintes hydrostatiques dans le dispositif sont également en cours d'étude.
En conclusion la contrainte équivalente du déviateur est quasi nulle dans notre échantillon de TiN. Ces observations confirment l'intérêt de la barrière TiN par rapport au Ta de référence dans l'optique de réduire la « *keep away zone* » pour augmenter la densité d'intégration potentielle.

IV.5. Résultats électriques

Dans cette partie, nous présentons l'analyse de la caractérisation électrique des TSV réalisés sur des plaquettes de silicium de 300 mm de diamètre, caractérisation restant le juge de paix des technologies pour juger de l'intégrabilité d'un procédé. La première partie sera dédiée à la présentation du protocole de test électrique des dispositifs ainsi que leur processus de fabrication. La deuxième section rapporte les mesures de résistance et de continuité électrique des chaînes de TSV rapportées à un via, ainsi que le rendement sur la surface de la plaquette.

IV.5.1. Présentation du protocole de caractérisation électrique

Ce dispositif de test électrique est mis en œuvre sur des via de 10µm de diamètre par 80 µm d'épaisseur. Les étapes de son élaboration restent inchangées. Les mesures sont faites à partir des plaquettes de silicium de 300 mm de diamètre.

IV.5.1.1. Description du protocole de mise en œuvre de la caractérisation électrique

La Figure IV-59 présente une description schématique des différentes étapes du protocole de test électrique.

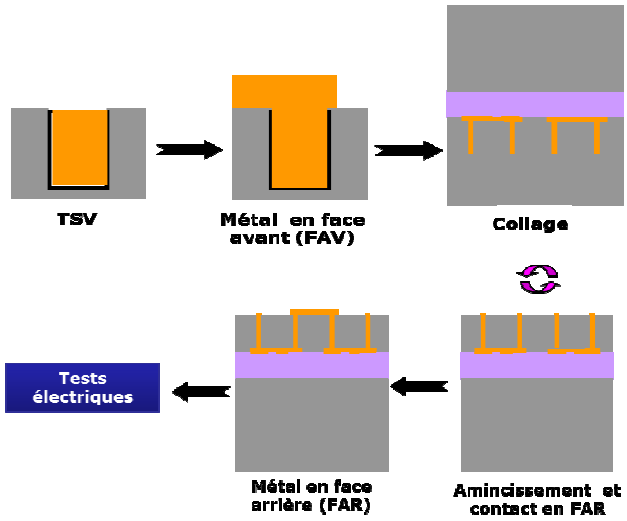


Figure IV-59 : Schéma descriptif du protocole de caracterisation électrique

Après l'étape de polissage mécanochimique du via, on procède à la réalisation des niveaux métalliques de cuivre damascène sur la face avant de la plaque de silicium. Cette étape permettra la connexion du haut des TSV entre eux et assurera la conduction de la chaine de vias Cette étape

est suivie du collage de la face avant de la plaque à mesurer sur un substrat afin de réaliser les procédées en face arrière. On amincit ensuite la face arrière de la plaque pour exposer le cuivre. Ce procédé fait intervenir un amincissement mécanique suivi d'un polissage mécanochimique pour la finition. Cette étape est suivie par l'ouverture du cuivre en face arrière. On procède finalement à l'élaboration des niveaux métalliques et lignes de redistribution permettant la connexion des TSV entre eux par la face arrière. A partir de cette étape, le dispositif est prêt pour les tests électriques. La Figure IV-60 montre les préparations au FiB et MEB de ces étapes. On peut se rendre compte de la bonne continuité du contact entre des lignes de redistribution (RDL : *redistribution layer*) et l'ouverture du TSV que ce soit en FAV ou en FAR. La surface du cuivre en FAR est assez lisse ce qui rend compte du fait que le procédé d"amincissement n'a pas endommagé mécaniquement le dispositif.

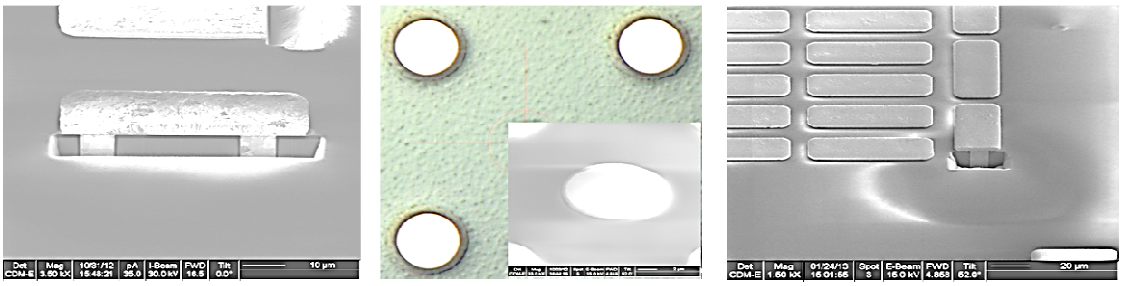


Figure IV-60 : Observation micrographque des dispositif électrique

IV.5.1.2. Description du véhicule de test électrique

Le but de cette étude étant de tester la métallurgie des TSV, les mesures de capacité ne seront pas faites ici. Les objectifs principaux de ce véhicule de test est de vérifier la continuité électrique des chaînes de TSV puis de mesurer la résistance électrique de ces vias ainsi que leur isolation.

Les mesures sont réalisées sur des TSV individuellement et sur des chaines de via appelés « *Daisy chains* ». Pour la mesure de TSV individuels, on parle de structure Kelvin. Elle est utilisée pour extraire les propriétés électriques d'un TSV en annulant les résistances issues des lignes de cuivre permettant les connexions.

Les *daisy chains* comportent de 12 à 754 TSV montés en série comme le montre la Figure IV-61.

