



HAL
open science

Nouvelles approches d'utilisation de la spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS) pour le développement et le contrôle des technologies FDSOI avancées

Laurent Fauquier

► **To cite this version:**

Laurent Fauquier. Nouvelles approches d'utilisation de la spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS) pour le développement et le contrôle des technologies FDSOI avancées. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT : 2017GREAT081 . tel-01756968

HAL Id: tel-01756968

<https://theses.hal.science/tel-01756968v1>

Submitted on 3 Apr 2018

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Nano électronique nano technologies**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Laurent FAUQUIER

Thèse dirigée par **Thierry BARON**

Codirigée par **Bernard PELISSIER**

préparée au sein du **Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM)** et du **Laboratoire d'Electronique et des Technologies de l'Informatique (Leti)** du **CEA** dans **l'École Doctorale d'Electronique, Electrotechnique, Automatique, Traitement du Signal (EEATS)**

Nouvelles approches d'utilisation de la spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS) pour le développement et le contrôle des technologies FDSOI avancées

Thèse soutenue publiquement le **6 décembre 2017**,
devant le jury composé de :

Pr, Georges, BREMOND

Professeur des universités à l'INSA Lyon, Président

Dr, Arnaud, ETCHEBERRY

Directeur de recherche, Institut Lavoisier - Versailles, Rapporteur

Dr, Thierry, CONARD

Ingénieur Chercheur, IMEC – Heverlee (Belgique), Rapporteur

Dr, Thierry, BARON

Directeur de recherche, LTM CNRS - Grenoble, Directeur de thèse

Mr, Bernard, PELISSIER

Ingénieur de recherche, LTM CNRS - Grenoble, Co-encadrant de thèse

Dr, Delphine, DOLOY

Ingénieur, STMicroelectronics – Crolles, Co-encadrant de thèse

Dr, Carlos, BEITIA

Ingénieur de recherche, CEA-Leti – Grenoble, Co-encadrant de thèse

Dr, Delphine, LE-CUNFF

Ingénieur, STMicroelectronics – Crolles, Invité



Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre d'une convention CIFRE tri-partite entre la société STMicroelectronics, le Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (CNRS-LTM) et le Laboratoire d'Electronique et de Technologies de l'Information (CEA-LETI).

Je tiens donc à remercier Julien Cossalter pour m'avoir accueilli dans l'équipe de Métrologie à ST Crolles, ainsi que Thierry Baron pour m'avoir ouvert les portes du LTM et pour avoir été mon directeur de thèse au cours de ces 3 années. Je remercie également Carlos Beitia, mon encadrant du côté LETI, pour m'avoir permis, entre autres, de réaliser des mesures au sein de Synchrotron SOLEIL.

Je souhaite remercier l'ensemble des membres du jury pour m'avoir fait l'honneur de juger mon travail et pour leur bienveillance quant à ce dernier : Georges Bremond qui a présidé le jury, Thierry Conard et Arnaud Etcheberry qui ont accepté d'être rapporteurs. Vos remarques très pointues sur mon travail de thèse attestent de l'intérêt que vous avez porté à celui-ci et pour cela je vous remercie énormément. Vos petits mots et encouragements d'après soutenance m'ont également énormément touché.

J'aimerais également remercier trois personnes sans qui cette thèse n'existerait pas. Il y a tout d'abord mon encadrante du côté ST : Delphine Doloy ; merci pour m'avoir formé à l'XPS ainsi qu'au logiciel QED (l'un des plus user-friendly ☺). Merci pour ta disponibilité, que ce soit pendant le travail de thèse ou pendant la rédaction (merci pour toutes tes relectures !!! Je crois que tu connais encore mieux le manuscrit que moi) et enfin merci pour tous les moments passés à discuter que ce soit de l'XPS, de la danse ou de tout autre chose. Enfin merci pour m'avoir soutenu dans mon projet personnel.

Il y a ensuite mon encadrant du côté LTM : Bernard Pelissier. Merci Bernard pour tous ces moments passés à parler de la technique XPS et surtout du pARXPS, c'est grâce à toi si je connais aussi bien cette technique maintenant. Merci pour avoir suivi mon travail au jour le jour et pour toutes ces discussions autour de l'ordinateur (et souvent devant Advantage). Merci également pour avoir contribué à intégrer la technique MEIS à mon travail de thèse, qui représente au final une grande partie de ce dernier. Enfin merci pour toutes les conférences auxquelles tu m'as fait participer et à toutes les personnes que tu m'as fait rencontrer, c'est toujours très agréable de présenter son travail aux 4 coins du monde devant les experts du domaine.

And last but not least Delphine Le Cunff, l'experte métrologie de ST. Bien que ton statut ne soit pas « officiel » dans cette thèse, tu as permis, grâce à ton expertise et à tes larges connaissances en métrologie, d'apporter à mon travail toute la rigueur scientifique que requière une thèse. Tu t'es également rendue disponible pour tous mes points de thèse et relire et corriger l'entièreté de mon manuscrit ne t'as pas fait peur. Les nombreuses discussions scientifiques que nous avons pu avoir m'ont toujours permis d'avancer et d'aller plus loin dans la réflexion. Et au-delà du côté scientifique, tu es une personne avec qui j'ai énormément

aimé travailler, à la fois rigoureuse mais également très bienveillante. Pour tout cela je souhaite t'adresser un énorme merci !

Je continue ces remerciements avec l'équipe métrologie d'ST qui m'a si bien accueillie durant ces trois ans ! Merci à Nathalie Drogue pour m'avoir accueilli dans son équipe, à Karen Dabertrand pour m'avoir formé sur l'XPS et pour toutes les discussions plus personnelles :p, à Romain Duru pour les mesures XRR, à Marie Devita pour ton soutien d'ancienne thésard et pour toutes nos discussions et petits potins, à Francesco Abbate pour ses nombreuses mesures ellipso, à Sandra Forsythe pour m'avoir aidé à lancer de nombreuses mesures et merci à tous les autres sans qui ces trois ans ne seraient pas passés aussi vite : Rodolphe, Alain, Virginie, Thibault, Kyoto, Baptiste, Chloé, Florent, Magali, Rachel, Stéphanie, Anne, Christophe, Florent, Guillaume, Jean-Baptiste, Julien, Nicolas, Patricia, Romain.

Je tiens également à remercier Michael Gros-Jean, Olivier Gourhant et Fabien Rozé de ST pour tous les échantillons de haute qualité qu'ils ont pu réaliser pour moi, ce travail reposant intégralement sur ces derniers.

Je remercie également tous les membres du LTM : Sébastien Labau pour m'avoir accompagné dans mes premières mesures XPS et pour avoir toujours été là lorsque l'équipement était un peu capricieux, Jumana Boussey pour tout le côté administratif de la thèse (car il en faut), Jean-Hervé Tortai pour ses mesures ellipso, mes 3 co-bureau Reynald, Médéric et Olivier, Jeremy, Madec, Sylvaine et Malou pour être les deux meilleures secrétaires.

Un grand merci à Jean-Michel Hartmann et Remy Gassilloud du LETI, votre expertise dans la réalisation d'échantillon m'a permis de m'appuyer sur des échantillons dont la qualité n'est plus à démontrer.

Pour les mesures MEIS, qui ont pris beaucoup de votre temps, merci Denis Jalabert et François Pierre, votre aide et vos connaissances ont énormément apporté à ce travail de thèse. Merci également à toute l'équipe de la ligne ANTARES du synchrotron SOLEIL : Maria-Carmen Asencio et Jose Avila, grâce à qui de très jolies mesures ont pu être réalisées.

A tous les thésards dont j'ai croisé le chemin et avec qui j'ai pu partager mes doutes, mes difficultés mais aussi de très nombreux moments de rigolade et pas mal de potins : Maxime avec qui je partageais tous mes repas au CEA et la plupart de mes week-end grenoblois ou lyonnais, Marion avec qui j'ai passé pas mal de temps dans la salle café de ST à parler de nos amours (enfin surtout moi), Onintza et Morkane le duo de San Francisco (j'ai troooop envie de revenir vous voir), Joris un gars en or avec qui j'ai eu l'honneur de voyager au Japon :p, Javier, Jérôme, Tiphaine, Roberto, Oumäïma, Samia, Charly, Evan, Marie-Eléonor, Rémi, Tariq, Cyril, Vahagn, Pierre-Edouard, Vincent, Shayma, Riccardo, Carlos et tous ceux que j'ai le malheur d'oublier...

A mes amis grenoblois sans qui mon séjour à Grenoble aurait été beaucoup moins gai et mes week-end beaucoup moins mouvementés ☺ : Apollinaire, Maxime B., Maxime C., Paul M., Brice, François, Paul D., Xavier, Lyonel, Mickaël. Je vous kiff les gars !!! Sans oublier tous les amis lyonnais et parisiens !!

Un grand merci à Bobby pour m'avoir accueilli chez lui quand je n'avais plus de toit et pour ses thés et cafés dont seul lui a le secret ! On adore ! A quand le prochaine caïpi ?!

A ma meilleure amie Marion. Même si on ne s'est pas beaucoup vu pendant ces 3 années de thèse, j'ai eu l'honneur d'être à tes côtés pour l'un des plus beaux jours de ta vie et je serai toujours là pour toi. Bix Jrh Xoxo ma Pinet !!

A ma prof de danse préférée et à la plus belle des danseuses classiques : Manon Chorier. Merci pour avoir changé ma vie, il y a des rencontres qui nous apparaissent comme des évidences et je crois que la notre en fait partie. Merci pour tous ces mardis midi où tu m'as fait transpirer comme jamais mais qui me permettaient d'oublier ma thèse pendant 1h30 (voir 2h), à toutes ces soirées à discuter de tout et de rien dans ta voiture en attendant que tu trouves la motivation de rentrer chez toi :p, à tous ces matins où tu m'accompagnais au téléphone sur le trajet du travail et où on se racontait tous les potins, et merci pour avoir cru en moi et pour m'avoir poussé à réaliser des choses qui me paraissaient impossibles. Tout ça c'est grâce à toi !

A la best des best, la BFF dont tout le monde rêve : Mathilde. Celle avec qui je partage tout : des voyages inoubliables autour du monde (sauf quand on buvait un peu trop), des karaokés endiablés accompagnés de chorégraphies à en faire pâlir Kamel Ouali, des discussions sur l'oreiller jusqu'au bout de la nuit, des week-ends aux quatre coins de la France (mais surtout à Paris), nos peines mais aussi beaucoup de fous rires, et tout le reste ! Et même à l'autre bout du monde je sais que tu es toujours avec moi. Je t'aime et n'oublie pas : I drove all night to get to you, 'cause you're my lady and I am your man !!!

Je finis évidemment par le plus important : ma famille, qui m'a toujours soutenu, supporté et accompagné dans tous mes choix, mêmes les plus fous. Vous avez toujours été là pour moi, à chaque instant, et je ne peux que vous en remercier du fond du cœur. Des familles comme celle là il n'y en a pas des tas et je me rends compte de la chance que j'ai de vous avoir auprès de moi. MERCI maman, papa, Aurélie et Olivier !!! Et un gros bisou au dernier venu, mon neveu Mathis.

Table des matières

Glossaire	13
Introduction générale.....	15
Chapitre I Introduction générale et Contexte de l'étude	19
1. La microélectronique.....	20
1.1. La naissance de la microélectronique	20
1.1.1. Le premier transistor.....	20
1.1.2. Le transistor MOSFET	21
1.1.3. La course à la miniaturisation.....	22
1.2. Limite de la loi de Moore.....	23
1.2.1. La fin de la loi de Moore ?.....	23
1.2.2. De nouvelles solutions.....	25
1.2.3. Substrats FDSOI.....	26
2. Les technologies CMOS avancées	27
2.1. L'empilement High- κ /couche interfaciale	27
2.1.1. Les matériaux High- κ	28
2.1.2. Couche interfaciale	29
2.2. Procédés de formation de l'empilement HfON/SiON.....	30
2.2.1. SiON	30
2.2.2. HfON	30
2.3. Le canal de grille de SiGe	31
2.4. Processus de formation du canal de grille de SiGe : le procédé de condensation.....	32
3. La métrologie	33
3.1. Historique de la métrologie.....	33
3.2. Métrologie industrielle.....	34
3.3. Métrologie et microélectronique	35
3.3.1. Besoins de caractérisation.....	35
3.3.2. Métrologie et miniaturisation	36
3.3.3. Structures de mesure pour la qualification des procédés.....	37
3.3.4. Métrologie pour la qualification des équipements de procédé	38
4. Besoins métrologiques au niveau de la grille	39
4.1. L'empilement HfON/SiON.....	39
4.2. Canal de grille de SiGe	40
4.3. Structures 3D	41
5. Conclusion	43
Bibliographie	44
Chapitre II Méthodes de caractérisation	49
1. Spectroscopie de photoélectrons par rayons X XPS	50
1.1. Principe de la spectroscopie XPS.....	50
1.2. Analyse de l'environnement chimique.....	54
1.3. Couplage spin-orbite.....	56
1.4. Autres effets physiques à l'origine de pics XPS	57
1.4.1. Transition Auger.....	57
1.4.2. Pics de perte d'énergie.....	58
1.4.3. Pics satellites de shake-up	58

1.4.4. Fond inélastique des électrons secondaires	59
1.5. Mesure de la composition atomique	59
1.6. Mesure d'épaisseur	60
1.7. L'analyse en profondeur par XPS	61
1.7.1. Principe de l'analyse en profondeur	61
1.7.2. L'XPS résolue en angle parallèle.....	62
1.7.3. Mesure d'épaisseur par pARXPS	63
1.7.4. Reconstruction de profil par la méthode d'entropie maximale.....	64
1.8. Dispositif expérimental	67
1.8.1. Source de rayonnement X.....	67
1.8.2. Monochromateur	68
1.8.3. Analyseur de photoélectrons.....	69
1.8.4. Les équipements XPS utilisés pendant la thèse	71
2. Diffusion d'ion à moyenne énergie MEIS.....	73
2.1. Principe de la technique	73
2.1.1. Choc élastique entre charges ponctuelles	74
2.1.2. Pertes d'énergie inélastiques continues	75
2.1.3. De la perte d'énergie à l'épaisseur.....	75
2.1.4. De l'intensité à la concentration	77
2.2. Géométrie d'analyse	78
2.2.1 La canalisation.....	78
2.2.2. Le blocage.....	79
2.3. Considérations quantitatives	79
2.3.1. Précision quantitative en profondeur	79
2.3.2. Précision quantitative en concentration	81
2.3.3. Nature des ions incidents	83
2.4. Dispositif instrumental.....	83
2.4.1. Source d'ions et ligne de focalisation.....	83
2.4.2. Détecteur	84
2.4.3. Chambre d'analyse	86
3. Spectrométrie de masse à temps de vol des ions secondaires ToF-SIMS	86
3.1. Principe du SIMS.....	86
3.2. Le spectromètre à temps de vol.....	87
3.3. Profil de composition en profondeur.....	87
4. La spectroscopie Raman.....	88
5. L'ellipsométrie	89
6. La réflectivité des rayons X XRR	90
6.1. Principe	90
6.2. Mesure d'épaisseur	91
7. Conclusion	94
Bibliographie	95
Chapitre III Caractérisation par XPS de couches minces homogènes.....	99
1. Mesure d'épaisseur par XPS	100
1.1. Analyse des spectres	102
1.1.1. Spectres pARXPS.....	102
1.1.2. Comparaison entre XPS industriel et pARXPS.....	104
1.2. Méthode de mesure	106
1.2.1. Mesure d'épaisseur par pARXPS	107
1.2.2. Mesure d'épaisseur sur l'XPS industriel	112
1.3. Incertitude de la mesure d'épaisseur.....	113

1.4. Evaluation de la justesse de la mesure d'épaisseur par XPS.....	114
1.4.1. Mesure d'épaisseur sur un empilement SiO ₂ /Si.....	114
1.4.2. Mesure d'épaisseur sur un empilement HfO ₂ /SiO ₂ /Si.....	115
1.5. Effet du nombre d'angles sur la mesure d'épaisseur par pARXPS.....	117
1.5.1. Echantillon SiO ₂ /Si.....	118
1.5.2. Echantillon HfO ₂ /SiO ₂ /Si.....	122
1.6. Conclusion.....	124
2. Développement d'une métrologie hybride pour le suivi et le contrôle industriel du canal de SiGe	125
2.1. Utilisation des techniques conventionnelles.....	126
2.2. Limites de l'XPS seul.....	128
2.3. Méthode hybride {XPS/XRR}.....	129
2.4. Validation de la technique hybride {XPS/XRR}.....	133
2.5. Intérêt de la technique.....	134
2.6. Application en milieu industriel.....	135
2.6.1. Méthode de mesure du facteur de sensibilité.....	135
2.6.2. Méthode de mesure du facteur k.....	136
2.6.3. Evaluation de la précision de la technique de métrologie hybride.....	137
2.7. Conclusion.....	142
3. Conclusion.....	143
Bibliographie.....	144
Chapitre IV Caractérisation par XPS de couches minces hétérogènes	147
1. Validation de la profilométrie par pARXPS.....	148
1.1. Validation par MEIS de la reconstruction de profil par pARXPS.....	148
1.1.1. Empilement HfON/SiON.....	149
1.1.2. Canal de SiGe.....	157
1.2. Optimisation du nombre d'angles d'acquisition.....	163
2. Développement de nouveaux programmes de mesure XPS pour le contrôle industriel de l'empilement HfON/SiON.....	166
2.1. Etude de l'empilement HfON/SiON.....	166
2.1.1. Couche SiON.....	166
2.1.2. Empilement HfON/SiON.....	170
2.1.3. Application de la reconstruction de profil par pARXPS à l'empilement HfON/SiON....	174
2.1.4. Mesure synchrotron de l'empilement HfON/SiON.....	176
2.2. Nouveaux programmes de mesure sur XPS industriel.....	179
2.2.1. Amélioration du programme de mesure sur XPS pour l'empilement SiON/Si.....	179
2.2.2. Nouveau programme de mesure par XPS pour l'empilement HfON/SiON/Si.....	181
3. Apport de l'XPS au développement de couches minces de SiGe.....	192
3.1. Etude de l'influence de l'épaisseur sur la reconstruction de profil chimique par pARXPS....	192
3.1.1. Etude de l'épaisseur de SiO ₂ au-delà de laquelle le profil de germanium n'est plus correct.....	194
3.1.2. Etude de l'épaisseur de SiO ₂ au-delà de laquelle le profil de SiO ₂ n'est plus correct.....	201
3.2. Application de la reconstruction de profil chimique par pARXPS à des empilements industriels.....	204
3.3. Conclusion.....	208
4. Conclusion.....	209
Bibliographie.....	210
Chapitre V Mesures exploratoires et Perspectives	211
1. Etude de la cristallinité par XPS.....	212

2. Détermination de fonctions diélectriques et de l'énergie de gap à partir du signal XPS de perte d'énergie des niveaux de cœurs.....	215
3. Mesure XPS sur structures à trois dimensions	219
3.1. Mesure sur structure 3D d'un empilement SiO ₂ /SiGe/BOx.....	220
3.2. Mesure d'espaceurs sur flancs de structures	222
3.2.1. Mesure après dépôt.....	223
3.2.2. Mesure après gravure.....	224
4. Conclusion	226
Bibliographie	227
Conclusion générale	229
Annexes	233
Annexe 1 : Calcul des longueurs d'atténuation.....	233
Annexe 2 : Complément de l'étude de l'épaisseur de SiO ₂ au-delà de laquelle le profil de germanium n'est plus correct.....	235
Annexe 3 : Complément de l'étude de l'épaisseur de SiO ₂ au-delà de laquelle le profil de SiO ₂ n'est plus correct.....	239

Glossaire

ALD : *'Atomic Layer Deposition'* - Dépôt en couche atomique

BOx : *'Buried Oxide'* - Oxyde enterré permettant l'isolation des transistors par rapport au substrat, pour les technologies FDSOI

CMOS : *'Complementary Metal Oxide Semiconductor'* - Semi-conducteurs complémentaires à l'oxyde de métal

Cpm : Indice de capabilité d'un équipement de métrologie

DPN : *'Decoupled Plasma Nitridation'* - Nitruration par plasma

FDSOI : *'Fully Depleted Silicon On Insulator'* - Technologie silicium sur isolant totalement déserté

Ge : Germanium

HfON : Oxynitride d'hafnium

HKMG : *'High- κ Metal Gate'* - architecture de grille de transistor présentant l'empilement : oxyde nitruré /diélectrique à haute permittivité

ITRS : International Technology Roadmap for Semiconductor

MEIS : *'Medium Energy Ion Scattering'* - Diffusion d'ion à moyenne énergie

MOSFET : *'Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor'* - Transistor à effet de champs, dont la grille est isolée par un diélectrique (oxyde)

Nano-ARPES : *'Nano Angle Resolved Photoelectron Spectroscopy'* - Spectroscopie de photoélectrons par rayons

X résolue en angle, présentant une résolution spatiale de quelques dizaines de nanomètres

n-MOSFET/nMOS : *'n-doped Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor'* - Transistor à effet de champs à structure métal-oxyde-semi-conducteur dopé n

pARXPS : *'parallel Angle Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy'* - Spectroscopie de photoélectrons par rayons X résolue en angle parallèle

p-MOSFET/pMOS : *'p-doped Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor'* - Transistor à effet de champs à structure métal-oxyde-semi-conducteur dopé p

RTN : *'Rapid Thermal Nitridation'* - Nitruration thermique rapide

Si : Silicium

SiGe : Silicium-Germanium

SiON : Oxynitride de silicium

ToF-SIMS : *'Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry'* - Spectrométrie de masse à temps de vol des ions secondaires

V_T : Tension de seuil d'un transistor

XRD : *'X-ray Diffraction'* - Diffractométrie de rayons X

XPS : *'X-ray Photoelectron Spectroscopy'* - Spectroscopie de photoélectrons par rayons X

XRR : *'X-ray Reflectivity'* - Réflectivité de rayons X

Introduction générale

La diminution des dimensions caractéristiques des circuits intégrés et l'augmentation de la complexité de ces derniers représentent deux axes majeurs d'évolution de l'industrie microélectronique. Si pendant près d'un demi-siècle, la loi de Moore, prédisant un doublement de la densité d'intégration des transistors tous les 18 mois, a pu être respectée grâce aux progrès technologiques, depuis quelques années, la réduction des dimensions prédite n'est plus atteinte. En effet, ce sont maintenant les dimensions physiques des dispositifs qui deviennent limitantes.

Pour répondre aux nouveaux défis de la microélectronique, des alternatives aux technologies conventionnelles sont développées par les industriels. L'une de ces alternatives repose sur l'utilisation de substrats SOI (Silicon-on-Insulator, silicium sur isolant) pour les nœuds technologiques 28nm et 14nm ; on parle de technologies FDSOI (Fully Depleted SOI, SOI complètement déplété). Cette nouvelle architecture permet à la fois l'amélioration des performances du transistor et l'augmentation de la densité d'intégration des composants sur une même puce, tout en conservant une structure planaire.

Les technologies 28nmFDSOI et 14nmFDSOI utilisent l'architecture de grille de transistor dite « High- κ Metal Gate » (HKMG) : la combinaison oxyde de silicium nitruré/silicium poly cristallin (utilisée pour les technologies précédentes) y a été remplacée par l'empilement oxyde nitruré (SiON)/diélectrique à haute permittivité (HfON). De plus, pour améliorer encore davantage les performances des dispositifs, le silicium germanium (SiGe), reposant directement sur l'oxyde enterré du SOI, a été introduit en remplacement du silicium comme matériau de canal de grille, en raison de ses bonnes performances en termes de mobilité et de rapidité des porteurs.

Cette complexité croissante des architectures implique de nombreux challenges pour la métrologie. En effet, pour assurer la conformité et les performances du dispositif, une maîtrise précise des épaisseurs, de la structure cristalline et de la composition, est indispensable pour chacune des couches de l'empilement. Or, avec l'augmentation de la complexité des empilements, reposant sur l'alternance de films très minces, les techniques de métrologie usuelles, basées sur des mesures en volume, sont parfois difficiles à mettre en oeuvre. C'est pourquoi, une émergence de l'utilisation des techniques à rayons X, et notamment de la spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS), auparavant réservée aux laboratoires de caractérisation, est observée en milieu industriel. L'XPS, technique non destructive, bien connue pour l'étude quantitative en épaisseur et en composition chimique sur des films d'environ 10nm, a été largement améliorée, notamment par une diminution de la taille des faisceaux de rayons X et une automatisation de la technique, permettant son utilisation sur des surfaces de mesure réduites et dans un contexte industriel.

Malgré son adoption comme nouvelle méthode de mesure en milieu industriel, plusieurs aspects de la technique elle-même restent encore à étudier pour en maximiser les bénéfices et le potentiel notamment dans le cadre du développement et du contrôle des

procédés des technologies 28nmFDSOI et 14nmFDSOI. En effet, du fait de l'empilement de matériaux différents et d'épaisseurs de plus en plus faibles, une modélisation précise des profils et des interfaces en présence est plus que jamais indispensable. Ceci afin d'améliorer la sensibilité de la mesure et de détecter au mieux les dérives des procédés. Il est donc important de comprendre comment doivent être prises en compte et modélisées ces diverses caractéristiques pour un contrôle industriel optimisé par XPS mais aussi d'analyser le processus de métrologie afin de distinguer les différentes contributions reliées à la capacité finale de la mesure.

Un autre aspect à considérer, est le besoin de plus en plus évident en nanométrie de combiner diverses informations provenant de différentes techniques afin d'avoir une image la plus complète du mesurande et/ou de réduire l'incertitude de mesure d'une technique en particulier.

Parallèlement à ces nouveaux challenges liés aux nouveaux empilements en eux-mêmes, il paraît également de plus en plus nécessaire de mesurer au plus près du circuit et non plus dans des larges structures de test planaires, parfois peu représentatives des effets de procédés observés dans la puce. En effet dans ces structures, une projection en 2D de l'information des structures réelles en 3D est faite. Hormis la scatterométrie, l'état de l'art des mesures de composition en trois dimensions inclut en grande majorité des techniques de laboratoire avec une lourde préparation des échantillons et un fonctionnement très éloigné des besoins industriels (EELS, Atome Probe Tomography...). En conséquence, la nanométrie en 3D est un des axes de développement exprimé par la communauté scientifique et industrielle, tel qu'indiqué dans le dernier rapport de l'ITRS.

L'objectif principal de cette thèse est donc d'explorer de nouvelles approches de mise en œuvre de la technique XPS tant dans la méthodologie d'utilisation que dans les structures de tests étudiées, dans le but d'assurer un suivi industriel des nœuds technologiques avancés. Cette étude sera plus particulièrement appliquée à l'empilement de grille.

Dans le premier chapitre, une présentation plus détaillée du contexte de cette étude, ainsi que des problématiques ayant motivées ce travail, sera exposée. Les procédés de réalisation de l'empilement de grille ainsi que les besoins métrologiques pour chacune des couches le composant y seront également présentés.

Le *Chapitre II* est dédié aux techniques de caractérisation utilisées dans cette étude. La technique XPS sera tout d'abord décrite en détail. La diffusion d'ion à moyenne énergie MEIS (Medium Energy Ion Scattering), technique largement utilisée au cours de cette étude, sera également exposée. La spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol ToF-SIMS (Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry), la spectroscopie Raman, l'ellipsométrie et la réflectivité des rayons X XRR (X-ray Reflectivity) seront succinctement abordées. Le principe de chacune de ces techniques sera rappelé, ainsi que leurs caractéristiques et leurs limites.

Le *Chapitre III* s'attachera à l'étude de couches minces homogènes par XPS. Dans ce chapitre, une étude détaillée de la mesure d'épaisseur par XPS appliquée à l'empilement HKMG $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ sera présentée. Une seconde partie sera dédiée à l'étude d'un cas plus complexe d'une couche fine de SiGe sur silicium, où le développement d'une métrologie hybride entre une mesure XPS et une mesure d'épaisseur par XRR est nécessaire pour caractériser l'épaisseur et la composition de cette couche.

Dans le *Chapitre IV*, c'est l'étude de couches minces hétérogènes par XPS qui sera présentée. Cette étude repose sur l'utilisation d'un XPS académique angulaire, permettant de

réaliser des reconstructions de profil chimique. Ainsi, une première partie sera dédiée à la validation de cette technique sur les matériaux utilisés pour former la grille (HfON, SiON et SiGe), à partir d'une comparaison avec des mesures MEIS. Dans une seconde partie, nous nous intéresserons à l'apport de cette technique pour l'amélioration du suivi en ligne de l'empilement de grille sur un XPS industriel. Enfin, dans une troisième partie, nous déterminerons le domaine d'utilisation de cette technique au vue des épaisseurs des couches étudiées.

Enfin, le *Chapitre V* aura pour but d'évaluer, dans une optique prospective, l'utilisation de l'XPS pour des caractérisations métrologiques plus avancées et d'explorer des applications de rupture. Ainsi, seront tour à tour abordées : une étude de l'impact de la cristallinité sur les spectres XPS, une étude de l'intérêt de l'utilisation de l'XPS pour extraire les paramètres optiques et le gap des matériaux analysés ainsi qu'une étude de motifs à trois dimensions sur un XPS industriel. Ce chapitre ouvrira également les perspectives envisageables à partir de ces travaux.

Chapitre I

*Introduction générale et Contexte de
l'étude*

Ce premier chapitre a pour but de détailler le contexte général de cette étude, ainsi que les problématiques ayant motivées ce travail.

Ainsi après un bref historique de la microélectronique, le transistor, brique de base des circuits intégrés, sera présenté. Les matériaux utilisés pour former l'empilement de grille des technologies FDSOI avancées, ainsi que leurs procédés de réalisation, seront ensuite détaillés.

Dans une seconde partie, nous nous pencherons sur l'importance de la métrologie pour le suivi et l'amélioration des performances des dispositifs fabriqués en microélectronique, avant de présenter plus spécifiquement les besoins métrologiques existant actuellement au niveau de la grille des technologies FDSOI avancées.

1. La microélectronique

Depuis sa création, la microélectronique a profondément bouleversé la société. De nombreux secteurs d'activité ont été touchés par cette transformation et par les avancées qui en ont découlé.

Initialement destinée à l'informatique, les domaines d'applications de la microélectronique se sont diversifiés au fil du temps : l'automobile, la téléphonie mobile, la santé, la domotique ... etc. La miniaturisation continue des dispositifs composant les circuits intégrés, accompagnée d'une réduction des coûts de fabrication et d'une augmentation des performances, a longtemps représenté la source du succès de la microélectronique.

Cependant, cette miniaturisation semble atteindre ses limites et le recourt à des solutions alternatives devient donc inévitable.

1.1. La naissance de la microélectronique

1.1.1. Le premier transistor

Prémices du transistor, la lampe triode représente l'invention qui conduira un siècle plus tard à la naissance de l'industrie de la microélectronique. Inventée en 1906 par l'ingénieur Américain L. de Forest [DEF07], la lampe triode est le premier dispositif permettant d'amplifier un signal électronique. Utilisée dans les domaines de radiodiffusion ou de communication longue-distance, cette dernière se compose de trois électrodes (anode, cathode et grille) dans une enceinte de verre sous vide. Le chauffage de la cathode confère aux électrons qui la composent assez d'énergie pour leur permettre de se libérer. La cathode possédant un potentiel plus faible que celui de l'anode, les électrons de la cathode migrent vers l'anode. En jouant sur le potentiel de la grille (située entre l'anode et la cathode), le nombre d'électrons arrivant jusqu'à l'anode peut être modulé.

Dix ans plus tard, les premières traces du concept de transistor à l'état solide apparaissent. En effet, en 1925 le physicien J. E. Lilienfeld brevète la base théorique du transistor à effet de champ (FET pour « Field Effect Transistor ») [LIL30]. J. E. Lilienfeld décrit dans son brevet un procédé et un appareil permettant de contrôler un courant électrique entre deux bornes d'un solide électriquement conductrices en établissant un troisième potentiel entre ces deux bornes. Cependant les avancées techniques et technologiques de l'époque ne permettaient pas la réalisation d'un transistor FET fonctionnel.

Il faudra attendre l'année 1947 pour que le premier transistor bipolaire soit inventé. Ce transistor, réalisé sur un substrat de germanium, fût élaboré par trois physiciens des laboratoires Bell Labs aux Etats-Unis, à savoir J. Bardeen, W. Brattain et W. B. Shockley [BAR48]. Ce transistor est dit « bipolaire » ou à « doubles-jonctions » car il utilise deux jonctions PN en inverse. Cette invention leur permet de remporter le prix Nobel en 1956. En 1954, c'est le premier transistor en silicium qui est réalisé par l'entreprise Texas Instrument.

A la fin des années 50, la phase d'industrialisation connaît une accélération avec l'utilisation de transistors au sein de circuits intégrés. En effet, en 1958, le premier circuit intégré par J. Kilby est réalisé en interconnectant un transistor, trois résistances et une capacité sur un substrat de Germanium [KIL64]. L'année suivante, R. Noyce, cofondateur de la compagnie Intel, réalise le premier circuit intégré en utilisant une technologie dite « planaire » sur substrat de silicium [NOY61]. L'association de transistors avec d'autres composants électroniques permet de développer de nouvelles applications et de toucher de nouveaux marchés tels que l'informatique.

Enfin, c'est en 1960 qu'une grande évolution de l'industrie des semi-conducteurs eut lieu avec la réalisation du premier transistor à effet de champ par D. Kahng et J. Atalla, issus des laboratoires Bell [KAH60]. Ce transistor, très proche du transistor contemporain, repose sur une structure présentant un empilement « métal oxyde semi-conducteur », que l'on nomme plus communément MOS. Le succès de ces transistors réside principalement dans leur faible consommation statique, ouvrant la voie à la création de circuits intégrés à bas-coûts et performants. C'est également dans les années 60 que les plaques (wafer en anglais), disques assez fins (inférieur au mm) de matériau semi-conducteur (comme le silicium), ont été utilisées pour la première fois comme base du circuit intégré.

La *Figure 1* représente une plaque de semi-conducteur sur laquelle plusieurs circuits intégrés ont été réalisés :

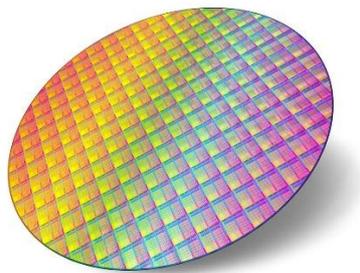


Figure 1 : Plaque de semi-conducteur.

1.1.2. Le transistor MOSFET

Le transistor MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) est le dispositif élémentaire qui permet de coder l'information numérique. La *Figure 2* schématise sa structure classique (transistor MOS planaire). On y retrouve quatre zones électriquement contrôlables : la grille, la source, le drain et le substrat.

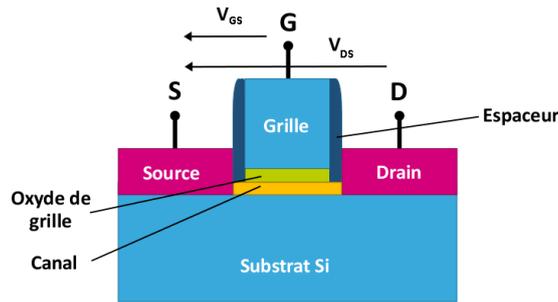


Figure 2 : Représentation schématique d'un transistor MOSFET.

Le fonctionnement d'un transistor peut être assimilé à un interrupteur. En faisant varier la tension appliquée sur la grille, un courant peut passer (état ouvert), ou non (état fermé), entre la source et le drain, le long du canal. C'est donc la tension V_{GS} , entre la source et la grille, qui permet de piloter l'état du transistor. La tension seuil permettant de passer de l'état ouvert à l'état fermé est notée V_T . Lorsque la tension V_{GS} est inférieure à cette tension seuil, le transistor est dans l'état fermé. L'application d'une tension V_{DS} entre la source et le drain ne permet pas de faire circuler de courant dans cet état. Par contre, si la tension V_{GS} appliquée est supérieure à la tension seuil, l'application d'une tension V_{DS} entre la source et le drain entraîne le passage d'un courant entre ces deux bornes.

Les transistors MOSFET permettent une circulation de charges électriques, soit des électrons soit des trous. Lorsque les charges responsables de la conduction sont les électrons, on parle de n-MOSFET, et lorsque ce sont les trous, on parle de p-MOSFET. Dans le cas d'un transistor n-MOSFET, la source et le drain sont dopés N (*i.e.* présentant un excès d'électrons) et le substrat en silicium est dopé P (*i.e.* présentant un excès de trous).

L'association de deux transistors de nature différente (un transistor de type n et un autre de type p) permet de réaliser des portes logiques et constitue le principe de base de la technologie CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor). La possibilité de réaliser des portes logiques simples avec un faible courant d'entrée à partir de la technologie CMOS a fortement contribué à l'essor de l'industrie microélectronique. La fabrication du premier microprocesseur en 1971, par la compagnie Intel, a permis d'ouvrir un nouveau chapitre dans l'histoire de la microélectronique.

1.1.3. La course à la miniaturisation

Depuis l'apparition des premiers transistors, les progrès technologiques réalisés dans le domaine de la fabrication des circuits intégrés ont permis de réduire les dimensions de l'ensemble des éléments constituant ces derniers (transistors MOS, interconnexions). Cette miniaturisation, principalement liée à l'amélioration des équipements et des procédés technologiques de gravure et de lithographie, a permis, au fil des années, d'améliorer les performances et de réduire les coûts de fabrication des circuits intégrés. En effet, en diminuant les dimensions d'un transistor, la densité d'intégration des transistors a augmenté, entraînant une diminution des coûts de fabrication, tout en améliorant les performances du circuit.

En 1965, Gordon Moore, l'un des trois co-fondateurs de la compagnie Intel, prédit un doublement du nombre de transistors par circuit, à prix constant, et cela tous les ans

[MOO65]. Cette conjecture exponentielle est rapidement nommée «Loi de Moore». Celle-ci est affinée en 1975 et revue à la baisse : la fréquence n’est plus de un an mais de deux ans.

La Figure 3 illustre la loi de Moore, avec le nombre de transistors par puce au fil des années :

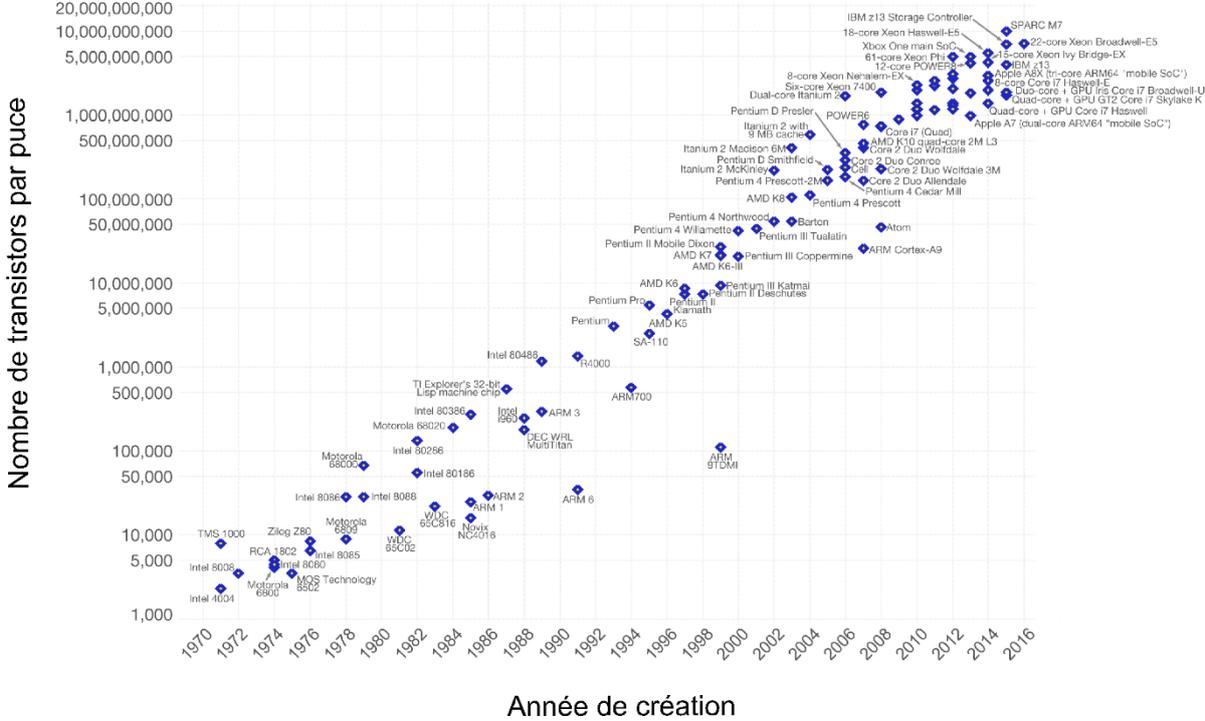


Figure 3 : Illustration de la loi de Moore. Issue de [ROS16].