Figure IV-61 : Représentatrion d'un daisy chains

Ces résultats électriques sont élaborés à partir des mesures de résistance quatre pointes.

IV.5.2. Etude de la résistance électrique des vias

Dans cette étude, on compare l'influence de deux types de barrières différentes dans le TSV sur ses propriétés électriques. La première est une barrière de TiTiNTi déposée par iPVD. La deuxième est une barrière TiN déposée par MOCVD à 200°C.

IV.5.2.1. Mesure de la structure Kelvin d'un TSV

La Figure IV-62 représente schématiquement la mesure de la résistance électrique Kelvin d'un TSV. Dans ce protocole les faces arrière de cinq TSV sont reliées par l'intermédiaire d'un RDL Cuivre.

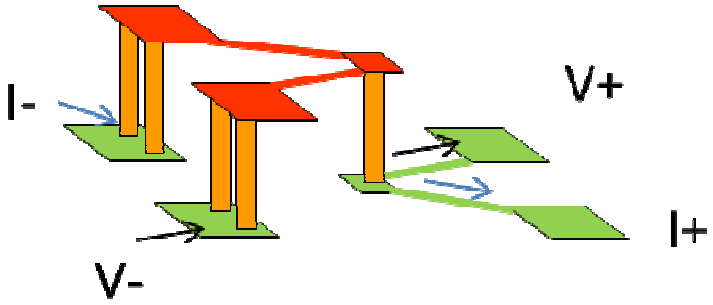


Figure IV-62: Protocole de mesure de la résistance électrique Kelvin

Ce routage est représenté dans la partie rouge du graphique. Sur la face avant des vias, le routage représenté par les flèches bleues conduit le courant électrique à travers le TSV central. Le routage représenté par les flèches noires mesure la chute de potentiel dans ce via, mesurant ainsi la résistance exacte de ce TSV. En effet l'utilisation des quatre TSV disposés symétriquement dans le protocole de la mesure permet de s'affranchir de la contribution des lignes de redistribution dans la mesure de la résistance du via.

On peut déduire de cette configuration le modèle de circuit équivalent représenté et aussi extraire la valeur de résistance équivalente.

$$R_{équivalent} = R_{TSV} \qquad \text{IV-2}$$

La Figure IV-63 représente un diagramme de Weibull [20] de la distribution cumulée de la résistance mesurée par l'ensemble des structures Kelvin identiques mesurées. A ce diagramme peut être associé la notion de rendement soit en calculant le nombre de points totaux, soit en définissant des bornes pour lesquelles le TSV est considéré comme valide et en calculant, de même, le nombre de points de mesure inclus dans cette fenêtre. Les valeurs de la résistance électrique unitaire des TSV associée au rendement, pour les deux barrières iPVD et MOCVD seront présentés.

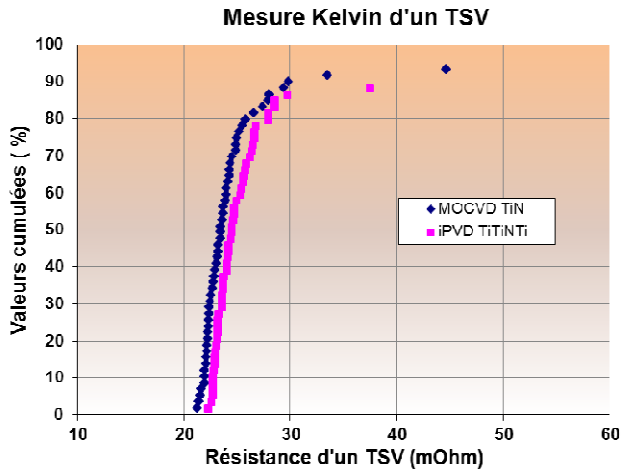


Figure IV-63: Résultats de mesure de la résistance électrique Kelvin

Pour la plupart des valeurs de courant, la tendance cumulée des résistances est linéaire. La valeur médiane de la résistance mesurée des TSV est de 22 mΩ environ. On observe cependant une différence de l'ordre de 10% de la valeur de résistance entre les deux barrières. Les résultats de la structure Kelvin des TSV montrent en général des résistances plus élevées que dans la théorie. Néanmoins, ces valeurs de résistance sont en bon accord avec les valeurs rapportées dans la littérature [21], [22].

Par ailleurs on observe sur l'ensemble des échantillons étudiés un rendement supérieur à 90%.

Cette différence pourrait suggérer que le contact ohmique entre le RDL FAV et le Cu n'est peut-être pas parfait. Il y a toujours une forte possibilité de présence d'oxyde natif sur la surface du cuivre, ce qui pourrait se traduire par la mesure d'une résistance additionnelle en série dans le dispositif. Par ailleurs, des raisons géométriques liées à la différence entre le diamètre de l'ouverture en face avant des vias dans les deux conditions de procédés de la barrière pourraient être évoquées. En effet, comme on a pu le montrer dans le paragraphe VI-1, les dépôts réalisés par iPVD dans les vias sont très peu conformes par rapport aux films réalisés par MOCVD. Ces procédés nécessitent des films très épais en haut de via pour obtenir une couche conséquente

dans le structure. Ceci entrainerait la réduction du diamètre effectif du via de Cu et donc, sa surface. La résistivité du TiN de quelques centaines de microohms.cm étant très supérieure à celle du cuivre estimée à 2μΩ.cm dans ces structures, il en résulte une augmentation de la résistance d'après l'équation VI-3. On peut néanmoins se demander au vu des ordres de grandeur des dimensions du via par rapport à l'épaisseur de la barrière si cette hypothèse est vraiment très impactante dans la résistance de l'ensemble de la structure.

$$R_{TSV} = \rho \frac{l}{s} \qquad \text{IV-3}$$

En définitive, une des explications la plus plausible serait d'origine métallurgique et structurelle. En effet plusieurs études ont montré que la structure cristalline du cuivre obtenue par croissance sur des films minces dépend fortement de la microstructure de ces couches [23]–[25]. Nous savons que les joints de grains ralentissent la mobilité des porteurs de charges dans un matériau. L'hypothèse d'une croissance différente du cuivre électrolytique sur les deux barrières semble donc la plus probable pour expliquer la différence de résistance électrique dans les deux échantillons de TSV obtenu à partir des barrières iPVD et MOCVD.