L’ITRS («International Technology Roadmap for Semiconductors»), feuille de route (traduction de « road map ») économique et technologique qui détermine chaque année les besoins, les défis et l’évolution de la microélectronique à court et à long terme, est créé en 1997 et vient supporter la loi de Moore. Cette croissance exponentielle du nombre de transistors sur une puce s’est révélée relativement exacte au fil des années.

Cependant, depuis les années 2010, il devient très difficile d’améliorer les performances tout en diminuant le coût, et la miniaturisation atteint également une limite physique : l’apparition de phénomènes quantiques.

1.2. Limite de la loi de Moore

1.2.1. La fin de la loi de Moore ?

Pendant près d’un demi-siècle, la conjecture de Gordon Moore s’est réalisée grâce aux progrès technologiques, ainsi qu’à une complexification croissante des procédés de fabrication des circuits intégrés. Cependant, depuis quelques années, la réduction des dimensions prédite par l’ITRS n’est plus atteinte. En effet, la loi de Moore se heurte désormais à des limites physiques.

Premièrement, la réduction de la finesse de gravure, nécessaire à la miniaturisation des transistors, arrive à sa limite (la résolution de la lithographie étant le principal frein).

Deuxièmement, la miniaturisation des circuits va prochainement faire basculer les transistors des lois de la physique traditionnelle à celles de la physique quantique, une échéance que les experts fixent au début de la prochaine décennie. En effet, si le rapport de 2013 de l'ITRS prédisait une miniaturisation des transistors jusqu'au nœud 5nm en 2028, dans le nouveau rapport de 2015 ces prévisions ont été revues à la baisse et celui-ci prévoit que la longueur de la grille d'un transistor atteindra une limite de 10nm dès 2021 [ITR15], comme on peut le voir sur la *Figure 4* :

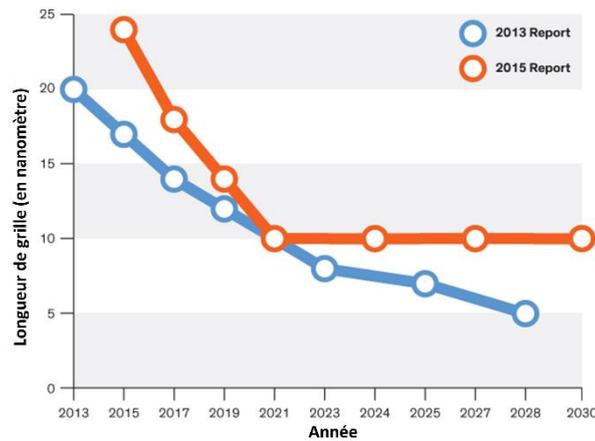


Figure 4 : Prévisions ITRS 2013 et 2015 de l'évolution de la longueur de grille des transistors. Issu de [COU16].

De plus, si le coût de revient par transistor a toujours diminué avec l'arrivée d'un nouveau nœud technologique, depuis le nœud 20nm, cette tendance s'est inversée, comme on peut le voir sur la *Figure 5*.

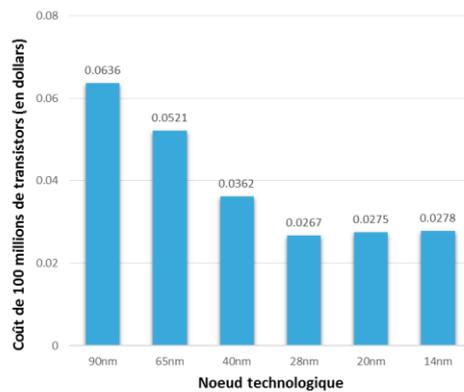


Figure 5 : Evolution du coût des transistors en fonction des nœuds technologiques. A partir de [MCL12].

En effet, la complexification des procédés de fabrication, accompagnant la miniaturisation, entraîne des investissements de plus en plus coûteux. De plus, l'augmentation du nombre de

transistor par unité de volume est plus rapide que la diminution du prix des wafers, ce qui ne permet pas d'endiguer le problème.

Les avancées dans le domaine de la microélectronique vont-elles pour autant faire partie du passé ?

1.2.2. De nouvelles solutions

Afin de répondre aux nouveaux défis de la microélectronique, les industriels travaillent déjà sur l'après 2021 et présentent des alternatives aux technologies conventionnelles.

Ainsi, la compagnie Intel a opté pour une intégration dite 3D en proposant un nouveau transistor : le FinFET (Fin Field Effet Transistor). Ce transistor se compose d'un aileron ("fin", en anglais) gravé dans le silicium sur lequel est déposée la grille. Cette dernière recouvre donc trois côtés de l'aileron, comme on peut le voir sur la *Figure 6*, assurant ainsi un très bon contrôle électrostatique.

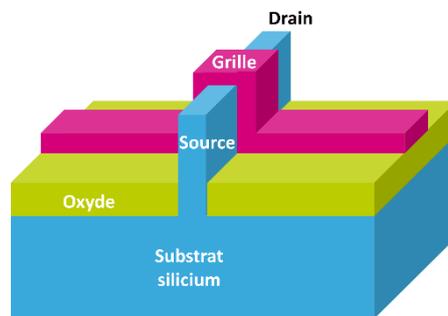


Figure 6 : Représentation schématique d'un transistor FinFET.

Une autre alternative au transistor planaire est le transistor à grille enrobante, appelée GAA (Gate All Around) ou encore NWFET (Nanowire Field Effect Transistor), et schématisé *Figure 7*. Pour ce type de transistor, développé entre autre par IBM, le canal de silicium se retrouve sous forme de nanofil et est complètement enrobé par la grille, ce qui permet d'améliorer d'avantage le contrôle électrostatique du canal de conduction et de s'affranchir des effets de canaux courts des nœuds technologiques avancés.



Figure 7 : Représentation schématique d'un transistor à grille enrobante (GAA).

Ces deux dernières technologies permettent d'atteindre de hautes performances à courant faible. Cependant elles imposent la mise en place d'étapes supplémentaires dans le processus de fabrication, ce qui représente de nouveaux défis en termes de fabrication et un coût de fabrication plus élevé.

D'autres industriels ont préféré se tourner vers des solutions adaptées aux technologies planaires. Par exemple, STMicroelectronics a choisi de développer une stratégie d'intégration sur substrat FDSOI (Fully Depleted Silicon On Insulator) à partir du noeud technologique 28nm. Celle-ci est présentée plus en détail dans la partie suivante.

1.2.3. Substrats FDSOI

Les substrats SOI (Silicon On Insulator) sont une alternative aux substrats conventionnels de silicium pur. Ceux-ci se composent d'un oxyde de silicium, aussi appelé BOx, pour Buried Oxide (oxyde enterré), qui se situe entre la zone active et le substrat, comme représenté sur la *Figure 8* :

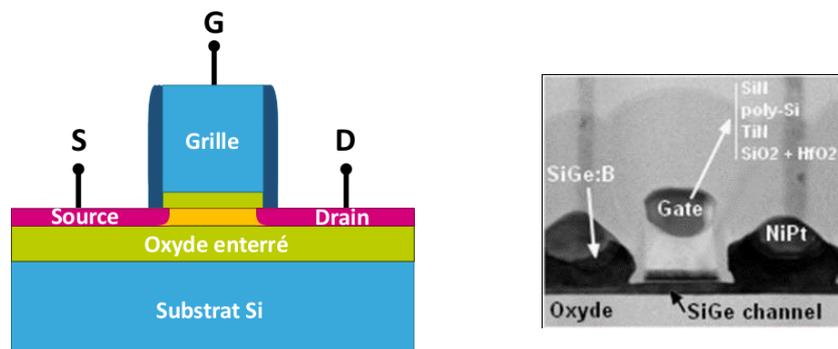


Figure 8 : Transistor FDSOI (à gauche) et coupe TEM d'un transistor FDSOI 14nm de type pMOS avec canal en SiGe (à droite).

Cette couche d'oxyde permet de diminuer les capacités parasites entre la source et le drain ainsi que de confiner les électrons dans le canal afin de réduire les courants de fuite entre les jonctions et le substrat en silicium. La vitesse de commutation est ainsi plus rapide que pour une architecture conventionnelle et la consommation en énergie est réduite. Ces substrats SOI sont produits par la société Soitec, à partir du procédé Smart-Cut[®], développé par M. Bruel *et al.* [BRU97]. Le processus de Smart-Cut[®] peut être adapté au transfert de n'importe quel matériau sur l'oxyde enterré, ainsi celle-ci permet d'obtenir facilement des substrats de silicium contraint sur isolant (sSOI, strained SOI) ou de Silicium-Germanium sur isolant (SGOI). Les transistors effectués sur ces substrats présentent des films de conduction complètement désertés : on parle communément de substrat FDSOI (Fully Depleted SOI, SOI complètement déplété).

Cette intégration est donc avantageuse car elle permet d'améliorer les performances du transistor, tout en permettant également d'augmenter la densité de composants sur une même puce. En effet les caissons d'isolation, nécessaires pour isoler les transistors MOSFET les uns des autres, ne sont plus nécessaires avec cette architecture puisque les dispositifs sont isolés les uns des autres grâce à la couche d'oxyde enterrée. De plus, contrairement au transistor FinFET, le FDSOI adopte une architecture planaire. Les étapes de design et de fabrication du FDSOI sont donc simplifiées par rapport à celles du FinFET, qui présente lui une architecture 3D, ce qui fait du FDSOI une solution moins onéreuse (bien que le substrat SOI soit trois fois plus cher qu'un substrat de silicium standard, aussi appelé "bulk"). L'une des limites de cette

intégration réside dans la faible dissipation de la chaleur produite par les dispositifs. Ceci entraîne un auto-échauffement, qui peut mener à une dégradation de ses performances à fort courant.

La technologie FDSOI, permet d'obtenir un fonctionnement plus rapide et à basse tension du transistor ainsi qu'une meilleure gestion de l'énergie. Ces caractéristiques en font une alternative adaptée aux mémoires SRAM, permettant un fonctionnement à basse tension et avec des courants de fuite extrêmement faibles, tout en conservant une performance comparable aux mémoires SRAM dite « classiques ». La technologie FD-SOI est également utilisée pour la conception de systèmes analogiques, où l'on retrouve les mêmes avantages d'utilisation.

2. Les technologies CMOS avancées

Dans cette partie nous allons nous intéresser plus spécifiquement à l'empilement de grille, ainsi qu'au canal de grille, des technologies 28nm FDSOI et 14nm FDSOI, qui sont les éléments que nous avons étudiés au cours de cette thèse.

2.1. L'empilement High- κ /couche interfaciale

Le dioxyde de silicium est historiquement le premier matériau utilisé pour former la grille des transistors. En effet, la facilité de réalisation de cet oxyde (par simple oxydation d'une couche superficielle du silicium, matériau de base du transistor), sa constante diélectrique relativement élevée (qui en fait un bon isolant) et sa grande stabilité chimique, sont autant d'avantages qui ont permis à ce matériau de s'imposer. Cependant, avec la miniaturisation des transistors, ce matériau a atteint ses limites, comme nous allons le voir.

L'une des contraintes à respecter avec la miniaturisation est la conservation de la capacité de l'oxyde de grille. L'expression de la capacité d'un condensateur plan est la suivante :

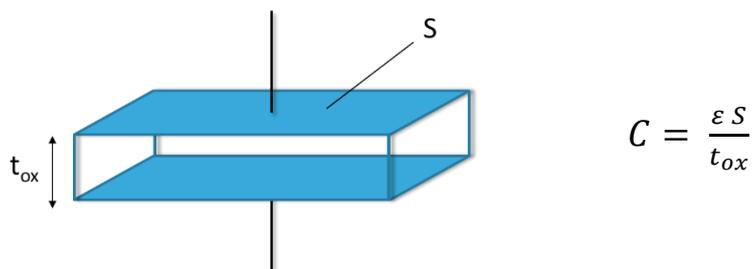


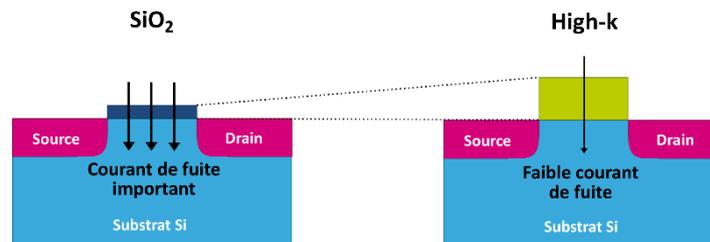
Figure 9 : Représentation schématique d'un condensateur.

Avec ϵ la permittivité diélectrique de l'oxyde
 S la surface des électrodes
 t_{ox} l'épaisseur de l'oxyde

Ainsi si l'on souhaite conserver la capacité de l'oxyde de grille tout en réduisant la surface des électrodes, il est nécessaire de réduire l'épaisseur de l'oxyde. Cependant, pour des épaisseurs trop faibles (de l'ordre du nanomètre), le courant de fuite dans la grille de SiO₂ par effet tunnel n'est plus négligeable, ce qui a pour conséquence de réduire les performances du transistor [LO97].

2.1.1. Les matériaux High-κ

La solution pour réduire ces courants de fuite est l'utilisation de matériaux dont la constante diélectrique est très élevée, dits matériaux *High-κ* (la permittivité diélectrique étant aussi notée κ). Ainsi, à capacité électrique égale, un matériau High-κ aura une épaisseur physique plus grande qu'un diélectrique dont la permittivité est plus faible. Ceci permet donc au matériau High-κ d'être plus résistant au courant par effet tunnel, comme schématisé sur la *Figure 10*.



$$C_{SiO_2} = \frac{\epsilon_{SiO_2} \cdot S}{t_{SiO_2}} = \frac{\epsilon_{High-\kappa} \cdot S}{t_{High-\kappa}} = C_{High-\kappa} \quad (1.1)$$

Figure 10 : Comparaison entre l'oxyde SiO₂ et un oxyde High-κ pour la réalisation de l'oxyde de grille.

L'oxyde de grille a donc évolué avec la miniaturisation des transistors, passant de l'oxyde de silicium à des matériaux High-κ tels que des diélectriques à base d'hafnium (HfO₂ ou HfSiON) [ROT02] [BUC01]. L'empilement de grille High-κ Metal Gate (dit HKMG) pour les technologies 14nmFDSOI et 28nmFDSOI utilise d'ailleurs un HfO₂ nitruré par plasma.

Le HfO₂ est considéré comme le meilleur remplaçant du SiO₂. En effet celui-ci présente une large bande interdite, une forte constante diélectrique (environ 25) ainsi qu'une bonne stabilité thermique [ROB06].

La nitruration du HfO₂, pour former du HfON, permet de plus d'améliorer les caractéristiques du matériau. En effet, la nitruration permet :

- de supprimer la cristallisation du matériau au cours des différents recuits haute température (ayant lieu après le dépôt du HfON) [KAN02] [CHO02]
- de supprimer la pénétration du bore (utilisé pour doper la source et de drain des transistors p-MOS) [CHO02]
- de réduire les courants de fuite [CHO02], en augmentant encore la constante diélectrique

2.1.2. Couche interfaciale

Le dépôt d'une couche de HfO_2 à même le silicium entraîne la formation d'une couche de SiO_2 interfaciale [ROB06] par diffusion de l'oxygène, présent dans la couche de HfO_2 , vers le substrat de silicium pendant le recuit post-déposition de la couche de HfO_2 .

De plus, le dépôt du HfO_2 sur silicium n'est pas favorable à une croissance bidimensionnelle et résulte en la formation d'îlots due à une énergie de nucléation plus grande sur le silicium que sur le HfO_2 .

Ainsi, La croissance préalable d'une fine couche d'oxyde de silicium interfaciale (de l'ordre de 12\AA), d'une qualité supérieure à celle de l'oxyde natif, permet d'éviter la formation d'une couche de SiO_2 de mauvaise qualité et d'obtenir une couche en deux dimensions, plus lisse et avec une densité constante [GRE02]. Cette couche interfaciale, aussi appelée interfacial layer (IL), présente une permittivité diélectrique beaucoup plus faible que l'oxyde d'hafnium, puisque la permittivité diélectrique du SiO_2 est de l'ordre de 3,9 contre environ 25 pour le HfO_2 [KIR02]. Il faut donc que l'épaisseur déposée ne soit pas trop grande sous risque de diminuer de façon trop importante la permittivité totale de l'ensemble (High- κ + IL).

En effet la capacité de l'empilement High- κ /IL s'exprime comme suit :

$$C_{grille} = \frac{1}{1/C_{HK} + 1/C_{IL}} = \frac{1}{\frac{t_{HK}}{\varepsilon_{HK} \cdot S} + \frac{t_{IL}}{\varepsilon_{IL} \cdot S}} \quad (1.2)$$

Avec C_{HK} la capacité du High- κ
 C_{IL} la capacité de la couche interfaciale

Avec $\varepsilon_{IL} < \varepsilon_{HK}$, plus l'épaisseur de l'IL sera grande devant celle du High- κ , plus la capacité totale sera réduite.

L'ajout d'azote par nitruration dans le SiO_2 permet d'améliorer les caractéristiques de la couche interfaciale. De plus, la nitruration des oxydes a été largement utilisée dans les technologies plus anciennes. Son procédé est donc bien connu et maîtrisé, ce qui en fait une solution de choix. Ainsi, l'azote permet :

- de réduire la pénétration et la diffusion des impuretés telles que le bore [HAB94] qui entraînent l'apparition de défauts dans l'oxyde [SAS04].
- d'avoir un oxyde plus résistant aux électrons chauds [KUR93], permettant ainsi d'avoir un composant plus fiable.
- d'avoir un oxyde de grille interfacial présentant une meilleure constante diélectrique, puisque la constante diélectrique du SiON est comprise entre 4 et 7 [YIM11].

2.2. Procédés de formation de l'empilement HfON/SiON

2.2.1. SiON

La couche d'oxyde interfaciale est obtenue, dans un premier temps, en oxydant le substrat de silicium. La méthode d'oxydation choisie pour réaliser l'oxyde de silicium est la méthode « enhanced In Situ Steam Generation » (eISSG), qui est une oxydation humide réalisée sous N_2O avec une dilution d'hydrogène de 1% environ. La présence du H_2 permet de décomposer le N_2O et de libérer les atomes d'oxygène. L'atmosphère de N_2O/H_2 génère une concentration atomique en oxygène plus faible que pour une atmosphère de O_2/H_2 . La cinétique d'oxydation est alors plus lente ce qui permet d'obtenir un meilleur contrôle de l'épaisseur d'oxyde déposée ainsi que des épaisseurs d'oxyde déposées plus fines.

La silice est ensuite nitrurée afin d'obtenir de l'oxynitride de silicium SiON. La méthode utilisée pour nitrurer l'oxyde est la nitruration RTN (Rapid Thermal Nitridation, nitruration thermique rapide). Cette technique consiste à exposer l'échantillon à des températures comprises entre $950^\circ C$ et $1150^\circ C$, dans une atmosphère de NO, à pression atmosphérique, ce qui permet l'incorporation préférentiellement d'azote à l'interface Si/SiO₂ [BID01] [BIE05]. Cette nitruration se déroule en deux temps : tout d'abord les molécules de NO diffusent à l'interface Si/SiO₂ par mécanisme interstitiel, puis celles-ci réagissent avec le silicium pour former des liaisons Si-N et Si-O [CAN01].

2.2.2. HfON

La réalisation de cette couche se déroule en deux étapes : la croissance de la couche de HfO₂, puis la nitruration de celle-ci. Le dépôt de la couche de HfO₂ est réalisé par ALD (Atomic Layer Deposition) à relativement faible température ($500^\circ C$). Ce procédé se découpe en plusieurs étapes :

- la plaque subit d'abord un nettoyage chimique de sa surface
- de l'eau est ensuite envoyée afin de former des sites d'absorption -OH à la surface de la plaque
- enfin, le précurseur de HfCl₄ (initialement sous forme solide et chauffé afin de se trouver sous forme gazeuse puis transporté par un gaz neutre (N_2)) et l' H_2O sont envoyés l'un après l'autre sous forme de cycle : pulse de HfCl₄ → purge → pulse de H_2O → purge. La croissance de la couche HfO₂ s'obtient en répétant plusieurs fois ces cycles. Au cours de cette étape, du HCl ainsi que des excédents de précurseurs sont dégazés.

Le flux des précurseurs circule à l'horizontale sur la plaque, comme schématisé sur la *Figure 11*.

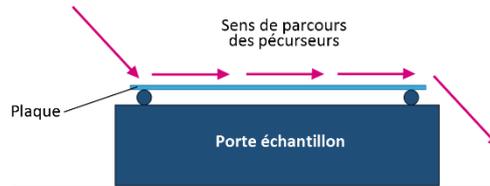


Figure 11 : Sens du flux des précurseurs sur la plaque lors de l'ALD.

La vitesse moyenne de croissance de la couche d'HfO₂ par ALD sur SiON est de 0,56 Å/cycle. Le dépôt par ALD est précis, conforme, il n'entraîne pas de recroissance de l'interface et permet d'obtenir des couches amorphes de HfO₂.

Une fois que la couche de HfO₂ est formée, une nitruration par plasma est réalisée afin d'obtenir une couche de HfON. Pour cette nitruration, appelée DPN (Decoupled Plasma Nitridation), l'utilisation d'un plasma pulsé de N₂ permet de dissocier les molécules de N₂ en créant ainsi des radicaux d'azote tels que N*, N⁺ ou N²⁺. Les espèces ioniques N⁺ et N²⁺, accélérées par un champ électrique, sont ensuite implantées et pénètrent le réseau de HfO₂ pour se substituer à un atome d'oxygène et former des liaisons Hf-N. Pour ce procédé, contrairement à la nitruration thermique (RTN), la température de l'échantillon est de l'ordre de 27°C.

2.3. Le canal de grille de SiGe

Malgré une mobilité des électrons et des trous relativement basse (1450 cm².V⁻¹.s⁻¹ pour les électrons, 450 cm².V⁻¹.s⁻¹ pour les trous), le silicium a longtemps été utilisé pour former le canal de grille des technologies CMOS. En effet ce dernier présente de nombreux avantages, dont :

- l'existence d'un oxyde stable (SiO₂),
- une très bonne qualité électrique de l'interface SiO₂/Si
- la possibilité de réaliser des substrats de silicium à faible coût et de haute qualité.

Cependant, au cours des dernières années, l'alliage silicium-germanium a remplacé le silicium pour former le canal de grille des transistors MOS de type p. Grâce à une amélioration des procédés de dépôt sur substrat silicium, le SiGe s'est montré être un candidat viable pour remplacer le silicium. De plus, l'introduction d'une contrainte dans la couche de SiGe entraîne une courbure des bandes et donc une modification des différentes masses effectives [SHI11]. Or la mobilité des porteurs μ est directement liée à leur masse effective m^* par la relation suivante :

$$\mu = \frac{\tau q}{m^*} \quad (1.3)$$

Avec τ le temps moyen entre deux collisions
 q la charge élémentaire du porteur

Ainsi, pour les technologies 14nm et 28nmFDSOI, le canal de silicium est remplacé par un canal de SiGe de 7nm d'épaisseur. De plus, la méthode de dépôt de cette couche permet d'assurer la présence d'une contrainte dans cette couche (comme nous allons le voir dans la partie suivante), conduisant à une augmentation de la mobilité des trous.

2.4. Processus de formation du canal de grille de SiGe : le procédé de condensation

Le procédé de formation du SiGe, connu sous le nom de condensation ou d'enrichissement [DAV15] [SUH11] [VIN07], est représenté schématiquement sur la *Figure 12* :

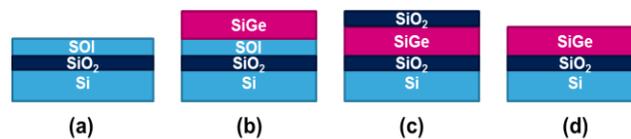


Figure 12 : Différentes étapes de formation du canal de grille de SiGe sur un substrat FDSOI.

Ce procédé se déroule en trois étapes, à partir d'un substrat sur isolant (SOI) (a) :

- une couche de SiGe est déposée par epitaxie sur ce substrat (b).
- cette couche est ensuite oxydée à haute température, ce qui entraîne la formation d'une couche d'oxyde de silicium au-dessus du SiGe, ainsi que la migration des atomes de germanium dans le substrat de silicium (c). En effet, le silicium du SiGe s'oxyde préférentiellement, entraînant la formation du SiO₂ surfacique et la « poussée » des atomes de germanium vers la profondeur.
- Finalement, la couche d'oxyde est retirée pour obtenir une couche de SiGe sur une couche de SiO₂ (d).

Le procédé de condensation a été exposé pour la première fois en 2001 par Tezuka *et al.* [TEZ01] du groupe Toshiba-MIRAI. Cette technique innovante été initialement conçue pour produire des couches de haute qualité de germanium sur isolant (GeOI, Germanium-On-Insulator) ou de silicium-germanium sur isolant (SGOI, SiGe-On-Insulator), utilisées comme couches tampons pour la croissance de canal de silicium contraint. Ce n'est qu'en 2003 que l'idée d'utiliser cette technique pour former des couches contraintes en compression de SiGe, utilisées comme canal de grille sur isolant, est publiée [NAK03]. Cette technique porte le nom de « condensation » car la composition finale de la couche de SiGe est plus grande que celle de la couche initialement déposée (dans le cas où la couche de SOI est plus fine que la couche initialement déposée).

3. La métrologie

Malgré leur développement important, le progrès des nanotechnologies est impacté par la difficulté de mise en œuvre des techniques de métrologie et d'instrumentation adaptées au domaine nanométrique. Le monde scientifique s'accorde sur le fait que le développement de ces dernières aurait un effet catalyseur sur la recherche et le développement des nanotechnologies [ITR15].

Les besoins métrologiques s'expriment à tous niveaux de la chaîne de valeur : de la recherche fondamentale, en passant par les laboratoires R&D et jusqu'à la chaîne de production.

Ainsi, l'essor des nanotechnologies nécessite le développement de moyens de caractérisation fiables pour répondre aux attentes industrielles.

3.1. Historique de la métrologie

Dès les premières civilisations, il a été nécessaire d'effectuer des mesures notamment pour tout ce qui devait être acheté, payé ou troqué au poids. Pour éviter toutes contestations entre marchands et clients, des « mesures de référence », que nous appelons aujourd'hui étalons, sont très rapidement apparues. La longueur, nécessaire à évaluer les distances ou les déplacements afin de repérer sa position dans l'espace, a également été standardisée par l'homme. Les traces les plus anciennes de systèmes de mesure ont été découvertes en Mésopotamie, ainsi qu'en Egypte ancienne, où des illustrations attestant de l'utilisation de systèmes de mesure ont été retrouvés. Jusqu'au 18^{ème} siècle, les grandeurs sont souvent évaluées en utilisant les caractéristiques de l'être humain. On retrouve ainsi, par exemple, le pied, le pouce, la toise ou encore la coudée, qui pouvaient naturellement varier considérablement d'un individu à l'autre. De plus, chaque pays, chaque province, voire chaque ville ou village d'une même région disposait de ses propres unités de mesure, ce qui complexifiait les échanges commerciaux, ainsi que la diffusion des connaissances.

A l'époque de la Révolution française, des scientifiques français, inspirés par l'esprit des Lumières, créent un système de référence basé sur des références naturelles universelles, invariables, accessibles à tous et sans rapport à une personne particulière. Le mètre est ainsi créé le 7 avril 1795 avec la loi du « 18 germinal an III » qui met en place les unités du système métrique. Celui-ci est alors défini comme la dix millionième partie du quart du méridien terrestre. Le système métrique est alors rapidement adopté par de nombreuses nations, puisque le 20 mai 1875, dix-sept états signent à Paris la Convention du mètre. Ce traité donne naissance au Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) et représente le point de départ de la métrologie internationale.

Depuis ce traité, la métrologie s'est considérablement améliorée et est en perpétuelle évolution. Ce sont les progrès technologiques qui sont à l'origine de cette recherche d'amélioration des unités et des moyens de mesure. Si l'incertitude de mesure du « pouce » était acceptable pour l'époque, de nos jours des moyens de mesure beaucoup plus précis sont requis notamment pour mesurer des dimensions très petites, comme des nanoparticules.

Aujourd'hui, l'incertitude métrologique est directement traitée par des méthodes statistiques à partir de la variabilité des valeurs mesurées.

La métrologie se divise en trois grandes catégories :

- **la métrologie scientifique** : base de la métrologie, puisqu'elle correspond à la mise en place des définitions des unités de mesures et consiste à développer et maintenir des étalons de référence reconnus.
- **la métrologie industrielle** : associée à un organisme, un laboratoire ou une industrie. Celle-ci permet de garantir la fiabilité des mesures, lors d'un processus de fabrication par exemple, et s'accompagne de nombreuses normes de certification de qualité ou d'accréditation.
- **la métrologie légale** : ayant pour but d'établir la validité des mesures dans les domaines soumis à des exigences réglementaires (*e.g.* transactions commerciales).

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous intéresserons plus particulièrement à la métrologie industrielle. Une description plus détaillée en est faite dans la partie suivante.

3.2. Métrologie industrielle

Afin de maîtriser la qualité des produits et ainsi d'améliorer la compétitivité, il est essentiel d'assurer une fiabilité et une traçabilité des mesures effectuées par les industriels. La métrologie industrielle est donc un outil qui permet, par la maîtrise de la mesure, de :

- maîtriser la qualité et la conformité des produits
- diminuer les coûts
- assurer une meilleure rentabilité, ainsi qu'une meilleure compétitivité
- répondre aux exigences du client

Une bonne maîtrise de la mesure commence par une prise en compte des différents paramètres pouvant dégrader le résultat de la mesure. Parmi ces paramètres, les plus influents sont les suivants :

- l'équipement de mesure
- la méthode de mesure utilisée
- l'opérateur
- l'environnement dans lequel est effectuée la mesure
- le produit mesuré

Ainsi, le résultat d'une mesure ne peut pas s'exprimer sous la forme d'une valeur numérique unique mais doit être donné avec une incertitude de mesure, qui va refléter l'effet des cinq paramètres précédents sur la mesure. Cette incertitude permet de donner une indication sur la fiabilité de la mesure à laquelle elle est associée. C'est pourquoi les différentes instances nationales (*e.g.* le Laboratoire national de métrologie et d'essais, (LNE)) ou internationales (*e.g.* le Bureau international des poids et mesures, (BIPM)), qui déterminent les normes et exigences en matière de maîtrise des processus de

mesure, imposent la prise en compte de l'incertitude de mesure dans la déclaration de conformité d'un produit.

Dans ce cadre, les entreprises sont amenées à entretenir des relations directes ou indirectes (*e.g.* via des laboratoires d'essais et d'étalonnage accrédités), avec ces instances, telle que l'organisation internationale de normalisation (ISO, International Organization for Standardization). Celle-ci a pour but de produire des normes internationales dans les domaines industriels et commerciaux, que l'on appelle « normes ISO ». Ainsi, la norme ISO 9001, qui fixe les procédures à respecter par les entreprises dans le domaine de la métrologie, souligne l'importance de l'incertitude de mesure : « les incertitudes de mesure sont connues et compatibles avec l'aptitude requise en matière de mesurage ».

Pour répondre à ces exigences, l'étalonnage des instruments de mesure devient obligatoire. En effet celui-ci permet, à partir d'étalons de référence, d'évaluer les erreurs systématiques et aléatoires des instruments de mesure. Cependant cette disposition n'est pas la seule à prendre. Comme vu précédemment, l'équipement de mesure n'est pas le seul responsable de l'erreur de mesure. Il est donc nécessaire de prendre en considération les erreurs provenant de la méthode de mesure utilisée, de l'opérateur, de l'environnement dans lequel est effectuée la mesure et du produit mesuré. Pour cela, l'ISO a également édité un référentiel permettant d'évaluer l'incertitude totale de mesure : le « Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure » (GUM 1995, Guide to the expression of uncertainty in measurement).

Afin de maîtriser la qualité et la conformité des produits tout en tenant compte de l'incertitude de mesure, l'industrie automobile introduit dans les années soixante-dix le concept de « capabilité » du processus de mesure. **Cette méthode expérimentale, appliquée depuis dans d'autres secteurs d'activité, permet d'évaluer l'aptitude d'un équipement de métrologie à déterminer des variations de procédé au regard d'intervalles de tolérance mentionnés dans le cahier des charges, en fonction de l'incertitude de mesure.**

3.3. Métrologie et microélectronique

3.3.1. Besoins de caractérisation

La métrologie est un point clé pour atteindre et maintenir les performances attendues des dispositifs fabriqués en microélectronique. Les deux principaux objectifs de la métrologie dans ce domaine sont :

- contrôler les différents procédés : cette métrologie de contrôle se traduit par des étapes d'inspection, qui sont effectuées tout au long de la chaîne de production afin de déterminer si les différentes étapes du processus de fabrication répondent aux exigences de production.
- analyser les procédés : cette métrologie d'analyse consiste à développer, améliorer et tester de nouveaux procédés, à trouver la source des problèmes qui se posent ainsi qu'à caractériser les équipements et leurs performances.

Afin de fournir des résultats présentant un degré élevé de fiabilité, chaque étape métrologique doit présenter une résolution, une justesse et une répétabilité adéquates. De plus, les

équipements métrologiques sous automatisation doivent également présenter un débit de mesure important, ainsi qu'une sensibilité aux variations des procédés adaptée à chacun d'entre eux. La métrologie de contrôle des procédés requiert une sensibilité modérée afin de déterminer si ceux-ci opèrent dans les limites de variation. La métrologie d'analyse des procédés demande, elle, une plus grande sensibilité afin de mieux visualiser les différents effets de la variation du procédé au cours des mesures d'optimisation d'un procédé (réalisées sur une gamme opérationnelle plus large, avec un nombre de variables plus élevé).

La maîtrise précise des couches déposées étant indispensable, plusieurs paramètres sont contrôlés et analysés au cours des différents procédés de réalisation. En voici quelques exemples :

- les dimensions critiques, pour des procédés de lithographie ou de gravure
- la composition, l'épaisseur, la structure cristalline des couches déposées pour des procédés de dépôts (*e.g.* épitaxie, oxydation...)
- la rugosité, les contraintes pour des procédés de dépôts ou de gravure
- les caractéristiques électriques (*e.g.* la résistivité, la concentration de porteur de charge, la mobilité des porteurs de charge, la résistance de contact...) pour des procédés de dépôts métalliques ou isolants et pour des procédés d'implantation

Le suivi métrologique en ligne pour le contrôle des différents procédés nécessite la mise en place de techniques de caractérisation qui sont (idéalement) à la fois non destructives, non invasives et rapide. Les techniques optiques, de microscopie électronique ou à sonde locale et plus récemment les techniques de spectrométrie par rayons X, font partie des métrologies utilisées car elles sont capables de répondre à ces exigences.

3.3.2. Métrologie et miniaturisation

La miniaturisation constante des dispositifs, qui s'accompagne d'une complexification des empilements, présente de nombreux challenges pour la métrologie. Ainsi, avec la miniaturisation des composants, les techniques de métrologie se sont diversifiées pour répondre aux besoins de caractérisation. Leur nombre n'a cessé d'augmenter pour accompagner l'évolution des nœuds technologiques, comme on peut le voir sur la *Figure 13* :

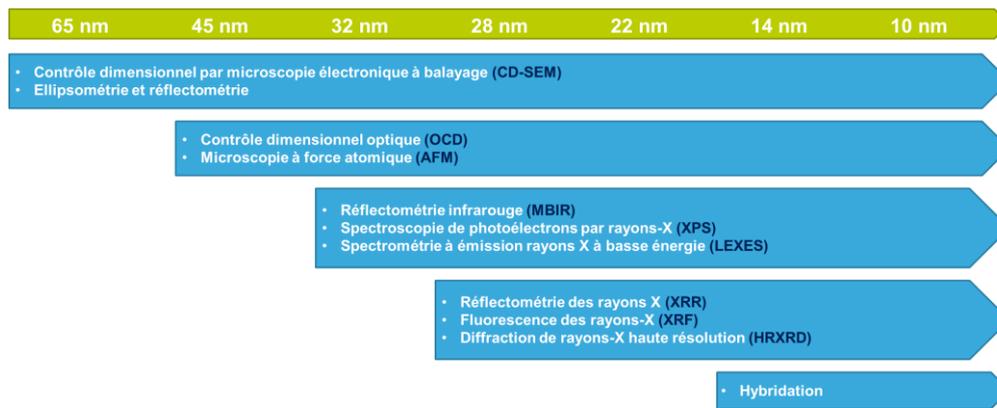


Figure 13 : Evolution des techniques de métrologie en fonction des nœuds technologiques (issue de [DUR16], données extraites de [ITR15]).

Avec l’alternance de films très minces, les techniques de métrologie usuelles, basées sur des mesures en « volume », deviennent dans certains cas difficiles à mettre en œuvre. **C’est pourquoi on constate une émergence de l’utilisation des techniques à rayons X, comme la spectrométrie de fluorescence X (XRF), la réflectivité de rayons X (XRR), la spectroscopie à émission rayons X à basse énergie (LEXES) ou la spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS), auparavant réservées aux laboratoires de caractérisation.** Non-destructives, ces techniques d’analyse ont été largement améliorées, notamment par une diminution de la taille des faisceaux de rayons X et une automatisation qui permettent leur utilisation sur des surfaces de mesure réduites et dans un contexte industriel [WYO05].

Parmi ces différentes techniques, la spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS) est en train de prendre une place de plus en plus importante dans les techniques de suivi de procédés actuellement à disposition. Bien connue pour l’étude quantitative en épaisseur et en composition chimique sur des films d’environ 10nm, l’XPS est prometteur pour le suivi métrologique des technologies du futur. Malgré cette large adoption comme nouvelle méthode de mesure en ligne, plusieurs aspects de la technique elle-même restent encore à étudier pour en maximiser les bénéfices et le potentiel, comme nous allons le voir dans la suite de ce chapitre.

3.3.3. Structures de mesure pour la qualification des procédés

Le suivi des procédés est assuré par les différents équipements de métrologie, comme nous l’avons vu précédemment. Cependant, bien qu’une mesure sur dispositifs soit plus économique, leurs faibles dimensions et les effets de certaines techniques de suivi métrologique sur ces derniers, rendent une mesure directe sur dispositif non envisageable.

Ainsi, des structures dédiées à la mesure en ligne ont été intégrées directement sur les produits. Ces structures, situées dans les lignes de découpe sacrificielles des circuits et associées à chaque puce présente sur le produit, ne sont utiles qu’au suivi des procédés, et ne font donc pas partie de la puce finale. Située sur une même ligne, celles-ci peuvent être nombreuses et souvent de composition différente, afin d’être représentative d’un procédé spécifique à surveiller. La *Figure 14* présente une image d’un chemin de découpe présentant

plusieurs structures de mesure planaires. Chaque structure présente différents empilements, chacun représentatif d'une partie du circuit, c'est pourquoi les structures n'ont pas toutes la même couleur et sont numérotées afin de pouvoir être différenciées.

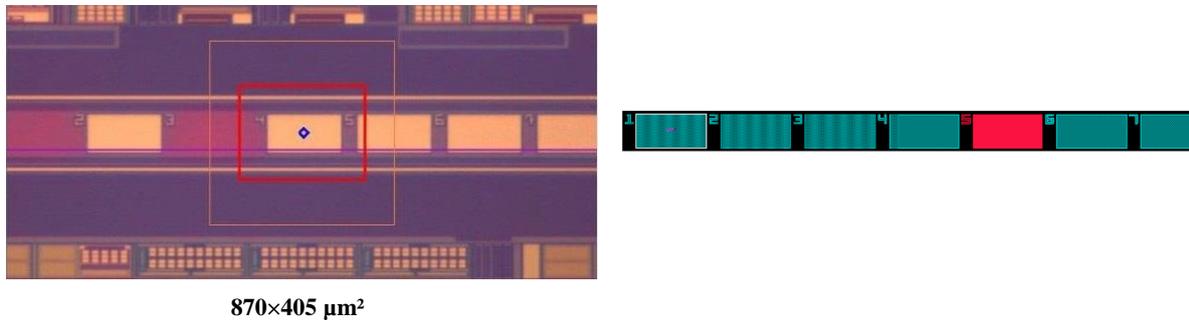


Figure 14 : Image d'un chemin de découpe (à gauche) et schéma des structures de mesure (à droite).

La dimension de ces structures, de l'ordre de plusieurs centaines de micromètres (en général $50*100\mu\text{m}^2$), est limitée par la taille des faisceaux des techniques mises en œuvre et/ou la résolution de la source illuminatrice. De plus, les structures de mesure sont généralement planaires et ne contiennent qu'une seule ou que quelques étapes de la totalité du procédé de fabrication. La nécessité d'avoir des niveaux de stabilité importants pour le suivi métrologique explique la simplicité de ces structures. Cependant, l'utilisation de structures de mesure à trois dimensions, plus représentatives du circuit, tend à se développer.

Le suivi des procédés sur une même plaque est donc assuré par la réalisation de mesures directement dans ces structures de mesure. Ceci permet de détecter des anomalies de procédé inter-plaque (d'une plaque à l'autre) mais également intra-plaque (d'une puce à l'autre).