Par ailleurs on observe sur l'ensemble des échantillons étudiés un rendement supérieur à 90%. On a mis en évidence des défauts de contact en bordure de la plaquette de silicium. Cet artefact aurait influencé le rendement final d'analyse. D'autres mesures électriques sont en cours pour mieux comprendre cette problématique.

Ces résultats de mesure Kelvin sont très encourageants pour la validation de notre métallurgie. Cependant, les résultats doivent être complétés par des tests sur des chaînes de TSV.

IV.5.2.2. Mesure de la résistance d'une chaine de vias *« Daisy Chains »*

La Figure IV-64 représente la distribution des chaînes de vias sur un dispositif de caractérisation électrique. Les flèches rouges montrent le chemin de passage du courant introduit dans la vue en coupe de la structure. Tout d'abord, la continuité électrique des chaînes de TSV a été testée par la mesure de la résistance entre les points A et B. Ce test permet par la suite de déterminer le rendement de vias au niveau de la plaquette. En effet, un défaut de remplissage ou une rupture d'adhérence entrainerait une diminution de la surface de passage du courant, d'où une augmentation de la résistance.

Figure IV-64: Dispositif de mesure de daisy chains [26]

Les contributions à la résistance totale de la chaine peuvent être divisées en trois composantes : la résistance des routages ou niveaux métalliques en face avant ($R_{L\text{-}FAV}$), la résistance des TSV proprement dite (R_{TSVs}) et la résistance des lignes de redistribution en face arrière ($R_{L\text{-}FAR}$). Dans notre dispositif d'intégration, la résistance de contact n'intervient pas. On peut ainsi évaluer la valeur de la résistance $R_{chaîne}$ de l'ensemble de la chaîne ainsi que la résistance équivalente rapportée à un TSV. N est le nombre de via contenus dans la chaîne mesurée.

$$R_{chaîne} = R_{L-FAV} + R_{TSVs} + R_{L-FAR} \qquad \text{IV-4}$$

$$R_{équivalente} = \frac{R_{chaîne}}{N} \qquad \text{IV-5}$$

La Figure IV-65 représente la distribution de résistantes électriques équivalentes de différentes chaînes de vias pour les deux types d'échantillons étudiés. Ces daisy chains sont constitués de 12, 368 et 754 TSV.

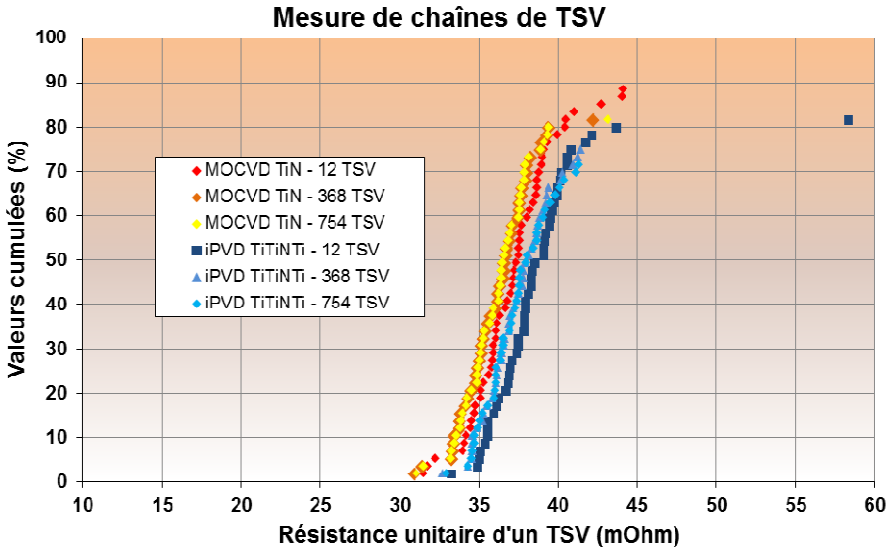


Figure IV-65: Résultat de de mesure de la résistance de daisy chains

On observe une distribution étroite de la résistance électrique équivalente cumulée sur l'ensemble des chaînes de vias. Ces valeurs fluctuent légèrement aux alentours de 33 mΩ ce qui reste en accord avec les références bibliographiques [22]. Comme dans le cas de la mesure Kelvin, il y a une différence d'environ 10% de la valeur de résistance entre les barrières iPVD et MOCVD.

Par ailleurs pour le même procédé, on observe un léger décalage de la résistance vers les faibles valeurs lorsque le nombre de TSV de la chaîne est élevé. Cette tendance est valable pour les échantillons réalisés à partir des barrières MOCVD de même que les barrières iPVD. Une hypothèse pour expliquer cette observation serait que l'impact de la contribution des lignes sur la résistance équivalente est réduit lorsque l'on a une forte densité de vias dans une chaîne. En effet pour les structures les plus denses, la longueur de la ligne de connexion est moins importante. Sa contribution en sera plus limitée que pour une structure avec peu de TSV.

Pour ce qui est du rendement, plus de 90% des vias ont une résistance plus ou moins conforme aux spécifications. On observe cependant un faible rendement pour les chaînes de vias à densité élevée. Les origines de cette perte de rendement sont en cours d'investigations. Quelques points singuliers de résistance élevée d'environ 60 mΩ pour l'iPVD et un peu plus de 40 mΩ pour la MOCVD sont à noter.

Pour comprendre l'origine de la défaillance de la résistance isolée, dans certains cas de figure, une cartographie des plaquettes de silicium a été effectuée pour analyser la distribution des résistances des TSV à travers celle-ci. Quelques résultats de caractérisation sont présentés sur la Figure IV-66.

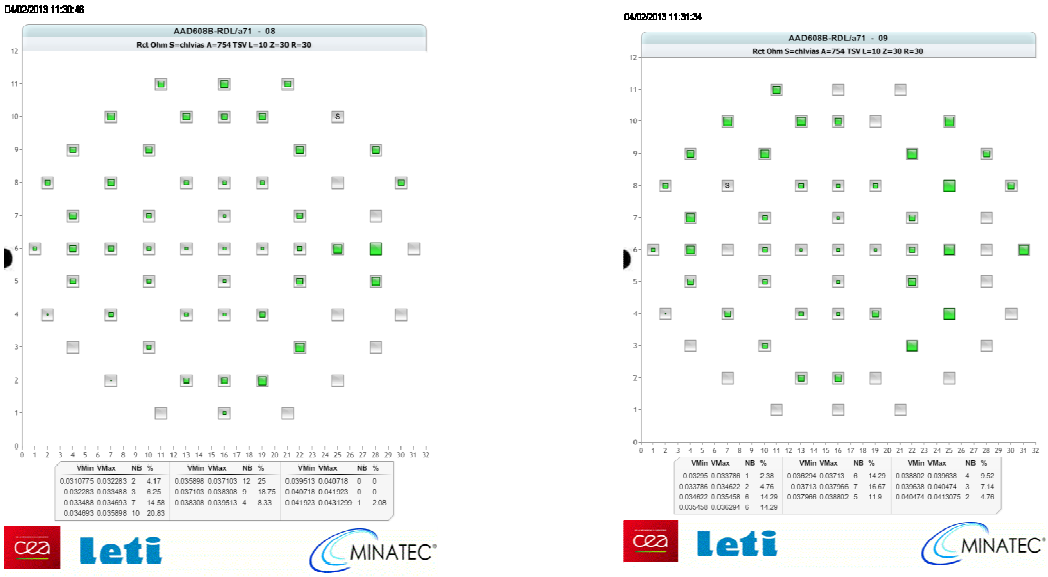


Figure IV-66: Cartographie des résistances électriques

L'échelle des valeurs de la résistance est représentée par des carrés verts sur les cartographies. Plus la surface de ces spots est grande, plus élevée sera la valeur de la résistance. Ainsi, les points représentés exclusivement par des carrés verts sont des points de haute résistance et les points représentés par des carrés gris sont des points de résistance nulle ou de rupture de contact.

On remarque aussi que presque tous les vias défectueux sont concentrés au bord de la plaquette et majoritairement dans l'hémisphère sud.

Cette variation résistance de la chaîne de vias pourrait être imputable à un certain nombre de facteurs, tels que la non-uniformité dans l'étape de remplissage électrochimique du TSV, le désalignement pendant la lithographie des contacts, l'uniformité de la gravure de l'oxyde, etc… Pares et al [27] ont mis en évidence un défaut d'alignement de 5 µm et leurs effets sur la variation de la résistance sur une plaquette pendant l'étape de lithographie des contacts en face arrière. D'autres mesures électriques sont en cours pour mieux comprendre les problématiques liées au rendement.

IV.5.2.3. Mesure de l'isolation des TSV

Dans l'étude des caractéristiques électriques des TSV, l'évaluation de l'isolation à travers la mesure de courant de fuite est aussi importante que la mesure de la résistance ou de la capacitance.

En effet la présence d'un courant de fuite permet d'analyser la défaillance électrique de la structure. Dans notre cas, l'intérêt est porté sur la diffusion potentielle du cuivre à travers la barrière. Si la barrière n'est pas efficace, les recuits réalisés sur la structure à savoir les recuits de stabilisation du cuivre lors de la réalisation du TSV et du niveau de métallisation damascène ainsi que les températures de dépôt des diélectriques , les traitements thermiques liés à la réalisation du procédé face arrière (recuit de la colle et dépôts diélectriques), vont entrainer la diffusion du cuivre entre les lignes qui entrainera l'augmentation du courant de fuite.

La Figure IV-67 représente les mesures de courant de fuite associées au rendement pour les deux types d'échantillons de TSV étudiés.

La structure mesurée est constituée de 2 TSV séparés de 12 µm. Le premier TSV est polarisé. Les bornes de mesure sont prises entre le niveau métal 1 du premier TSV et le niveau de métal opposé du second. Le courant qui passe entre les 2 TSV est mesuré. Les résultats (Figure IV-67) montrent un courant de fuite de 5. 10^{-9} A avec une distribution très fine. Le critère permettant de détecter une fuite de courant significatif étant de 10^{-6}, le graphe montre que l'intégrité de la structure est assurée avec un rendement de 100%. Ce test n'est pas extrêmement agressif mais est la plus agressive disponible sur notre véhicule de test. Des analyses complémentaires sont en cours dans lesquelles des recuits multiples du cuivre afin de forcer sa diffusion dans la barrière, sont réalisés ainsi qu'une intégration d'une barrière plus fine de l'ordre de 5 nm d'épaisseur. Les résultats sont en cours d'acquisition.