3.3.4. Métrologie pour la qualification des équipements de procédé

Comme nous venons de le voir, la métrologie est utilisée pour contrôler les différents procédés, en mesurant dans des structures de mesure, mais elle est également utilisée pour analyser les équipements de procédé.

Comme nous l'avons vu dans la *partie 3.3.1.*, cette métrologie d'analyse consiste à caractériser les équipements et leurs performances. Pour cela, des échantillons sont réalisés sur des plaques 300 mm, sans motif et sans structure de mesure ; on parle d'échantillons « pleine plaque ». La mesure sur les équipements de métrologie de ces échantillons permet de suivre les performances des équipements de procédé, et de détecter rapidement des variations non souhaitées des procédés. Ce suivi est appelé "monitoring" (« contrôle » en français).

4. Besoins métrologiques au niveau de la grille

L'objectif principal de cette thèse est d'explorer de nouvelles approches de mise en œuvre de la technique XPS tant dans la méthodologie d'utilisation que dans les structures de tests étudiées (motifs en trois dimensions). Ainsi, dans cette partie, les besoins métrologiques qui existent actuellement au niveau de la grille des technologies CMOS avancées sont présentés.

4.1. L'empilement HfON/SiON

Les avantages de l'XPS pour le contrôle en ligne des oxydes nitrurés ont déjà été démontrés, mettant en évidence l'évolution dont a pu bénéficier la technique pour devenir compatible avec des exigences industrielles comme la rapidité de mesure, la justesse, la traçabilité, la fidélité et surtout la capacité de mesure vis-à-vis des tolérances procédés exigées [LEG08]. De plus, de récents travaux de thèse ont également montré la pertinence de l'XPS pour caractériser la diffusion d'espèces au sein de l'empilement HKMG [KEC13]. Cependant, des besoins métrologiques plus pointus émergent dans un contexte de suivi industriel.

L'extraction de l'épaisseur et des pourcentages atomiques des espèces qui composent les films étudiés par XPS nécessitent une modélisation spécifique de chaque couche mince qui compose l'empilement. Elle est d'autant plus complexe que de nombreuses hypothèses sont faites sur les facteurs théoriques et expérimentaux (paramètres instrumentaux, paramètres physiques ...) mais également sur la nature des interfaces en présence et sur l'homogénéité des couches. **Dans le cadre de profils chimiques non-uniformes, l'erreur de mesure sur les résultats d'épaisseur et de composition obtenus est inconnue.** Or l'empilement de grille des technologies CMOS avancées présente plusieurs challenges du point de vue profilométrie chimique :

- Nitruration de l'oxyde d'interface: l'incorporation d'azote dans l'oxyde d'interface est réalisée par Rapid Thermal Nitridation (RTN), procédé de nitruration thermique utilisé dans des technologies microélectroniques et connu pour ségréger l'azote à l'interface avec le substrat [BID01] [BIE05]. Ainsi, cette non-uniformité en composition **doit être connue avec précision pour établir une modélisation juste des spectres XPS** et ainsi quantifier de façon précise l'épaisseur et le pourcentage atomique en azote. En effet, ce dernier a un impact direct sur les caractéristiques électriques du composant final. La *Figure 15* présente l'évolution de la tension de seuil (V_T) des transistors nMOS et pMOS, pour la technologie 14nmFDSOI, en fonction de la dose d'azote introduite dans la couche interfaciale SiON. Ainsi on peut voir que la tension de seuil est directement liée à la dose d'azote présente dans la couche SiON. Un contrôle précis de la composition en azote de cette couche est donc primordial.

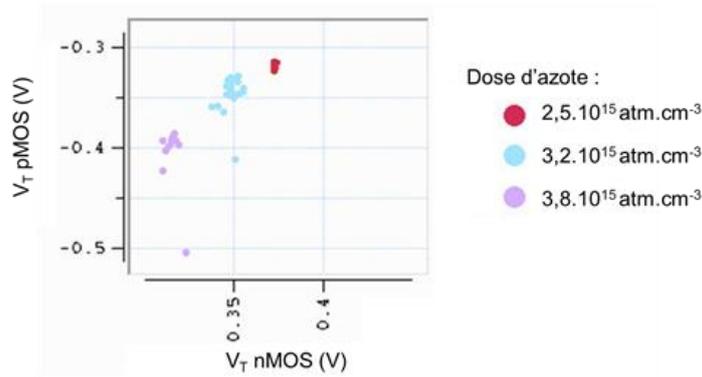


Figure 15 : Evolution de la tension de seuil (V_T) des transistors nMOS et pMOS, de la technologie 14nmFDSOI, en fonction de la dose d'azote introduite dans la couche interfaciale SiON.

- Nitration du diélectrique à haute permittivité (typiquement HfO_2 nitruré [GUY09]): le procédé de nitration est ici une nitration par plasma (DPN). Encore une fois le profil d'azote dans ces couches doit être connu, ainsi que l'état d'interface entre la couche de HfON et celle de SiON.

Cependant, le profil de répartition de l'azote dans la couche et l'interface avec l'oxyde inférieur ne sont pas bien connus. Il y a d'ailleurs débat dans la littérature sur la nature de cette interface dans le cas de l'empilement $\text{HfSiO}/\text{SiO}_2$, probablement une phase mixte du type $(\text{HfO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ et pour laquelle une nitration d'une des deux couches permettrait d'éviter cette ségrégation [OCN06]. L'étude de l'interface de l'empilement HfON/SiON a fait l'objet d'un nombre beaucoup plus réduit de publications [CHA03], bien que l'interface de l'empilement $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ avec et sans nitration ait été largement analysée [REN02] [LEE04] [KIR02], avec des conclusions différentes. Pourtant, il est indispensable de connaître sa nature. **En effet, pour modéliser au plus juste les spectres XPS obtenus sur un tel empilement, et ainsi pouvoir quantifier avec précision la composition de ces couches ainsi que leur épaisseur, il est nécessaire de prendre en compte toutes les liaisons chimiques et toutes les interfaces possibles afin d'affiner la déconvolution des pics XPS.**

4.2. Canal de grille de SiGe

La nature du profil de germanium dans le canal de grille a un impact direct sur les caractéristiques électriques du transistor : il est donc impératif de le maîtriser lors du processus de condensation. En effet, Takagi *et al.* ont montré que plus le gradient de germanium est faible dans la couche de SiGe, plus grande est la valeur de la tension de compression [TAK10]. Or, il est désormais largement connu qu'un film de SiGe contraint présente une mobilité de trous supérieure à un film relaxé [FIS96] [UCH05]. L'accès au profil de germanium dans le canal de grille représente donc un atout afin de mieux comprendre l'impact des différentes étapes de réalisation du canal de grille sur ce profil et ainsi de mieux contrôler les caractéristiques du transistor.

Au cours du processus de formation du canal de SiGe, le pourcentage de germanium et l'épaisseur du canal de SiGe doivent également être précisément suivis et contrôlés afin

d'atteindre les performances désirées du transistor. Les techniques de métrologies usuelles deviennent difficiles à mettre en œuvre sur des couches dont l'épaisseur ne cesse de diminuer et dont la complexité d'empilement augmente. Au cours du processus de condensation, et plus précisément juste après épitaxie du SiGe sur SOI (étape (a) de la *Figure 12*), la faible épaisseur du SiGe ($\sim 70\text{\AA}$) et la complexité de l'empilement ne permettent pas l'utilisation de l'ellipsométrie ni de l'XRD (X-ray Diffraction, diffractométrie de rayons X). En effet, si la mesure par ellipsométrie permet d'accéder, à partir des propriétés optiques (*i.e.* l'indice optique n et le coefficient d'extinction k) à l'épaisseur de la couche de SiGe et à la densité de celle-ci, la valeur du pourcentage de germanium est ensuite calculée à partir de la densité et de l'épaisseur mesurée : la valeur du pourcentage de germanium et de l'épaisseur de la couche de SiGe sont donc corrélées.

Quant à l'XRD, lui, ne permet pas d'obtenir des résultats fiables sur de faibles épaisseurs, puisque cette technique repose sur de la diffraction de rayons X et nécessite donc une quantité minimum de volume de matière diffractante pour obtenir un signal exploitable. La limite d'analyse en épaisseur et en composition par XRD se situe autour de 70\AA d'épaisseur.

L'XPS, adapté aux mesures d'extrême surface, pourrait donc être une solution. Cependant, dans le cas d'un empilement SiGe/Si, l'XPS seul n'est pas capable de déterminer ces deux paramètres indépendamment. En effet, de par la structure de l'empilement (SiGe/Si), il est impossible de différencier la contribution du silicium provenant du substrat de celle du silicium provenant de la couche épitaxiée et donc de déterminer indépendamment l'épaisseur et le pourcentage de germanium qui sont les paramètres critiques de cette étape de procédé. L'utilisation conjointe d'une technique précise de mesure d'épaisseur et de l'XPS en ligne est donc nécessaire pour résoudre ce problème. Des travaux récents ont montré la pertinence d'une analyse conjointe de l'XPS avec un XRF pour déterminer précisément la composition en germanium et l'épaisseur de la couche de SiGe [LHE14]. La combinaison des métrologies, qui est actuellement un axe de développement de la métrologie comme recommandé par l'ITRS [ITR15], semble donc être une solution viable pour améliorer le suivi en ligne du canal de grille.

4.3. Structures 3D

Dans certains cas, la mesure dans les structures de mesure planaires n'est pas possible. C'est notamment le cas des matériaux qui servent d'espaceurs pour les transistors, qui sont présents à la « verticale », sur les flancs des transistors.

De nouveaux matériaux à faible constante diélectrique tels que le SiBCN ou le SiBN sont envisagés afin de réduire les capacités parasites autour de la grille et ainsi augmenter les performances des transistors [KO08] [KIM04]. Or après dépôt de ces couches minces, le produit subit des gravures sèches et des recuits qui peuvent altérer la composition de ces matériaux. Pourtant, c'est justement la présence de certaines espèces qui garantit le comportement isolant de ces films. Le contrôle après ces étapes de procédé est indispensable mais ne peut pas être réalisé dans ce cas. En effet, le matériau utilisé pour former les espaceurs n'est plus présent des structures de tests habituelles après gravure.

Il est ainsi envisagé de développer la mesure XPS sur ces couches d'espaceurs en travaillant sur des motifs en trois dimensions où l'épaisseur sur le pourtour ne devrait pas dépasser la dizaine de nanomètres. Il a déjà été démontré par de précédents travaux que l'étude de la composition après gravure sur les flancs de motifs par XPS résolue en angle était réalisable et

précise [HAA12] [PAR04], et notamment sur des matériaux à faible permittivité [DAR08]. Cependant, ces études ont été réalisées sur un montage XPS spécifique, résolue en angle, qui permet de faire de l'acquisition XPS en balayage angulaire et ainsi adresser spécifiquement les flancs du motif. Ce genre d'appareillage n'est pas disponible pour un usage industriel : l'acquisition est longue, la manipulation des échantillons n'est pas entièrement automatisée et le traitement des données doit être réalisé par l'opérateur. La possibilité de réaliser ces études de composition sur les flancs en émission normale sur un XPS industriel présenterait donc une avancée conséquente pour le suivi industriel. De plus, un suivi sur structure 3D permettrait d'obtenir une information plus représentative des circuits.

5. Conclusion

Dans ce premier chapitre nous avons constaté l'impact de la microélectronique sur notre société. Si le transistor MOSFET a connu un essor phénoménal depuis les années 60, sa progression semble aujourd'hui atteindre les limites de la loi de Moore. Pour répondre aux nouveaux défis de la microélectronique, de nouvelles alternatives aux technologies conventionnelles sont présentées par les industriels. Ainsi, cette thèse s'inscrit dans ce mouvement de technologies alternatives, adopté par STMicroelectronics avec l'introduction de la technologie FDSOI. Cette technologie, basée sur l'insertion d'une couche isolante entre la zone active et le substrat, permet d'obtenir un fonctionnement plus rapide du transistor, à basse tension et avec une meilleure gestion de l'énergie.

Le développement de ces nouvelles technologies nécessite le déploiement de moyens de caractérisation fiables pour assurer les performances de celles-ci et ainsi répondre aux attentes industrielles. C'est pour répondre à ces besoins que la métrologie industrielle a été mise en place. Cet outil, par le contrôle de la mesure, permet, entre autre, de maîtriser la qualité et la conformité des produits, d'assurer une meilleure compétitivité et de répondre aux exigences du client. Ainsi, avec la miniaturisation des composants, les techniques de métrologie se sont diversifiées pour répondre aux besoins de caractérisation toujours plus exigeants. **Avec des architectures composées de films ultra-minces, les techniques de métrologie usuelles, basées sur des caractérisations en « volume », deviennent dans certains cas limitées. C'est pourquoi on constate une émergence de l'utilisation des techniques à rayons X et notamment de la spectroscopie de photoélectrons par rayons X.** Bien connue pour l'étude quantitative en épaisseur et en composition chimique sur des films d'environ 10nm, l'XPS paraît prometteur pour assurer le suivi métrologique des technologies du futur. Cependant, plusieurs aspects de la technique elle-même restent encore à étudier pour en maximiser les bénéfices et le potentiel.

L'empilement de grille des technologies 28nm FDSOI et 14nm FDSOI, composé d'une couche interfaciale de SiON et d'un High- κ HfON, d'un canal de grille de SiGe, et d'espaceurs de SiBCN ou SiBN, est un empilement qui nécessite d'être précisément contrôlé et suivi pour assurer l'intégrité du composant final :

- Pour l'empilement HfON/SiON : la composition en azote et l'épaisseur de ces deux couches
- Pour le canal de grille de SiGe : la composition et l'épaisseur de la couche de SiGe
- Pour les espaceurs SiBCN ou SiBN : la composition de ces matériaux, nécessitant la mise en place d'une mesure directe sur structure à trois dimensions

L'objectif principal de cette étude est ainsi de développer et d'explorer de nouvelles approches de mise en œuvre de la technique XPS tant dans la méthodologie d'utilisation que dans les structures de tests étudiées.

Bibliographie

[BAR48] J. Bardeen, and W.H. Brattain, “The Transistor, A Semi-Conductor Triode”, *Physics Review*, 74, (1948), p. 230-231.

[BID01] M. Bidaud, “Croissance et Caractérisation des Oxydes de Grille Ultra-minces pour les Technologies CMOS 0.10 μ m-0.12 μ m”, Thèse de doctorat (INSA Lyon, LPM - Laboratoire de Physique de la Matière), (2001).

[BIE05] J. Bienacel, “Développement d’un procédé de nitruration par plasma des oxydes de grille pour le noeud technologique 65nm”, Thèse de doctorat CIFRE (Université de Provence, L2MP, STMicroelectronics), (2005).

[BRU97] M. Bruel, B. Aspar, and A.-J. Auberton-Hervé, “Smart-Cut: A New Silicon On Insulator Material Technology Based on Hydrogen Implantation and Wafer Bonding”, *Japanese journal of applied physics*, 36(3S), (1997), p. 1636-1641.

[DEF07] L. De Forest, “Space telegraphy”, Brevet U.S. N°879532, (1907).

[DUR16] A. Durand, “Caractérisation et contrôle industriel des contraintes locales en microélectronique : Applications aux transistors de technologie 20 nm”, Thèse de doctorat CIFRE (Université Grenoble Alpes, CEA LETI, STMicroelectronics), (2016).

[BUC01] E.P. Gusev, E. Cartier, D.A. Buchanan, M. Gribelyuk, and M. Copel, “Ultrathin high- κ metal oxides on silicon: processing, characterization and integration issues”, *Microelectronic Engineering*, 59(1-4), (2001), p. 341-349.

[CAN01] J.L. Cantin, H. Von Bardeleben, L. Gosset, J. Ganem, and I. Trimaille, “Interface Modification of Ultrathin SiO₂-Si (001) by Nitric Oxide Treatment: A comparative electron paramagnetic resonance and nuclear reaction analysis study”, *Journal of non-Crystalline Solids*, 280(1-3), (2001), p. 143-149.

[CHA03] R. Champaneria, P. Mack, R. White, and J. Wolstenholme, “Non-destructive analysis of ultrathin dielectric films”, *Surface and Interface Analysis*, 35, (2003), p. 1028-1033.

[CHO02] H.J. Cho, S.K. Chang, K. Onishi, S. Gopalan, R. Nieh, R. Choi, S. Krishnan, and J.C. Lee, “Structural and electrical properties of HfO₂ with top nitrogen incorporated layer”, *IEEE Electron Device Letters*, 23(5), (2002), p. 249-251.

[COU16] R. Courtland, “Transistors Could Stop Shrinking in 2021”, publié en ligne sur spectrum.ieee.org (2016).

[DAR08] M. Darnon, T.Chevolleau, D. Eon, R. Bouyssou, B. Pelissier, L. Vallier, O. Joubert, N. Posseme, T. David, F. Bailly, and J. Torres, “Patterning of narrow porous SiOCH trenches using a TiN hard mask”, *Microelectronic Engineering*, 85, (2008), p. 2226-2235.

[DAV15] T. David, A. Benkouider, J.-N. Aqua, M. Cabie, L. Favre, T. Neisius, M. Abbarchi, M. Naffouti, A. Ronda, K. Liu, and I. Berbezier, “Kinetics and Energetics of Ge Condensation in SiGe Oxidation”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(43), (2015), p. 24606-24613.

[FIS96] M.V. Fischetti, and S.E. Laux, “Band structure, deformation potentials, and carrier mobility in strained Si, Ge, and SiGe alloys”, *Journal of Applied Physics*, 80(4), (1996), p. 2234-2252.

[GRE02] M.L. Green, M.-Y. Ho, B. Busch, G.D. Wilk, T. Sorsch, T. Conard, B. Brijs, W. Vandervorst, P.I. Räisänen, D. Muller, M. Bude, and J. Grazul, “Nucleation and growth of atomic layer deposited HfO₂ gate dielectric layers on chemical oxide (Si–O–H) and thermal oxide (SiO₂ or Si–O–N) underlayer”, *Journal of Applied Physics*, 92, (2002), p. 7168-7174.

[GUY09] S. Guya, and V.Narayan, “High-κ/Metal gate science and technology”, *Annual Review of Material Research*, 39, (2009), p.181-202.

[HAA12] M. Haass, “Développement de procédés de gravure à base de plasmas réactifs pulsés”, Thèse de Doctorat (Université de Grenoble/LTM), (2012).

[HAB94] F.H.P.M. Habraken, and A.E.T. Kuiper, “Silicon nitride and oxynitride films”, *Materials Science and Engineering*, 12(3), (1994), p. 123-175.

[ITR13] ITRS, “Roadmap for Semiconductors – Metrology”, (2013).

[ITR15] ITRS, “Roadmap for Semiconductors – Metrology”, (2015).

[KAH60] D. Kahng, and J. Atalla, “Metal Oxide Semiconductor (MOS) transistor demonstrated”, Brevet U.S. N°3102230, (1960).

[KAN02] C.S. Kang, H.J. Cho, K. Onishi, R. Choi, R. Nieh, S. Krishnan, and J.C. Lee, “Improved thermal stability and device performance of ultra-thin (EOT<10Å) Gate Dielectrics MOSFETs by using Hafnium Oxynitride (HfO_xN_y), *Symposium on VLSI Technology, Digest of Technical Papers*, (2002), p. 146-147.

[KEC13] A. Kechichian, “Impact de l'environnement du diélectrique sur les performances du transistor pour les noeuds technologiques de 32 nm à 14 nm”, Thèse de doctorat CIFRE (Université Pierre et Marie Curie, CEA-Leti, STMicroelectronics), (2013).

[KIL64] J.S. Kilby, “Miniaturized electronic circuits”, Brevet U.S. N°3138743, (1964).

- [KIM04]** J.G. Kim, J.Y. Ahn, H.S. Kim, J.-W. Lim, Ch.H. Kim, H. Shu, K. Hasebe, S.H. Hur, J.H. Park, H.S. Kim, Y.G. Shin, U.I. Chung, and J.T. Moon, “A highly manufacturable low-k ALD-SiBN process for 60nm NAND flash devices and beyond”, *IEDM Technical Digest. IEEE International Electron Devices Meeting*, (2004), p. 1063-1066.
- [KIR02]** P.D. Kirsch, C.S. Kang, J. Lozano, J.C. Lee, and J.G. Ekerdt, “Electrical and spectroscopic comparison of HfO₂/Si interfaces on nitride and un-nitrided Si(100)”, *Journal of Applied Physics*, 91, (2002), p. 4353-4363.
- [KO08]** C.H. Ko, T.M. Kuan, K. Zhang, G. Tsai, S.M. Seutter, C.H. Wu, T.J. Wang, C.N. Ye, H.W. Chen, C.H. Ge, K.H. Wu, and W.C. Lee, “A Novel CVD-SiBCN Low-K Spacer Technology for High-Speed Applications”, *IEEE Symposium on VLSI Technology, Digest of Technical Papers*, (2008), p. 108-109.
- [KUR93]** T. Kuroi, T. Hamaguchi, M. Shirahata, Y. Okumura, Y. Kawasaki, M. Inuishi, and N. Tsubouchi, “Novel NICE (nitrogen implantation into CMOS gate electrode and source-drain) structure for high reliability and high performance 0.25 μm dual gate CMOS”, *Proceedings of IEEE International Electron Devices Meeting*, (1993), p. 325-328.
- [LEE04]** J.C. Lee, S.-J. Oh, M. Cho, C.S. Hwang, and R. Jung, “Chemical structure of the interface in ultrathin HfO₂/Si films”, *Applied Physics Letters*, 84(8), (2004), p.1305-1307.
- [LEG08]** A. Le Gouil, N. Cabuil, P. Dupeyrat, B. Dickson, M. Kwan, D. Barge, E. Gurer, O. Doctot, and J.-C. Royer, “Gate Oxide Process Control Optimization by XPS in a Semiconductor Fabrication Line”, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 26(4), (2008), p. 805-811.
- [LHE14]** B. L’herron, N. Loubet, Q. Liu, S. Farhat, J. Fullam, J. Gaudiello, S. Rangarajan, B. Sun, W.T. Lee, M. Klare, H. Pois, M. Kwan, Y. Wang, T. Larson, R. Wacquez, and S. Maitrejean, “Silicon-Germanium (SiGe) composition and thickness determination via simultaneous smallspot XPS and XRF measurements”, *Advanced Semiconductor Manufacturing Conference (ASMC) 25th Annual SEMI*, (2014), p. 26-30.
- [LIL30]** J.E. Lilienfeld, “Method and apparatus for controlling electric currents”, Brevet U.S. N°1745175, (1930).
- [LIU16]** P. Liu, J. Pan, T. Chang, T. Tsai, T. Chen, Y. Liu, C. Tsai, B. Lan, Y. Lin, W. Chiang, and C. Tsai, “18.3 Superior Current Enhancement in SiGe Channel p-MOSFETs Fabricated on [110] Surface”, *2006 VLSI Technology Symposium, Digest of Technical Papers* (2006), p. 148-149.
- [LO97]** S.-H. Lo, D.A. Buchanan, Y. Taur, and W. Wang, “Quantum-Mechanical Modeling of Electron Tunneling Current from the Inversion Layer of Ultra-Thin-Oxide nMOSFET’s”, *IEEE Electron Device Letters*, 18(5), (1997), p. 209-211.
- [MCL12]** P. McLellan, “The Scariest Graph I’ve Seen Recently”, publié en ligne sur semiwiki.com (2012).

- [MOO65] G.E. Moore, "Cramming more component onto integrated circuits", *IEEE Solid-State Circuits Society Newsletter*, 11(5), (1965, réédité en 2006), p. 33-35.
- [NAK03] S. Nakaharai, T. Tezuka, N. Sugiyama, Y. Moriyama, and S. Takagi "Characterization of 7-nm-thick strained Ge-on-insulator layer fabricated by Ge-condensation technique", *Applied Physics Letters*, 83(17), (2003), p. 3516-3518.
- [NOY61] R.N. Noyce, "Semiconductor device-and-lead structure", Brevet U.S. N°2981877, (1961).
- [OCN06] R. O'Connor, G. Hughes, P.-A. Glans, T. Learmonth, and K.E. Smith, "X-Ray photoemission and X-Ray absorption studies of Hf-silicate dielectric layers", *Applied Surface Science*, 253, (2006), p. 2770-2775.
- [PAR04] E. Pargon, O. Joubert, N. Posseme, and L. Vallier, "Resist-pattern transformation studied by x-ray photoelectron spectroscopy after exposure to reactive plasmas. I. Methodology and examples", *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 22(4), (2004), p. 1858-1879.
- [REN02] O. Renault, D. Samour, J.-F. Damlencourt, D. Blin, F. Martin, S. Marthon, N. T. Barrett, and P. Besson, "HfO₂/SiO₂ interface chemistry studied by synchrotron radiation x-ray photoelectron spectroscopy", *Applied Physics Letters*, 81(19), (2002), p. 3627-3629.
- [ROB06] J. Robertson, "High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors", *Reports on Progress in Physics*, 69(2), (2006), p. 327-396.
- [ROS16] M. Roser, "Technological Progress", publié en ligne sur OurWorldInData.org (2016).
- [ROT02] A.L.P. Rotondaro, M.R. Visokay, and J.J. Chambers, "Advanced CMOS transistors with a novel HfSiON gate dielectric", *Symposium on VLSI Technology, Digest of Technical Papers*, (2002), p. 11-13.
- [SAS04] T. Sasaki, F. Ootsuka, H. Ozaki, T. Hoshi, M. Tomikawa, M. Yasuhira, and T. Arikado, "Effect of Boron and Fluorine Incorporation in SiON Gate Insulator with Optimized Nitrogen Profile", *Journal of Applied Physics*, 43(4B), (2004), p. 1837-1842.
- [SHI11] Y. Shiraki, and N. Usami, *Silicon-germanium (SiGe) nanostructures: Production, properties and applications in electronics*, Woodhead Publishing, Cambridge (2011).
- [SUH11] J. Suh, R. Nakane, N. Taoka, M. Takenaka, and S. Takagi, "Highly strained-SiGe-on-insulator p-channel metal-oxide-semiconductor field-effective transistors fabricated by applying Ge condensation technique to strained-Si-on-insulator substrates", *Applied Physics Letters*, 99, (2011), p.142108.

[TEZ01] T. Tezuka, N. Sugiyama, and S. Takagi, "Fabrication of strained Si on an ultrathin SiGe-on-insulator virtual substrate with a high-Ge fraction", *Applied Physics Letters*, 79(12), (2001), p. 1798-1800.

[UCH05] K. Uchida, T. Krishnamohan, K.C. Saraswat, and Y. Nishi, "Physical mechanisms of electron mobility enhancement in uniaxial stressed MOSFETs and impact of uniaxial stress engineering in ballistic regime", *IEEE International Electron Devices Meeting, 2005. IEDM Technical Digest*, (2005), p. 129-132.

[VIN07] B. Vincent, J.-F. Damlencourt, P. Rivallin, E. Nolot, C. Licitra, Y. Morand, and L. Clavelier, "Fabrication of SiGe-on-insulator substrates by a condensation technique: an experimental and modelling study", *Semiconductor Science and Technology*, 22, (2007), p. 237-244.

[WYO05] C. Wyon, J.-P. Gonchond, J. Bienacel, P. Normandon, M. Hopstaken, R. Delsol, and L.F.Tz. Kwakman, "FEOL and BEOL applications of X-ray metrology", *Semiconductor Fabtech*, 28th edition, (2005), p.129-138.

[YIM11] C.J. Yim , D.-H. Ko, S.H. Park, W.J. Lee, and M.-H. Cho, "Effect of Incorporated Nitrogen on the Band Alignment of Ultrathin Silicon-oxynitride Films as a Function of the Plasma Nitridation Conditions", *Journal of the Korean Physical Society*, 58(5), (2011), p. 1169-1173.

Chapitre II

Méthodes de caractérisation

Dans ce deuxième chapitre nous présentons les principales techniques de caractérisation utilisées dans cette étude.

La première partie insistera plus particulièrement sur les deux techniques les plus largement utilisées pour ce travail :

- la spectroscopie de photoélectrons par rayons X XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)
- la diffusion d'ion à moyenne énergie MEIS (Medium Energy Ion Scattering)

Nous présentons ensuite, de façon plus succincte, la spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol ToF-SIMS (Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry), la spectroscopie Raman, l'ellipsométrie et la réflectivité des rayons X XRR (X-ray Reflectivity).

1. Spectroscopie de photoélectrons par rayons X XPS

1.1. Principe de la spectroscopie XPS

La spectroscopie de photoélectrons par rayons X, ou X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), est une technique de caractérisation de surface non destructive qui repose sur l'utilisation de l'effet photoélectrique découvert par H. Hertz en 1887 [HER87], puis expliqué par A. Einstein en 1905 [EIN05]. La technologie actuelle de l'XPS fut développée dans les années 50 par K. Siegbahn [SIE67], ce qui lui valut d'être récompensé par un prix Nobel de physique en 1981.

La mesure par XPS repose sur l'étude de la distribution en énergie cinétique des photoélectrons éjectés d'un échantillon sous l'impact de rayons X d'énergie $h\nu$ connue. La variation de l'énergie de liaison des photoélectrons en fonction de l'environnement chimique des atomes dont ils sont issus est à l'origine du principal intérêt de cette technique.

En effet, cette métrologie permet de déterminer la structure électronique et l'environnement chimique des atomes présents dans l'échantillon, mais aussi de quantifier les éléments présents dans les différentes couches, de mesurer l'épaisseur des couches nanométriques en surface, et même de réaliser des reconstructions de profil chimique lorsque l'instrument permet d'accéder à l'information angulaire. Cette technique de caractérisation est adaptée à l'étude surfacique de l'échantillon puisque le libre parcours moyen des photoélectrons émis dans la matière est très faible (*i.e.* de l'ordre du nanomètre). **Ainsi, la profondeur d'analyse ne dépasse pas 10 nm [BRI90].**

La spectroscopie de photoélectrons par rayons X repose sur le principe de la conservation de l'énergie du photon incident et s'exprime comme suit :

$$h\nu = E_c + E_L + \varphi_{ech} \quad (2.1)$$

Avec $h\nu$ l'énergie du photon incident (h étant la constante de Planck et ν la fréquence du photon incident)
 E_c l'énergie cinétique du photoélectron
 E_L l'énergie de liaison du niveau de cœur considéré
 φ_{ech} le travail de sortie de l'échantillon

La Figure 16 illustre ce principe de conservation de l'énergie :

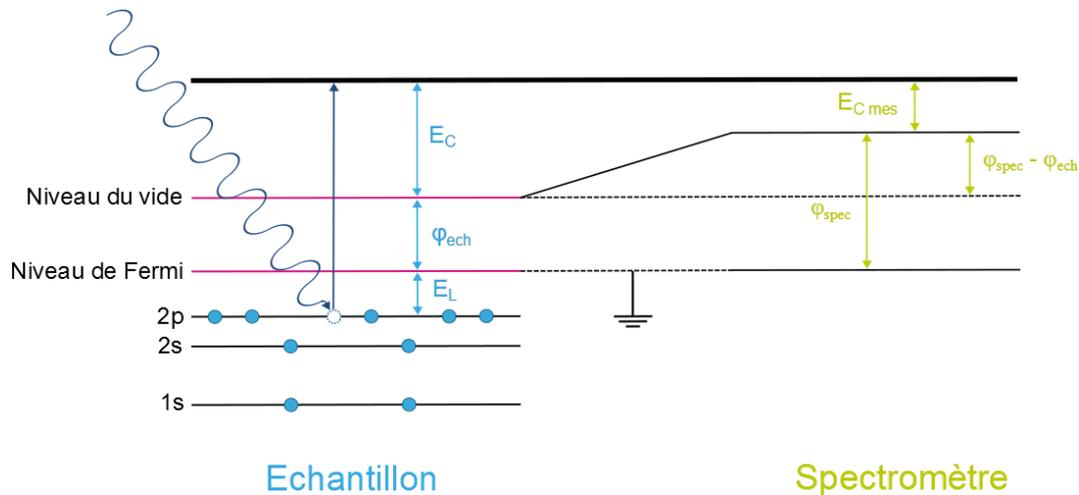


Figure 16 : Conservation de l'énergie totale lors d'un phénomène photoélectronique, ainsi que lors de sa mesure par un spectromètre.

Ainsi, au niveau du spectromètre, la conservation de l'énergie s'exprime comme suit :

$$E_L = h\nu - E_{C,mes} - \varphi_{spec} \quad (2.2)$$

Avec $E_{c,mes}$ l'énergie cinétique du photoélectron mesurée
 φ_{spec} le travail de sortie du spectromètre

Le travail de sortie du spectromètre ainsi que l'énergie des photons incidents sont des paramètres connus du montage expérimental. En mesurant l'énergie cinétique des photoélectrons $E_{c,mes}$, **il est alors possible d'accéder à l'énergie de liaison E_L du niveau électronique dont le photoélectron est issu.** Chaque élément chimique génère un ou plusieurs pics caractéristiques sur le spectre XPS. Il est important de souligner que l'énergie de liaison n'est pas une quantité associée à un seul niveau électronique mais qu'elle correspond à la différence entre l'énergie des N électrons de l'atome non-ionisé (état initial) et l'énergie des $N-1$ électrons de l'atome ionisé (état final). L'état final de l'atome a donc également un effet sur la valeur de l'énergie de liaison :

$$E_L = E^{N-1}(final) - E^N(initial) \geq 0 \quad (2.3)$$

La *Figure 17* présente un exemple de spectre XPS mesuré sur un échantillon présentant un empilement HfON/SiON sur un substrat de silicium :

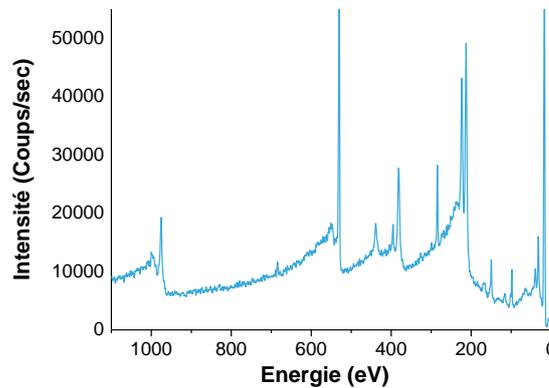


Figure 17 : Spectre XPS mesuré sur un empilement HfON/SiON/Si.

Ce spectre se compose de plusieurs pics d'émission de photoélectrons, caractéristiques des niveaux électroniques des éléments en présence dans le matériau. Ainsi en identifiant les énergies associées à chaque pic, **il est possible de déterminer la nature des atomes présents dans ce matériau mais aussi leur environnement chimique**, comme nous allons le voir par la suite.

L'intensité des pics XPS est fonction de la concentration atomique des éléments en présence dans l'échantillon, mais aussi de la section efficace de photo-ionisation (la probabilité d'ioniser une orbitale par irradiation) qui est elle-même fonction de l'atome, du niveau de cœur considéré ainsi que de l'énergie des photons incidents. L'expression de l'intensité du pic XPS en fonction de ces paramètres a été déterminée à partir du modèle proposé initialement par C.S. Fadley [FAD81]. Dans ce modèle, la composition de l'échantillon est supposée homogène dans tout le volume analysé. Ce dernier est divisé en couches d'épaisseur élémentaire dz . L'intensité dI des photoélectrons issus de ces couches est exprimée en fonction des différents paramètres physiques et de la géométrie d'acquisition. L'intégration de l'expression dI sur la profondeur entre la surface ($z=0$) et l'épaisseur de l'échantillon ($z=Z$) permet d'obtenir l'aire du pic XPS. La *Figure 18* illustre schématiquement le modèle utilisé :

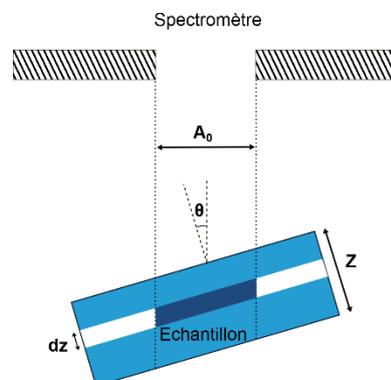


Figure 18 : Géométrie de détection utilisée dans le modèle de C. S. Fadley.

A partir de cette configuration, l'intensité du signal dI provenant d'une couche d'épaisseur dz de l'échantillon, localisée à la profondeur z de la surface, émis à un angle θ par rapport à la normale à la surface de l'échantillon peut être exprimée comme suit :

$$d[I(\theta)] = \Phi N \frac{A_0}{\cos \theta} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \Omega_0 L \exp\left(-\frac{z}{\lambda \cos \theta}\right) T(E_{cin}, E_A) D(E_{cin}, E_A) dz \quad (2.4)$$

Avec Φ	le flux de rayons X à la profondeur z , exprimé en nombre de photons par cm^2 . Ce flux est considéré constant sur toute la profondeur analysée puisque l'absorption des photons est négligeable sur la profondeur d'analyse
N	la densité atomique des atomes considérés, soit le nombre d'atome par unité de volume
$\frac{A_0}{\cos \theta} dz$	le volume analysé (A_0 étant la section droite de l'aire analysée)
$\left(\frac{d\sigma_x}{d\Omega} \right)$	la section efficace différentielle par atome
Ω_0	l'angle solide d'acceptance de l'analyseur
L	l'anisotropie d'émission
$T(E_{cin}, E_A)$	le facteur de transmission de l'analyseur, dépendant de l'énergie cinétique des photoélectrons et de l'énergie de passage de l'analyseur
$D(E_{cin}, E_A)$	l'efficacité du détecteur, dépendant de l'énergie cinétique des photoélectrons et de l'énergie de passage de l'analyseur

En intégrant cette expression entre 0 (la surface de l'échantillon) et la profondeur Z , et en considérant que la composition de l'échantillon est constante avec la profondeur (*i.e.* N ne dépend pas de z) on peut déterminer l'aire du pic correspondant à la mesure d'une couche d'épaisseur Z :

$$I(\theta) = \int_0^Z d[I(\theta)] = \Phi N A_0 \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \Omega_0 L \lambda T(E_{cin}, E_A) D(E_{cin}, E_A) \left[1 - \exp\left(-\frac{Z}{\lambda \cos \theta}\right) \right] \quad (2.5)$$

Pour un échantillon présentant un matériau unique et très épais devant la profondeur d'analyse ($Z \rightarrow \infty$), l'expression de l'intensité se simplifie :

$$I^\infty(\theta) = \lim_{Z \rightarrow \infty} I(\theta) = \Phi N A_0 \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \Omega_0 L \lambda T(E_{cin}, E_A) D(E_{cin}, E_A) \quad (2.6)$$

Ainsi, l'aire d'un pic XPS issu d'une couche d'épaisseur Z et mesurée dans une direction θ peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$\boxed{I(\theta) = I^\infty \left[1 - \exp\left(-\frac{Z}{\lambda \cos \theta}\right) \right]} \quad (2.7)$$

1.2. Analyse de l'environnement chimique

Comme nous l'avons dit précédemment, l'analyse XPS permet de déterminer l'environnement chimique des éléments présents dans l'échantillon. Nous allons voir dans cette partie comment cette analyse chimique est possible.

L'énergie de liaison d'un électron sur un niveau de cœur dépend de la nature de l'élément et diffère de la valeur théorique lorsque l'atome n'est pas isolé. Cette légère modification de l'énergie de liaison peut-être liée à la sensibilité de l'électron à son environnement chimique mais aussi à des effets photoélectroniques. L'écart entre l'énergie de liaison théorique et celle obtenue lorsque l'atome n'est plus isolé est noté ΔE_L et possède quatre contributions [BRI90] [WAT03] [THE08] :

$$\Delta E_L = \Delta \varepsilon_l + \Delta E_R + \Delta E_F + \Delta E_C \quad (2.8)$$

Avec :

$\Delta \varepsilon_l$ le déplacement chimique : il reflète l'effet de l'environnement. Ainsi le déplacement chimique est dû à une modification du potentiel du niveau électronique d'un atome lorsque ce dernier se lie chimiquement à d'autres atomes. En effet, l'énergie de liaison d'un électron de cœur dépend des interactions électrostatiques qu'il peut avoir avec le noyau, ainsi qu'avec les autres électrons.

Par exemple, dans le cas de l'oxydation d'un atome, la perte d'un ou de plusieurs électrons entraîne le rapprochement des atomes de cœur vers le noyau, car la répulsion entre électrons est moins intense (puisque'il n'y a plus autant d'électrons qu'avant). Ceci a donc pour effet direct d'augmenter l'énergie de liaison des électrons de cœur, puisque ces derniers sont plus proches du noyau.

Les liaisons chimiques entre deux atomes d'électronégativité différente sont aussi à l'origine d'un déplacement chimique. En effet, prenons un atome B plus électronégatif qu'un atome A. Si ces deux atomes se lient chimiquement, la plus forte électronégativité de B entraîne un rapprochement des électrons impliqués dans la liaison covalente vers ce dernier. La répulsion entre électrons pour l'atome A va alors diminuer et les électrons de cœur se rapprochent du noyau. L'énergie de liaison des électrons de cœur de l'atome A augmente donc.