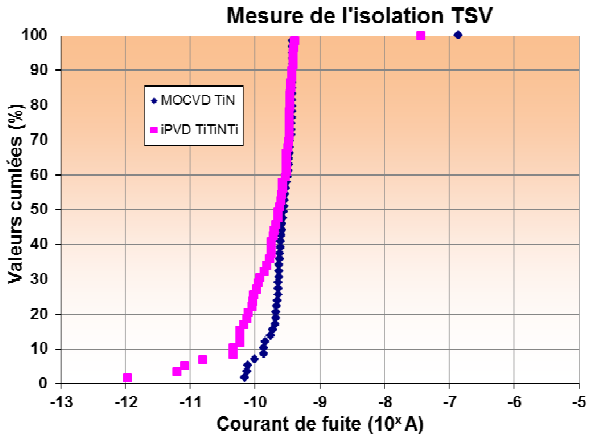


Figure IV-67: Résultat de de mesure de la résistance du courant de fuite

Le profil de distribution montre une queue de distribution à 10^{-10}/ 10^{-12} A qui n'est pas expliquée. Elle peut être issue d'une non uniformité de l'oxyde d'isolation ou de différences dans les charges mobiles incluses dans le substrat pendant sa fabrication.

De façon générale, on observe un bon rendement de contact des TSV et une faible dispersion.

IV.6. Conclusion

Les mesures de couverture de marche étendues aux vias de facteurs de formes agressifs au-delà de 17: 1 est de 26% au minimum dans les zones les plus sensibles de la structure. En comparaison, la conformité du TiN iPVD qui est le procédé de référence varie de 4% à 9%. En termes de conformité, cette solution peut donc s'étendre largement aux futures générations de TSV à très forts facteurs de formes.

Les résultats de mesure des propriétés barrières du film sur les couches planaires montrent une efficacité jusqu'à 5nm d'épaisseur. Dans les structures tridimensionnelles un protocole de préparation avancée des échantillons par un FIB Ex-situ sur leurs sections a permis de mettre en place un dispositif de caractérisation par TOF-SIMS dans les vias profonds. Cette caractérisation a conduit à la validation de l'efficacité de la couche de TiN MOCVD comme barrière de diffusion au cuivre dans les conditions de l'intégration.

La micro-spectroscopie Raman a été utilisée comme une méthode non destructive pour étudier la contrainte locale induite par le TSV dans le silicium environnant. Les résultats de mesure de la cartographie Raman montre la répartition des contraintes autour du via. La cartographie des déplacements en fréquences a révélé des zones déformées en tension et en compression ; la déformation étant concentrée autour via. On s'aperçoit que le TiN MOCVD sans traitement plasma est très peu contraint tandis que les TiN iPVD et TiN MOCVD avec plasma présentent une contrainte en tension et en compression avec une contribution compressive majoritaire.

Une technique plus avancée de micro tomographie Laue par un rayonnement synchrotron a été mise en œuvre pour caractériser de façon localisée les contraintes des couches dans les TSV. L'étude a été réalisée sur l'empilement de TiN iPVD. Les mesures du déviateur équivalent comparé à une barrière industrielle de référence Ta mettent en évidence une très faible déformation induit par le via dans le silicium environnant. Cette déformation est atténuée entre vias et il atteint un minimum à un milieu de deux TSV.

Le dépôt à basse température du nitrure de titane réalisé par MOCVD présente d'excellentes propriétés dans les conditions de l'intégration 3D. Il s'érige ainsi comme une alternative fiable aux procédés de dépôts par PVD conventionnels.

IV.7. Références

[1] J. O. Olowolafe, J. Li, and J. W. Mayer, "Interactions of Cu with CoSi2, CrSi2 and TiSi2 with and without TiNx barrier layers," *J. Appl. Phys.*, vol. 68, no. 12, pp. 6207–6212, Dec. 1990.

[2] S. P. Murarka, "Multilevel interconnections for ULSI and GSI era," *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 19, no. 3–4, pp. 87–151, May 1997.

[3] 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," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, no. 1, pp. 170–176, Jan. 1999.

[4] K.-C. Park, K.-B. Kim, I. J. M. M. Raaijmakers, and K. Ngan, "The effect of density and microstructure on the performance of TiN barrier films in Cu metallization," *J. Appl. Phys.*, vol. 80, no. 10, pp. 5674–5681, Nov. 1996.

[5] M. T. Wang, Y. C. Lin, and M. C. Chen, "Barrier Properties of Very Thin Ta and TaN Layers Against Copper Diffusion," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 7, pp. 2538–2545, Jul. 1998.

[6] A. Gupta, H. Wang, A. Kvit, G. Duscher, and J. Narayan, "Effect of microstructure on diffusion of copper in TiN films," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 9, pp. 5210–5214, May 2003.

[7] T. Kouno, H. Niwa, and M. Yamada, "Effect of TiN Microstructure on Diffusion Barrier Properties in Cu Metallization," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 6, pp. 2164–2167, Jun. 1998.

[8] D. Y. Sung, I. Kim, M. G. Lee, N. J. Park, B. L. Yang, J. M. Yang, and J. K. Ko, "The Texture Effect on Diffusion Barrier Property on TiN Films between Copper and Si Wafer," *Mater. Sci. Forum*, vol. 495–497, pp. 1371–1376, 2005.

[9] L. P. Edgar, INSA de Lyon- Science et génie des matériaux, Rapport de stage de fin d'études, 2012 2011.

[10] J.-D. Kamminga, T. H. de Keijser, R. Delhez, and E. J. Mittemeijer, "A model for stress in thin layers induced by misfitting particles: An origin for growth stress," *Thin Solid Films*, vol. 317, no. 1–2, pp. 169–172, Apr. 1998.

[11] H. Köstenbauer, G. A. Fontalvo, M. Kapp, J. Keckes, and C. Mitterer, "Annealing of intrinsic stresses in sputtered TiN films: The role of thickness-dependent gradients of point defect density," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, no. 8, pp. 4777–4780, Jan. 2007.

[12] I. Endler, M. Höhn, M. Herrmann, R. Pitonak, S. Ruppi, M. Schneider, H. van den Berg, and H. Westphal, "Novel aluminum-rich Ti1 − xAlxN coatings by LPCVD," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 203, no. 5–7, pp. 530–533, Dec. 2008.

[13] C. S. Smith, "Piezoresistance Effect in Germanium and Silicon," *Phys. Rev.*, vol. 94, no. 1, pp. 42–49, Apr. 1954.

[14] A. Karmarkar, X. Xu, and V. Moroz, "Performanace and reliability analysis of 3D-integration structures employing Through Silicon Via (TSV)," in *Reliability Physics Symposium, 2009 IEEE International*, 2009, pp. 682–687.

[15] E. Anastassakis, "Strained superlattices and heterostructures: Elastic considerations," *J. Appl. Phys.*, vol. 68, no. 9, pp. 4561–4568, Nov. 1990.

[16] P. Bleuet, G. Audoit, J.-P. Barnes, J. Bertheau, Y. Dabin, H. Dansas, J.-M. Fabbri, B. Florin, P. Gergaud, A. Grenier, G. Haberfehlner, E. Lay, J. Laurencin, R. Serra, and J. Villanova, "Specifications for hard condensed matter specimens for three-dimensional high-resolution tomographies," *Microsc. Microanal. Off. J. Microsc. Soc. Am. Microbeam Anal. Soc. Microsc. Soc. Can.*, vol. 19, no. 3, pp. 726–739, Jun. 2013.

[17] O. Ulrich, X. Biquard, P. Bleuet, O. Geaymond, P. Gergaud, J. S. Micha, O. Robach, and F. Rieutord, "A new white beam x-ray microdiffraction setup on the BM32 beamline at the European Synchrotron Radiation Facility," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 82, no. 3, p. 033908, Mar. 2011.

[18] "Imaging of grain-level orientation and strain in thicker metallic polycrystals by high energy transmission micro-beam Laue (HETL) diffraction techniques." [Online]. Available: http://www.academia.edu/3623554/Imaging_of_grain-level_orientation_and_strain_in_thicker_metallic_polycrystals_by_high_energy_transmission_micro-beam_Laue_HETL_diffraction_techniques. [Accessed: 01-Oct-2014].

[19] D. Ferreira Sanchez, D. Laloum, P. G. Gergaud, P. Bleuet, U. Ulrich, and M. Micha, "Laue micro-beam tomography on Through Silicon Via," 2013.

[20] D. Fabiani and L. Simoni, "Discussion on application of the Weibull distribution to electrical breakdown of insulating materials," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 12, no. 1, pp. 11–16, Feb. 2005.

[21] A. Agarwal, R. B. Murthy, V. Lee, and G. Viswanadam, "Polysilicon interconnections (FEOL): Fabrication and characterization," in *Electronics Packaging Technology Conference, 2009. EPTC '09. 11th*, 2009, pp. 317–320.

[22] A. Kamto, Y. Liu, L. Schaper, and S. L. Burkett, "Reliability study of through-silicon via (TSV) copper filled interconnects," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 5, pp. 1614–1619, Dec. 2009.

[23] J. S. Chawla, X. Y. Zhang, and D. Gall, "Epitaxial TiN(001) wetting layer for growth of thin single-crystal Cu(001)," *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 4, pp. 043714–043714–5, Aug. 2011.

[24] T. Muppidi, D. P. Field, J. E. Sanchez, and C. Woo, "Barrier layer, geometry and alloying effects on the microstructure and texture of electroplated copper thin films and damascene lines," *Thin Solid Films*, vol. 471, no. 1–2, pp. 63–70, 2005.

[25] R. D. Vispute, R. Chowdhury, P. Tiwari, and J. Narayan, "Pulsed laser deposition and characterization of epitaxial Cu/TiN/Si(100) heterostructures," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, no. 20, pp. 2565–2567, Nov. 1994.

[26] D. Henry, D. Belhachemi, J.-C. Souriau, C. Brunet-Manquat, C. Puget, G. Ponthenier, J. L. Vallejo, C. Lecouvey, and N. Sillon, "Low electrical resistance silicon through vias: technology and characterization," in *Electronic Components and Technology Conference, 2006. Proceedings. 56th*, 2006, p. 7 pp.–.

[27] G. Pares, N. Bresson, S. Moreau, V. Lapras, D. Henry, and N. Sillon, "Effects of stress in polysilicon VIA - first TSV technology," in *Electronics Packaging Technology Conference (EPTC), 2010 12th*, 2010, pp. 333–337

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Conclusion générale

En marge de la miniaturisation avancée des circuits intégrés dit *« More Moore »,* la diversification des composants par leur empilement dans les trois dimensions de l'espace appelée, *« More than Moore »* s'est illustrée ces dernières années comme une alternative technologique viable pour pallier aux limitations de la miniaturisation.

Ce projet de thèse était axé sur le développement de solutions de métallisation des vias traversants (TSV), une des technologies clés de cette intégration tridimensionnelle.
Les études réalisées dans ce travail ont montré l'efficacité des films de nitrure de titane déposés par MOCVD à basse température comme matériaux pour la barrière de diffusion du cuivre dans les TSV ainsi que l'adaptabilité des propriétés physicochimiques, mécaniques et électriques de cette solution à divers schémas d'intégration tels que le *« via last »* et le *« via middle ».*

Les problématiques liées au control des films dans les structures 3D sont un frein au développement des futures générations de TSV de facteurs de formes élevées. En effet, les outils de caractérisations usuels sont inadaptés à ces géométries.
Ce travail de thèse a apporté des solutions techniques de caractérisations jusque-là inexistantes, pour la validation des procédées développés dans les conditions de l'intégration des TSV dans un dispositif 3D. Le défi de cette démarche était d'utiliser les moyens standards de caractérisation pour construire des protocoles adaptés aux structures 3D.
On a pu en l'occurrence quantifier de façon très localisée les propriétés barrières de la couche de nitrure de titane à l'intérieur des structures très profondes ainsi que d'autres propriétés du film telles que la continuité, la conformité, et les comportements mécaniques et électriques en intégration.