La *Figure 19* représente schématiquement ce phénomène :

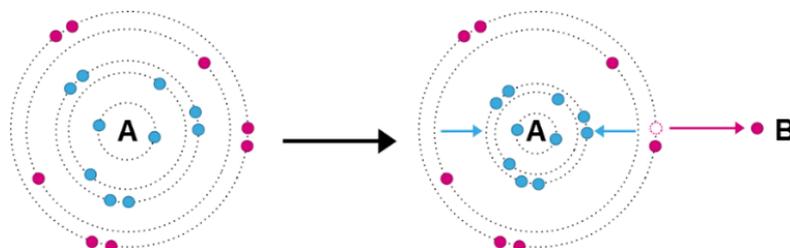


Figure 19 : Représentation schématique d'une liaison entre un atome A et un atome B plus électronégatif.

On peut donc en conclure que plus les atomes voisins sont électronégatifs, plus le déplacement chimique de l'énergie de liaison d'un niveau de cœur donné est important.

ΔE_R la relaxation post-photoémission : ce phénomène résulte de la photoémission d'un électron. En effet, lorsqu'un électron de cœur quitte l'atome après un phénomène photoélectronique, les orbitales périphériques se contractent autour du trou créé. La charge positive est alors écrantée, entraînant une diminution de l'énergie de l'état final de l'atome et donc une diminution l'énergie de liaison de ΔE_R .

ΔE_F la variation de l'énergie de Fermi : ce terme peut intervenir dans les cas où l'échantillon est un isolant ou un semi-conducteur et contribue à la modification de l'énergie de liaison d'un photoélectron. Ce phénomène correspond à un déplacement statique de toutes les orbitales atomiques et cela dans la même direction. La modification de l'énergie de liaison est donc la même pour tous les électrons de cœur, indépendamment du type d'atome.

ΔE_C l'effet de charge : ce phénomène a lieu lorsque le matériau étudié est un isolant comme un oxyde, un polymère ou du verre. En effet, lorsque les photoélectrons sont éjectés de l'échantillon, ils laissent derrière eux des charges positives non compensées. L'échantillon se charge alors positivement. Le potentiel de surface qui apparaît ralentit les photoélectrons, ce qui a pour effet de déplacer les énergies de liaison mesurées vers de plus hautes énergies. Ce phénomène peut être supprimé en utilisant un canon à électron. Ce dernier envoie des électrons à la surface de l'échantillon qui vont compenser les charges positives créées lors du phénomène de photoionisation.

Il faut distinguer ici les phénomènes intrinsèques à l'atome de ceux dus aux liaisons chimiques. Ainsi la relaxation post-photoémission, la variation de l'énergie de Fermi et l'effet de charge sont des phénomènes intrinsèques à l'atome lorsque celui-ci est sujet à une interaction photoélectronique, alors que le déplacement chimique est introduit par la formation de liaisons chimiques.

La relaxation post-photoémission ΔE_R ainsi que la variation de l'énergie de Fermi ΔE_F sont des termes difficiles à évaluer avec précision. Ainsi, lorsque l'on parle de la modification de l'énergie de liaison, on ne considère en général que le déplacement chimique $\Delta \epsilon_l$. Pour un même atome, la valeur de $\Delta \epsilon_l$ ne sera pas la même pour des environnements chimiques différents. **Plusieurs positions de pic de photoémission pourront ainsi correspondre à un même élément, chacune correspondant à un environnement chimique particulier (ou à différentes orbitales).**

La *Figure 20* illustre ce phénomène sur un spectre XPS de l'élément carbone (correspondant ici à de la contamination carbonée).

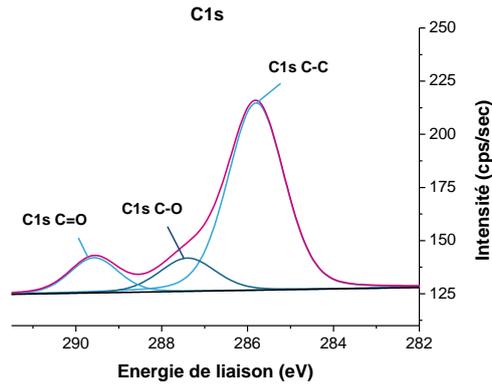


Figure 20 : Spectre XPS du carbone.

On retrouve trois pics distincts, tous trois caractéristiques de l'élément carbone, mais associés à trois environnements de liaison différents : à savoir C-C, C-O et C=O.

C'est donc dans ce sens que les spectres XPS permettent de déterminer les différents environnements chimiques des atomes.

1.3. Couplage spin-orbite

Un électron est caractérisé par son moment angulaire orbital l et son moment angulaire de spin s (égal à $+1/2$ ou $-1/2$). En évoluant sur son orbitale, l'électron est à l'origine d'un champ magnétique interne proportionnel à son moment angulaire orbital l . Ce champ magnétique interne interagit avec le moment angulaire de spin s : c'est ce qu'on appelle le couplage spin-orbite.

Pour un atome à plusieurs électrons, le couplage spin-orbite entraîne une levée de dégénérescence des sous-couches. Pour comprendre ce phénomène, il est utile de considérer le moment cinétique total j . Ce nombre quantique j a pour valeur $|l+s|$ ou $|l-s|$. Ainsi, si l'on prend l'exemple de la couche 4f de l'hafnium (Hf4f), on a $l = 3$ et $s = +1/2$ ou $-1/2$, ainsi j peut être égale à $5/2$ ou $7/2$. Le spectre XPS de la couche 4f de l'hafnium présente ainsi un doublet, comme on peut le voir sur la *Figure 21* :

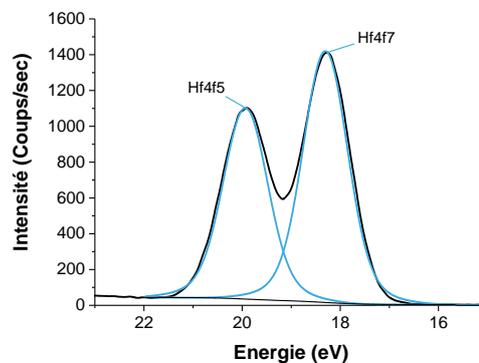


Figure 21 : Effet du couplage spin-orbite sur la composante de l'orbital 4f de l'hafnium.

Le décalage en énergie entre les deux composantes du doublet est fixe et caractéristique de l'atome considéré. Pour la couche 4f de l'hafnium le décalage est ainsi de 1,6 eV.

Le rapport d'aire entre les deux composantes est lui aussi fixe et peut être déterminé en utilisant l'équation suivante [TRA98] :

$$\frac{A_{j_-}}{A_{j_+}} = \frac{2j_- + 1}{2j_+ + 1} \quad (2.9)$$

Avec j_- la valeur minimale de j (5/2 pour la couche 4f de l'hafnium)
 j_+ la valeur maximale de j (7/2 pour la couche 4f de l'hafnium)
 A_{j_-} l'aire du pic associé à la valeur j_-
 A_{j_+} l'aire du pic associé à la valeur j_+

Dans le cas de l'hafnium, on a donc un rapport d'aire de 0,75.

1.4. Autres effets physiques à l'origine de pics XPS

Les raies XPS présentent dans la plupart des cas des structures multiples ou des pics satellites, pouvant complexifier l'analyse des spectres XPS. Des effets multiélectroniques sont à l'origine de ces pics ; on parle de transitions Auger, de pics de perte d'énergie dû à l'excitation de plasmon ou encore de pics satellites de shake-up [TRA98]. De plus, à chaque pic XPS est associé un fond continu d'électrons secondaires d'énergie cinétique inférieure à ceux correspondant au pic principal [TRA98].

1.4.1. Transition Auger

L'émission Auger fait suite à l'ionisation d'un niveau de cœur. Après l'émission d'un électron de cœur, la place laissée vacante par ce dernier peut être remplie par un électron d'une couche de plus haute énergie causant un dégagement d'énergie. Cette énergie est transmise à un troisième électron qui est alors éjecté de l'atome : on parle d'émission d'électron Auger. Ces électrons sont détectés et forment les raies Auger. Les énergies des électrons Auger sont également sensibles à l'environnement chimique des atomes émetteurs. Ce déplacement peut être utilisé en complément de celui issu des raies principales afin d'obtenir une meilleure information sur la structure chimique des composés étudiés.

Le principe de transition Auger est représenté *Figure 22* :

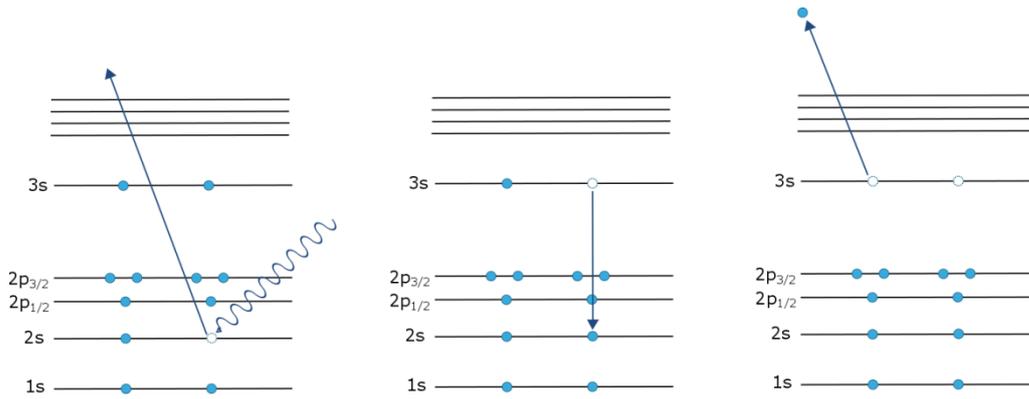


Figure 22 : Principe d'une transition Auger.

1.4.2. Pics de perte d'énergie

L'émission d'un photoélectron peut entraîner l'excitation par le photoélectron d'un ou de plusieurs plasmons (de surface et/ou de volume) dans les métaux et semi-conducteurs. Les plasmons correspondent à des excitations collectives résonnantes des électrons de valence et sont issus d'une interaction photoélectron-nuage électronique. Le spectre XPS fait alors apparaître le pic principal sans perte d'énergie et les pics de perte d'énergie, dont l'énergie est caractéristique des plasmons excités, comme représenté *Figure 23* :

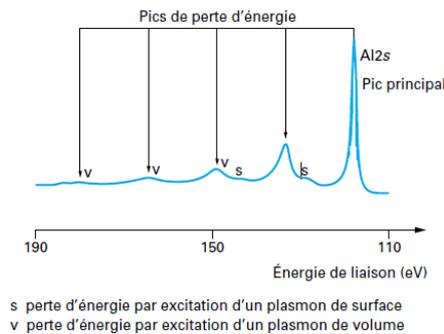


Figure 23 : Pics de perte d'énergie. Issue de [TRA98].

1.4.3. Pics satellites de shake-up

Les pics satellites de shake-up sont une des conséquences des effets de relaxation en réponse à la création de lacunes dans les niveaux de cœur localisés, suite à un phénomène de photo-ionisation. En effet, la photo-ionisation d'un niveau de cœur crée un état final avec une très grande énergie d'excitation. Il arrive qu'une partie de cette énergie soit communiquée aux électrons de valence faiblement liés et les excite (ou les « secoue », comme l'indique le terme anglais de shake-up). Ces électrons sont alors envoyés sur des niveaux inoccupés, se trouvant à une énergie proche des derniers niveaux occupés. L'énergie de transition de shake-up ΔE , correspondant à la différence d'énergie entre le niveau initial de l'électron de valence et le niveau de plus faible énergie sur lequel celui-ci a été envoyé, est à retrancher de l'énergie cinétique du photoélectron émis. Ce dernier sera donc détecté avec une énergie cinétique

inférieure au pic principal avec un décalage en énergie ΔE . Plusieurs transitions monopolaires sont possibles, donnant ainsi naissance à différents pics satellites de shake-up qui apparaissent du côté des plus hautes énergies de liaison par rapport au pic principal, comme on peut le voir *Figure 24*.

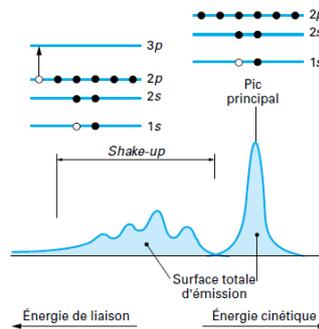


Figure 24 : Processus de shake-up. Issue de [TRA98].

1.4.4. Fond inélastique des électrons secondaires

Le fond continu d'électrons secondaires est dû aux photoélectrons ayant subi un ou plusieurs chocs inélastiques avant de sortir de l'échantillon. Ces photoélectrons, en perdant de l'énergie, vont être détectés avec une énergie cinétique plus faible et vont donc apparaître avec une énergie de liaison plus grande, contribuant ainsi au fond continu du spectre XPS, comme représenté *Figure 25* :

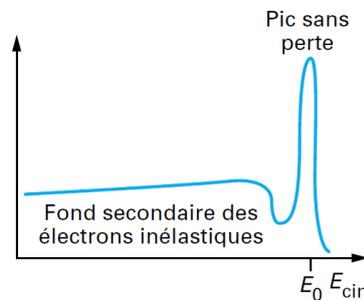


Figure 25 : Schématisation d'un spectre XPS avec le pic principal de photoémission (sans perte) et le fond continu des électrons, dû aux interactions inélastiques des photoélectrons. Issue de [TRA98].

1.5. Mesure de la composition atomique

A partir de l'expression (2.7), il est possible de quantifier les éléments présents dans les échantillons mesurés. Certains paramètres étant difficilement accessibles tels que, par exemple, le flux des photons Φ , une quantification absolue n'est pas envisageable. **Cependant une analyse quantitative relative est possible.**

Ainsi, le rapport stœchiométrique des concentrations atomiques de deux éléments A et B peut s'exprimer comme suit :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{\frac{I_A}{\sigma_A \lambda_A T(E_A)}}{\frac{I_B}{\sigma_B \lambda_B T(E_B)}} \quad (2.10)$$

Avec σ_i la section efficace de photoionisation de l'élément i , qui comprend également le paramètre d'asymétrie L
 λ_i le libre parcours moyen des électrons issus de l'élément i
 T la fonction de transmission du spectromètre (qui réunit le facteur de transmission de l'analyseur et l'efficacité du détecteur).

La stœchiométrie d'un élément peut également s'exprimer par rapport à la somme de tous les éléments détectés. Il s'agit alors de la concentration en pourcentage relatif atomique:

$$X_A = \frac{N_A}{\sum_i N_i} = \frac{\frac{I_A}{\sigma_A \lambda_A T(E_A)}}{\sum_i \frac{I_i}{\sigma_i \lambda_i T(E_i)}} \quad (2.11)$$

Comme dit précédemment, l'accès aux valeurs exactes de certains paramètres physiques n'étant pas aisé, il n'est pas rare d'utiliser des modèles simples d'analyse quantitative. L'une de ces méthodes est de réaliser, à partir d'un spectromètre donné, une banque de données de mesure XPS sur des solides élémentaires ou des composés à stœchiométrie connue. Le pourcentage relatif atomique peut alors s'exprimer comme suit :

$$X_A = \frac{I_A / I_A^\infty}{\sum_i I_i / I_i^\infty} \quad (2.12)$$

1.6. Mesure d'épaisseur

La mesure d'épaisseur par XPS est basée sur la mesure de rapport d'intensité de pics. Prenons une fine couche homogène A d'épaisseur d que l'on dépose sur un substrat B (également homogène), tel que présenté sur la *Figure 26* :



Figure 26 : Schéma d'une couche A d'épaisseur d reposant sur un substrat B.

Le signal issu de la couche A est alors de la forme:

$$I_A = I_A^\infty \left[1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{A,A} \cos\theta}\right) \right] \quad (2.13)$$

Avec I_A^∞ l'intensité du pic XPS associé à une couche A pure très épaisse
 d l'épaisseur de la couche A
 $\lambda_{A,A}$ la longueur d'atténuation des électrons provenant de la couche A, à travers la couche A
 θ l'angle de photoémission par rapport à la normale de l'échantillon

Le signal issu du substrat B peut s'exprimer comme suit :

$$I_B = I_B^\infty \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{B,A} \cos\theta}\right) \quad (2.14)$$

Avec $\lambda_{B,A}$ la longueur d'atténuation des électrons provenant du substrat B, à travers la couche A. Ainsi en faisant le rapport des intensités, on obtient à partir des équations (2.13) et (2.14) :

$$\frac{I_A}{I_B} = R = R^\infty \left[\frac{1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{A,A} \cos\theta}\right)}{\exp\left(\frac{-d}{\lambda_{B,A} \cos\theta}\right)} \right] \quad (2.15)$$

Avec $R^\infty = \frac{I_A^\infty}{I_B^\infty}$

Les valeurs des longueurs d'atténuation peuvent être calculées en utilisant deux équations différentes, à savoir : l'équation de Cumpson and Seah [CUM97] ou l'équation de Tanuma, Penn and Powell (TPP-2M) [TAN88] [TAN94]. Ces deux équations sont explicitées en **Annexe 1**. L'angle θ est un paramètre connu, puisqu'il est défini lors de l'acquisition, les paramètres I_x^∞ peuvent quant à eux être déterminés numériquement et sont pour certains composés, tel que le SiO₂, largement renseignés dans la littérature.

Ainsi en mesurant l'intensité des pics I_A et I_B et en utilisant l'équation précédente, il est possible de déterminer la valeur de l'épaisseur d de la couche A. Ce calcul peut facilement se généraliser à plusieurs couches, en exprimant les rapports des pics issus des différentes couches, dans la limite d'une épaisseur totale de 80Å [WAT03].

1.7. L'analyse en profondeur par XPS

1.7.1. Principe de l'analyse en profondeur

Le principe de l'ARXPS, (angle Resolved XPS ou XPS résolue en angle) est basé sur la variation de l'angle de détection des électrons photoémis. En effet, l'intensité du signal

déecté est contrôlée par la loi de Beer-Lambert, qui donne la probabilité d'échappement d'un électron de l'échantillon sans perte d'énergie en fonction de l'angle d'émission :

$$P \propto \exp\left(\frac{-z}{\lambda \cos(\theta)}\right) \quad (2.16)$$

Avec P la probabilité d'échappement d'un électron de l'échantillon sans perte d'énergie à la profondeur z , λ la longueur d'atténuation des photoélectrons et θ l'angle d'émission des photoélectrons.

La *Figure 27* présente, à partir de cette loi, la région des atomes dont sont issus les photoélectrons responsables du signal XPS pour deux angles de photoémission différents (avec $\lambda = 29\text{\AA}$, dans le cas d'un échantillon de silicium) :

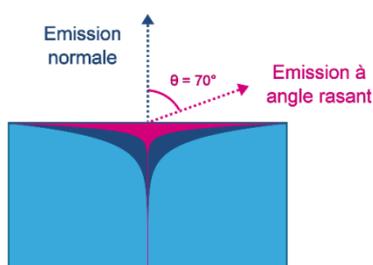


Figure 27 : Comparaison de la région de l'échantillon responsable du signal XPS entre une émission normale et une émission avec un angle de 70° .

Les électrons provenant de la région comprise entre la surface de l'échantillon et une profondeur $d = 3 \lambda \cos(\theta)$ contribuent pour environ 95% au signal XPS. Cette profondeur d est souvent donnée comme l'épaisseur maximale d'analyse en XPS. Comme on peut le voir sur la figure précédente, la variation de l'angle de détection des photoélectrons permet donc de faire varier la profondeur d'analyse. **A angle rasant, la mesure sera plus sensible à l'extrême surface de l'échantillon alors qu'à angle normal, c'est une analyse en profondeur que l'on va pouvoir réaliser.**

1.7.2. L'XPS résolue en angle parallèle

La spécificité du pARXPS (parallel ARXPS ou XPS résolue en angle parallèle) est que la détection sur les différents angles de photoémission est réalisée au cours d'une seule et même mesure, en « parallèle », comme on peut le voir sur la *Figure 28* :

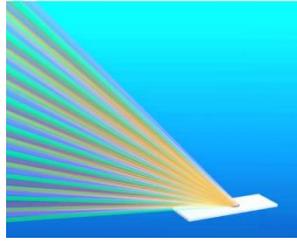


Figure 28 : Schématisation de la technique pARXPS. Issu de [THE08].

L'avantage de cette technique est que l'échantillon n'a pas besoin d'être incliné lors de la mesure, ce qui permet de ne pas faire varier la zone d'analyse avec l'angle contrairement à une mesure ARXPS conventionnelle, comme on peut le voir sur la *Figure 29*. Ainsi, la géométrie de la zone irradiée par la source X et le flux reçu, restent identiques quel que soit l'angle d'analyse.

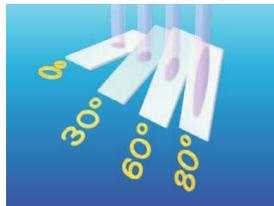


Figure 29 : Evolution de la zone d'analyse en fonction de l'angle de photoémission mesuré pour une mesure ARXPS conventionnelle. Issu de [THE08].

1.7.3. Mesure d'épaisseur par pARXPS

Comme nous l'avons vu précédemment, dans le cas de la mesure d'épaisseur d'une couche A sur un substrat B, le rapport des aires des pics XPS s'exprime en fonction de l'angle de photoémission θ . Pour rappel :

$$\frac{I_A}{I_B} = R = R^\infty \left[\frac{1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{A,A} \cos\theta}\right)}{\exp\left(\frac{-d}{\lambda_{B,A} \cos\theta}\right)} \right] \quad (2.17)$$

Ainsi, pour une mesure pARXPS, au cours de laquelle l'acquisition a lieu simultanément sur plusieurs angles de photoémission, on peut utiliser la formule précédente sur chaque angle de mesure. En traçant la valeur du paramètre R en fonction de l'angle θ , il est alors possible de déterminer la valeur de l'épaisseur d en minimisant l'erreur entre la courbe expérimentale et la courbe théorique (tracée à partir de l'expression précédente), comme illustré sur la *Figure 30* :

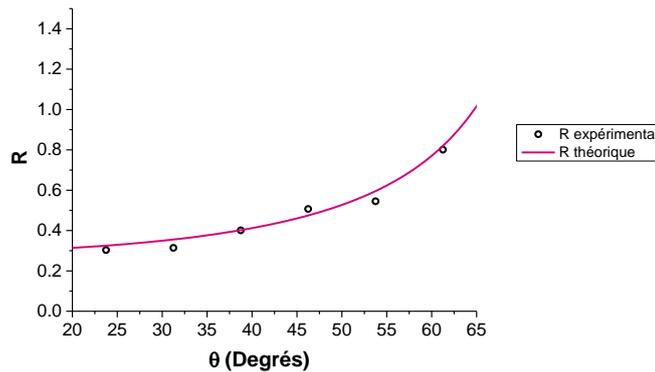


Figure 30 : Evolution du paramètre R en fonction de l'angle pour une mesure XPS d'une couche de SiO₂ sur silicium et sa modélisation théorique.

L'avantage de la mesure angulaire est donc d'avoir une mesure d'épaisseur plus fiable, puisque déterminée sur plusieurs angles. Cette technique permet également d'avoir une information sur la structure de la couche. En effet, une mesure expérimentale donnant des points dispersés peut s'expliquer par une rugosité de surface importante [FAD74], ou par une couche non homogène en composition, voire même discontinue. La mesure en angle permet donc d'obtenir une information supplémentaire par rapport à une analyse dite conventionnelle, information qui permet d'apprécier la validité de la mesure.

1.7.4. Reconstruction de profil par la méthode d'entropie maximale

L'information angulaire permet également de réaliser des reconstructions de profil chimique non-destructives en utilisant la méthode de maximisation d'entropie couplée à la méthode des moindres carrés. Ce principe, utilisé pour les premières fois avec succès afin de réaliser de la restauration d'image (image d'astronomie [SMI92], image bruitée [DAN80]), a démontré être un outil performant pour la reconstruction de profil à partir de mesures XPS angulaire [CHA03] [CON12] [PEL08] [PY11]. L'objectif de cette méthode est de reconstruire le profil en profondeur d'un échantillon en minimisant l'erreur entre la mesure XPS expérimentale et une mesure XPS théorique, déterminée à partir d'un profil donné, tout cela en minimisant la quantité d'information de ce dernier (i.e. maximiser l'entropie du système). Ainsi, cette méthode de reconstruction de profil est explicitée ci-après [LIV94] [SIE67].

L'une des relations qui permet de quantifier les spectres XPS, et qui est largement utilisée, est celle du pourcentage atomique relatif d'un élément en fonction de l'intensité des pics XPS :

$$X_A = \frac{I_A / I_A^\infty}{\sum_{j=1}^N I_j / I_j^\infty} \quad (2.18)$$

Avec X_A le pourcentage atomique relatif de l'élément A parmi les N éléments
 I_A l'intensité du pic associé à l'élément A mesurée
 I_A^∞ le signal que l'on recevrait pour une couche très épaisse de l'élément A pure

Afin d'évaluer l'effet de la variation de la concentration des éléments en fonction de la profondeur sur l'intensité des pics XPS, on considère un solide divisé de façon arbitraire en p tranches d'épaisseurs t égales, comme schématisé sur la *Figure 31* :

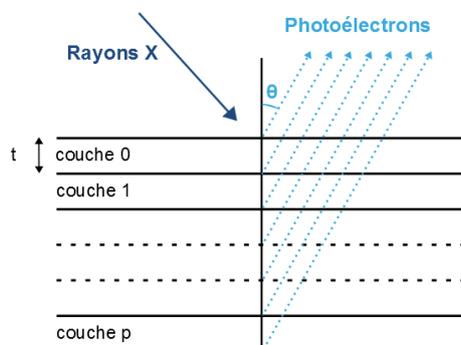


Figure 31 : Structure utilisée pour modéliser la variation de l'intensité XPS en fonction de la répartition des éléments sur toute l'épaisseur.

Chaque couche contient les éléments A, B, ... N, avec les concentrations relatives $n_{A,i}$, $n_{B,i}$, ... $n_{N,i}$, de telle sorte que $n_{j,i}$ représente la concentration de l'élément j dans la couche i . Les couches sont assez fines pour pouvoir considérer les concentrations de chaque élément dans celles-ci constantes.

On définit ensuite la fonction de transmission par couche $T_j(\theta)$ pour l'élément j à un angle de photoémission θ :

$$T_j(\theta) = \exp\left(\frac{-t}{\lambda_j \cos(\theta)}\right) \quad (2.19)$$

Où λ_j correspond à la longueur d'atténuation du photoélectron provenant de l'élément j .

Pour connaître l'intensité du pic XPS, $I_j(\theta)$, de l'élément j à l'angle d'émission θ il faut donc sommer la contribution de chaque couche. En supposant que la longueur d'atténuation des électrons est constante dans chaque couche et que celle-ci est indépendante de la direction d'émission, on a :

$$I_j(\theta) = k_j \sum_{i=0}^N n_{j,i} [T_j(\theta)]^i \quad (2.20)$$

Les termes spécifiques à chaque éléments, tels que la section efficace, sont compris dans la constante de proportionnalité k_j .

Pour un échantillon pur composé de l'élément j , toutes les concentrations relatives $n_{j,i}$ sont égales à 1 donc :

$$I_j(\theta) = I_j^\infty = k_j \sum_{i=0}^N [T_j(\theta)]^i \quad (2.21)$$

Ainsi, le pourcentage atomique de l'élément A devient :

$$X_A = \frac{\sum_{i=0}^N n_{A,i} [T_A(\theta)]^i / \sum_{i=0}^N [T_A(\theta)]^i}{\sum_{j=1}^N \left\{ \frac{\sum_{i=0}^N n_{j,i} [T_j(\theta)]^i}{\sum_{i=0}^N [T_j(\theta)]^i} \right\}} \quad (2.22)$$

A partir de cette équation, il est donc possible de remonter à des données XPS théoriques en partant d'un profil de concentration relative donné. **C'est cette équation qui sera utilisée pour déterminer les pourcentages atomiques théoriques lors de la minimisation de l'erreur de la méthode de maximisation d'entropie par méthode des moindres carrés.**

La moyenne pondérée de l'erreur des moindres carrés C s'exprime sous la forme :

$$C = \chi^2 = \sum_j \sum_k \frac{(X_{j,k}^{calc} - X_{j,k}^{mes})^2}{\sigma_{j,k}^2} \quad (2.23)$$

Avec $X_{j,k}^{calc}$ le pourcentage atomique de l'élément j à l'angle d'émission k calculé (à partir de la formule (2.22))
 $X_{j,k}^{mes}$ le pourcentage atomique de l'élément j à l'angle d'émission k mesuré par XPS
 $\sigma_{j,k}^2$ la variance de la k^{ième} mesure pour l'élément j

Passons maintenant à l'entropie, qui s'exprime sous la forme :

$$S = - \sum_i p_i \log(p_i) \quad (2.24)$$

Avec p_i la probabilité de trouver le système dans l'état i.

Gull et Skilling [**GUL84**] ont étendu cette formule afin de prendre en compte le fait que l'entropie est invariante si l'on change les coordonnées du système et que la distribution n'a pas besoin d'être normalisée :

$$S = \sum_j \sum_i n_{j,i} - m_{j,i} - n_{j,i} \log(n_{j,i}/m_{j,i}) \quad (2.25)$$

Avec $n_{j,i}$ la concentration relative de l'élément j dans la couche i
 $m_{j,i}$ la concentration relative initialement estimée de l'élément j dans la couche i

L'une des solutions pour déterminer l'entropie maximale est de combiner la minimisation de la moyenne pondérée de l'erreur des moindres carrés et la maximisation de l'entropie S. La maximisation de la fonction de probabilité suivante permet ceci :

$$Q = \alpha S - \frac{C}{2} \quad (2.26)$$

Avec α un multiplicateur de Lagrange, aussi appelé constante de régularisation. Si la valeur de cette constante est trop grande, cela résulte en un profil qui est trop lisse, alors que si la valeur de cette constante est trop faible, cela résulte en un sur-ajustement des données (et donc du bruit).

Le calcul par maximisation d'entropie fonctionne en itérant plusieurs fois cette procédure avec différents profils initiaux et en cherchant à maximiser la fonction Q . **Si les données XPS initiales sont bonnes, cette méthode peut donner des profils qui sont en accord avec la véritable structure de l'échantillon.**

Compte tenu du caractère non destructif de la mesure et de la nécessité de recourir à une méthode calculatoire pour obtenir les profils chimiques, l'axe des abscisses (profondeur) obtenu par cette technique n'est pas absolu et doit être considéré de façon relative.

1.8. Dispositif expérimental

Un spectromètre de photoélectrons X se compose d'une source de rayonnement X avec un monochromateur, d'un manipulateur d'échantillons, d'un ensemble de lentilles de collection, d'un analyseur d'électrons, d'un système de détection des électrons et de traitement des données par ordinateur et d'une pompe à ultravide afin d'obtenir un vide poussé (de l'ordre de 10^{-9} mbar) [TRA98].

Dans cette partie, nous nous focaliserons sur la source de rayonnement X, le monochromateur et l'analyseur de photoélectrons.

1.8.1. Source de rayonnement X

Le rayonnement X est produit par le bombardement d'électrons énergétiques sur une anode en métal. Le freinage de ces électrons par impact sur l'anode entraîne l'émission de photons caractéristiques du métal constituant l'anode.

La *Figure 32* présente le schéma d'une source de rayonnement X :

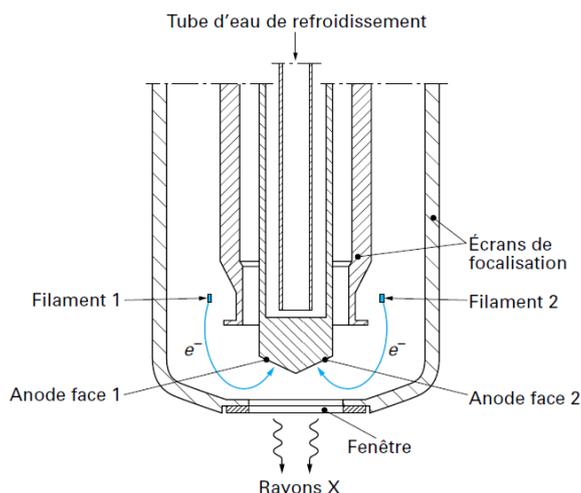


Figure 32 : Schéma d'une source de rayonnement X. Issu de [TRA98].

Le filament de tungstène, qui entoure l'anode, est parcouru par un courant de quelques ampères et est ainsi chauffé par effet Joule. Cet échauffement provoque la thermo-ionisation des électrons du filament. Ces derniers sont ensuite accélérés par une haute tension (jusqu'à 20kV) jusqu'à percuter l'anode métallique, ce qui génère une émission de rayons X. Au cours de cette génération, deux processus de rayonnement ont lieu simultanément : le spectre d'émission de raies caractéristiques par relaxation radiative de l'état excité des atomes de l'anode et le spectre blanc continu (le bruit de fond) causé par le ralentissement des électrons (on l'appelle aussi rayonnement de freinage ou bremsstrahlung). Pour ne pas détériorer l'anode qui s'échauffe lors des multiples impacts, un circuit de refroidissement permet d'abaisser la température de celle-ci. Tout ceci est réalisé sous un vide très poussé pour ne pas détériorer le filament ainsi que les autres éléments de la source soumis à la haute tension et éviter l'interaction des électrons et des photons avec des impuretés.

Ceci n'est pas vrai pour tous les montages expérimentaux. En effet, pour les sources présentes sur les XPS récents et plus performants, la conception n'est pas la même. Le filament utilisé est en LaB_6 et la géométrie de la source est différente.

Le choix du métal utilisé pour former l'anode doit prendre en considération la largeur à mi-hauteur des raies caractéristiques d'émission ainsi que l'énergie du rayonnement X. En effet, la largeur à mi-hauteur des raies caractéristiques doit être assez fine pour ne pas limiter la résolution en énergie de l'analyse XPS et l'énergie du rayonnement X doit être assez grande pour pouvoir analyser une large gamme d'électrons de cœur de l'échantillon. **Ainsi l'aluminium et le magnésium sont couramment utilisés pour former l'anode**, puisque la raie $K\alpha$ de l'aluminium a une énergie de 1486,6 eV avec une largeur à mi-hauteur de 0,85 eV et la raie $K\alpha$ du magnésium a une énergie de 1253,6 eV avec une largeur à mi-hauteur de 0,7 eV [BRI90].

1.8.2. Monochromateur

L'intérêt du monochromateur est de sélectionner une raie unique du doublet non résolu $K_{\alpha 1,2}$ du rayonnement X, d'éliminer les pics satellites et de supprimer le spectre blanc continu.

La technique utilisée pour réaliser un monochromateur repose sur la dispersion de rayons X par diffraction sur un cristal, selon la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.27)$$

Avec n l'ordre de diffraction
 λ la longueur d'onde du rayonnement X
 d la distance inter-réticulaire du cristal
 θ l'angle de Bragg

La *Figure 33* présente un schéma du monochromateur, qui permet à la fois de sélectionner une longueur d'onde et en même temps de focaliser le faisceau sur l'échantillon :

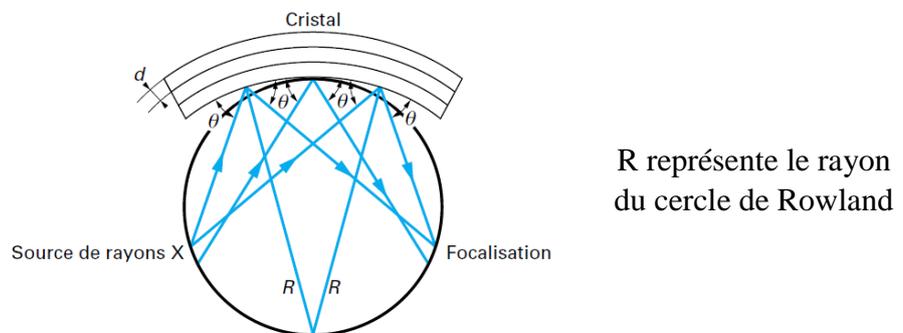


Figure 33 : Schéma du principe du monochromateur. Issu de [TRA98].

Le cristal de quartz est un cristal approprié pour ce genre d'application, puisqu'il est légèrement flexible lorsqu'il n'est pas trop épais et permet de diffracter (au premier ordre) la raie K_{α} de l'aluminium pour un angle de Bragg de $78,5^{\circ}$.

1.8.3. Analyseur de photoélectrons

Les photoélectrons issus de l'échantillon lors d'une mesure XPS sont collectés, différenciés selon leur énergie cinétique puis détectés par un système d'analyse spécifique. Ainsi, ce système se divise en trois parties : une optique d'entrée, composée de lentilles électrostatiques, dont le but est de collecter les photoélectrons émis par l'échantillon et de les focaliser sur la fente d'entrée de l'analyseur, l'analyseur qui permet de sélectionner les photoélectrons selon leur énergie cinétique et le détecteur qui compte le nombre de photoélectrons [TRA98].

Dans les spectromètres modernes, l'analyseur le plus fréquemment utilisé est un analyseur concentrique hémisphérique à 180° . On peut voir un schéma de son principe de fonctionnement sur la *Figure 34* :

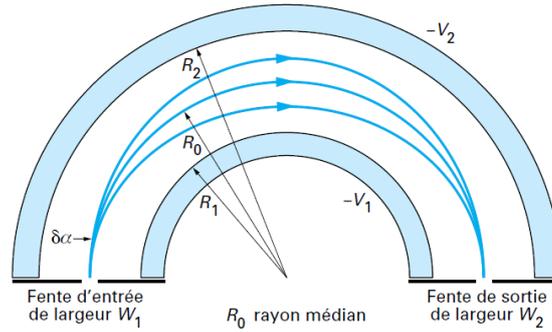


Figure 34 : Fonctionnement de l'analyseur concentrique hémisphérique à 180°. Issu de [TRA98].

Cet analyseur se compose de deux demi-sphères concentriques, l'une de rayon R_1 et l'autre de rayon R_2 . R_0 correspond au rayon médian. En fixant le potentiel de la sphère interne à $-V_1$ et celui de la sphère externe à $-V_2$, un champ électrique de direction normal à la surface des sphères se forme. Ce champ électrique a pour effet de disperser la trajectoire des photoélectrons en fonction de leur énergie cinétique, par rapport à une énergie caractéristique E_a qui dépend de la géométrie de l'analyseur et de la différence de potentiel $V_2 - V_1$, telle que :

$$E_a = eV_a = \frac{e(V_2 - V_1)}{\left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2}\right)} \quad (2.28)$$

Avec e la charge de l'électron.

Les électrons entrant dans l'analyseur avec une énergie inférieure à E_a seront fortement déviés par le champ électrique et percuteront la sphère intérieure, et ceux avec une énergie supérieure à E_a seront faiblement déviés et percuteront la sphère extérieure. Ainsi, seuls les électrons d'énergie E_a peuvent traverser l'analyseur en empruntant la trajectoire circulaire médiane, comme représenté *Figure 35* :

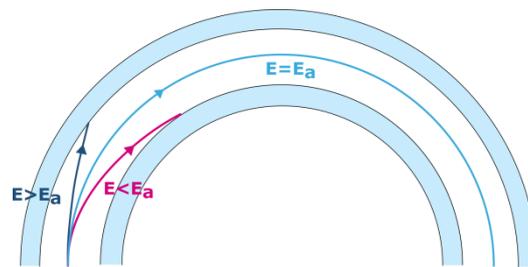


Figure 35 : Trajet des électrons dans l'analyseur en fonction de leur énergie d'entrée.

La résolution en énergie ΔE , est un facteur crucial dans l'analyse XPS. En effet, si la différence en énergie de deux pics XPS, correspondant chacun à un environnement chimique différent, est inférieure à la résolution ΔE , il devient impossible de les différencier et l'information sur ces deux environnements est perdue.

La résolution en énergie dépend de l'énergie d'analyse E_a , de la plus grande largeur des fentes d'entrée et de sortie W et de l'angle d'acceptance des photoélectrons $\delta\alpha$, tel que :

$$\Delta E = E_a \left(\frac{W}{R_0} + (\delta\alpha)^2 \right) \quad (2.29)$$

Ainsi, la résolution en énergie diminue avec l'énergie d'analyse E_a et avec la largeur des fentes. Cependant, la sensibilité augmente avec E_a , et des fentes trop fermées diminuent le nombre de photoélectrons détectés et ainsi augmentent le rapport signal sur bruit. Un compromis est donc nécessaire.

Pour détecter des électrons avec des énergies cinétiques différentes, ces derniers sont retardés à l'entrée du détecteur par un potentiel R jusqu'à l'énergie d'analyse E_a , tel que :

$$E_a = E_{\text{cin}} - eR \quad (2.30)$$

Avec E_{cin} l'énergie cinétique des photoélectrons.

Ainsi en faisant varier R , il est possible de balayer le spectre en énergie. Une autre façon de procéder est de faire varier les tensions appliquées aux demi-sphères, afin de faire varier E_a , tout en gardant la tension R constante [TRA98].

1.8.4. Les équipements XPS utilisés pendant la thèse

Deux équipements XPS très différents ont été utilisés au cours de ce travail de thèse : un pARXPS Theta 300 de la marque ThermoFisher Scientific et un XPS industriel, le VeraFlexII, de la marque Nova.

Le pARXPS, comme nous l'avons vu précédemment, permet de collecter les photoélectrons sur plusieurs angles de photoémission simultanément. Cet XPS se compose notamment :

- d'une source de rayons X avec anode en aluminium. La taille du faisceau à la surface de l'échantillon peut varier de 25 μm à 400 μm
- d'un canon ionique d'argon permettant de nettoyer la surface (pour des ions de faible énergie) ou d'abraser mécaniquement les échantillons (pour des ions de plus forte énergie)
- d'un canon à électrons qui permet, en envoyant des électrons sur l'échantillon, de compenser les effets de charge
- d'un analyseur sphérique 180° à double focus, permettant de réaliser des mesures en angle, mais également des mesures dites « standard » (un seul spectre, correspondant à la somme sur tous les angles de mesure)
- d'un détecteur multi canaux, à deux dimensions
- d'un porte échantillon 300mm. La possibilité de coller des échantillons sur une plaque support 300mm permet de mesurer des échantillons de toutes tailles, jusqu'à 1cm² environ

L'XPS industriel, permet l'acquisition des photoélectrons sur un seul angle : l'angle normal à l'échantillon. Celui-ci se compose notamment :

- d'une source de rayons X avec anode en aluminium, avec une taille de faisceau à la surface de l'échantillon pouvant varier de 50 μm à 145 μm .
- d'un système de contrôle optique de position, permettant de reconnaître automatiquement les structures de tests de 50x100 μm^2
- d'un analyseur sphérique 180°
- d'un porte échantillon 300mm
- d'une lentille magnétique se situant en dessous du porte échantillon. Celle-ci permet de focaliser les photoélectrons à l'angle normal et ainsi d'optimiser le rendement de photoémission

Ces deux instruments, bien que basés sur le même principe, présentent des divergences majeures. Si le pARXPS, grâce à sa **meilleure résolution (0,4 eV pour le pARXPS contre 1eV pour l'XPS industriel)** et à l'**information angulaire, permet d'obtenir une information plus fine et de réaliser des reconstructions de profils chimique**, l'XPS industriel présente également de nombreux avantages. En effet, avec un **temps de mesure très réduit, de l'ordre de la minute** (alors que celui-ci est de l'ordre de l'heure pour le pARXPS Theta 300), l'XPS industriel présente un rendement moyen de huit plaques par heure. Celui-ci est **complètement automatisé, de l'acquisition des spectres XPS au traitement de ces derniers**, permettant d'accéder directement à l'information recherchée (e.g. composition, épaisseur...). Enfin, l'XPS industriel est **très stable** et présente une excellente reproductibilité ; qualité nécessaire pour le suivi métrologique en ligne.

On retrouve les schémas explicatifs de ces deux XPS sur la *Figure 36* :

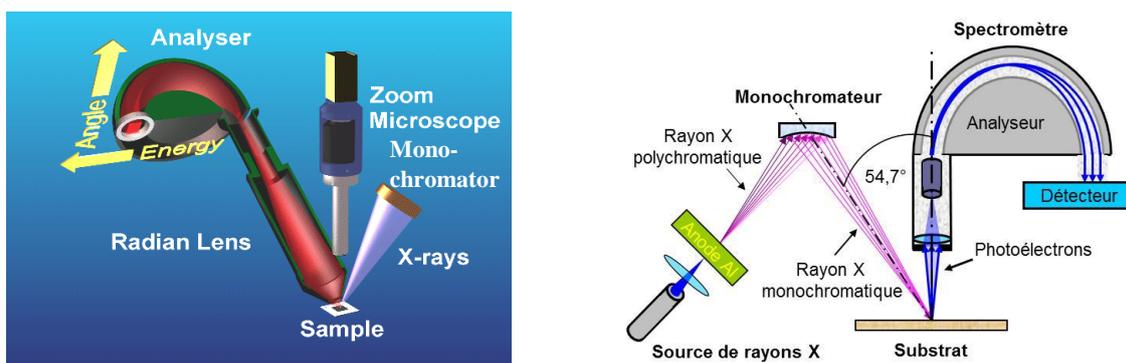


Figure 36 : Représentation schématique du pARXPS Theta 300 (à gauche) et de l'XPS VeraFlexII (à droite).

2. Diffusion d'ion à moyenne énergie MEIS

2.1. Principe de la technique

La diffusion d'ion à moyenne énergie (MEIS, Medium Energy Ion Scattering) est une technique d'analyse d'extrême surface basée sur la mesure de l'énergie cinétique d'ions rétrodiffusés (ayant subi des chocs élastiques) par les atomes de l'échantillon analysé. Cette technique permet d'accéder à des informations quantitatives sur la géométrie atomique et la composition de couches ultra-minces [VAN85], mais permet également de réaliser de la profilométrie chimique en profondeur avec une résolution subnanométrique [GUS01] [WER04].

Similaire à la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS, Rutherford Backscattering Spectroscopy) celle-ci s'en distingue par l'énergie des ions incidents. En effet, si pour une mesure RBS cette énergie est comprise entre 0,5 et 5 MeV, pour une mesure MEIS celle-ci est plus faible et comprise entre 50 et 500 keV. Les ions utilisés comme projectiles lors d'une mesure MEIS sont des ions hydrogène ou hélium (H^+ ou He^+), plus légers que la quasi-totalité des éléments (excepté l'hydrogène).

Du fait de la faible énergie et de la faible masse des ions incidents, plusieurs hypothèses sur les phénomènes physiques relatifs à la pénétration de l'ion dans la matière sont faites dans le cadre d'une mesure MEIS :

- l'énergie de liaison des atomes de la cible (≈ 10 eV) peut être négligée. Les collisions atomiques sont alors considérées comme des chocs élastiques entre particules chargées avec un potentiel d'interaction coulombien.
- la dynamique de la collision n'est pas influencée par les phénomènes d'excitation et d'ionisation des électrons. Ceux-ci interviennent en revanche dans les pertes d'énergie avant et après choc.
- aucun effet quantique ou relativiste n'est observé : on est dans le domaine de la mécanique classique.
- l'influence des noyaux voisins est négligée lors des chocs, seul l'ion incident et l'atome cible sont considérés : on parle de choc binaire.
- l'atome cible est considéré inerte, sa vitesse d'agitation thermique étant petite devant la vitesse du projectile.
- il n'y a pas de réaction nucléaire ou résonnante. Les réactions résonnantes sont des cas particuliers, vis-à-vis de l'énergie et de l'atome cible, où la section efficace de diffusion devient beaucoup plus importante que celle issue d'un potentiel coulombien.
- les spectres en énergie obtenus par MEIS sont communément interprétés en faisant l'hypothèse suivante : **les ions collectés n'ont subi qu'un seul choc élastique ayant entraîné un changement de direction et seules des pertes d'énergie inélastiques continues se produisent sur le chemin des ions (avant et après diffusion).**

2.1.1. Choc élastique entre charges ponctuelles

La mesure MEIS est basée sur le principe de choc élastique entre particules chargées. Lors de d'une collision atomique élastique, l'ion incident percute un noyau et lui transfère une partie de son énergie cinétique. Au cours de cette interaction, (représentée *Figure 37*) l'énergie cinétique totale du système ainsi que de la quantité de mouvement avant et après collision se conserve.

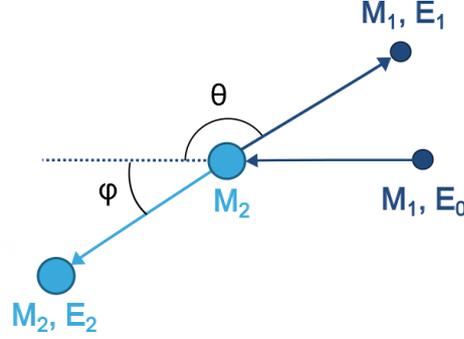


Figure 37 : Collision élastique entre un ion incident (de masse M_1 et d'énergie initiale E_0) et un atome (de masse M_2). Après le choc, l'ion est dévié d'un angle θ et repart avec une énergie E_1 alors que l'atome cible subit un recul avec un angle φ et acquiert une énergie E_2 .

La conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement s'expriment par le système d'équations suivantes :

$$\frac{1}{2}M_1v_0^2 = \frac{1}{2}M_1v_1^2 + \frac{1}{2}M_2v_2^2 \quad (2.31)$$

$$M_1v_0 = M_1v_1 \cos \theta + M_2v_2 \cos \varphi \quad (2.32)$$

$$0 = M_1v_1 \sin \theta - M_2v_2 \sin \varphi \quad (2.33)$$

A partir de ces équations on peut éliminer le paramètre φ et exprimer le paramètre v_2 en fonction des paramètres v_0 et v_1 . Ceci permet d'obtenir l'équation suivante :

$$\frac{v_1^2}{v_0^2}(M_1 + M_2) - \frac{v_1}{v_0} 2 M_1 \cos \theta + (M_1 - M_2) = 0 \quad (2.34)$$

La résolution de cette équation du second ordre donne le rapport suivant :

$$\frac{v_1}{v_0} = \frac{M_1 \cos \theta \pm \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \quad (2.35)$$

Sachant que $M_1 < M_2$, seule la solution avec le signe positif permet d'obtenir un résultat positif. On définit le facteur cinématique K comme le rapport des énergies de l'ion avant et après diffusion :

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left(\frac{v_1}{v_0}\right)^2 \quad (2.36)$$

D'où :

$$K = \left[\frac{M_1 \cos \theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (2.37)$$

Le facteur cinématique permet de quantifier la perte d'énergie d'un ion au cours d'un choc élastique avec un atome dans une géométrie donnée. **Il apparaît ici clairement que l'énergie de l'ion après collision avec l'atome cible dépend de la masse de ce dernier (et donc de son numéro atomique). C'est cette dépendance qui est à la base de la mesure MEIS.**

2.1.2. Pertes d'énergie inélastiques continues

L'une des caractéristiques des spectres MEIS est que chaque élément a sa propre conversion énergie/profondeur, et celle-ci peut varier énormément d'un élément à l'autre. Ce phénomène a pour origine la variation importante des puissances d'arrêt aux énergies utilisées pour une mesure MEIS (entre 50 et 200keV). Pour ces dernières, Behrisch *et al.* ont montré que la puissance d'arrêt des ions à l'énergie E peut s'approximer par la formule suivante [BEH73]:

$$-\frac{dE}{dx} = AE^B \quad (2.38)$$

Où B est une constante sans dimension, proche de 0.5 pour les ions He⁺. Le pré facteur A est fortement dépendant du matériau analysé.

Grâce à cette équation, on peut déterminer analytiquement la profondeur d'analyse à partir de la perte d'énergie. La longueur du trajet effectuée dans un matériau par un ion qui ne subit aucun choc élastique peut s'exprimer comme suit :

$$\text{Longueur du trajet} = \int_{E_{initiale}}^{E_{finale}} \frac{1}{dE/dx} dE = \frac{1}{(1-B)A} [E_{initiale}^{1-B} - E_{finale}^{1-B}] \quad (2.39)$$

2.1.3. De la perte d'énergie à l'épaisseur

En considérant la perte d'énergie inélastique lors du trajet « aller » de l'ion, la perte d'énergie lors de la collision élastique avec l'atome cible et la perte d'énergie inélastique lors du trajet « retour » de l'ion, il est possible de déterminer la longueur parcourue par l'ion, et donc de remonter à la profondeur de l'atome avec lequel l'ion a subi le choc élastique.

La *Figure 38* schématise le parcours de l'ion, de son entrée dans l'échantillon à sa sortie :

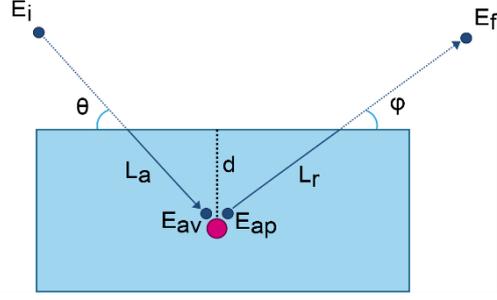


Figure 38 : Représentation schématique de la perte d'énergie de l'ion au cours de la traversée d'un échantillon et de la rétrodiffusion de ce dernier.

Les longueurs parcourues par l'ion à l'« aller » (L_a) et au « retour » (L_r) peuvent s'exprimer en fonction de l'énergie de l'ion comme vu précédemment :

$$L_a = \frac{1}{(1-B)A} [E_i^{1-B} - E_{av}^{1-B}] \quad (2.40)$$

$$L_r = \frac{1}{(1-B)A} [E_{ap}^{1-B} - E_f^{1-B}] \quad (2.41)$$

- Avec E_i l'énergie de l'ion initiale
 E_{av} l'énergie de l'ion juste avant le choc élastique avec l'atome cible
 E_{ap} l'énergie de l'ion juste après le choc élastique
 E_f l'énergie de l'ion final à sa sortie de l'échantillon

Lors du choc élastique, la perte d'énergie peut s'exprimer comme suit :

$$E_{ap} = E_{av} K \quad (2.42)$$

Avec K le facteur cinématique.

A partir de ces trois équations, on peut déterminer la profondeur d de l'atome à l'origine de la rétrodiffusion de l'ion en fonction de l'énergie initiale, de l'énergie et de la géométrie de la mesure (l'angle θ et l'angle φ) :

$$d = \sin \theta L_a = \frac{\sin \theta}{(1-B)A} \left[E_i^{1-B} - \frac{\sin \theta E_i^{1-B} + \sin \varphi E_f^{1-B}}{\sin \theta + K^{1-B} \sin \varphi} \right] \quad (2.43)$$

La mesure de l'énergie finale de l'ion après rétrodiffusion permet donc de convertir la perte d'énergie totale en profondeur.

La *Figure 39* présente un exemple de spectre MEIS pour un empilement simple d'une couche de SiGe sur un substrat de silicium :

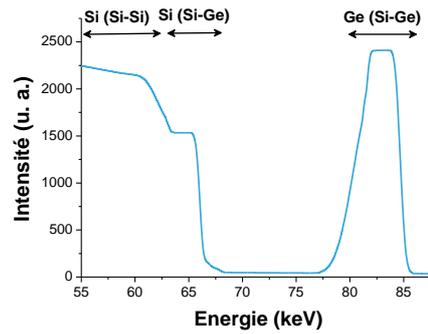


Figure 39 : Exemple de spectre MEIS pour un empilement SiGe/Si.

2.1.4. De l'intensité à la concentration

Le taux de rétrodiffusion des ions, qui correspond au rapport du nombre d'ions rétrodiffusés sur le nombre d'ions incidents, est directement dépendant de la concentration des éléments dans l'échantillon étudié. Chu *et al.* [CHU78] ont montré que le taux absolu de rétrodiffusion sur des atomes cibles à une profondeur x d'un échantillon homogène pouvait s'exprimer comme suit :

$$H(E_f) = \sigma(E_{av})\Omega\Phi \frac{D}{[\varepsilon(E_{av})] \cos \theta_{in}} \frac{\varepsilon(KE_{av})}{\varepsilon(E_f)} \quad (2.44)$$

- Avec E_f l'énergie des ions au niveau du détecteur
 E_{av} l'énergie des ions juste avant rétrodiffusion
 $\sigma(E)$ la section efficace de diffusion de Rutherford, dépendant de l'énergie
 Ω l'angle solide du détecteur
 Φ le nombre total de particules incidentes
 D la largeur en énergie d'un canal du détecteur
 ε la section efficace d'arrêt ($\varepsilon = (1/N)(dE/dx)$ [CHU78]), où N représente la densité atomique)
 K le facteur cinématique

Le facteur $[\varepsilon(E)]$ représente le facteur de section efficace d'arrêt :

$$[\varepsilon(E)] = \frac{K}{\cos \theta_{in}} \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \Big|_E + \frac{1}{\cos \theta_{out}} \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \Big|_{KE} \quad (2.45)$$

Le terme D est calculé à partir de la formule suivante :

$$D = [\varepsilon(E)] N \tau \quad (2.46)$$

Avec τ l'épaisseur de la couche à travers laquelle un ion perd une énergie égale à la largeur d'un seul canal du détecteur.

A partir de ces équations et si l'on considère que la section efficace de diffusion de Rutherford est proportionnelle à l'inverse du carré de l'énergie d'impact ($\sigma(E) \propto E^{-2}$) [RUT11], on peut montrer que le taux de rétrodiffusion augmente avec la profondeur de l'ordre de 1% par nanomètre (cette valeur varie légèrement avec la géométrie d'acquisition) [ZAL16].

Le nombre d'ion rétrodiffusés (i.e. l'intensité des spectres MEIS) permet donc de déterminer le taux de rétrodiffusion et de remonter à la concentration des éléments dans l'échantillon analysé.

2.2. Géométrie d'analyse

2.2.1. La canalisation

L'effet de canalisation, mis en évidence depuis les années 60 [BOG64] [MOR73] [GEM74], s'observe lorsque le faisceau d'ions incident est aligné à un axe ou un plan du cristal analysé. Dans cette géométrie, les ions qui ne sont pas rétrodiffusés par les atomes surfaciques de l'échantillon sont repoussés par les rangées de noyaux et ont alors une trajectoire oscillante dans le cristal comme montré sur la *Figure 40* :

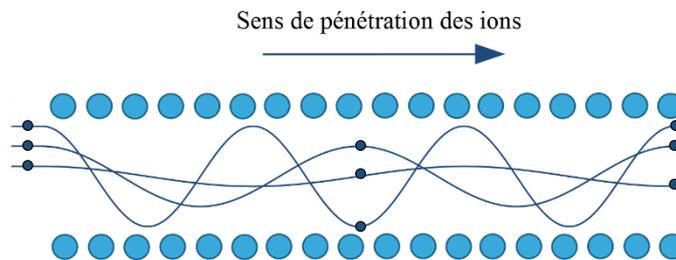


Figure 40 : Trajectoires des ions lors d'un phénomène de canalisation.

Quand l'ion approche d'une rangée atomique, il subit une série de diffusions élastiques à faible angle qui ne permettent pas à l'ion de s'approcher suffisamment d'un noyau et d'être rétrodiffusé. Ainsi, le rendement de rétrodiffusion des ions est drastiquement réduit, par un facteur d'environ 25-30 pour du silicium à température ambiante. Cependant, si des atomes interstitiels sont présents dans le cristal, le rendement de rétrodiffusion de ces atomes est le même que pour un atome présent dans une géométrie aléatoire. Le rendement de rétrodiffusion totale va donc augmenter. Cette méthode peut permettre de produire un profil de défauts dans un cristal, voire même, dans des conditions favorables, de localiser des atomes interstitiels dans une maille cristalline [BER02]. Ce phénomène est aussi utile lorsque l'on réalise l'étude de couches amorphes sur un substrat cristallin. En effet, la canalisation des ions dans le substrat, permet de réduire le signal issu du substrat tout en conservant le signal issu de la (des) couche(s) amorphe(s). **Ceci permet d'augmenter significativement la précision de la mesure, notamment sur l'analyse profilométrique.**

2.2.2. Le blocage

L'effet de blocage, plus connu sous le nom de « blocking » et découvert en 1965 [DOM65], apparait lorsque la direction des ions rétrodiffusés dans un cristal est alignée sur une famille de plans ou d'axes. Les ions rétrodiffusés sont alors « bloqués » par les noyaux proches de la surface du cristal, ce qui entraîne une réduction du taux de rétrodiffusion à certains angles caractéristiques du cristal. Ceci se traduit sur le spectre angulaire par l'apparition d'un minimum comme on peut le voir sur la *Figure 41* :

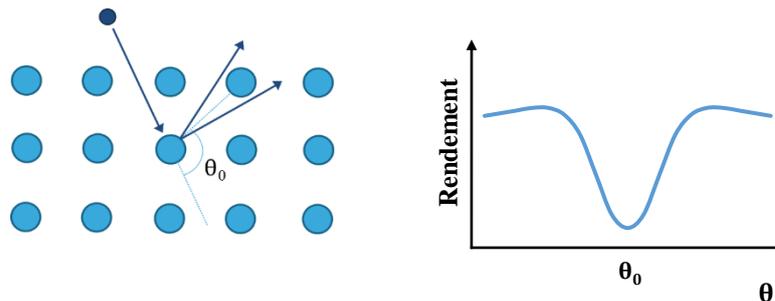


Figure 41 : Phénomène de blocage et évolution du rendement de rétrodiffusion en fonction de l'angle de détection.

Cet effet peut être utilisé pour analyser les déformations dans un cristal, qui se traduisent alors par un léger décalage de l'angle où l'effet de blocage est observé [COP86]. Dans le cas de couches amorphes déposées sur un substrat cristallin, cet effet peut permettre d'atténuer le signal issu du substrat, lorsque le détecteur est aligné sur une famille de plans ou d'axes du substrat.

Lors d'une mesure MEIS, on peut également utiliser une configuration de « double alignement », qui consiste à placer la source ionique dans une position de canalisation et le détecteur dans une position de blocage. Ceci permet de diminuer au maximum le signal issu d'un substrat cristallin, afin de mieux visualiser le signal issu des couches amorphes. **Cette configuration permet d'obtenir un optimum en termes de résolution massique ainsi que de résolution en profondeur.**

2.3. Considérations quantitatives

La haute résolution en profondeur qu'offre le MEIS est de plus en plus pertinente pour la caractérisation de nanocouches, notamment pour répondre aux besoins de la microélectronique.

Dans cette partie nous allons aborder la question de la précision quantitative atteignable en profondeur et en concentration dans le cas d'une étude de profilométrie.

2.3.1. Précision quantitative en profondeur

Pour des échantillons simples (monocouche, un seul élément) les calculs analytiques simples prenant en compte les différents effets physiques permettent d'obtenir une relation

directe entre profondeur de diffusion et différence d'énergie entre des ions diffusés à la surface et des ions diffusés en profondeur. Pour des systèmes plus complexes (multicouches, différents éléments), les spectres ne peuvent être correctement analysés qu'en utilisant un logiciel de simulation.

Basé sur la même approche analytique, l'utilisation de la simulation rend les bases physiques de l'approche moins transparentes et les sources d'erreur plus nombreuses. De plus un effet de dispersion en énergie limite la résolution en profondeur.

2.3.1.1. Composés, multicouches et gradient de concentration

L'équation approximée de la puissance d'arrêt (équation (2.38)), dans le cas de couches simples, est toujours valable pour des composés multi-atomiques. Pour des échantillons multicouches, le pré facteur A est différent pour chacune de ces couches alors que le facteur B change très peu d'une couche à l'autre. Dans le cas de multicouches, le chemin parcouru par l'ion dans l'échantillon ne peut plus être calculé simplement. Une simulation par ordinateur est donc communément utilisée de façon itérative. La composition (élément et stœchiométrie) et la densité surfacique des différentes couches supposées sont entrées par l'utilisateur dans le logiciel qui génère le spectre MEIS associé, ce dernier étant ensuite comparé au spectre expérimental. **Les paramètres initiaux pourront être modifiés en fonction de cette comparaison, et cela jusqu'à ce que spectre simulé et spectre expérimental soient les plus proches possible.** Cette technique donne des résultats justes en termes de densité surfacique. Cependant pour accéder à l'épaisseur des couches, il est nécessaire d'estimer la densité de ces dernières. Or la densité des couches fines varie souvent de celle des matériaux volumiques. De plus lorsque des gradients en composition sont présents dans les couches, des hypothèses doivent être réalisées sur la variation de la densité en fonction de la composition. Ceci peut mener à des erreurs importantes sur la valeur de l'épaisseur. **Il est donc important de souligner que la mesure MEIS donne accès à la densité surfacique et non à l'épaisseur.**

2.3.1.2. Dispersion en énergie et effets de perte d'énergie discrets

L'effet de dispersion en énergie, plus connu sous le nom de « straggling », représente une sérieuse limitation à la résolution en profondeur atteignable par MEIS. La réponse à une mesure MEIS de chaque élément présent dans chaque couche de l'échantillon est généralement considérée comme une réponse gaussienne avec une dispersion Ω , en se basant sur l'hypothèse d'une perte continue d'énergie avec la profondeur. Cependant, des études ont montré expérimentalement et théoriquement que ceci n'est pas réaliste, spécifiquement pour les ions ayant été rétrodiffusés proche de la surface de l'échantillon [ALK92]. Dans cette région, les ions peuvent avoir subi ou non, un ou plusieurs chocs inélastiques discrets, entraînant des pertes d'énergie, lors d'interaction avec des électrons de l'échantillon ; ces pertes d'énergies étant spécifiques à chaque processus physique en jeu. Ce phénomène a pour effet de diminuer la pente des pics vers les hautes énergies pour les éléments présents en surface. Ce phénomène s'atténue avec la profondeur d'analyse et est limité aux cinq premiers nanomètres.

2.3.2. Précision quantitative en concentration

La conversion des rendements d'ions en concentration atomique est possible grâce à la mesure MEIS comme vu dans la *partie 2.1.4.* de ce chapitre. Cependant certains phénomènes physiques tels que l'effet d'ombrage (ou « screening effect ») et l'effet de neutralisation des ions analysés ont un impact sur le rendement des ions.

Le premier effet est généralement pris en compte dans les modèles de simulation MEIS, ce qui n'est pas nécessairement le cas du second, qui est pourtant important pour les ions He⁺ de faible énergie. Les corrections à apporter pour réduire l'erreur de mesure des modèles de simulation dues à ces phénomènes sont détaillées dans les paragraphes suivants.

2.3.2.1. Correction de l'effet d'écrantage

Dans la partie précédente il est admis que la section efficace de diffusion de Rutherford est applicable ($\sigma(E) \propto E^{-2}$). Cette hypothèse est valable pour des ions présentant de hautes énergies (~2MeV), comme cela est le cas lors de mesures RBS.

Cependant pour une mesure MEIS, où les ions présentent des énergies plus basses (~100 keV), l'effet d'écrantage du centre de diffusion par les électrons ne peut être ignoré. Afin d'estimer l'amplitude de ce phénomène, Anderson et al. [AND80] ont proposé une approche basée sur le potentiel atomique de Dirac-Fock qui se révèle très proche des calculs classiques exacts. Pour cela ils sont partis du potentiel coulombien écranté :

$$V(r) = \frac{Z_i Z_t e^2}{r} \varphi\left(\frac{r}{a}\right) \quad (2.47)$$

Avec Z_i et Z_t les numéros atomiques de l'ion incident et de l'atome cible et $\varphi(r/a)$ la fonction d'écrantage où a représente la longueur d'écrantage qui dépend du numéro atomique de l'ion incident.

Sachant que $\varphi = 0$ pour $r = 0$, le développement limité de φ à 0 peut s'exprimer comme suit :

$$\varphi\left(\frac{r}{a}\right) \approx 1 + \frac{r}{a} \dot{\varphi}(0) \quad (2.48)$$

le potentiel coulombien devient alors :

$$V(r) = \frac{Z_i Z_t e^2}{r} + \frac{Z_i Z_t e^2}{a} \dot{\varphi}(0) = V_{coulombien} + V_{const} \quad (2.49)$$

$\dot{\varphi}(0)$ étant négatif, l'écrantage, au premier ordre, a pour effet de diminuer le potentiel coulombien apparent. Anderson *et al.* ont pris en compte ce résultat dans leurs calculs en augmentant de la même intensité l'énergie des ions incidents. En faisant cela, le potentiel non écranté peut être utilisé dans les calculs, seule l'énergie E est remplacée par l'énergie $E + V_{const}$ dans la section efficace de Rutherford. Ceci a donc pour effet de diminuer la section efficace de diffusion, diminution d'autant plus marquée que le numéro atomique des

atomes cibles est élevé. Cette correction est valide pour des angles de diffusion supérieurs à 60° [AND80], ce qui correspond à la plupart des configurations utilisées lors d'une mesure MEIS. L'angle de diffusion des ions n'a qu'un faible effet sur la correction de la section efficace, cependant cette correction est plus importante pour les faibles angles de diffusion [ZAL16]. Enfin, à numéro atomique et à angle de diffusion constant, la variation de la profondeur d'analyse n'a qu'un effet minime sur la variation de la correction de la section efficace [ZAL16]. L'erreur introduite en appliquant la même correction de la section efficace sur toute la profondeur d'analyse peut être ignorée devant l'incertitude introduite par la même correction de la section efficace en fonction du numéro atomique.

2.3.2.2. Correction de la neutralisation des ions

Jusque ici, l'efficacité de détection a été supposée indépendante de l'énergie de diffusion des ions. Cependant lors d'une mesure MEIS, l'utilisation d'un analyseur électrostatique limite la détection des particules rétrodiffusées aux particules chargées : les particules rétrodiffusées ayant subi une neutralisation ne sont donc pas comptabilisées. Or ce phénomène de neutralisation des ions est dépendant de l'énergie des ions. Bien que la probabilité de survie des ions (*i.e.* probabilité de ne pas être neutralisé) ne soit pas connue avec précision, une base de données conséquente des fractions de survie ionique pour des ions H⁺ et He⁺ a été collectée et il a pu être constaté que ce phénomène n'était que peu (ou pas) dépendant à la géométrie d'analyse [ZAL16].

A partir de ces données, la probabilité de survie des ions a pu être estimée et s'exprime comme suit :

$$P_{ion} = 1 - e^{-\alpha E} \quad (2.50)$$

Avec E l'énergie des projectiles sortant de la surface de l'échantillon et α une constante dépendante de la nature de l'ion projectile.

Pour les ions He⁺, une valeur de $\alpha = 0.0064$ keV permet d'obtenir des probabilités proches de celles issues de la base de données existante. L'énergie de sortie des ions étant dépendante des chocs élastiques subis, et donc par conséquent du numéro atomique des atomes cibles, la probabilité de survie des ions va donc également dépendre de ce dernier. Ainsi, plus les atomes de la cible sont légers, plus la probabilité de survie des ions projectiles est faible.

La profondeur d'analyse impacte également la probabilité de survie des ions : pour des ions He⁺ à 100keV diffusés avec un angle de 90°, la probabilité de survie à une profondeur de 40nm diminue de 20% par rapport à celle obtenue en surface [ZAL16]. **C'est pourquoi, à partir d'une mesure MEIS il est toujours plus juste de comparer à une profondeur donnée les compositions relatives des éléments plutôt que d'essayer d'obtenir des compositions absolues.**

Pour des ions He⁺ à une énergie de 100keV, diffusés avec un angle de 90°, les effets d'écrantage et de neutralisation induisent des variations de rendement d'ion de +3% pour des atomes cibles d'hafnium et de -21% pour des atomes cible d'azote (normalisées par rapport au rendement obtenu sur un échantillon de silicium) [ZAL16]. Il est donc nécessaire de prendre en compte ces effets si l'on souhaite extraire une information quantitative des mesures MEIS.

2.3.3. Nature des ions incidents

En MEIS, les ions les plus fréquemment utilisés sont les ions H^+ ou He^+ . Bien que l'utilisation des ions H^+ présente l'avantage d'obtenir une marge d'incertitude plus faible sur la quantification du rendement comparé aux ions He^+ , les bénéfices que présente l'utilisation des ions He^+ sont majoritaires :

- les sections efficaces de rétrodiffusion des ions He^+ sont supérieures d'un facteur 4 comparées aux ions H^+ . Bien que la neutralisation des ions He^+ soit plus importante que pour les ions H^+ , le bénéfice net est tout de même supérieur.
- les ions He^+ induisent des dégâts plus importants dans l'échantillon cible. Cependant une solution est de déplacer la cible de façon normale par rapport au plan de diffusion au cours de l'analyse, ce qui permet d'analyser une surface non dégradée.
- les ions He^+ permettent d'obtenir une résolution en masse plus importante. De plus, les ions He^+ présentent un taux de perte inélastique plus important ce qui entraîne (en principe) une résolution en profondeur plus grande.
- l'utilisation des ions He^+ a montré expérimentalement de bons résultats de stœchiométrie ou de ratio d'espèces sur des échantillons variés (dont des couches de HfO_2 , $HfSiO_x$, SiO_2) [BER08] [REA10].

Tous ces avantages justifient le fait que l'on utilise plus généralement les ions He^+ pour des applications de profilométrie en profondeur.

2.4. Dispositif instrumental

Le dispositif expérimental utile pour une mesure MEIS se compose de quatre parties principales : la source d'ions, la ligne de focalisation, le détecteur et la chambre d'analyse.

2.4.1. Source d'ions et ligne de focalisation

Tous les instruments d'analyse par faisceau d'ion se composent d'une source d'ion et d'un accélérateur de particules utilisés pour générer des faisceaux d'ions légers.

Les ions sont générés grâce à une source radio fréquence, permettant l'ionisation d'un gaz et la formation d'un plasma (pour obtenir faisceau d'ion He^+ , un plasma d'hélium est formé). Une pression de gaz de 10^{-3} à 10^{-5} mbar, contrôlée par une fuite thermomécanique, permet l'obtention de ce plasma. Les ions chargés positivement sont ensuite extraits de la source grâce à un champ électrique local, puis accélérés grâce à l'accélérateur électrostatique de particules, à l'aide de la haute tension délivrée par un générateur de Van de Graaff. Le transfert mécanique de charges, d'une courroie isolante (chargée électrostatiquement) au terminal haute-tension, permet au générateur de Van de Graff de délivrer des tensions allant jusqu'à 4.10^6V . Cette haute tension alimente le tube accélérateur, formé d'une série de résistances permettant une chute progressive de la tension.

Les accélérateurs électrostatiques présentent une très bonne stabilité en énergie et une ondulation de la tension d'accélération très faible, permettant d'obtenir des faisceaux d'ions présentant une distribution en énergie étroite (largeur à mi-hauteur de l'ordre de 1 keV pour un potentiel au terminal de quelques MV) et une dérive en énergie très faible.

Pour éviter les claquages, la source et le tube sont placés dans une cuve remplie d'un mélange gazeux N_2/CO_2 à une pression de 20bars.

Une fois le tube d'accélération traversé, les ions passent entre les pôles d'un électroaimant. Le champ magnétique présent à l'intérieur de l'électroaimant permet d'effectuer un tri des particules en fonction du rapport masse sur charge : une différenciation entre les ions $^4He^+$, $^4He^{2+}$ ou $^3He^+$ est ainsi possible.

Les ions sélectionnés sont ensuite envoyés dans une ligne de focalisation sous vide, où une combinaison de fentes et de diaphragmes permet d'obtenir un faisceau collimaté (d'un diamètre de 1mm environ), quasi-parallèle et ponctuel à l'arrivée dans la chambre d'analyse.

La *Figure 42* représente schématiquement une source d'ion.

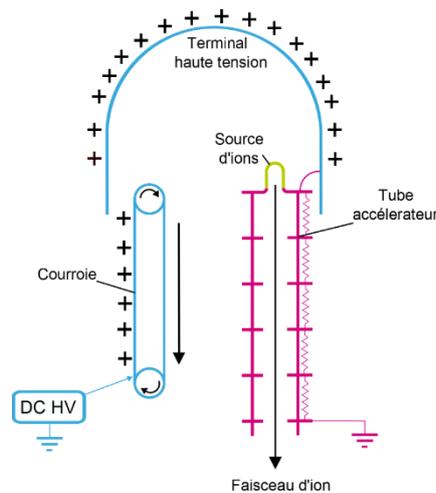


Figure 42 : Schéma d'une source d'ion, se composant d'un générateur de Van de Graaff (en bleu), de la source d'ion (en vert) et l'accélérateur électrostatique de particules (en rose).

2.4.2. Détecteur

La détection des ions rétrodiffusés est réalisée à l'aide d'un détecteur géométrique, se composant d'un analyseur électrostatique torique (TEA, Toroidal Electrostatic Analyzer) et d'un détecteur à microcanaux.

Le principe de l'analyseur est de sélectionner les particules à une énergie cinétique donnée, jouant ainsi le rôle de filtre en énergie. Celui-ci se compose de deux plaques conductrices, formant une portion de tore, soumise à un potentiel différent, respectivement V_- et V_+ , entraînant l'apparition d'un champ électrique entre ces deux dernières. Les particules chargées entrant dans le détecteur, à travers une ouverture d'entrée bien définie, suivent une trajectoire circulaire dans le champ électrique toroïdal du détecteur, représenté *Figure 43* :

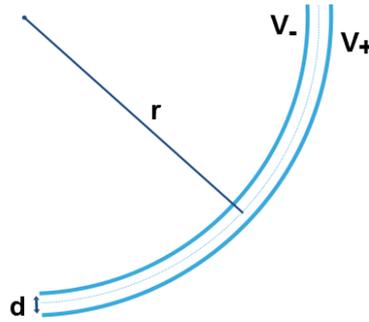


Figure 43 : Schéma d'un analyseur électrostatique torique (TEA).

La relation entre l'énergie cinétique de la particule analysée traversant le filtre électrostatique peut s'exprimer facilement à partir des équations fondamentales de la dynamique comme suit :

$$E_C = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{rq}{2} \frac{\Delta V}{d} \quad (2.51)$$

- Avec q la charge de la particule détectée
 m la masse de la particule
 v la vitesse de la particule
 ΔV la différence de potentiel entre les deux laques de l'analyseur
 r le rayon de courbure
 d la distance entre les plaques de l'analyseur

Ainsi la valeur ΔV définit l'énergie cinétique des ions pouvant traverser l'analyseur électrostatique. En faisant varier ΔV , une différenciation des ions détectés en fonction de leur énergie cinétique (E_C , ici en joule) est possible.

On peut noter que cette équation ne contient pas la masse de la particule traversant l'analyseur : la calibration en énergie d'un tel analyseur est ainsi valide quelle que soit la nature des ions analysés.

Le TEA, permettant de collecter les particules sur une gamme angulaire d'une vingtaine de degrés, est également amovible.

Pour l'équipement MEIS utilisé dans cette étude, le TEA peut tourner de 120° autour du goniomètre et il présente une résolution angulaire $0,1^\circ$ sur 22° et une résolution en énergie $\Delta E/E$ de 3.10^{-3} , ce qui correspond à une **résolution en profondeur d'environ 1nm**.

Une fois les ions différenciés selon leur énergie cinétique, ils peuvent être détectés. Le détecteur se compose de plusieurs plaques à micro-canaux qui convertissent l'impact des ions incidents en impulsion électrique. Une anode, sensible à la position, collecte les électrons générés, permettant ainsi de localiser l'impact de l'ion incident. La position (x et y) de l'impulsion de charge est représentative de l'angle de diffusion dans la dimension qui suit l'axe principal du tore et de l'énergie des particules dans la dimension qui suit l'axe mineur du tore.

Après amplification, le signal est envoyé vers un analyseur multicanaux. Chaque pic de courant sur le détecteur est mémorisé suivant son énergie, son intensité et sa position, permettant ainsi de reconstruire le spectre en énergie des ions rétrodiffusés.

Une meilleure résolution en profondeur est obtenue en améliorant la résolution de l'énergie du détecteur. Les détecteurs géométriques ne sont en principe limités que par la limite de diffraction de la fonction d'onde de la particule détectée. En pratique, la résolution atteinte est cependant loin de la limite de diffraction, limitée par la précision de fabrication du détecteur géométrique, la stabilité des alimentations, les champs parasites, la précision de la détermination de la position de la particule après la déviation dans le champ électrique appliqué et des considérations pratiques telles que le compromis entre la résolution du détecteur et l'angle solide.

2.4.3. Chambre d'analyse

La chambre d'analyse doit être sous vide et permettre l'entrée du faisceau d'analyse, du détecteur ainsi que le montage et l'orientation de l'échantillon à analyser. La chambre d'analyse est conçue pour supporter des vides poussés, de 10^{-7} à 10^{-10} mbar. La plupart des systèmes MEIS sont équipés d'un porte échantillon monté sur une tête goniométrique, l'analyseur électrostatique étant lui aussi amovible. La grande liberté de mouvement sur le couple «échantillon-détecteur» permet de se positionner en géométrie de canalisation et/ou de blocage. Les échantillons sont transférés depuis un sas d'entrée (présentant un système de pompage) vers l'intérieur de la chambre d'analyse à l'aide d'une canne, pour être montés sur le goniomètre, permettant un chargement rapide des échantillons.

3. Spectrométrie de masse à temps de vol des ions secondaires ToF-SIMS

3.1. Principe du SIMS

La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS, Secondary Ion Mass Spectrometry) est une technique de caractérisation utilisée pour l'analyse de la composition de surfaces solides ou de films fins [VIC01].

Cette technique, basée sur le principe de la pulvérisation ionique, consiste à bombarder la surface d'un échantillon avec un faisceau d'ions primaires accélérés de quelques keV et jusqu'à plusieurs MeV. L'interaction ion/matière entraîne la pulvérisation des atomes des premières monocouches atomiques de l'échantillon (sur une profondeur de l'ordre du nanomètre) : une partie de la matière pulvérisée est ionisée, on parle alors d'ions secondaires. Ces ions sont alors focalisés et accélérés vers un spectromètre de masse.

Cette mesure permet de déterminer la composition élémentaire, isotopique ou moléculaire de la surface de l'échantillon.