Tous ces outils de caractérisation mis en œuvre ont permis de valider le TiN MOCVD comme une solution d'avenir en termes de barrière de diffusion pour l'intégration 3D des composants microélectroniques.

L'objectif initial de ce projet était de fournir une solution d'intégration en MOCVD pour la barrière et la couche d'accroche de cuivre. Bien que la problématique de la barrière soit résolue, les problématiques de métallisation du cuivre pour les TSV à fort facteur de forme restent d'actualité. En effet les techniques standard de dépôt de cuivre par PVD sont à leurs limites.

Perspectives

Dans la perspective d'une intégration complète en MOCVD, une partie de cette thèse a été dédiée à l'exploration des solutions de métallisation pour la couche d'accroche de cuivre.
La recherche de cette solution s'est faite par la réalisation d'une veille bibliographique et technologique sur les différents précurseurs de cuivre existants, afin de sélectionner celui qui serait adapté aux besoins et contraintes de l'intégration 3D.
En effet, bien que peu développé à l'échelle industrielle, il existe quelques solutions de dépôt de films de cuivre par MOCVD. Une des plus connues est le dépôt de cuivre à partir du Cupraselect, un précurseur fluoré de cuivre (I). L'inconvénient de ce précurseur en plus de son faible rendement d'environ 50% est que sa molécule est fluorée, ce qui engendre des problèmes d'adhérence aux différentes interfaces du cuivre. Il est donc nécessaire de trouver une alternative à ce précurseur.
Les critères de sélection du précurseur sont nombreux :

- **La volatilité**

Il doit être facile à manipuler c'est-à-dire solide ou liquide mais suffisamment volatile pour être manipulé à des températures relativement basses.

- **La réactivité**

Il doit réagir avec la surface du substrat tout en étant pas trop réactif au point de former des composants dans la phase gazeuse ou le réacteur.

- **La stabilité**

Il doit faire face à de hautes températures sans se décomposer, tout en gardant son intégrité.

- **La synthèse**

Il doit être synthétisable en grande proportion en faisant intervenir le moins d'étapes possibles. Il doit s'adapter à une large gamme de production sans problème majeure de variabilité.

- **La pureté**

Le dépôt final doit être propre et non contaminé. Evidement pour obtenir de tels résultats, le précurseur doit être de haute pureté (pureté microélectronique).

- **L'impact environnemental et coût**

La question de l'environnement étant au cœur de tout développement technologique aujourd'hui, le précurseur doit être le moins toxique possible et de préférence recyclable. Finalement, pour assurer le transfert industriel, son coût doit être très compétitif.

A partir de ces critères quelques précurseurs présentant de grandes potentialités relatives aux besoins de l'intégration ont été présélectionnés et présentés dans le tableau V.

Tableau V: Liste des potentiels précurseurs de MOCVD de Cu pour les applications 3D

Précurseurs	Température de dépôt	Pression	Résistivité	Réactifs	Spécifications
(hfac)Cu(I)(VTMS) (Cupraselect)	100-300°C	10-2000 mTorr	≥ 2 µΩ.cm	Ar, H_2O	✓Liquide ✓ Très développé (+) ✓Maximum 50%rendement (-) ✓Fluoré (problème d'adhérence) (-)
(hfac)Cu(I)(MHY) (gigacopper)	180-220°C	700 mTorr	< 2 µΩ.cm	Ar, H_2O	✓Liquide ✓Assez grande vitesse de dépôt (+) ✓Moins uniforme (-) ✓Peu résistif (+) ✓Fluoré (-)
(hfac)Cu(I)(BTMSA)	150-300°C	1 Torr	Near 2 µΩ.cm	N_2	✓Liquide ✓Non fluoré (+) ✓60-80% rendement (+) ✓Basse temperature de dépôt (+) ✓Moins stable (+)
Cu(th)2	200-400°C	10 Torr	>2µΩ.cm	Ar, H_2	✓Haute température de dépôt (-) ✓Maximum 100% rendement (+) ✓Assez volatile (+) ✓Non fluoré (+)
KI5	225-250	5 Torr	<2µΩ.cm	Acide formique	✓Solide ✓Non fluoré (+) ✓Grande stabilité (+) ✓Peu développé (-) ✓Rendement proche de 100% (+)

Ces précurseurs sont répertoriés en fonction de la nature du complexe (fluoré ou non), de la température de dépôt (diminution du bilan thermique en conformité au cahier de charge du projet), de la résistivité du film obtenu ainsi que de la nature des réactifs mis en jeu.

Au vu de toutes ces spécifications, le KI5 semble être un candidat à fort potentiel pour le dépôt de cuivre par MOCVD. En comparaison avec le Cupraselect, ses avantages pressentis sont nombreux notamment, son absence de fluor, sa grande stabilité, la possibilité d'un rendement de 100%, son assez bonne volatilité, sa faible résistivité électrique ainsi que des températures de dépôt faibles en accord avec les besoins d'intégration 3D.

Toujours dans cette démarche collaborative du Léti pour fournir des solutions technologiques pour l'intégration 3D avec d'autres acteurs de microélectronique, le développement commun entre le Léti et SPTS l'équipementier a été prolongé pour explorer et développer les dépôts par MOCVD du cuivre à partir du KI5.
Cette collaboration a nécessité pour l'équipementier la construction d'un nouveau réacteur de dépôts MOCVD en adaptant son design aux exigences liées au précurseur. Une première phase d'étude de la faisabilité du procédé a été amorcée. Les développements sont en cours pour explorer cette solution et étudier sa compatibilité effective dans l'intégration 3D.