Il existe trois types de spectromètres de masse pour l'analyse SIMS, à savoir :

- le spectromètre magnétique, où les ions sont différenciés en fonction de leur ratio masse sur charge par déflexion magnétique.
- le spectromètre Quadripôles, basé sur la variation de la transmission des ions traversant un champ électrodynamique variable.
- le spectromètre à temps de vol (ToF, Time of Flight), où les ions, préalablement accélérés par une tension, sont différenciés en fonction du temps qu'ils mettent à parcourir une distance donnée.

Dans notre étude, le spectromètre utilisé est le spectromètre à temps de vol.

3.2. Le spectromètre à temps de vol

En spectrométrie à temps de vol, les ions secondaires, une fois arrachés à l'échantillon sont accélérés, par application d'une différence de potentiel V entre l'échantillon et la grille d'extraction, à une énergie cinétique E_C définie, telle que :

$$E_C = \frac{1}{2}mv^2 = qV \quad (2.52)$$

Avec m la masse de l'ion
 v la vitesse de l'ion
 q la charge de l'ion

Après avoir été accélérés, les ions traversent un tube de longueur L , situé entre la grille d'extraction et le détecteur, et dans lequel aucun champ électromagnétique ne règne.

Le temps de vol t mis par chaque ion pour traverser ce tube peut alors s'exprimer comme suit :

$$t = \frac{L}{v} = L \sqrt{\frac{m}{2qV}} \quad (2.53)$$

On peut noter que ce temps dépend du rapport masse/charge de l'ion secondaire.

Ainsi un spectre de masse complet est obtenu en analysant la distribution des ions reçus par le détecteur en fonction du temps. L'utilisation d'un faisceau d'analyse produisant des pulsations de l'ordre de la nanoseconde permet de déterminer avec précision le temps de vol des ions et donc leur masse.

3.3. Profil de composition en profondeur

Une mesure ToF-SIMS peut également permettre de réaliser des profils de composition en profondeur en utilisant un deuxième canon pour l'abrasion (moins énergétique) et en alternant des séquences d'analyse et d'abrasion.

Pour l'abrasion, un canon à ion césium (Cs^+) est le plus souvent utilisé. Ces ions sont envoyés à la surface de l'échantillon avec une énergie de l'ordre de la centaine d'eV, ce qui permet de limiter les dégâts d'irradiation tels que le mélange des espèces.

Pour l'analyse, ce sont des pulsations d'un faisceau d'ions bismuth ($\text{Bi}^+/\text{Bi}^{3+}$) ou gallium (Ga^+) qui sont utilisés. Plus énergétiques, ces derniers sont envoyés avec une énergie de l'ordre d'une dizaine de keV.

La spectrométrie à temps de vol permet ainsi d'obtenir un spectre de masse complet après chaque étape d'abrasion et de reconstruire ainsi le profil de composition en profondeur.

4. La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman [LEW01] est une technique de caractérisation non destructive permettant de déterminer la composition moléculaire et la structure d'un matériau. Basée sur l'interaction lumière-matière, cette technique s'appuie sur la vibration des liaisons entre atomes d'une molécule, correspondant à des transitions permises entre les différents niveaux d'énergie vibrationnelle, pour caractériser le matériau analysé.

En effet, lorsque la lumière monochromatique d'énergie $h\nu$ arrive à la surface d'un échantillon, outre la transmission, la réflexion, ou l'absorption de celle-ci, un faible pourcentage de cette lumière est dispersé. Cette radiation, issue de la dispersion de la lumière, comporte deux types de signaux. Le premier, qui est à la même fréquence que la lumière incidente, est appelé diffusion élastique de Rayleigh. Le second est quant à lui dispersé de façon non élastique, on parle alors de diffusion Raman, soit vers des fréquences plus basses (diffusion Raman Stokes), soit vers des fréquences plus élevées (diffusion Raman anti-Stokes).

La Figure 44 présente schématiquement ces différents phénomènes de diffusion :

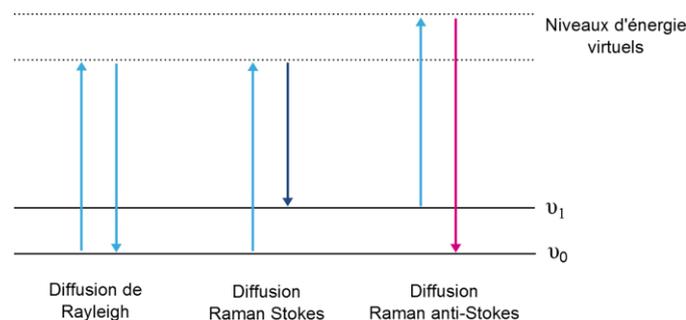


Figure 44 : Les différents types de diffusion mis en jeu lors d'une mesure Raman.

Les différences d'énergie entre les photons incidents et les photons diffusés non élastiquement correspondent à des fréquences de vibration de la molécule sondée. Ainsi, un spectre Raman caractérise l'intensité des photons diffusés en fonction de leur fréquence ω . L'ensemble des fréquences des modes de vibration d'un spectre Raman dépend du matériau étudié et de sa structure.

Le choix de la longueur d'onde de la radiation excitatrice a un impact sur la profondeur de pénétration (et donc d'analyse), sur la résolution spatiale et spectral et sur l'intensité des pics. L'utilisation d'une radiation dans le proche UV permet de restreindre la profondeur de pénétration du faisceau (10nm pour du silicium lorsque $\lambda=363\text{nm}$) et est ainsi adaptée à l'analyse de couches ultrafines.

A partir de l'étude des fréquences, des largeurs et des intensités des raies mesurées par Raman, il va être possible de déterminer les concentrations d'espèces chimiques constituant un composé (à partir d'une référence), mais également de mesurer les déformations et contraintes locales, notamment dans les films SiGe [TSA94].

5. L'ellipsométrie

L'ellipsométrie [TOM99] est une technique d'analyse de couches minces non destructive couramment utilisée pour réaliser des mesures d'épaisseur ainsi que pour déterminer les constantes optiques de matériaux. En microélectronique, il est courant d'utiliser l'ellipsométrie pour mesurer les constantes optiques et l'épaisseur de couches fines d'oxyde de silicium (SiO_2) déposées sur un substrat de silicium (les indices optiques du silicium étant connus).

Cette technique optique consiste à mesurer le changement de polarisation d'un faisceau lumineux incident polarisé rectilignement, réfléchi à la surface de l'échantillon à analyser. Après réflexion, la polarisation du faisceau devient alors généralement elliptique.

La Figure 45 illustre schématiquement le principe d'une mesure par ellipsométrie.

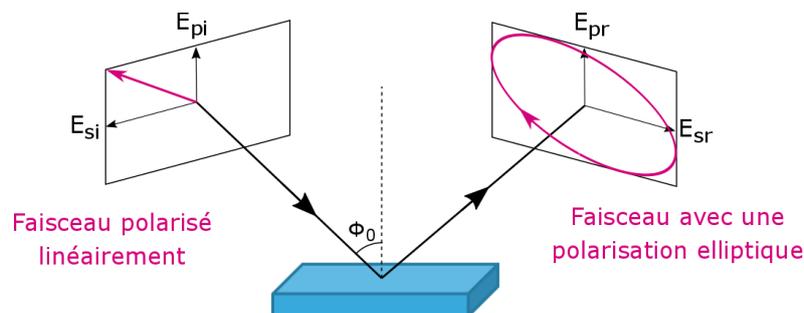


Figure 45 : Principe d'une mesure par ellipsométrie.

L'état de polarisation d'un faisceau lumineux est généralement déterminé par les composantes du vecteur champ électrique \vec{E} suivant deux axes propres que l'on nomme p (axe de l'intersection du plan d'onde avec le plan incidence) et s (axe du plan d'onde perpendiculaire au plan d'incidence). Ainsi, le faisceau incident \vec{E}_i peut se décomposer suivant l'axe \vec{E}_{pi} et \vec{E}_{si} . Deux coefficients décrivent les variations du champ électrique après réflexion sur l'échantillon (\vec{E}_r). Il s'agit du coefficient de réflexion parallèle r_p et du coefficient de réflexion perpendiculaire r_s , définis comme suit :

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| e^{j\delta_p} \quad (2.54)$$

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| e^{j\delta_s} \quad (2.55)$$

Ces coefficients sont des grandeurs complexes. Le module $|r|$ représente la modification de l'amplitude de la composante du champ électrique et la phase δ exprime le retard introduit par la réflexion pour chaque composante.

Lors d'une mesure par ellipsométrie, c'est le rapport entre le coefficient parallèle et le coefficient perpendiculaire qui est accessible. Ce rapport, noté ρ , est défini comme suit :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{|r_p|}{|r_s|} e^{j(\delta_p - \delta_s)} = \tan \psi e^{j\Delta} \quad (2.56)$$

Les coefficients ψ et Δ , que l'on nomme « angles ellipsométriques », représentent respectivement l'amplitude réfléchie du champ et la différence de phase après réflexion. Ces coefficients sont dépendants de la longueur d'onde de la lumière incidente, de l'indice optique et de l'épaisseur de la couche analysée.

Pour un système recouvert d'une seule couche mince supposée homogène en concentration et en épaisseur, il est possible de calculer analytiquement, à partir des paramètres ψ et Δ mesurés pour une longueur d'onde, l'épaisseur de cette couche si ses constantes optiques sont connues. On parle alors d'ellipsométrie monochromatique, pour laquelle le faisceau incident utilisé présente une longueur d'onde de 633nm.

6. La réflectivité des rayons X XRR

6.1. Principe

La réflectivité des rayons X (XRR, X-ray-reflectivity) [LEE00] est une technique de caractérisation de surface non-destructive permettant de mesurer des épaisseurs comprises entre 2 et 200nm avec une précision comprise entre 1 et 3Å, mais également d'accéder à la densité et à la rugosité de couches ou de multicouches avec grande précision.

Cette technique est basée sur la réflexion d'un faisceau X monochromatique, de longueur d'onde λ , envoyé à la surface de l'échantillon avec un angle θ rasant. L'intensité réfléchie est détectée à l'angle 2θ , comme schématisé sur la *Figure 46*. On parle dans ce cas de réflexion spéculaire, puisque l'angle incident des rayons X est égal à l'angle de réflexion sur le matériau.

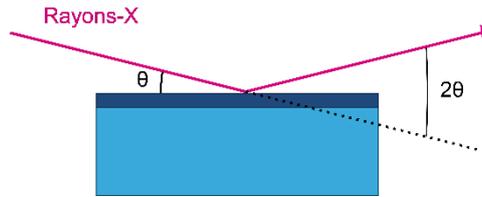


Figure 46 : Principe d'une mesure XRR.

L'onde électromagnétique X, lorsqu'elle change de milieu, subit comme toute onde électromagnétique des phénomènes de réflexion et de réfraction, dus à des différences d'indice optique entre les différents milieux, qui peuvent être analysés à partir de la théorie classique (équation de Fresnel).

Pour des angles incidents inférieurs à l'angle critique θ_c , le faisceau X est totalement réfléchi sur le matériau : on observe alors le phénomène de réflexion totale externe. Cet angle critique est inférieur à $0,3^\circ$ pour la plupart des matériaux et c'est à partir de celui-ci que la densité du matériau est déterminée.

Au-dessus de cet angle critique, les réflexions issues des différentes interfaces interfèrent entre elles et donnent naissance à des franges d'interférences, dont la période dépend de la différence de chemin optique entre les deux ondes et par conséquent de l'épaisseur optique de la couche mince et son indice. En général, une analyse XRR se réalise entre les angles 0° et 5° .

La *Figure 47* présente un exemple de spectre XRR où les franges sont clairement identifiables :

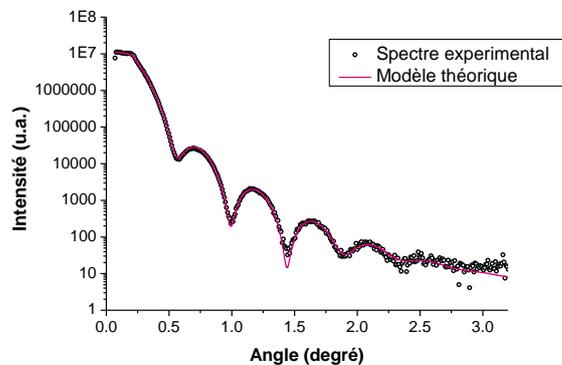


Figure 47 : Exemple de spectre XRR et modélisation associée.

6.2. Mesure d'épaisseur

L'intensité des franges d'interférences, issues de l'interférence entre les rayons réfléchis à la surface et ceux réfléchis à l'interface avec le substrat (dans le cas simple d'une monocouche), est dépendante de l'angle.

Pour obtenir des interférences constructives, la différence de marche entre le faisceau réfléchi à la surface de l'échantillon et celui réfléchi à l'interface avec le substrat (voir *Figure 48*) doit être un multiple entier de la longueur d'onde utilisée.

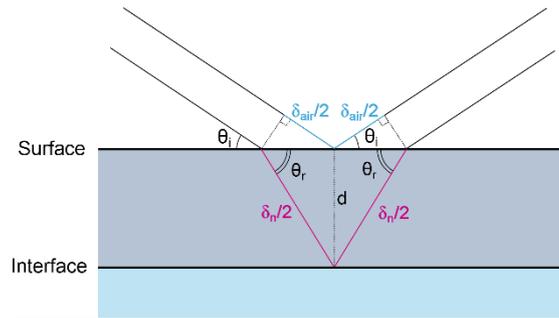


Figure 48 : Différence de chemin optique entre un faisceau réfléchi à la surface de l'échantillon et un faisceau réfléchi à l'interface lors d'une mesure XRR.

Pour commencer, déterminons la différence de chemins optiques entre ces deux rayons. D'après la figure précédente, le chemin optique du faisceau réfléchi à la surface (δ_{air}) et celui du faisceau réfléchi à l'interface (δ_n) peuvent s'exprimer comme suit :

$$\delta_{air} = \frac{2d \cos \theta_i}{\tan \theta_r} \quad (2.57)$$

$$\delta_n = \frac{n 2d}{\sin \theta_r} \quad (2.58)$$

Ainsi, la différence de chemin optique δ peut être déterminée à partir de ces deux expressions :

$$\delta = \delta_n - \delta_{air} = \frac{2d}{\sin \theta_r} (n - \cos \theta_i \cos \theta_r) \quad (2.59)$$

Pour obtenir des interférences constructives, on doit avoir : $\delta = m\lambda$.

A partir de la loi de Descartes, on peut écrire :

$$\cos \theta_i = n \cos \theta_r \quad (2.60)$$

$$\cos \theta_c = n \quad (2.61)$$

A partir de ces expressions, la différence de chemin optique devient :

$$\delta = \frac{2d}{n \sin \theta_r} (n^2 - \cos^2 \theta_i) = m\lambda \quad (2.62)$$

$$\frac{m^2 \lambda^2}{4d^2} = \frac{(n^2 - \cos^2 \theta_i)^2}{n^2 \sin^2 \theta_r} \quad (2.63)$$

$$\frac{m^2 \lambda^2}{4d^2} = n^2 - \cos^2 \theta_i \quad (2.64)$$

$$\frac{m^2 \lambda^2}{4d^2} = \cos^2 \theta_c - \cos^2 \theta_i \quad (2.65)$$

En remplaçant, les cosinus par des sinus, et en utilisant l'approximation des petits angles ($\sin \theta \approx \theta$) on a alors :

$$\frac{m^2 \lambda^2}{4d^2} = \sin^2 \theta_i - \sin^2 \theta_c \approx \theta_i^2 - \theta_c^2 \quad (2.66)$$

Soit θ_1 et θ_2 deux angles associé à des maxima et séparés de m franges.

La relation précédente donne :

$$d = \frac{m\lambda}{2 \left[\sqrt{\theta_1^2 - \theta_c^2} - \sqrt{\theta_2^2 - \theta_c^2} \right]} \quad (2.67)$$

Ainsi, à partir de la mesure entre deux maxima sur un spectre XRR, il est possible de déterminer l'épaisseur d'une couche fine sur un substrat. Cette méthode se généralise également à un empilement multicouche.

7. Conclusion

Dans ce second chapitre, le principe de la technique XPS, technique centrale de ce travail de thèse, a été présentée. Cette technique, basée sur la photoémission d'électron par rayons X, est particulièrement adaptée à la caractérisation de couches ultra-fines. **Les différentes potentialités de mesures par (pAR)XPS ont été exposées, telles que la mesure de composition, d'épaisseur ou la reconstruction de profil chimique.** Une distinction entre pARXPS et XPS industriel a également été réalisée.

Dans un second temps, le principe de la technique MEIS a été exposé. Cette technique, basée sur la rétrodiffusion d'ions, permet d'accéder à des informations quantitatives sur la composition de couches ultra-minces, mais également de réaliser de la profilométrie chimique en profondeur avec une résolution subnanométrique. **Cette technique sera utilisée comme technique comparative au pARXPS au cours de ce travail de thèse.**

Enfin, la technique ToF-SIMS, la spectroscopie Raman, l'ellipsométrie et la technique XRR, utilisées de façon plus ponctuelle au cours de ce travail de thèse, ont été présentées de façon plus succincte.

Bibliographie

[**ALK92**] P.F.A. Alkemade, W.C. Turkenburg, and J. Vrijmoet, “A new Monte Carlo model for the calculation of MEIS energy spectra”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 64(1), (1992), p. 716-720.

[**AND80**] H.H. Andersen, F. Besenbacher, P. Loftager, and W. Möller, “Large-angle scattering of light ions in the weakly screened Rutherford region”, *Physical Review A*, 21(6), (1980), p. 1891-1901.

[**BEH73**] B.M.U. Scherzer, “Rutherford back-scattering as a tool to determine electronic stopping powers in solids”, *Thin Solid Films*, 19(2), (1973), p. 247-257.

[**BER02**] J.A. van den Berg, D.G. Armour, S. Zhang, S. Whelan, H. Ohno, T.S. Wang, A.G. Cullis, E.H. J. Collart, R.D. Goldberg, P. Bailey, and T.C.Q. Noakes, “Characterization by medium energy ion scattering of damage and dopant profiles produced by ultrashallow B and As implants into Si at different temperatures”, *Journal of Vacuum Science & Technology B Microelectronics and Nanometer Structures*, 20(3), (2002), p. 974-983.

[**BER08**] S. Bernardini, M. MacKenzie, O. Buiu, P. Bailey, T.C.Q. Noakes, W.M. Davey, B. Hamilton, and S. Hall, “Chemical and optical profiling of ultra-thin High- κ dielectrics on silicon”, *Thin Solid Films*, 517(1), (2008), p. 459-461.

[**BOG64**] E. Bøgh, J.A. Davies, and K.O. Nielsen, “Experimental evidence for the extinction of (p, γ) yields in single crystals”, *Physics Letters*, 12(2), (1964), p. 129-130.

[**BRI90**] D. Briggs, and M.P. Seah, *Practical Surface Analysis, Second edition, Volume 1 Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons, (1990).

[**CHA03**] R. Champaneria, P. Mack, R. White, and J. Wolstenholme, “Non-destructive analysis of ultrathin dielectric films”, *Surface and Interface Analysis*, 35, (2003), p. 1028-1033.

[**CHU78**] W.K. Chu, J.W. Mayer, and M.A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, Florida, (1978).

[**CON12**] T. Conard, W. Vandervorst, A. Bergmaier, and K. Kimura, “Thin layer composition profiling with angular resolved x-ray photoemission spectroscopy: Factors affecting quantitative results”, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 30(3), (2012), p. 031509.

[**COP86**] M. Copel, and T. Gustafsson, “Structure of Au (110) determined with medium-energy-ion scattering”, *Physical review letters*, 57(6), (1986), p. 723-726.

[CUM97] P.J. Cumpson, and M. P. Seah, “Elastic Scattering Corrections in AES and XPS. II. Estimating Attenuation Lengths and Conditions Required for their Valid Use in Overlayer/Substrate Experiments”, *Surface and Interface Analysis*, 25, (1997), p. 430-446.

[DAN80] G.J. Daniell, and S.F. Gull, “Maximum entropy algorithm applied to image enhancement”, *IEE Proceedings E - Computers and Digital Techniques*, 127(5), (1980), p. 170-172.

[DOM65] B. Domeij, and K. Björkqvist, “Anisotropic emission of α particles from a monocrystalline source”, *Physics Letters*, 14(2), (1965), p. 127-128.

[EIN05] A. Einstein, “Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt”, *Annalen der Physik*. 17(6), (1905), p.132-148.

[FAD74] C.S. Fadley, R.J. Baird, W. Siekhaus, T. Novakov, and S.Å.L. Bergström, “Surface analysis and angular distributions in x-ray photoelectron spectroscopy”, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 4(2), (1974), p. 93-137.

[FAD81] C.S. Fadley, “Basic Concepts of X ray Photoelectron Spectroscopy”, *Electron Spectroscopy - Theory, Techniques and Applications* (Eds. C.R. Brundle and A.D. Baker), 2, Academic Press, (1981), p 1-156.

[GEM74] D.S. Gemmell, “Channeling and related effects in the motion of charged particles through crystals”, *Reviews of Modern Physics*, 46(1), (1974), p. 129-227.

[GUL84] S.F. Gull, and J. Skilling, “Maximum entropy method in image processing”, *IEE Proceedings F*, 131(6), (1984), p 646-659.

[GUS01] T. Gustafsson, H.C. Lu, B. W. Busch, W.H. Schulte, and E. Garfunkel, “High-resolution depth profiling of ultrathin gate oxides using medium-energy ion scattering”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 183(1-2), (2001), p. 146-153.

[HER87] H. Hertz, “Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung”, *Annalen der Physik und Chemie*, 267(8), (1887), p. 983-1000.

[LEE00] A. van der Lee, “Grazing incidence specular reflectivity: theory, experiment, and applications”, *Solid State Sciences*, 2(2), (2000), p. 257-278.

[LEW01] I.R. Lewis, and H.G.M. Edwards, *Handbook of Raman spectroscopy*, Marcel Dekker, Inc - New York (2001).

[LIV94] A.K. Livesey, and G.C. Smith, “The determination of depth profiles from angle-dependent XPS using maximum entropy data analysis”, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 67(3), (1994), p. 439-461.

[MOR73] D.V. Morgan, *Channeling: theory, observation and applications, Ch XV*, London, New York : Wiley-Interscience, (1973).

[PEL08] B. Pelissier, A. Beaurain, R. Gassilloud, J.P. Barnes, F. Martin, and O. Joubert, “Parallel angle resolved XPS investigations on 12 in. wafers for the study of W and WSi_x oxidation in air”, *Microelectronic Engineering*, 85(9), (2008), p.1882-1887.

[PY11] M. Py, J.P. Barnes, R. Boujamaa, M. Gros-Jean, K. Nakajima, K. Kimura, C. Roukoss, B. Pelissier, and N. Gambacorti, “Quantitative depth profiling of ultrathin High- κ stacks with Full Spectrum ToF-SIMS”, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 29(3), (2011), p. 032208.

[REA10] M.A. Reading, J.A. van den Berg, P.C. Zalm, D.G. Armour, P. Bailey, T.C.Q. Noakes, A. Parisini, T. Conard, and S. De Gendt, “High resolution medium energy ion scattering analysis for the quantitative depth profiling of ultrathin High- κ layers”, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 28(1), (2010), p. 1071-1023.

[RUT11] E. Rutherford, “The scattering of α and β particles by matter and the structure of the atom”, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 21(125), (1911), p. 669-688.

[SIE67] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.E. Karlsson, I. Lindgren, and B. Lindberg, *ESCA, Atomic Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*, Almquist and Wiksells, Uppsala (1967).

[SMI92] G.C. Smith, and A.K. Livesey, “Maximum entropy: A new approach to non-destructive deconvolution of depth profiles from angle-dependent XPS”, *Surface and Interface Analysis*, 19(1-12), (1992), p. 175-180.

[TAN88] S. Tanuma, C.J. Powell, and D.R. Penn, “Calculations of electron inelastic mean free paths for 31 materials”, *Surface and Interface Analysis*, 11(11), (1988), p. 577-589.

[TAN94] S. Tanuma, C.J. Powell, and D.R. Penn, “Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50–2000 eV range”, *Surface and Interface Analysis*, 21(3), (1994), p. 165-176.

[THE08] Thermo Fisher Scientific Inc, *Angle Resolved XPS*, Application note 31014, (2008).

[TOM99] H.G. Tompkins, and W.A. McGahan, *Spectroscopic ellipsometry and reflectometry: a user's guide*, John Wiley & Sons, (1999).

[TRA98] D. Tran Minh, *Analyse de surface par ESCA, Principe et instrumentation*, (1998), p. 2625.

[TSA94] J.C. Tsang, P.M. Mooney, F. Dacol, and J.O. Chu, "Measurements of alloy composition and strain in thin $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ layers", *Journal of Applied Physics*, 75(12), (1994), p. 8098-8108.

[VEE85] J.F. van der Veen, "Ion beam crystallography of surfaces and interfaces", *Surface Science Reports*, 5(5), (1985), p. 199-287.

[VIC01] J.C. Vickerman, and D. Briggs, *ToF-SIMS Surface Analysis by Mass Spectrometry*, IM Publications & Surface Spectra, Manchester, (2001).

[WAT03] J.F. Watts, and J. Wolstenholme, *An introduction to surface analysis by XPS and AES*, John Wiley & Sons, England, (2003).

[WER04] M. Werner, J.A. van den Berg, D.G. Armour, W. Vandervorst, E.H.J. Collart, R.D. Goldberg, P. Bailey, and T.C.Q. Noakes, "Damage accumulation and dopant migration during shallow As and Sb implantation into Si", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 216, (2004), p. 67-74.

[ZAL16] P.C. Zalm, P. Bailey, M.A. Reading A.K. Rossall, and J.A. van den Berg, "Quantitative considerations in medium energy ion scattering depth profiling analysis of nanolayers", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 387(15), (2016), p. 77-85.

Chapitre III

***Caractérisation par XPS de couches
minces homogènes***

L'une des hypothèses communément faite lors d'une mesure de composition ou d'épaisseur par XPS est de considérer la répartition des différents éléments constante avec la profondeur. En effet, comme nous l'avons vu dans la *partie 1.1* du *Chapitre II*, cette hypothèse est posée pour déterminer l'expression de l'intensité à partir du modèle de C. S. Fadley. Cette hypothèse, lorsqu'elle est vérifiée, permet donc de simplifier les calculs de composition et d'épaisseur. **L'étude présentée dans ce chapitre se concentre sur l'étude par XPS d'empilements présentant des compositions constantes avec la profondeur.**

Dans une première partie nous nous intéresserons à la mesure d'épaisseur par XPS appliquée à l'empilement HKMG HfON/SiON/Si. Pour cela des comparaisons entre des mesures réalisées par XPS et par pARXPS ainsi que par XRR et ellipsométrie ont été réalisées sur une palette d'échantillons présentant des variations d'épaisseur ; l'objectif étant de tester la justesse de la mesure par XPS industriel ainsi que de valider l'utilisation de l'XPS pour le suivi en ligne de la mesure d'épaisseur. Cette première étude sera également l'occasion d'étudier les effets de diffusion élastique sur la mesure d'épaisseur, particulièrement visible grâce à l'information angulaire, rendue accessible par la mesure pARXPS.

Dans une seconde partie, nous allons nous intéresser à un cas où la mesure d'épaisseur par XPS est plus complexe. Ainsi, le développement d'une métrologie hybride entre une mesure XPS et une mesure d'épaisseur par XRR sur une couche de SiGe sur silicium, représentatif de l'empilement juste après épitaxie de la couche de SiGe sur SOI, sera présentée. L'objectif étant de déterminer de façon simultanée l'épaisseur de la couche de SiGe et sa composition. En effet, l'XPS seul, dans ce cas précis, n'est pas capable de déterminer ces deux paramètres indépendamment, le recours à une métrologie hybride pourrait ainsi être la solution. Cette étude se découpera en deux parties avec :

- dans un premier temps l'étude de la justesse de cette mesure hybride en comparant à des techniques alternatives
- dans un second temps la caractérisation de la sensibilité de cette technique sur l'XPS et l'XRR industriels, afin de conclure sur la possibilité d'une mise en place de cette technique de métrologie hybride pour le suivi en ligne de ces deux paramètres.

Le pARXPS, instrument académique, sera utilisé pour valider cette technique hybride, et l'XPS industriel, devant répondre à des exigences de sensibilité de mesure pour assurer le suivi en ligne, sera utilisé dans la seconde partie.

1. Mesure d'épaisseur par XPS

Dans le cadre d'un contrôle en ligne de production, les mesures d'épaisseur sont le plus généralement réalisées par ellipsométrie. En effet, cette technique présente une haute précision, un temps de mesure très faible et une très bonne répétabilité, ce qui en a fait, au fil du temps, la méthode de prédilection. Cependant, dans le cas d'une couche d'oxyde de silicium, la mesure par ellipsométrie est légèrement perturbée par la couche de contamination surfacique (composés hydroxyles, carbone). En effet, il n'est pas possible de différencier par ellipsométrie la couche d'oxyde de la couche de contamination carbonée [CHA03] [EHR03].

Ainsi, plus la couche d'oxyde de silicium est fine et plus ceci a d'impact sur la précision de la mesure d'épaisseur. De plus, la densité du silicium et de son oxyde étant trop proches ($\rho_{Si} = 2,33 \text{ g.cm}^{-3}$ et $\rho_{SiO_2} = 2,65 \text{ g.cm}^{-3}$), la réflectivité des rayons X (XRR) ne peut pas être utilisée de façon fiable pour déterminer l'épaisseur de couches d'oxyde de silicium.

Pour la mesure d'épaisseur de la couche High- κ (HfON) déposée sur la couche interfaciale, la mesure par ellipsométrie présente également quelques limitations. En effet, la fine couche interfaciale d'oxyde de silicium n'a qu'un impact minime sur la réponse optique de la mesure par ellipsométrie de l'empilement High- κ /couche interfaciale [RIC01], il est donc difficile de mesurer avec précision les épaisseurs de la couche interfaciale et du High- κ sans fixer certains paramètres tels que les indices de réfraction [SON05]. De plus, la structure SOI complexifie encore plus la mesure d'épaisseur par ellipsométrie [CHI03]. Une mesure par XRR de l'épaisseur de la couche de HfO₂ est possible, cependant, la mesure de la couche interfaciale est toujours impossible de par la trop faible différence de densité entre le silicium et son oxyde. Le *Tableau 1* récapitule les capacités de l'ellipsométrie et de la technique XRR pour la mesure d'épaisseur des couches SiON et HfON.

Tableau 1 : Capabilités de l'ellipsométrie et de l'XRR pour la mesure d'épaisseur des couches SiON et HfON.

	Ellipsométrie	XRR
Mesure d'épaisseur de la couche SiON	Possible mais légèrement perturbée par la contamination carbone	Impossible
Mesure d'épaisseur de la couche HfON (sur SiON)	Possible en fixant l'épaisseur de la couche de SiON	Possible

Ainsi, dans cette partie, nous nous intéressons à la mesure d'épaisseur des couches HfON et SiON de l'empilement de grille HKMG par XPS. En effet, grâce à sa sensibilité d'extrême surface, l'XPS est particulièrement adapté à la mesure d'épaisseur de couches fines. De plus, la différenciation entre les différentes couches composant l'empilement HKMG (couche de contamination carbonée, High- κ , couche interfaciale et substrat) est possible par XPS. La nitruration des couches SiON et HfON étant relativement faible (7% d'azote dans l'empilement de grille HfON/SiON utilisé pour les technologies avancées, en pourcentage relatif), celle-ci peut être négligée pour la mesure d'épaisseur. On peut donc considérer que l'empilement étudié est de la forme HfO₂/SiO₂. Ainsi, des échantillons représentatifs de la couche interfaciale seule présentant différentes épaisseurs de SiO₂ et des échantillons représentatifs de l'empilement HKMG HfO₂/SiO₂ présentant différentes épaisseurs de HfO₂ ont été mesurés par XPS industriel, par pARXPS, par XRR et par ellipsométrie afin de déterminer la justesse de cette mesure sur l'équipement XPS industriel ainsi que sur le pARXPS, dans le but de développer une mesure systématique pour le suivi en ligne par XPS.

Cette mesure, lorsqu'elle est réalisée par XPS, est obtenue à partir du rapport des aires des pics XPS. Ainsi il convient, au préalable, d'étudier les pics des spectres XPS.

Après un rappel sur les équations utilisées par les logiciels d'analyse pour les mesures d'épaisseur et une étape de calibration du pARXPS, une étude de l'erreur de la mesure d'épaisseur par XPS industriel et par pARXPS a été réalisée à partir de mesures de répétabilité. A la suite de cela, une comparaison entre les quatre différents équipements de caractérisation (XPS industriel, pARXPS, XRR et ellipsométrie) a été réalisée afin de tester la justesse de la mesure par XPS industriel et pARXPS.

Enfin une étude de l'impact du nombre d'angles d'acquisition sur la mesure d'épaisseur par pARXPS a été réalisée, ainsi qu'une étude de l'influence des phénomènes de diffusion élastique sur la mesure.

L'objectif de cette partie est donc de tester la validité de la mesure d'épaisseur par XPS et de caractériser les performances des deux équipements (XPS industriel et pARXPS).

1.1. Analyse des spectres

1.1.1. Spectres pARXPS

1.1.1.1. Empilement SiO₂/Si

Pour la mesure d'épaisseur de la couche d'oxyde de silicium par XPS, quatre échantillons présentant une couche d'oxyde de silicium sur un substrat de silicium ont été réalisés, chacun de ces échantillons présentant une épaisseur variable d'oxyde : 10Å, 35Å, 60Å et 85Å. Ces échantillons ont d'abord été mesurés par pARXPS sur huit angles de mesure (de 23,75° à 76,25°). Les spectres des éléments silicium, oxygène et carbone de l'échantillon présentant une couche d'oxyde de 60Å sont représentés *Figure 49* à l'angle 23,75° :

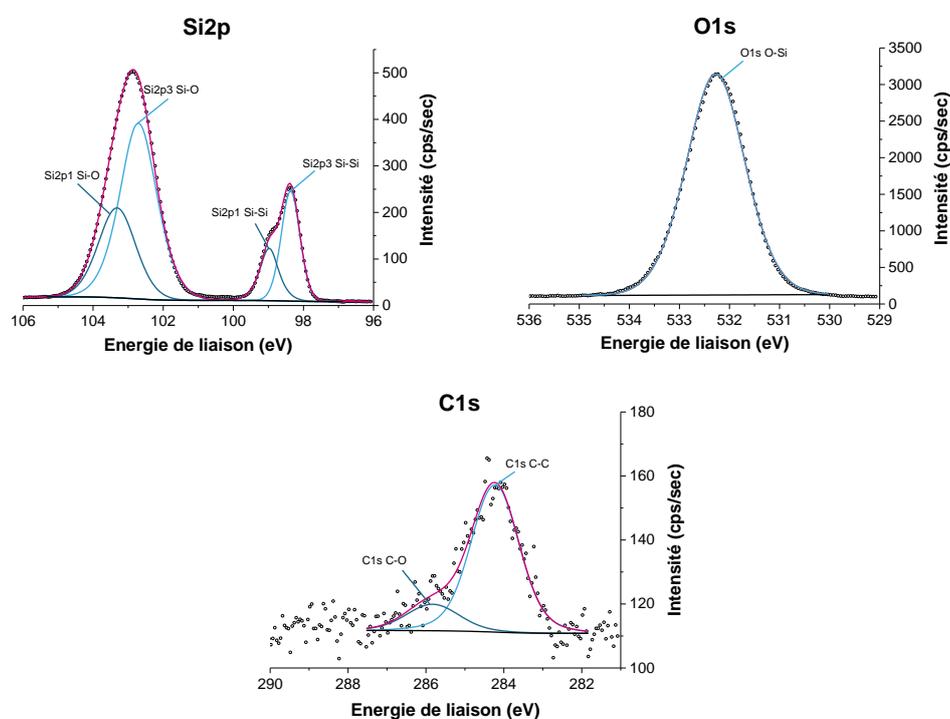


Figure 49 : Spectres pARXPS du silicium (Si2p), de l'oxygène (O1s) et du carbone (C1s) d'une couche SiO₂ de 60Å sur substrat de silicium, à l'angle 23,75°.

Le spectre du silicium se compose de deux doublets : l'un associé au substrat de silicium

(Si2p3 Si-Si et Si2p1 Si-Si), l'autre associé à l'oxyde SiO₂ (Si2p3 Si-O, Si2p1 Si-O). Ce sont ces deux contributions qui seront utilisées par la suite pour extraire les épaisseurs.

Le spectre de l'oxygène se compose d'un pic unique associé à la liaison O-Si. Ce pic intègre également la faible contribution des liaisons O-C. Cependant il n'est pas utile pour cette étude de différencier les deux contributions.

Enfin le spectre du carbone, issu de la contamination carbonée surfacique, se compose de deux pics correspondant respectivement aux environnements C-C et C-O.

1.1.1.2. Empilement HfO₂/SiO₂/Si

Pour la mesure d'épaisseur de la couche High-κ HfO₂ et de la couche interfaciale SiO₂, quatre échantillons présentant une couche d'un même empilement HfO₂/SiO₂ sur substrat de silicium ont été réalisés, chacun de ces échantillons présentant une épaisseur variable d'oxyde d'hafnium : 10Å, 16Å, 20Å et 30Å, et une épaisseur de la couche interfaciale SiO₂ constante (environ 5Å). Ces échantillons ont d'abord été mesurés par pARXPS sur huit angles de mesure (de 23,75° à 76,25°). Les spectres des éléments hafnium, silicium, oxygène et carbone de l'échantillon présentant une couche d'oxyde d'hafnium de 16Å sont représentés *Figure 50* à l'angle 23,75° :

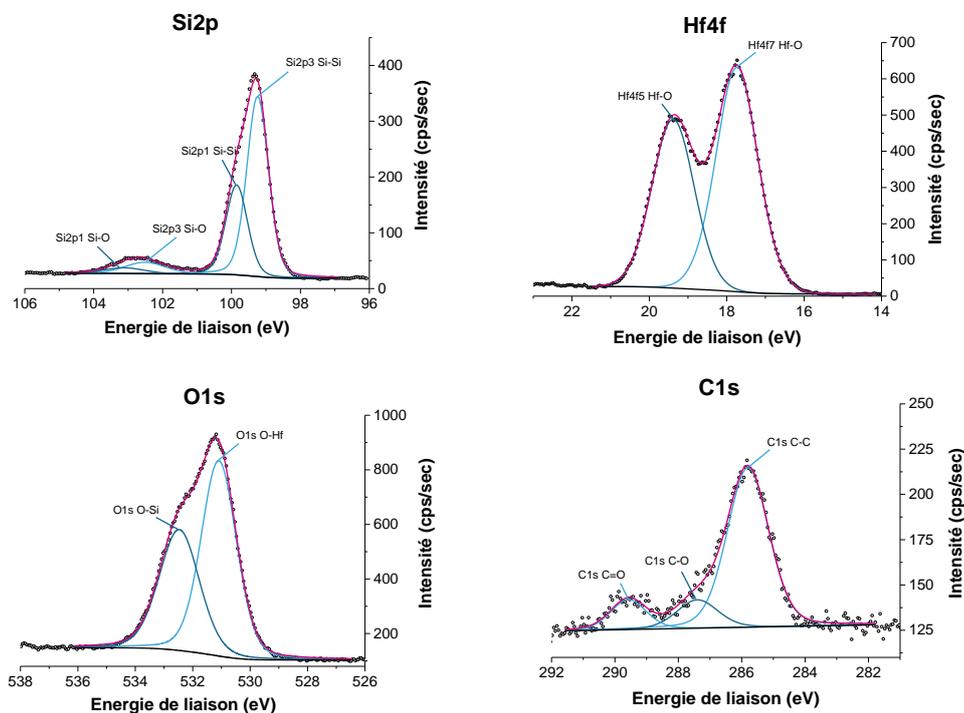


Figure 50 : Spectres pARXPS du silicium (Si2p), de l'hafnium (Hf4f), de l'oxygène (O1s) et du carbone (C1s) d'un empilement HfO₂/SiO₂ sur substrat de silicium, à l'angle 23,75°.

Le spectre du silicium présente les mêmes contributions que l'échantillon précédent. La couche d'oxyde de silicium étant plus fine dans ce cas, le doublet associé à la liaison Si-O est plus faible en intensité.

Le spectre de l'hafnium se compose d'un seul doublet, associé à la liaison Hf-O.

Le spectre de l'oxygène présente une contribution supplémentaire par rapport à l'échantillon précédent, associée aux liaisons O-Hf.

Enfin, le spectre du carbone, issu de la contamination carbonée surfacique, se compose ici de trois pics correspondant respectivement aux environnements C-C, C-O et C=O. La contamination surfacique est plus importante pour cet échantillon : le signal du spectre est plus intense et les liaisons C=O apparaissent.

Pour les échantillons HfO₂/SiO₂ ce sont les pics associés aux liaisons Si-Si, Si-O et Hf-O qui vont être utilisés pour extraire les épaisseurs de ces deux couches.

1.1.2. Comparaison entre XPS industriel et pARXPS

L'un des objectifs de cette partie étant de comparer les mesures d'épaisseur entre XPS industriel et pARXPS, une comparaison des spectres obtenus par XPS industriel et par pARXPS a été réalisée sur les deux échantillons précédemment exposés :

- l'échantillon SiO₂/Si avec une épaisseur d'oxyde de 60Å
- l'échantillon HfO₂/SiO₂/Si avec une épaisseur d'oxyde d'hafnium de 16Å

L'XPS industriel mesure par rapport à la normale de l'échantillon, le pARXPS, lui, collecte les photoélectrons entre les angles 20° et 80°. Ainsi, pour être le plus cohérent possible, les spectres de l'XPS industriel seront comparés à l'angle de collecte le plus petit du pARXPS (23,75°). Habituellement, lorsque l'on désire comparer les spectres obtenus au cours de deux mesures différentes, la position du pic de carbone, issu de la contamination carbonée de surface, est utilisée comme référence pour recalibrer les pics entre eux. Cela vient du fait que les photoélectrons issus du carbone ne traversent aucune couche de l'échantillon et ne sont pas perturbés par des effets de charge ou par la possible présence de dipôles d'interface. Cependant, la mesure sur l'XPS industriel étant réalisée très peu de temps après réalisation des échantillons, la contamination carbonée est très faible et le pic de carbone quasiment inexistant. Au contraire, la mesure par pARXPS présente bien un pic de carbone, les échantillons ayant passé plus de temps dans les boîtes de stockage et de transport. **Par conséquent, nous décidons d'utiliser le pic du substrat de silicium comme référence pour recalibrer les pics entre eux.**

1.1.2.1. Couche SiO₂/Si

La *Figure 51* présente la superposition des spectres Si2p et O1s de l'échantillon SiO₂/Si, normalisés en intensité par rapport au maximum des spectres :

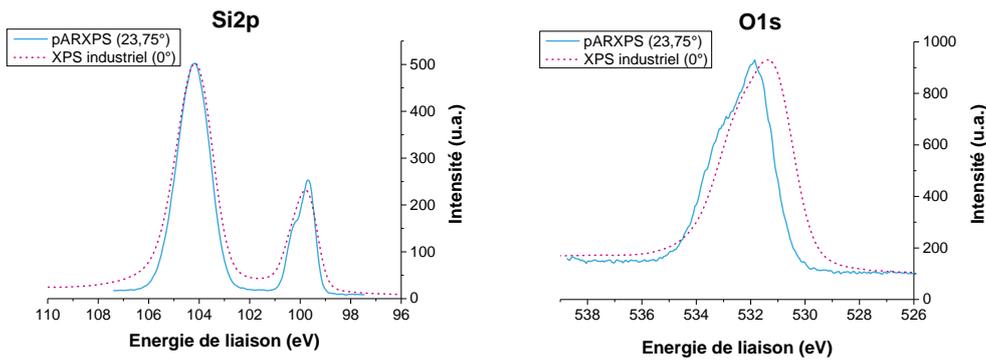


Figure 51 : Superposition des spectres du silicium (Si2p) et de l'oxygène (O1s) obtenus par XPS industriel et par pARXPS (à l'angle 23,75°) sur une même couche SiO₂ de 60Å sur substrat de silicium.

On observe que les pics obtenus sur l'XPS industriel présentent des largeurs à mi-hauteur légèrement plus importantes. Ceci provient de la différence de résolution, celle de l'XPS industriel étant d'environ 1eV contre 0,4eV pour le pARXPS. Le couplage spin-orbite de l'orbite Si2p du substrat de silicium devient ainsi plus difficile à observer avec l'XPS industriel. Les pics d'oxygène ne sont pas exactement alignés entre eux, ce qui est étrange puisque ceux du silicium le sont. Une explication possible de ce phénomène serait une calibration en énergie légèrement différentes entre les deux instruments. De plus, comme vu précédemment, la couche de contamination carbonée étant plus importante lors de la mesure sur le pARXPS, ceci peut augmenter les effets de charge.

1.1.2.2. Empilement HfO₂/SiO₂/Si

Pour l'échantillon HfO₂/SiO₂/Si, la superposition des pics Hf4f, Si2p et O1s est représentée *Figure 52* :

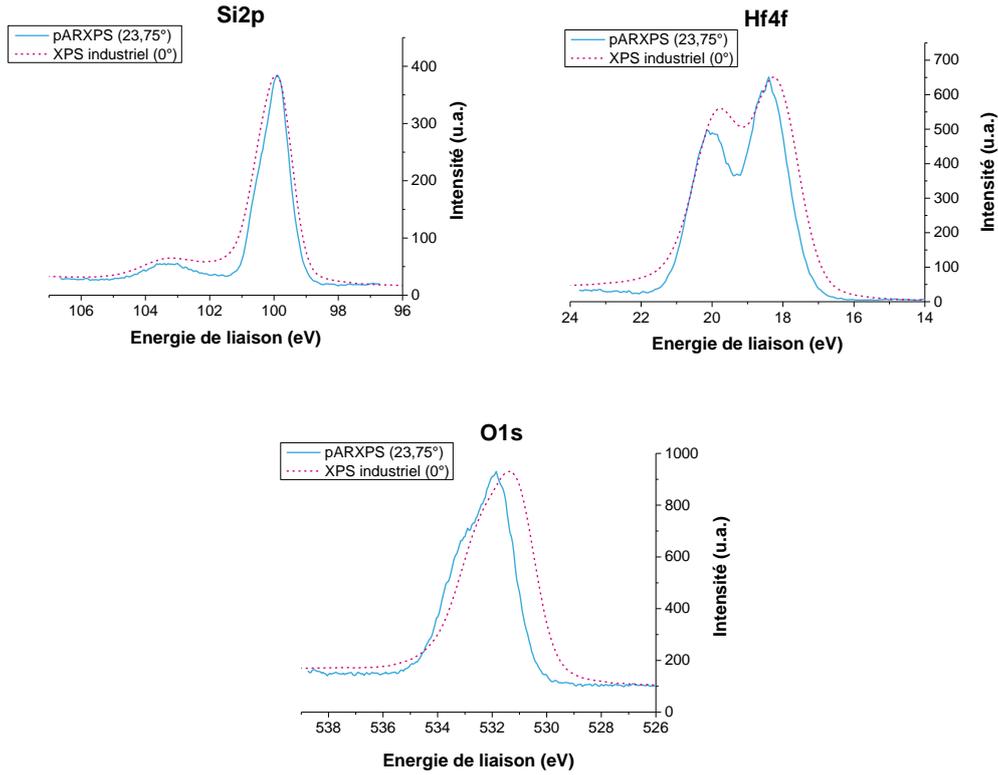


Figure 52 : Superposition des spectres du silicium (Si2p), de l'hafnium (Hf4f) et de l'oxygène (O1s) obtenus par XPS industriel et par pARXPS (à l'angle 23,75°) sur un même échantillon HfO₂/SiO₂ sur substrat de silicium.

Comme pour l'échantillon précédent, on remarque que les largeurs à mi-hauteur des pics sont plus importantes sur les spectres obtenus par XPS industriel. On retrouve également un léger décalage entre les pics.

1.2. Méthode de mesure

Comme nous l'avons vu dans la *partie 1.6. du Chapitre II*, la mesure d'épaisseur par XPS est réalisée à partir de rapport d'aire de pic. Pour un empilement HfO₂/SiO₂/Si, la loi de Beer-Lambert donne les équations suivantes :

$$\frac{I_{Si,SiO_2}}{I_{Si,Si\ substrat}} = \frac{I_{Si,SiO_2}^{\infty}}{I_{Si,Si\ substrat}^{\infty}} \frac{\left[1 - e^{-\frac{T_{SiO_2}}{(\lambda_{Si-O,SiO_2} \cdot \cos\theta)}} \right] \cdot e^{-\frac{T_{HfO_2}}{(\lambda_{Si-O,HfO_2} \cdot \cos\theta)}}}{e^{-\frac{T_{SiO_2}}{(\lambda_{Si,SiO_2} \cdot \cos\theta)}} \cdot e^{-\frac{T_{HfO_2}}{(\lambda_{Si,HfO_2} \cdot \cos\theta)}}} \quad (3.1)$$

$$\frac{I_{Hf,HfO_2}}{I_{Si,Si\ substrat}} = \frac{I_{Hf,HfO_2}^{\infty}}{I_{Si,Si\ substrat}^{\infty}} \frac{1 - e^{-\frac{T_{HfO_2}}{(\lambda_{Hf-O,HfO_2} \cdot \cos\theta)}}}{e^{-\frac{T_{SiO_2}}{(\lambda_{Si,SiO_2} \cdot \cos\theta)}} \cdot e^{-\frac{T_{HfO_2}}{(\lambda_{Si,HfO_2} \cdot \cos\theta)}}} \quad (3.2)$$

$$\frac{I_{Hf,HfO_2}}{I_{Si,SiO_2}} = \frac{I_{Hf,HfO_2}^{\infty}}{I_{Si,SiO_2}^{\infty}} \frac{1 - e^{-\frac{T_{HfO_2}}{(\lambda_{Hf-O,HfO_2} \cdot \cos\theta)}}}{\left[1 - e^{-\frac{T_{SiO_2}}{(\lambda_{Si-O,SiO_2} \cdot \cos\theta)}} \right]} \cdot e^{-\frac{T_{HfO_2}}{(\lambda_{Si-O,HfO_2} \cdot \cos\theta)}} \quad (3.3)$$

Avec	$I_{x,y}^{\infty}$	l'aire du pic associé à l'atome x provenant du matériau y, semi-infini
	T_y	l'épaisseur associée à la couche y
	$\lambda_{x,y}$	la longueur d'atténuation des photoélectrons issus de l'atome x dans la couche y
	θ	l'angle de photoémission par rapport à la normale de l'échantillon

L'angle θ est un paramètre connu, puisqu'il est défini lors de l'acquisition, les paramètres I^{∞} et λ peuvent quant à eux être déterminés numériquement et sont pour certains composés, tels que le SiO_2 , largement renseignés dans la littérature. Ainsi en mesurant l'intensité des pics XPS de chaque couche et en utilisant les équations précédentes, il est possible de déterminer simultanément l'épaisseur de la couche de HfO_2 et celle de la couche de SiO_2 pour un empilement HfO_2/SiO_2 sur substrat de silicium.

Dans le cas de l'XPS industriel, un seul angle de photodétection est disponible : l'angle normal à la surface de l'échantillon ($\theta = 0$). Pour le pARXPS ce sont généralement 8 angles qui sont disponibles (entre 20° et 80°) pour réaliser cette mesure. Pour ces deux XPS, la mesure d'épaisseur est donc basée sur les mêmes équations issues de la loi de Beer-Lambert, cependant on observe quelques variations dans la façon dont sont utilisées ces dernières, ce que nous allons détailler dans les deux paragraphes suivants.

1.2.1. Mesure d'épaisseur par pARXPS

1.2.1.1. Principe

Pour le logiciel Advantage développé par ThermoFisher Scientific, ce n'est pas l'aire brute des pics qui est utilisée mais l'aire normalisée des pics. Cette normalisation est obtenue comme suit :

$$Aire\ normalisée = \frac{Aire\ brute\ du\ pic}{T \cdot \sigma \cdot E_C^{0,6}} \quad (3.4)$$

Avec	T	la fonction de transmission
	σ	la section efficace de photo-ionisation (Facteur de Scofield)
	$E_C^{0,6}$	le facteur de compensation en énergie (E_C = Energie cinétique)

Ainsi dans le calcul d'épaisseur réalisé par le logiciel Advantage, la normalisation de l'aire des pics permet de prendre en compte la sensibilité atomique des différents éléments et ainsi de supprimer son effet afin d'obtenir une information quantitative.

Pour le calcul d'épaisseur, la connaissance des paramètres I^∞ est requise. Cependant, ce ne sont pas les paramètres I^∞ que l'on va déterminer mais les paramètres R^∞ , qui correspondent aux rapports des I^∞ entre eux. Ainsi, dans le cas simple d'une couche de SiO₂ sur un substrat de silicium, c'est le facteur R^∞ défini comme suit qui est déterminé :

$$R^\infty = \frac{I_{Si, SiO_2}^\infty}{I_{Si, Si}^\infty} \quad (3.5)$$

Les paramètres $I_{x,y}^\infty$ peuvent être remplacés par la formule vue dans la *partie 1.1. du Chapitre II*, à savoir :

$$I^\infty = \Phi N A_0 \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \Omega_0 L \lambda T(E_{cin}, E_A) D(E_{cin}, E_A) \quad (3.6)$$

Ainsi, plusieurs facteurs vont pouvoir se simplifier, tels que Φ le flux de rayons X, A_0 la section droite de l'aire analysée, Ω_0 l'angle solide d'acceptance de l'analyseur. L'efficacité du détecteur D est dépendante de l'énergie cinétique des photoélectrons détectés et de l'énergie de passage de l'analyseur, cependant les mesures étant réalisées en mode ΔE constant, ce facteur D devient théoriquement constant. Ce dernier va donc également pouvoir être simplifié. Enfin, comme vu précédemment, l'aire des pics mesurés est normalisée par la section efficace de photo-ionisation et par la fonction de transmission, ainsi ces facteurs ne vont pas être pris en compte dans le calcul des facteurs I^∞ .

Finalement la valeur R^∞ s'exprimée comme suit :

$$R^\infty = \frac{N_{Si, SiO_2} \lambda_{Si, SiO_2}}{N_{Si, Si} \lambda_{Si, Si}} = \frac{\rho_{SiO_2} F_{Si} \lambda_{Si, SiO_2}}{\rho_{Si} F_{SiO_2} \lambda_{Si, Si}} \quad (3.7)$$

Avec ρ_x la densité du matériau x (g.cm⁻³)
 F_x la masse molaire du matériau x (g.mol⁻¹)

Comme nous l'avons vu dans la *partie 1.6. du Chapitre II*, les longueurs d'atténuation peuvent être calculées à partir de deux équations: l'équation de Cumpson et Seah ou l'équation de Tanuma, Penn et Powell (voir **Annexe 1**). Dans notre cas, c'est l'équation de Tanuma, Penn et Powell que nous avons choisi d'utilisée.

Afin de valider le formalisme utilisé par Avantage, les équations permettant d'accéder à la mesure d'épaisseur à partir de l'aire normalisée des pics XPS et du paramètre R^∞ tel qu'il a été décrit précédemment ont été vérifiées à partir du logiciel MATLAB[®] et les résultats obtenus ont été comparés à ceux obtenus grâce au logiciel Avantage. La comparaison d'un modèle monocouche sur substrat, ainsi que celle d'un modèle bicouche sur substrat ont permis, en résolvant le système d'équations, de valider ce formalisme.

1.2.1.2. Détermination expérimentale du paramètre $R^{\infty}_{HfO_2}$ par pARXPS

Le paramètre R^{∞} peut être calculé théoriquement, mais également déterminé expérimentalement. Pour l'empilement SiO_2 sur silicium, le rapport $\frac{I_{Si, SiO_2}^{\infty}}{I_{Si, Si\ substrat}^{\infty}}$ est largement renseigné dans la littérature [HOC88] [FUL92] [COL00] [SEA02]. Cependant, le rapport $\frac{I_{Hf, HfO_2}^{\infty}}{I_{Si, Si\ substrat}^{\infty}}$ associé à une couche d'oxyde d'hafnium déposée sur un substrat de silicium a fait l'objet de beaucoup moins d'études. Ce paramètre peut être déterminé théoriquement comme suit :

$$R^{\infty}_{HfO_2} = \frac{I_{Hf, HfO_2}^{\infty}}{I_{Si, Si\ substrat}^{\infty}} = \frac{\rho_{HfO_2} F_{Si} \lambda_{Hf, HfO_2}}{\rho_{Si} F_{HfO_2} \lambda_{Si, Si}} = 0,331 \quad (3.8)$$

Avec

$$\begin{aligned} \rho_{HfO_2} &= 9,68 \text{ g.cm}^{-3} \\ \rho_{Si} &= 2,33 \text{ g.cm}^{-3} \\ F_{HfO_2} &= 210,49 \\ F_{Si} &= 28,09 \\ \lambda_{Hf, HfO_2} &= 17,33 \text{ \AA} \\ \lambda_{Si, Si} &= 29 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Afin d'évaluer ce paramètre expérimentalement pour une couche de HfO_2 sur un substrat de silicium, une première mesure par pARXPS d'une couche épaisse de HfO_2 ($\approx 100\text{\AA}$) sur une fine couche interfaciale de SiO_2 ($\sim 6\text{\AA}$) sur substrat de silicium a été réalisée. Dans ces conditions de mesure, le spectre XPS obtenu est similaire à celui d'une couche semi-infinie de HfO_2 , l'épaisseur de la couche de HfO_2 étant assez importante pour ne pas détecter la couche interfaciale et le substrat de silicium, que ce soit à un angle de $23,75^\circ$ ou de $76,25^\circ$. Une fois cette mesure réalisée, l'échantillon a été abrasé par canon ionique afin de retirer la couche de HfO_2 ainsi que la couche interfaciale de SiO_2 . Une mesure post abrasion de l'échantillon a donc permis d'obtenir le spectre du substrat de silicium pur. La *Figure 53* schématise cette technique de mesure.

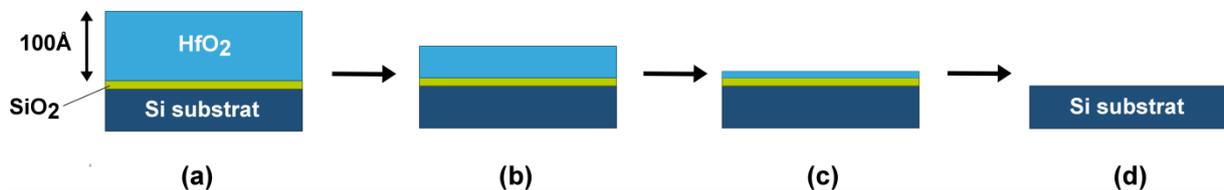


Figure 53 : Schéma explicatif de la mesure expérimentale du paramètre $R^{\infty}_{HfO_2}$. Mesure pré-abrasion de la couche épaisse de HfO_2 (a), étapes d'abrasion (b) et (c), et mesure du substrat de silicium post abrasion (d).

Une première mesure expérimentale du paramètre $R^{\infty}_{HfO_2}$ a été réalisée, en mode standard : la contribution de tous les angles entre 20° et 80° a été sommée pour obtenir un seul spectre par élément. Le rapport de l'aire du pic d'hafnium de la mesure pré-abrasion et de celle du pic de silicium de la mesure post-abrasion a été calculé *Tableau 2* :

Tableau 2 : Mesure expérimentale du paramètre $R^{\infty}_{\text{HfO}_2}$ en mode standard.

	$R^{\infty}_{\text{HfO}_2}$ expérimental
Mesure standard	0,505

La valeur de $R^{\infty}_{\text{HfO}_2}$ est supérieure à la valeur utilisée par le logiciel Avantage. En sommant la contribution de tous les angles, et en considérant les angles supérieurs à 60° , les effets de diffusion élastique sont pris en compte. La diffusion élastique correspond à une modification de la direction de propagation d'un photoélectron, tout en conservant son énergie cinétique totale. Lorsqu'un électron subit une diffusion élastique, celui-ci est alors détecté à un angle de photoémission différent de son angle de photoémission initial. Ce phénomène a donc pour effet de perturber la mesure en angle. C. J. Powell *et al.*, ont montré que ce phénomène était prédominant pour des angles supérieurs à 60° , pour des couches HfON et SiON [POW11]. Il est donc courant de ne pas prendre en compte les angles de photoémission supérieurs à 60° , que ce soit pour des mesures d'épaisseur ou pour des reconstructions de profil chimique par pARXPS.

Ainsi, une seconde mesure du même échantillon en angle a été réalisée. La moyenne des rapports des aires du pic d'hafnium de la première mesure et de celui du silicium de la seconde sur les cinq premiers angles de mesure (de $23,75^\circ$ à $53,75^\circ$) a permis par la suite de déterminer expérimentalement ce facteur $R^{\infty}_{\text{HfO}_2}$ tout en s'affranchissant des phénomènes de diffusion élastique. Le *Tableau 3* donne le résultat obtenu pour cette seconde mesure :

Tableau 3 : Mesure expérimentale du paramètre $R^{\infty}_{\text{HfO}_2}$ en mode angulaire, en considérant les angles inférieurs à $53,75^\circ$.

	$R^{\infty}_{\text{HfO}_2}$ expérimental
Mesure en angle	0,484

La valeur du paramètre $R^{\infty}_{\text{HfO}_2}$ obtenue expérimentalement est toujours supérieure à la valeur utilisée dans le logiciel Avantage, mais elle s'en rapproche plus que la valeur obtenue en prenant tous les angles en compte. La *Figure 54* présente les valeurs des rapports des aires du pic d'hafnium et du pic de silicium en fonction de l'angle de mesure :

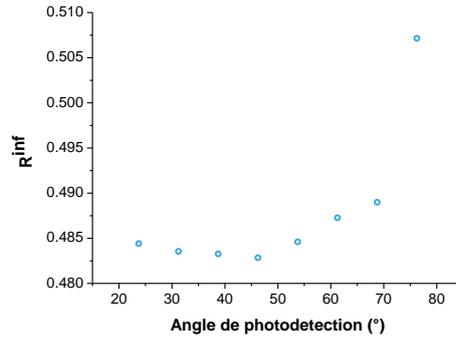


Figure 54 : Evolution du paramètre $R^{\infty}_{\text{HfO}_2}$ en fonction de l'angle de photodétection.

On peut voir qu'au-dessus de 60° , la valeur du paramètre $R^{\infty}_{\text{HfO}_2}$ augmente très rapidement pour atteindre une valeur de 0,507 à l'angle $76,25^\circ$. On retrouve ici l'effet des phénomènes de diffusion élastique, qui ne sont plus négligeables au-delà de 60° .

L'effet d'un paramètre $R^{\infty}_{\text{HfO}_2}$ supérieur (0,484 expérimentalement contre 0,331 théoriquement) a pour effet de réduire l'épaisseur apparente de la couche de HfO_2 . Quatre échantillons, présentant des couches de HfO_2 d'épaisseurs variables, ont été utilisés ici afin de comparer les épaisseurs des couches obtenues avec le paramètre $R^{\infty}_{\text{HfO}_2}$ théorique et celles obtenues avec le paramètre $R^{\infty}_{\text{HfO}_2}$ mesuré expérimentalement, tout cela avec le logiciel Advantage. Ces valeurs sont résumées dans le *Tableau 4*. Les valeurs d'épaisseur de HfO_2 entre parenthèses ont été mesurées par ellipsométrie et peuvent être prises comme référence :

Tableau 4 : Comparaison des mesures d'épaisseur obtenues avec le paramètre $R^{\infty}_{\text{HfO}_2}$ théorique et avec le paramètre $R^{\infty}_{\text{HfO}_2}$ mesuré expérimentalement.

	$R^{\infty}_{\text{HfO}_2}$ théorique (0,331)	$R^{\infty}_{\text{HfO}_2}$ experimental (0,484)
Echantillon 1 (17,6Å)	HfO ₂ = 18,5 Å SiO ₂ = 4,63 Å	HfO ₂ = 16 Å SiO ₂ = 4,77 Å
Echantillon 2 (10,5Å)	HfO ₂ = 11,5 Å SiO ₂ = 4,36 Å	HfO ₂ = 9,59 Å SiO ₂ = 4,4 Å
Echantillon 3 (18,8Å)	HfO ₂ = 19 Å SiO ₂ = 4,65 Å	HfO ₂ = 16,6 Å SiO ₂ = 4,58 Å
Echantillon 4 (36,3Å)	HfO ₂ = 36,1 Å SiO ₂ = 5,16 Å	HfO ₂ = 32,1 Å SiO ₂ = 5,23 Å

Ce premier résultat indique clairement que l'utilisation du paramètre $R^{\infty}_{\text{HfO}_2}$ théorique permet d'accéder à des valeurs d'épaisseur plus justes, car plus proche de celles obtenues par ellipsométrie. La modification du paramètre $R^{\infty}_{\text{HfO}_2}$ a pour effet de diminuer l'épaisseur de la

couche de HfO₂ de quelques angströms (entre 2Å et 4Å) et d'augmenter de quelques dixièmes d'angström l'épaisseur de la couche interfaciale d'oxyde de silicium. Comme expliqué dans la *partie 1.7.3. du Chapitre II*, en traçant la valeur des différents paramètres R, qui correspondent aux rapport des aires des pics considérés (ici Si2p Si-Si, Si2p Si-O et Hf4f7 Hf-O), en fonction de l'angle θ , il est possible de déterminer la valeur de l'épaisseur T en minimisant l'erreur entre les courbes expérimentales et les courbes théoriques (déterminées à partir de la loi de Beer-Lambert). Ainsi plus la courbe expérimentale se rapproche des points de mesure, plus le modèle utilisé est juste et plus la valeur de l'épaisseur trouvée sera correcte. La *Figure 55* représente les graphiques obtenus pour la mesure avec le $R^{\infty}_{\text{HfO}_2}$ théorique (0,331) et avec le $R^{\infty}_{\text{HfO}_2}$ expérimental (0,488) pour la mesure de l'échantillon 3 :

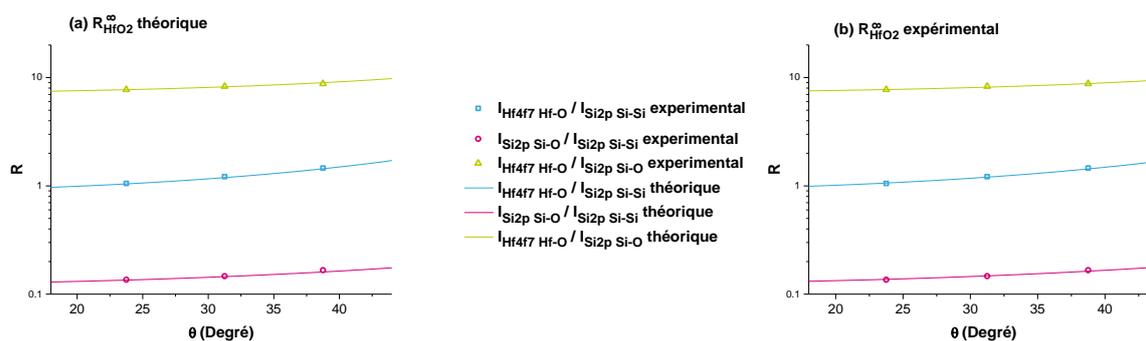


Figure 55 : Rapport d'aires expérimentales et courbes théoriques en utilisant le $R^{\infty}_{\text{HfO}_2}$ théorique (a) et le $R^{\infty}_{\text{HfO}_2}$ expérimental (b).

Bien que la différence entre les deux graphiques ne soit pas évidente, la courbe théorique représentant le rapport $I_{\text{Hf4f7 Hf-O}} / I_{\text{Si2p Si-Si}}$ est plus proche des points expérimentaux, ce qui indiquerait que la valeur $R^{\infty}_{\text{HfO}_2}$ expérimentale soit mieux adaptée pour calculer les épaisseurs des couches HfO₂ et SiO₂ réalisées à STMicroelectronics. Cependant, la différence entre les deux courbes reste minimale, il est donc difficile, à partir de ce résultat, de conclure sur la meilleure valeur.

Nous verrons par la suite que la valeur théorique est plus adaptée à la mesure d'épaisseur de couches d'oxyde d'hafnium. Ceci peut s'expliquer par le fait que la mesure expérimentale du paramètre $R^{\infty}_{\text{HfO}_2}$ nécessite des conditions d'analyse absolument identiques entre la mesure pré et post abrasion, ce qui n'est peut-être pas le cas. Ces difficultés de mesure expérimentale du paramètre R^{∞} expliquent la disparité des valeurs déterminées expérimentalement dans la littérature (notamment pour le paramètre $R^{\infty}_{\text{SiO}_2}$ [SEA02]). Enfin, l'épaisseur initiale de HfO₂ (100Å), est peut-être trop proche de la limite d'analyse en profondeur d'une mesure XPS. Il serait intéressant de refaire cette expérience avec une couche initiale de HfO₂ plus épaisse (e.g. 200Å).

1.2.2. Mesure d'épaisseur sur l'XPS industriel

Pour le logiciel QED, développé par ReVera, c'est l'aire brute du pic qui est utilisée. Ainsi, l'aire du pic n'étant pas normalisée, celle-ci est dépendante de la sensibilité atomique. Dans le formalisme utilisé par ce logiciel, le paramètre R^{∞} est remplacé par un paramètre

nommé k . Ce paramètre ne peut pas être déduit des paramètres R^∞ utilisés avec le logiciel Advantage, car celui-ci intègre l'efficacité de transmission du spectromètre (dépendante de l'équipement). Ce paramètre k est déterminé à partir du facteur de sensibilité atomique (ASF):

$$ASF = f(\sigma\theta\gamma\lambda T) \quad (3.9)$$

Avec σ la section efficace de photoémission pour l'orbite atomique considérée (en cm^2)
 θ le facteur d'efficacité angulaire
 γ l'efficacité de formation des photoélectrons
 λ la longueur d'atténuation des photoélectrons dans l'échantillon concerné
 T l'efficacité de transmission du spectromètre

Le paramètre k étant dépendant du facteur de sensibilité, les aires des pics utilisées dans les calculs d'épaisseur doivent également être dépendantes de ce facteur, afin que les différents paramètres utilisés dans les équations de calcul d'épaisseur soient cohérents entre eux. C'est pourquoi l'aire brute des pics XPS est utilisée dans ce cas (et non pas une intensité normalisée par le facteur de sensibilité, comme cela est le cas pour la mesure d'épaisseur par pARXPS).

Les équations permettant d'accéder à la mesure d'épaisseur, à partir de l'aire brute des pics XPS et du paramètre k tel qu'il a été décrit précédemment, ont été vérifiées à partir du logiciel MATLAB® et les résultats obtenus ont été comparés à ceux obtenus grâce au logiciel QED. Cette comparaison a permis de valider ce formalisme.

1.3. Incertitude de la mesure d'épaisseur

Avant de réaliser des mesures d'épaisseur par pARXPS et par XPS industriel, une évaluation de l'incertitude de la mesure a été menée. Pour cela, cinq mesures consécutives, réalisées au même point, ont été effectuées sur une couche de SiO_2 sur silicium. Ces cinq mesures ont permis d'accéder à la valeur moyenne de l'épaisseur de la couche de SiO_2 ainsi qu'à l'écart type de la mesure, que l'on assimile à l'incertitude de la mesure. Le *Tableau 5* récapitule les valeurs moyennes de l'épaisseur de la couche de SiO_2 et les erreurs de mesure obtenues lors de ces mesures :

Tableau 5 : Valeurs moyennes de l'épaisseur de SiO_2 et erreurs de mesure obtenues par pARXPS et par XPS industriel.

	pARXPS	XPS industriel
Épaisseur moyenne	7,7Å	7,9Å
Erreur de mesure	±0,08Å	±0,02Å

Ainsi, on peut noter que pour la mesure par pARXPS, l'erreur de mesure est de 0,08Å. M.P. Seah a montré que l'incertitude de mesure de l'épaisseur d'une couche de SiO_2 sur

substrat de silicium par XPS était de plus ou moins 1% [SEA04]. Ce résultat est donc cohérent avec les conclusions de M.P. Seah.

La mesure par XPS industriel est plus répétable puisqu'elle présente une erreur de mesure plus faible, de plus ou moins 0,02Å.

Cette mesure permet d'estimer l'erreur de mesure d'épaisseur par XPS industriel et par pARXPS. En comparaison, l'erreur de mesure de l'épaisseur par ellipsométrie est de l'ordre 0,01Å.

1.4. Evaluation de la justesse de la mesure d'épaisseur par XPS

Des mesures d'épaisseur de couches d'oxyde de silicium et d'oxyde d'hafnium ont été réalisées par XPS, pARXPS, XRR et ellipsométrie, et comparées afin d'évaluer la justesse de la mesure d'épaisseur par XPS.

1.4.1. Mesure d'épaisseur sur un empilement SiO₂/Si

Pour la mesure d'épaisseur de la couche d'oxyde de silicium par XPS, quatre échantillons présentant une couche d'oxyde de silicium d'épaisseur variable (30Å, 35Å, 55Å et 80Å) sur un substrat de silicium ont été réalisés. Ces échantillons ont été mesurés par XPS, pARXPS et ellipsométrie. La mesure par pARXPS, réalisée sur un seul point de mesure par échantillon (au centre de la plaque), prend en compte les 4 premiers angles de photoémission (entre 23,75° et 46,25°), afin de s'affranchir des phénomènes de diffusion élastique. De plus, le paramètre $R^{\infty}_{SiO_2}$ associé à une couche de SiO₂ sur substrat de silicium utilisé a été fixé à 0,88 et non pas à 0,53 (valeur théorique), comme recommandé par M.P. Seah *et al.* [SEA02]. Pour les mesures par XPS et ellipsométrie, c'est également une mesure au centre de la plaque qui a été réalisée pour chaque échantillon. La Figure 56 présente la comparaison entre XPS et pARXPS. Le paramètre k_{SiO_2} de la mesure XPS étant fixé à 1,28, afin de minimiser l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire. Les barres d'erreurs ne sont pas représentées car elles sont trop faibles pour être correctement visualisées.

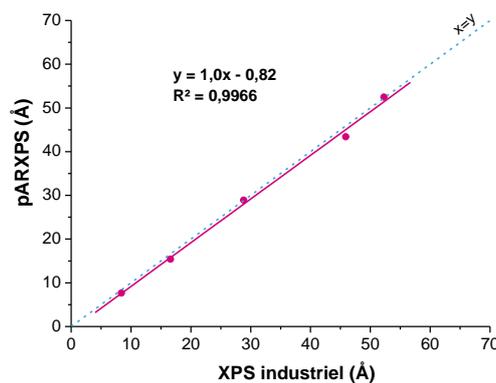


Figure 56 : Comparaison entre XPS industriel et pARXPS de la mesure d'épaisseur des couches SiO₂.

On obtient une réponse similaire entre XPS et pARXPS, puisque la corrélation entre XPS et pARXPS donne une droite de pente 1. **Cette comparaison permet d'affirmer que malgré l'utilisation d'un seul angle de mesure pour l'XPS industriel, la mesure reste cohérente.**

Une comparaison entre XPS et ellipsométrie a également été réalisée sur ces différents échantillons, comme présenté sur la *Figure 57*. Encore une fois, par soucis de clarté, les barres d'erreurs ne sont pas représentées.

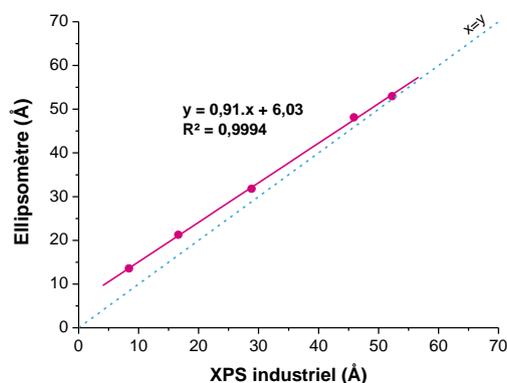


Figure 57 : Comparaison entre XPS industriel et ellipsométrie de la mesure d'épaisseur des couches de SiO₂.

La comparaison entre XPS et ellipsométrie n'est pas parfaite, puisque la régression linéaire donne une droite de pente de 0,91, mais le résultat reste plus qu'acceptable entre ces deux techniques. De plus on peut noter que les épaisseurs mesurées par ellipsométrie sont plus élevées que celles mesurées par XPS. Ceci a déjà été observé par M.P. Seah [SEA05] et peut s'expliquer par le fait qu'une mesure par ellipsométrie ne permet pas de distinguer la couche de contamination carbonée d'une couche d'oxyde de silicium. Ainsi la mesure d'épaisseur de la couche d'oxyde de silicium intègre également l'épaisseur de la couche de contamination carbonée surfacique. Il est possible de s'affranchir de ce problème en mesurant rapidement après réalisation des échantillons (la contamination carbonée augmentant rapidement dans les premières heures), ou de chauffer la plaque afin de désorber le carbone surfacique (un « desorber » étant intégré à l'ellipsomètre). Cependant, les échantillons ont été mesurés sans chauffer au préalable la plaque et plusieurs jours après leur réalisation.

Malgré cela, la corrélation entre ces deux techniques reste acceptable.

1.4.2. Mesure d'épaisseur sur un empilement HfO₂/SiO₂/Si

Pour la mesure d'épaisseur de la couche d'oxyde d'hafnium sur un oxyde de silicium, quatre échantillons présentant des couches de HfO₂ d'épaisseur variable (environ 10Å, 16Å, 20Å et 30Å), sur une couche interfaciale de SiO₂ d'épaisseur constante (5Å), ont été réalisés. Ces quatre échantillons ont été mesurés par XPS, ellipsométrie et XRR, tous trois en milieu industriel et par pARXPS. Les mesures par XPS, ellipsométrie et XRR, ont été réalisées au centre de la plaque. Pour les mesures par pARXPS, un seul point de mesure a été réalisé et seuls les 4 premiers angles de photoémission (entre 23,75° et 46,25°) ont été pris en compte. Le paramètre $R^{\infty}_{HfO_2}$ associé à une couche de HfO₂ sur silicium utilisé est le paramètre théorique ($R^{\infty}_{HfO_2} = 0,331$) et celui associé à une couche de SiO₂ sur silicium utilisé est celui recommandé par M. P. Seah ($R^{\infty}_{SiO_2} = 0,88$).

La *Figure 58* présente la comparaison des mesures d'épaisseur entre ellipsométrie, XRR et XPS. L'erreur de mesure par XRR a été estimée à 0,4Å en réalisant des mesures de

répétabilité sur une couche de HfO_2 de 10\AA d'épaisseur. Par soucis de clarté, les barres d'erreurs ne sont pas représentées sur ces graphiques.

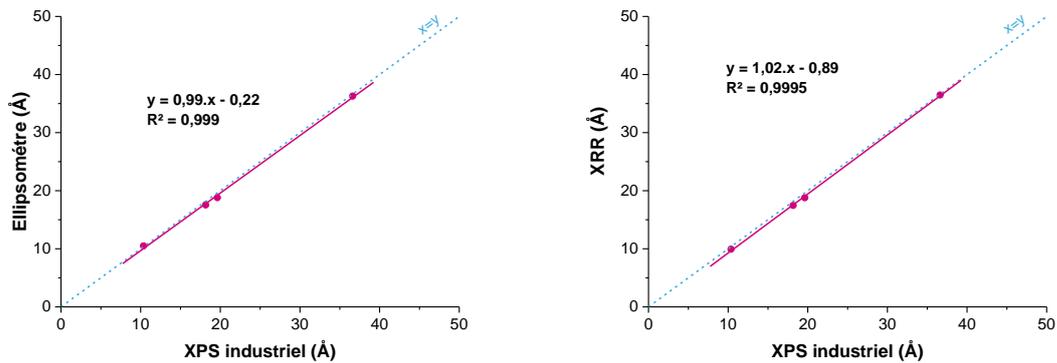


Figure 58 : Comparaison entre XPS industriel, ellipsométrie et XRR de la mesure d'épaisseur des couches de HfO_2 pour un empilement $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$.

Cette comparaison montre que la corrélation entre XPS industriel, ellipsométrie et XRR est très bonne pour la mesure d'épaisseur de couches de HfO_2 . En effet les régressions linéaires donnent des coefficients directeurs de 0,99 et 1,02 pour les comparaisons XPS/ellipsométrie et XPS/XRR respectivement. L'XPS est donc une technique adaptée à la mesure d'épaisseur de couches ultrafines de HfO_2 . Cette mesure a permis de fixer le paramètre k_{HfO_2} , utilisé dans les équations pour mesurer l'épaisseur d'une couche d'oxyde d'hafnium sur l'XPS industriel (voir *partie 1.2.2.*), à 0,31 (le paramètre k_{SiO_2} étant fixé à 1,28). Ce paramètre a été choisi afin de minimiser les ordonnées à l'origine des deux régressions linéaires.

Une fois le paramètre k fixé, une comparaison entre l'XPS industriel et le pARXPS a pu être réalisée. La *Figure 59* présente la comparaison entre ces deux techniques :

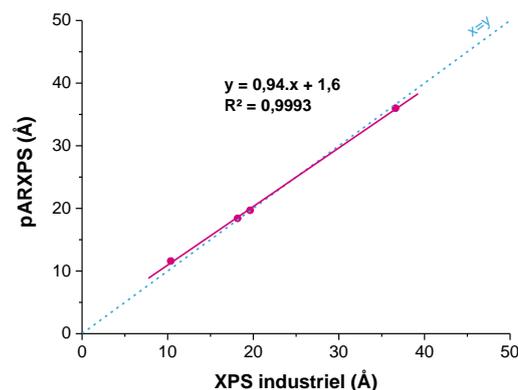


Figure 59 : Comparaison entre XPS industriel et pARXPS de la mesure d'épaisseur des couches de HfO_2 pour un empilement $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$.