CONFERENCES INTERNATIONALES

Conférences internationales

Présentation Oral

- European Material Research Society, E-MRS 2014 MRS Spring Meeting & Exhibit 26–30 May 2014 Lille, France

Larissa Djomeni, Thierry Mourier, Stéphane Minoret, Sabrina Fadloun,, Steve Burgess, Andrew Price , Laurent Vandroux, Daniel Mathiot

- Electrochemical Society ECS 2014 Spring Meeting May 11-16, 2014 Orlando, FL, USA

Larissa Djomeni, Thierry Mourier, Stéphane Minoret, Sabrina Fadloun,, Steve Burgess, Andrew Price , Laurent Vandroux, Daniel Mathiot

- Materials for Advanced Metallization, MAM 2014, March 2-5, 2014 Chemnitz, Germany

Larissa Djomeni, Thierry Mourier, Stéphane Minoret, Sabrina Fadloun,, Steve Burgess, Andrew Price , Laurent Vandroux, Daniel Mathiot

- Advanced Metallization Conference, AMC 2013, October 21-23, 2013 CNSE d'Albany, New York

S. Minoret, S. Fadloun, L. Djomeni, T. Mourier; S. Maitrejean

- International Microelectronics Assembly and Packaging Society, IMAPS 9th International Conference and Exhibition on Device Packaging 11-14 Mars 2013 Arizona

T. Mourier, S. Minoret, S. Fadloun, L. Djomeni, S. Maitrejean, S. Burgess A. Price, C. Jones; A. Roule, L. Vandroux

- SPIE, Developments in X-Ray Tomography IX, August 17-21, 2014, San Diego, California, USA

Pierre Bleuet, Guillaume Audoit, Julien Bertheau, Jean Charbonnier, Peter Cloetens, Larissa Djomeni, Dario Ferreira Sanchez, Fiqiri Hodaj, Patrice Gergaud, Frederic Lorut, Jean-Sébastien Micha, Olivier Ulrich

- SIMS Europe 2014 September 7-9, 2014 Münster, Germany

J.-P. Barnes(1), L. Djomeni(1), S. Minoret(1), T. Mourier(1), T. Terlier(1), G. Audoit(1), M. Veillerot(1)

Présentation poster

- Materials for Advanced Metallization, MAM 2013, 10-13 mars 2013, Leuven Belgium

Larissa Djomeni, Thierry Mourier, Stéphane Minoret, Sabrina Fadloun, Sylvain Maitrejean, Steve Burgess, Andrew Price , Daniel Mathiot

- Electronic Components and Technology Conference ECTC 2013, 28 – 31 Mai, 2013 Las Vegas, NV USA

T. Mourier, S. Minoret, L. Djomeni, S. Fadloun; S. Maitrejean, S. Burgess A. Price, C. Jones, A. Roule, L. Vandroux

- Material Research Society, MRS 2013 Spring Meeting & Exhibit April 1-5, 2013 San Francisco, California

T. Mourier, S. Minoret, S. Fadloun, L. Djomeni, S. Maitrejean, S. Burgess A. Price; C. Jones, A. Roule, L. Vandroux

- Advanced Metallization Conference, AMC, 9-11 October 2012 CNSE d'Albany, N.Y.
- S. Minoret, S. Fadloun, L. Djomeni, T. Mourier, S. Maitrejean

Monica Larissa DJOMENI WELEGUELA

Etude de l'intégration de vias traversants réalisés par MOCVD en vue de l'empilement en 3D des composants microélectroniques

Résumé

Ces dernières années, l'évolution de la taille des circuits intégrés a été dirigée par la loi de Moore conduisant à des nœuds technologiques de 22 nm et en-deçà. Cependant, les problématiques de performances, de taille et de coût des composants rendent cette conjecture difficile à suivre. La tendance de diversification appelée « More than Moore » consiste à intégrer des fonctions analogiques avec des technologies CMOS dans le but d'optimiser les coûts.

L'une de ses technologies clés est le TSV, qui maintient le contact entre deux niveaux de composants. Leurs facteurs de forme devenant de plus en plus élevés, les techniques de dépôts standards par iPVD sont proches de leurs limites. De plus, les méthodes de caractérisation usuelles ne sont pas adaptées à ces structures.

La première partie de cette thèse sera dédiée au développement des procédés de dépôt de la barrière de diffusion du cuivre par MOCVD à basse température pour s'adapter aux divers schémas d'intégration de type via middle et via last. La deuxième partie sera consacrée à l'élaboration des protocoles avancés de caractérisation des films dans ces structures afin d'étudier leurs comportements en intégration.

Mots clés: **3D-IC, TSV, TiN, Cu, iPVD, MOCVD, barrière, couche d'accroche, caractérisation**

Abstract

For the past years, Moore's law has pointed mainstream microelectronics, driving integrated circuits down to 22 nm and below. Yet, performance, dimension and cost issues make it difficult to follow the trend. Integrating analog functions into CMOS-based technologies enables cost-optimized systems solutions. These diversified tendencies are known as "More than Moore". One of the key technologies of this trend is the TSV, which maintains the contact between two components.

The increasing aspect ratio of via made it critical to obtain a continuous, conformal coverage of the copper diffusion barrier layer using iPVD.

In the first part of this thesis, a promising deposition technique by MOCVD has been developed at low temperature to fulfill various integration schemes including via last and via middle processes.

Characterizations of the behavior of these materials in the TSV then became a great challenge in order to handle the integration protocol. Working at theses scales makes standard methods limited to evaluate the intrinsic properties inside the TSV. In the second part, the implementations of advanced characterization into these structures were carried out.

Keywords: **3D-IC, TSV, TiN, Cu, iPVD, MOCVD, barrier layer, seed layer, characterization**