La comparaison entre ces deux techniques donne des résultats cohérents, puisque la régression linéaire donne une pente de 0,94. Celle-ci n'est pas de 1, mais cela peut facilement s'expliquer par le faible nombre d'échantillons mesurés et la moins bonne répétabilité du pARXPS. A noter que l'utilisation du paramètre $R^{\infty}_{HfO_2}$ théorique permet d'obtenir des résultats plus cohérents, avec l'XPS, l'XRR et l'ellipsomètre, que l'utilisation du paramètre expérimental. L'ellipsomètre utilisé pour cette étude étant calibré sur des échantillons étalons, achetés auprès de VLSI Standards Incorporated ou PSI Standards et certifiés par le "National Institute of Standards and Technology" (NIST), les mesures données par cet instrument peuvent donc être considérées comme des mesures de référence.

L'XPS, à la différence de l'XRR, peut également permettre de mesurer l'épaisseur de la couche interfaciale de SiO₂. Ainsi, dans le cas de cette étude, nous nous sommes également intéressés à comparer la mesure d'épaisseur de la couche interfaciale de SiO₂ entre le High-κ et le substrat de silicium, supposée constante pour les quatre échantillons. Les mesures par pARXPS et par XPS industriel ont été réalisées au centre de l'échantillon. Le *Tableau 6* récapitule les mesures d'épaisseur obtenues par pARXPS et par XPS industriel.

Tableau 6 : Comparaison de la mesure d'épaisseur de couches de SiO₂ entre XPS industriel et pARXPS pour un empilement HfO₂/SiO₂/Si.

	pARXPS	XPS industriel
Echantillon 1	4,63Å	4,89Å
Echantillon 2	4,36Å	4,91Å
Echantillon 3	4,65Å	4,90Å
Echantillon 4	5,16Å	5,30Å

Comme on peut le voir, ces quatre mesures donnent des résultats cohérents entre eux. Les couches sont d'épaisseurs similaires, comme attendu (bien que pour le dernier échantillon, la couche d'oxyde de silicium semble légèrement plus épaisse que pour les trois premiers échantillons).

Ainsi, la mesure de la couche interfaciale de SiO₂, recouverte d'une couche de HfO₂, est cohérente entre la mesure pARXPS et la mesure par XPS industriel.

1.5. Effet du nombre d'angles sur la mesure d'épaisseur par pARXPS

Grâce au détecteur de photoélectrons à deux dimensions, le pARXPS collecte de façon parallèle et continue l'information entre les angles 20° et 80° par rapport à la normale de l'échantillon. L'utilisateur est libre de choisir le nombre d'angles de mesure qu'il désire obtenir entre ces deux angles extrêmes. Ainsi, plusieurs possibilités d'acquisition sont disponibles : 8, 12, 16 ou 32 angles d'acquisition. Usuellement, l'option « 8 angles » est utilisée. Pour ce mode d'acquisition la gamme angulaire d'analyse va être divisée en 8 portions égales, sur lesquelles tous les spectres vont être sommés, afin de donner un spectre moyen pour chaque angle de mesure. Ainsi, 8 spectres vont être obtenus, chacun correspondant respectivement aux angles 23,75°(±3,75°), 31,25°(±3,75°), 38,75°(±3,75°),

46,25°(±3,75°), 53,75°(±3,75°), 61,25°(±3,75°), 68,75°(±3,75°) et 76,25°(±3,75°). Plus le nombre d'angles d'analyse choisi est important, plus l'information angulaire est détaillée. En contrepartie, l'intensité du signal XPS diminue avec le nombre d'angles.

La justesse de la mesure d'épaisseur par pARXPS ayant été validée précédemment, nous nous intéressons dans cette partie à l'effet de la variation du nombre d'angles d'acquisition sur les mesures d'épaisseur, afin d'en déterminer les bénéfices et les limites.

1.5.1. Echantillon SiO₂/Si

Un échantillon présentant une couche d'oxyde de silicium d'environ 35Å sur substrat de silicium a été mesuré par pARXPS en utilisant 8, 12 et 16 angles de mesures.

Dans un premier temps nous nous intéresserons plus particulièrement à la mesure en 16 angles afin d'étudier l'impact du nombre d'angles pris en compte sur le résultat de la mesure d'épaisseur. Puis, dans un second temps, nous étudierons l'impact du nombre d'angles d'acquisition sur la mesure d'épaisseur.

1.5.1.1. Influence de l'information angulaire sur la mesure d'épaisseur

Pour commencer, nous étudions l'influence de l'information angulaire sur la mesure d'épaisseur. Pour cela, une mesure en 16 angles est utilisée afin d'avoir l'information angulaire la plus précise. A partir de cette mesure en 16 angles, 15 valeurs de l'épaisseur ont été déterminées, en utilisant, comme décrit sur la *Figure 60* :

- (a) pour la première valeur : les deux premiers angles de mesure (21,88° et 25,63°)
- (b) pour la seconde valeur : les trois premiers angles de mesure (21,88°, 25,63° et 29,38°) (b)
- etc...
- (c) jusqu'à la quinzième valeur pour laquelle les 16 angles de mesure ont été utilisés (entre 21,88° et 78,13°)

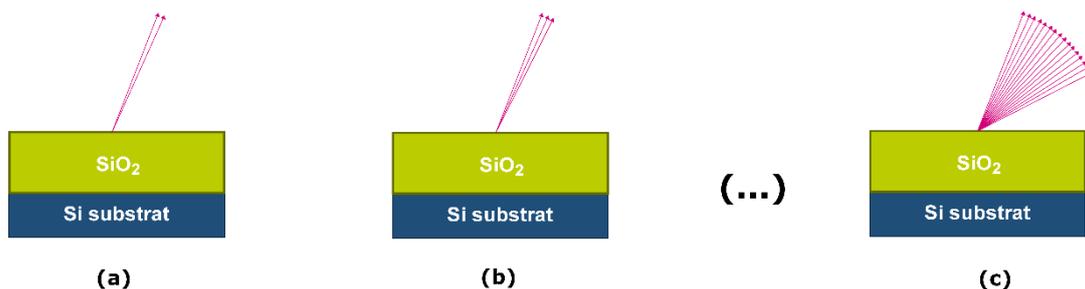


Figure 60 : Variation du nombre d'angles pris en compte afin de déterminer l'influence de l'information angulaire sur la mesure d'épaisseur.

Pour chaque valeur déterminée, le logiciel donne sur un même graphique les rapports d'aire calculés à partir des données expérimentales en fonction de l'angle de photoémission et la courbe théorique du rapport des intensités en fonction de l'angle de photoémission pour une

épaisseur donnée. Ainsi, une comparaison entre le modèle utilisé et les résultats expérimentaux est possible.

Pour cette expérience, le modèle utilisé pour déterminer l'épaisseur de la couche de SiO₂ est un empilement simple SiO₂/Si, et le calcul des longueurs d'atténuation a été réalisé à partir du formalisme de Tanuma-Powell (voir **Annexe 1**). Le paramètre $R^{\infty}_{SiO_2}$ utilisé est celui recommandé par M. P. Seah ($R^{\infty}_{SiO_2} = 0,88$).

La *Figure 61* présente les graphiques obtenus pour des mesures où 4, 13 et 16 angles ont été pris en compte. Les épaisseurs associées sont indiquées sur chaque graphique.

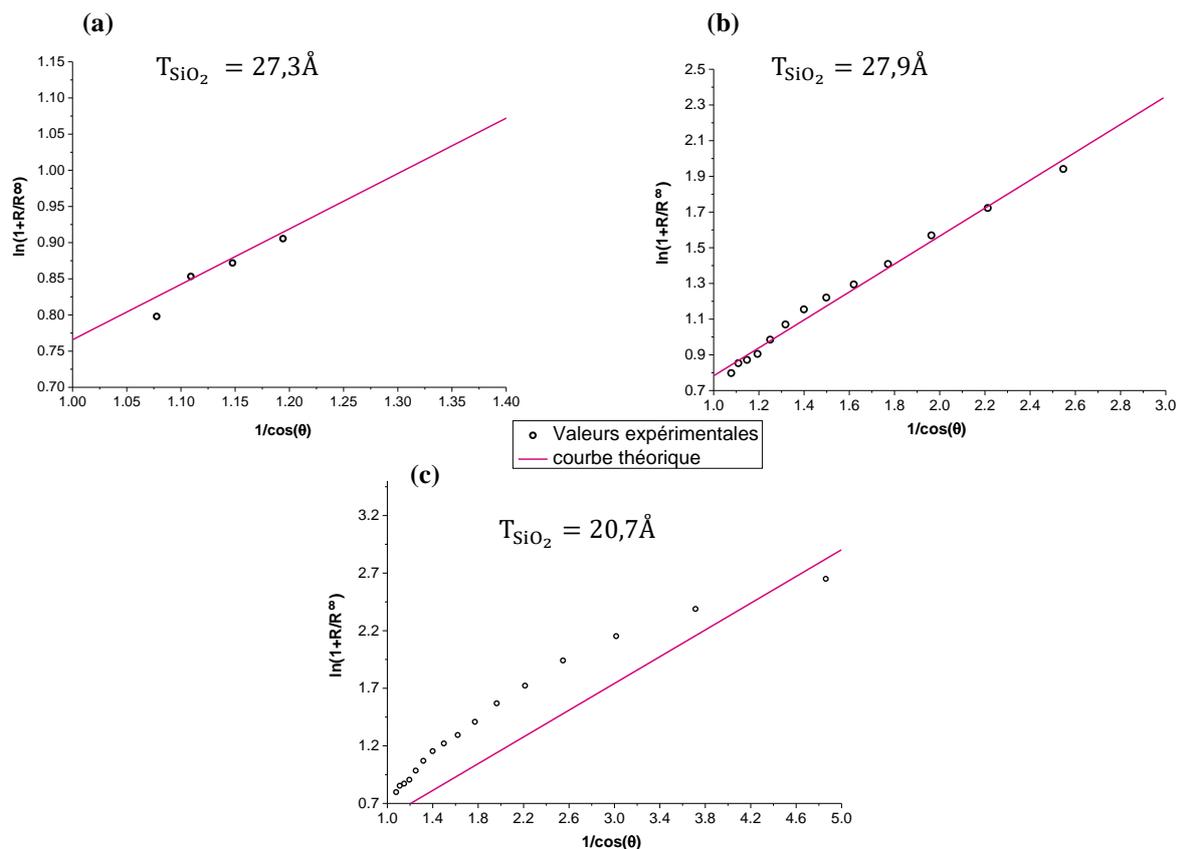


Figure 61 : Rapport d'aires expérimentales et courbes théoriques pour différents nombres d'angles pris en compte : (a) 4 angles, (b) 13 angles, (d) 16 angles.

Pour les deux premières valeurs ((a) et (b)), la courbe théorique est proche des points expérimentaux et les mesures d'épaisseur sont similaires, à plus ou moins 0,3Å. Pour la troisième valeur (c), où les 16 angles de photoémission ont été pris en compte, la courbe théorique s'éloigne significativement des points expérimentaux et la valeur de l'épaisseur est beaucoup plus faible que les deux premières. Cette différence entre la courbe théorique et les points expérimentaux s'explique par le fait que la théorie ne prend pas en compte les phénomènes de diffusion élastique des photoélectrons dans le matériau étudié. Ce phénomène, déjà mis en évidence théoriquement et expérimentalement par ARXPS [POW11] [KIM07] [JAB10], est moins important lorsque l'on mesure à faible angle de photoémission.

Ainsi lorsque l'on considère uniquement les faibles angles de photoémission, la courbe théorique est proche des points expérimentaux. Cependant, lorsque les phénomènes de diffusion élastique deviennent prépondérants (au-delà de 60°), un éloignement entre courbe théorique et points expérimentaux s'observe. L'information angulaire permet donc ici de mettre en évidence le phénomène de diffusion élastique des photoélectrons. **La prise en compte des angles les plus rasants mène donc à une mesure d'épaisseur erronée.**

En considérant les différents résultats de la mesure d'épaisseur obtenus en faisant varier le nombre d'angles pris en compte, il est possible de déterminer un angle critique au-delà duquel les phénomènes de diffusion élastique sont trop importants, entraînant une mesure d'épaisseur erronée.

La *Figure 62* présente le résultat de la mesure d'épaisseur en fonction de la valeur de l'angle maximale pris en compte pour cette mesure. La première mesure ($25,38^\circ$) correspond à la prise en compte des deux premiers angles et la dernière mesure ($77,88^\circ$) correspond à la prise en compte des 16 angles de mesure :

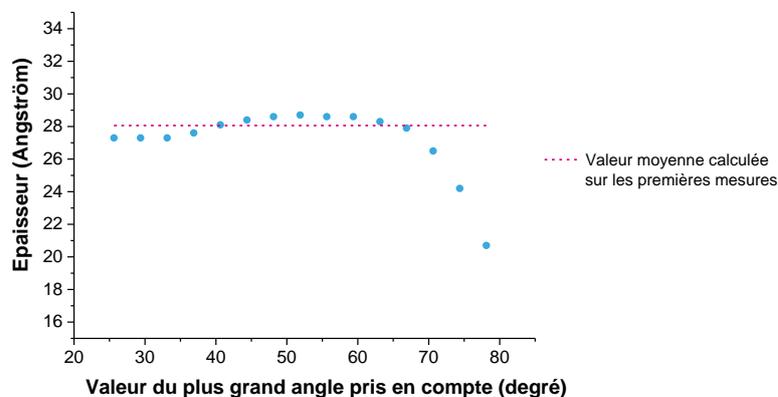


Figure 62 : Evolution de l'épaisseur de la couche de SiON en fonction de la valeur maximale des angles pris en compte.

Pour les premières mesures, qui ne prennent en compte que les plus faibles angles de photoémission, la mesure d'épaisseur est assez stable autour de 28\AA . Puis à partir de la prise en compte de l'angle $70,63^\circ$ la mesure d'épaisseur chute, pour atteindre $20,7\text{\AA}$ lorsque l'on prend les 16 angles en compte.

Ainsi, pour la mesure d'épaisseur d'une couche de SiO_2 de 28\AA , il est préférable de n'utiliser que les angles inférieurs à 65° , pour ne pas prendre en compte les effets de diffusion élastique.

Evidemment ce résultat n'est valable que pour ce matériau (même densité) et pour une épaisseur d'environ 28\AA . Plus l'épaisseur sera importante est plus le phénomène de diffusion élastique apparaîtra à angle faible, et inversement plus l'épaisseur sera fine, moins ce phénomène sera marqué. Cette mesure nous permet cependant d'avoir une idée, dans notre cas, de l'angle limite à ne pas dépasser pour la mesure d'épaisseur du SiO_2 typique des procédés étudiés. Par conséquent, toutes les mesures d'épaisseur suivantes seront réalisées en prenant en compte ces limitations.

1.5.1.2. Influence de la méthode d'acquisition sur la mesure d'épaisseur

Dans un second temps, ce même échantillon a été mesuré par pARXPS en utilisant 8, 12 et 16 angles d'acquisition, afin d'étudier l'effet du nombre d'angles d'acquisition sur la valeur de l'épaisseur moyenne de la couche de SiO₂. La différence entre ces trois acquisitions réside dans la façon dont l'information angulaire obtenue entre 20° et 80° est intégrée. Cette dernière peut être intégrée sur 8, 12 ou 16 angles.

Pour chaque mesure, seuls les angles en dessous de 65° ont été pris en compte, afin que ces mesures ne soient pas perturbées par des effets de diffusion élastique, comme représenté *Figure 63*. Ainsi pour la mesure à 8 angles d'acquisition, les 6 premiers angles de mesure ont été pris en compte, pour la mesure à 12 angles d'acquisition, ceux sont les 9 premiers angles de mesure qui ont été pris en compte et pour la mesure à 16 angles d'acquisition, ceux sont les 12 premiers angles de mesure qui ont été pris en compte.

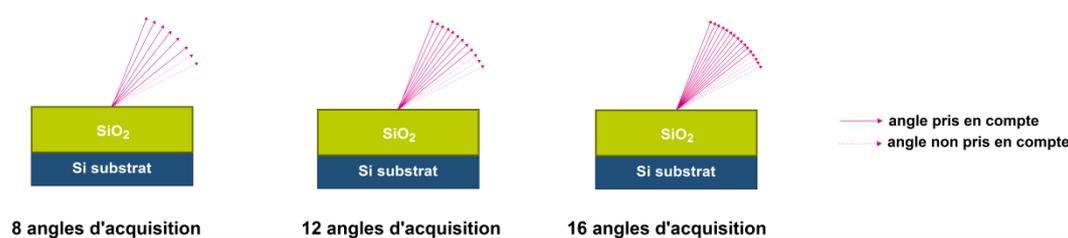


Figure 63 : Etude de l'influence du nombre d'angles d'acquisition sur la mesure d'épaisseur d'une couche de SiO₂ sur silicium.

Le *Tableau 7* présente les valeurs des épaisseurs pour ces 3 acquisitions :

Tableau 7 : Epaisseur de la couche de SiO₂ pour une acquisition sur 8, 12 et 16 angles par pARXPS.

	Epaisseur de la couche de SiO ₂
8 angles de mesure	28,3 Å
12 angles de mesure	28,4 Å
16 angles de mesure	28,3 Å

Comme on peut le voir, l'épaisseur de la couche de SiO₂ obtenue est quasiment identique pour les 3 acquisitions.

Ainsi, le nombre d'angles d'acquisition ne semble pas avoir d'effet sur la mesure moyenne d'épaisseur.

Evidemment, une mesure en 16 angles permet d'obtenir une information plus complète et plus détaillée, cependant cette étude montre qu'une mesure en 8 angles est suffisante pour obtenir un résultat correct. **Ce sont donc des mesures avec 8 angles d'acquisition qui seront réalisées dans la suite de cette étude.**

1.5.2. Echantillon HfO₂/SiO₂/Si

Pour étudier l'effet du nombre d'angles d'acquisition sur un empilement du type High- κ /couche interfaciale, nous réalisons trois mesures sur un échantillon HfO₂/SiO₂ présentant une épaisseur de HfO₂ d'environ 20Å et une épaisseur de SiO₂ d'environ 5Å, en utilisant 8, 12 et 16 angles d'acquisition.

Tout comme pour l'empilement SiO₂/Si, nous nous intéresserons dans un premier temps à la mesure en 16 angles afin d'étudier l'impact du nombre d'angles pris en compte sur le résultat de la mesure d'épaisseur. Puis, dans un second temps, nous étudierons l'impact du nombre d'angles d'acquisition sur la mesure d'épaisseur.

1.5.2.1. Influence de l'information angulaire sur la mesure d'épaisseur

Dans un premier temps, et afin d'étudier l'effet de la diffusion élastique dans cet empilement, nous nous intéressons plus particulièrement à la mesure en 16 angles. La même méthodologie que celle présentée *Figure 60* (pour un empilement SiO₂/Si) a été utilisée.

La couche de HfO₂ présentant une densité plus importante que la couche de SiO₂, les effets de diffusion élastique dans celle-ci seront plus importants [POW11], entraînant une diminution de l'angle limite au-dessus duquel ces phénomènes seront majoritaires.

Les différentes valeurs de l'épaisseur de la couche de HfO₂ et de celle de SiO₂, obtenues en faisant varier le nombre d'angles pris en compte, sont représentées *Figure 64* (en fonction de la valeur de l'angle maximal pris en compte). De cette façon, nous allons pouvoir déterminer un angle critique au-delà duquel les phénomènes de diffusion élastique sont trop importants.

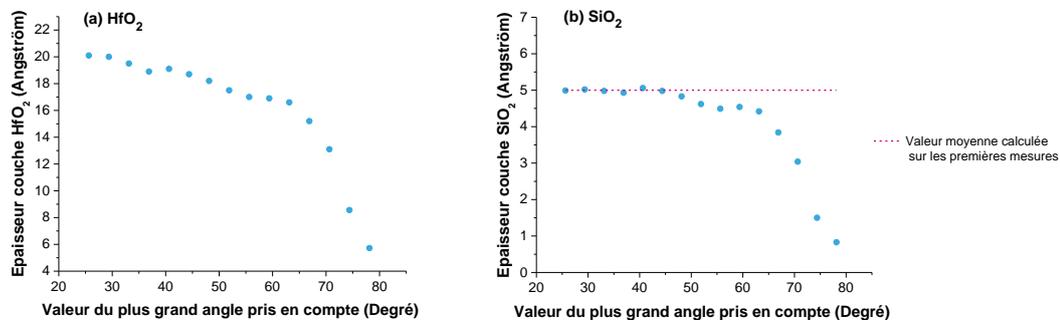


Figure 64 : Evolution de l'épaisseur de la couche de HfO₂ (a) et de la couche de SiO₂ (b) en fonction de la valeur maximale des angles pris en compte.

Les valeurs obtenues en ne prenant en compte que les plus faibles angles de photoémission (entre 25,63° et 44,38°) sont assez stables pour la couche de SiO₂. Pour les valeurs d'épaisseur de la couche de HfO₂, celles-ci semblent un peu moins stable, puisque l'on observe une légère diminution avec l'angle. Cependant, on observe une franche diminution de l'épaisseur pour la couche de SiO₂ à partir de la prise en compte de l'angle 48,13°.

Ainsi, au-delà de 48°, les effets de diffusion élastique deviennent prédominants et faussent la mesure d'épaisseur. Comme attendu, les phénomènes de diffusion élastique sont plus importants dans l'empilement HfO₂/SiO₂/Si que dans l'empilement SiO₂/Si.

Ainsi, pour la mesure d'épaisseur d'un empilement $\text{HfO}_2(20\text{\AA})/\text{SiO}_2(5\text{\AA})/\text{Si}$, il est préférable de n'utiliser que les angles inférieurs à 48° . Encore une fois ce résultat est dépendant de l'épaisseur des couches en présence.

Afin d'étudier l'effet de la modélisation sur la mesure d'épaisseur, une seconde modélisation a été utilisée. Dans celle-ci, la couche de SiO_2 est intégrée au substrat de silicium, l'aire totale du pic de silicium est alors considérée comme étant issue du substrat.

Ainsi, pour cette nouvelle modélisation, la couche de HfO_2 repose directement sur le substrat de silicium (modèle d'une couche simple sur substrat). Les valeurs de l'épaisseur de la couche de HfO_2 en fonction de la valeur de l'angle maximal pris en compte sont représentées sur la *Figure 65* :

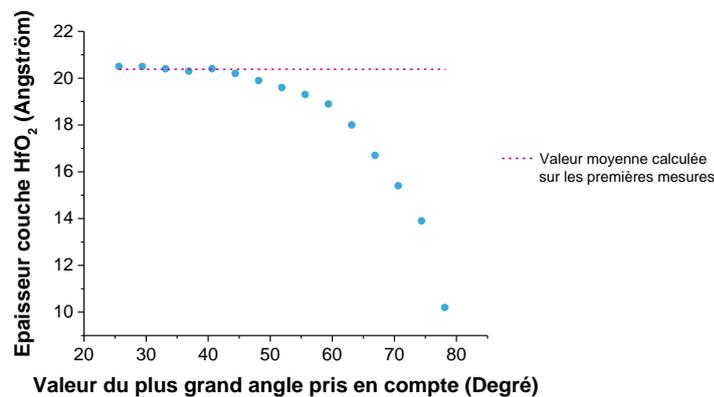


Figure 65 : Evolution de l'épaisseur de la couche de HfO_2 en fonction du nombre d'angles pris en compte en intégrant la couche de SiO_2 au substrat de silicium.

On peut constater sur ce graphique que l'épaisseur moyenne de HfO_2 ($20,3\text{\AA}$) est légèrement supérieure à la valeur moyenne mesurée avec la modélisation précédente ($19,3\text{\AA}$). Ceci peut s'expliquer par le fait que la couche de SiO_2 est considérée comme étant du substrat de silicium, or cette couche ne contient qu'un tiers de silicium. Ainsi, le signal plus faible de silicium, dû à une plus faible stœchiométrie, est interprété par le logiciel par une épaisseur plus importante de HfO_2 .

On peut également constater que pour les valeurs obtenues en prenant en compte les premiers angles de photoémission (entre $25,63^\circ$ et $44,38^\circ$), la mesure est plus stable comparée au modèle qui prend en compte la couche de SiO_2 . Enfin, l'angle limite au-delà duquel les phénomènes de diffusion élastique sont majoritaires semble se situer autour de l'angle $48,13^\circ$.

Le modèle considérant uniquement une couche de HfO_2 sur un substrat de silicium donne donc un résultat plus stable pour la mesure d'épaisseur de la couche de HfO_2 , mais tout aussi sensible aux effets de diffusion élastique.

Ainsi, la prise en compte de la couche interfaciale de SiO_2 , dans le cas d'une modélisation à deux couches avec substrat (i.e. $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$), rend la mesure d'épaisseur de la couche de HfO_2 légèrement moins stable, cependant les effets de la diffusion élastique des photoélectrons ne sont pas modifiés.

1.5.2.2. Influence de la méthode d'acquisition sur la mesure d'épaisseur

Enfin, l'effet du nombre d'angles d'acquisition sur la valeur de l'épaisseur moyenne de la couche de HfO₂ et celle de SiO₂ a été étudié, en réalisant 3 acquisitions différentes avec 8, 12 et 16 angles d'acquisition. Les valeurs des épaisseurs des couches de HfO₂ et SiO₂ ont été calculées à partir des mesures obtenues en considérant les n premiers angles de photoémissions, inférieurs à 48°.

Le *Tableau 8* résume les épaisseurs moyennes obtenues pour ces trois acquisitions, en utilisant la modélisation d'un empilement HfO₂/SiO₂/Si :

Tableau 8 : Epaisseur des couches HfO₂ et SiO₂ pour une acquisition sur 8, 12 et 16 angles par pARXPS.

	Epaisseur de la couche de HfO ₂	Epaisseur de la couche de SiO ₂
8 angles de mesure	18,9 Å	5,04 Å
12 angles de mesure	18,8 Å	4,85 Å
16 angles de mesure	19,1 Å	5,06 Å

Pour les couches de HfO₂ et de SiO₂, les épaisseurs sont quasiment identiques, à plus ou moins 0,2Å. Cette très légère variation peut être attribuée à l'erreur de mesure par pARXPS. Cependant, les résultats restent tout à fait cohérents entre eux, et le nombre d'angles d'acquisition ne semble pas avoir d'effet sur la mesure moyenne d'épaisseur.

1.6. Conclusion

Dans cette partie nous avons pu, en comparant à d'autres techniques de mesure d'épaisseur (ellipsométrie, XRR), valider la justesse de la mesure d'épaisseur par XPS. **Cette technique est donc adaptée à la mesure d'épaisseur de la couche High-κ et de la couche interfaciale**, et peut permettre de déterminer de façon simultanée ces deux épaisseurs en une seule mesure. Le suivi industriel de la mesure d'épaisseur par XPS pour un empilement High-κ/couche interfaciale, devant répondre à des critères de justesse et de sensibilité, sera abordé dans le *Chapitre IV*.

Dans cette première partie nous avons également pu étudier les bénéfices et les limites de l'information angulaire (accessible grâce au pARXPS) pour la mesure d'épaisseur. En effet, si l'information angulaire permet d'accéder à des mesures d'épaisseur plus fiables, **nous avons pu mettre en évidence les effets de diffusion élastique qui apparaissent lors d'une mesure XPS en angle**. Ces effets de diffusion élastique, qui correspondent à une modification de la direction de propagation des photoélectrons, ont pu être mis en évidence grâce à l'information angulaire. Ces effets, prédominants à grand angle de photoémission, perturbent la mesure d'épaisseur. Comme attendu, **ces phénomènes de diffusion élastique se sont révélés plus importants pour l'empilement HfO₂/SiO₂ que pour une couche simple d'oxyde de silicium** ; ceci étant dû à une densité plus importante de la couche de HfO₂. Cette

étude a donc permis de **conclure sur les gammes d'angles non affectés par ces effets de diffusion élastique** ; ces informations étant nécessaires pour réaliser des mesures d'épaisseur justes. Il faut néanmoins rappeler que les résultats obtenus lors de cette étude sont caractéristiques des matériaux utilisés. Ainsi, pour l'analyse d'autres matériaux, une étude similaire de la justesse de la mesure et de l'influence des effets de diffusion élastique sur la mesure d'épaisseur serait à réaliser.

Dans la prochaine partie, nous allons nous intéresser à un cas où la mesure d'épaisseur par XPS est plus complexe. Le développement d'une métrologie hybride entre la technique XPS et une autre technique de mesure d'épaisseur est ainsi envisagé pour déterminer avec précision l'épaisseur et la composition d'une couche de SiGe sur un substrat de silicium sur oxyde (SOI).

2. Développement d'une métrologie hybride pour le suivi et le contrôle industriel du canal de SiGe

Au cours du processus de condensation (rappelé *Figure 66*), permettant la réalisation du canal de grille de SiGe des transistors p-MOS, le pourcentage de germanium et l'épaisseur du canal de SiGe doivent être précisément suivis et contrôlés afin d'atteindre les performances du transistor. Juste après épitaxie du SiGe sur SOI (étape (b) de la *Figure 66*), la faible épaisseur du SiGe ($\sim 70\text{\AA}$) et la complexité de l'empilement ne permettent pas l'utilisation de l'ellipsométrie, ni celle de l'XRD, pour déterminer avec précision ces deux paramètres. Des travaux étudiant l'hybridation entre XPS et XRF (spectrométrie de fluorescence des rayons X) pour déterminer épaisseur et composition de couches de SiGe ont récemment été réalisés [HOS16] [LHE14].

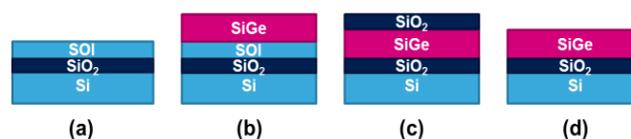


Figure 66 : Différentes étapes de formation du canal de grille de SiGe sur un substrat FDSOI.

Ainsi, dans cette seconde partie, **l'objectif est de développer une métrologie hybride entre une mesure XPS et une mesure d'épaisseur par XRR, afin de déterminer la composition et l'épaisseur d'une couche homogène de SiGe épitaxiée sur une couche de silicium.**

En effet comme nous allons le voir juste après, l'XPS seul, dans ce cas précis, n'est pas capable de déterminer ces deux paramètres indépendamment. Le recours à une technique de mesure d'épaisseur est donc nécessaire pour pouvoir déterminer indépendamment ces deux paramètres.

Dans un premier temps, cette technique hybride entre XPS et XRR a été testée sur plusieurs échantillons présentant des couches de SiGe sur silicium avec différentes compositions et

différentes épaisseurs, et comparée avec d'autres techniques de mesures. Cette première étape permettra de tester la justesse de la mesure hybride.

Puis, dans un second temps, la sensibilité de cette technique a été testée sur l'XPS et l'XRR industriels, afin de conclure sur la possibilité d'un développement de cette technique de métrologie hybride pour le suivi en ligne de ces deux paramètres.

2.1. Utilisation des techniques conventionnelles

Un ensemble de onze échantillons présentant des couches de SiGe sur substrat de silicium, de composition et d'épaisseur variables, a été élaboré. Chaque échantillon a subi une épitaxie de SiGe différente afin d'obtenir les variations suivantes :

- composition en germanium : de 15% à 30%
- épaisseur : de 40 à 125Å

La *Figure 67* présente les compositions en germanium et les épaisseurs cibles de chaque couche de SiGe par échantillon. Les compositions en germanium des couches élaborées par épitaxie ont été préalablement calibrées à partir de couches épaisses (250Å) mesurées par XRD. Pour la réalisation de couches plus fines mais de composition égale, le temps de dépôt par épitaxie est simplement réduit. L'hypothèse d'une composition identique entre une couche fine et une couche épaisse de SiGe réalisées par épitaxie est donc faite.

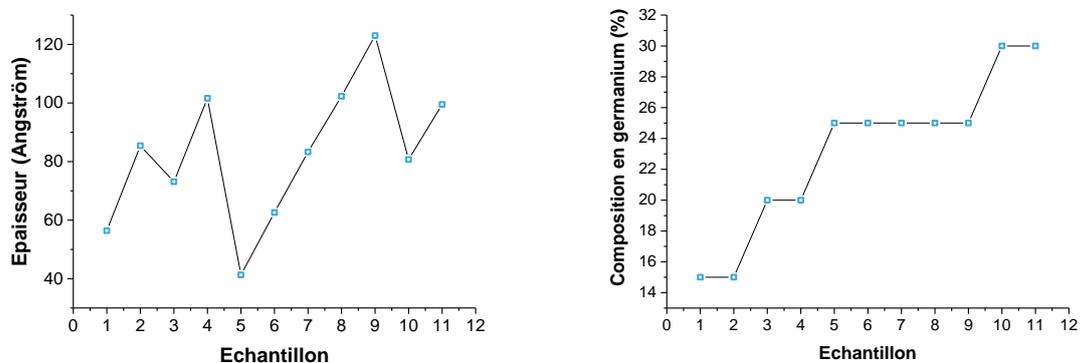


Figure 67 : Epaisseur et composition en germanium de chaque couche de SiGe.

Cet ensemble d'échantillons a été mesuré par XRD, SIMS, Raman et ellipsométrie afin de déterminer la composition en germanium de chacune des couches.

La *Figure 68* présente les résultats obtenus grâce aux mesures réalisées par ellipsométrie et XRD pour chaque échantillon, ainsi que les valeurs cibles, conformément aux conditions d'élaboration de ces couches. Ces deux techniques sont disponibles en milieu industriel et sont a priori les techniques les plus adaptées pour la mesure du pourcentage de germanium.

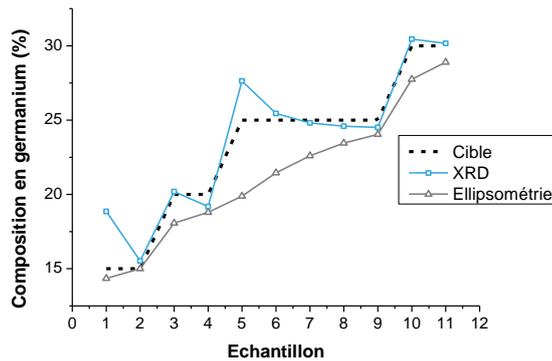


Figure 68 : Compositions en germanium de chaque couche de SiGe, mesurées par ellipsométrie et XRD, et comparaison avec les valeurs cibles.

Comme on peut le voir, les résultats obtenus par ellipsométrie sont ceux qui s'éloignent le plus des valeurs cibles. En effet, la mesure par ellipsométrie permet d'accéder, à partir d'une modélisation de la mesure des propriétés optiques du matériau (*i.e.* l'indice optique n et le coefficient d'extinction k), à l'épaisseur de la couche de SiGe et à la densité de celle-ci. La valeur du pourcentage de germanium est ensuite calculée à partir de la densité et de l'épaisseur mesurée. Les valeurs du pourcentage de germanium et de l'épaisseur de la couche de SiGe sont donc corrélées par ellipsométrie. De plus, pour les couches présentant de faibles épaisseurs, la modélisation des paramètres n et k devient difficile. C'est pourquoi les résultats obtenus sont très imprécis pour des couches fines (ce qui n'est pas le cas pour des couches épaisses).

La technique XRD donne de meilleurs résultats lorsque l'on compare aux valeurs cibles. Cependant deux points de mesure s'éloignent significativement des valeurs cibles : ceux associés aux échantillons 1 et 5, qui présentent les épaisseurs les plus fines en SiGe, à savoir 55Å et 41Å respectivement. En effet, l'XRD ne permet pas de donner des résultats fiables sur de faibles épaisseurs, puisque cette technique repose sur de la diffraction de rayons X. Or lorsque l'on dispose de trop peu de matière diffractante, le signal est difficilement analysable car le pic de diffraction est très large. La limite d'analyse en épaisseur par XRD se situe autour de 70Å.

Ces 11 échantillons ont également été mesurés par Raman et SIMS. La *Figure 69* présente la comparaison des résultats obtenus par ces deux techniques :

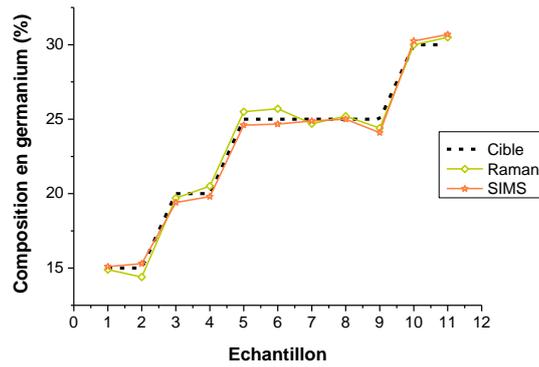


Figure 69 : Compositions en germanium de chaque couche de SiGe mesurées par Raman (en utilisant une longueur d'onde de 363nm) et SIMS, et comparaison avec les valeurs cibles.

Les techniques Raman et SIMS donnent des résultats cohérents de composition en germanium dans la couche de SiGe, puisque les valeurs obtenues sont proches des valeurs cibles et ces deux techniques donnent des résultats très similaires entre eux. Le Raman [ROU14] [DUR15] et le SIMS [JIA06] [GAV07] ont déjà montré leur capacité à déterminer avec précision la composition de couches fines de SiGe. Cependant, le SIMS est une technique de caractérisation destructive, il n'est donc pas envisageable de l'utiliser pour un contrôle en ligne, et le Raman est une technique rarement disponible en milieu industriel. Ainsi, bien que ces deux techniques semblent adaptées à la caractérisation de couches fines de SiGe sur substrat de silicium, elles ne sont pas adaptées pour suivre le processus en ligne.

2.2. Limites de l'XPS seul

Comme nous venons de le voir, les techniques de métrologie disponibles en ligne ne permettent pas de déterminer avec précision la composition en germanium de la couche de SiGe pour des épaisseurs aussi fines que celle du canal de grille sur silicium.

L'XPS est, quant à elle, une technique adaptée à la mesure d'épaisseur et en composition de couches minces. Cependant, dans le cas d'une couche de SiGe sur substrat de silicium, l'XPS n'est pas capable de déterminer indépendamment ces deux paramètres. En effet, le pic XPS associé aux liaisons Si-Si (caractéristiques du substrat de silicium) et le pic associé aux liaisons Si-Ge (caractéristiques de la couche de SiGe) apparaissent à la même énergie sur le spectre Si2p, comme on peut le voir sur la Figure 70 :

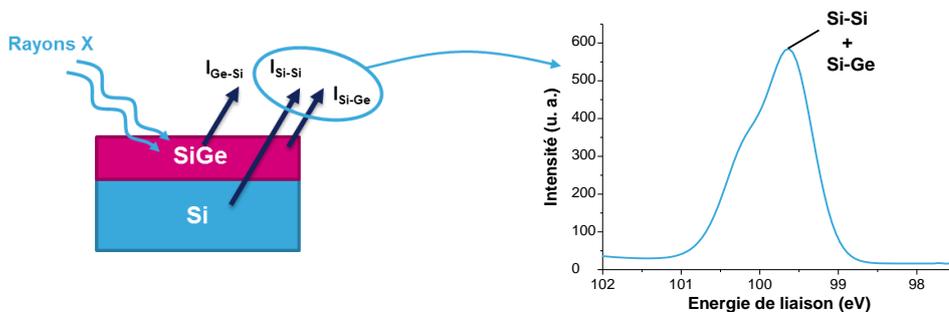


Figure 70 : Spectre XPS du silicium (Si2p) d'un échantillon présentant une couche de SiGe sur un substrat de silicium.

Ce chevauchement des pics est caractéristique d'un empilement SiGe/Si, et s'explique par le fait que les électronégativités du silicium et du germanium ont des valeurs très proches ($\chi_{\text{Si}} = 1,9$ et $\chi_{\text{Ge}} = 2,01$). Dans le cas d'un empilement SiGe/SiO₂, l'électronégativité de l'oxygène ayant une valeur suffisamment supérieure au germanium ($\chi_{\text{O}} = 3,44$), les pics associés aux liaisons Si-O et Si-Ge sont aisément distinguables. Dans ce cas, les paramètres épaisseur et composition en germanium peuvent être déterminés indépendamment par XPS, à partir des équations (2.10) et (2.15) du *Chapitre II*.

Nous nous intéressons donc uniquement à l'étape post épitaxie du procédé de condensation (étape (b) de la *Figure 66*), pour laquelle nous avons testé l'approche hybride.

2.3. Méthode hybride {XPS/XRR}

A partir de la loi de Beer-Lambert, il est possible de déterminer la dépendance entre l'épaisseur de la couche de SiGe et la composition en germanium lorsque la couche de SiGe se trouve sur un substrat de silicium.

Dans un premier temps, la loi de Beer-Lambert permet d'exprimer la dépendance entre $I_{\text{Si}2p \text{ Si-Si}}$ et $I_{\text{Ge}3d \text{ Ge-Si}}$, représentant respectivement l'aire du pic associé aux atomes de silicium du substrat et l'aire du pic associé aux atomes de germanium dans la couche de SiGe :

$$\frac{I_{\text{Si}2p \text{ Si-Si}}}{I_{\text{Ge}3d \text{ Ge-Si}}} = \frac{I_{\text{Si}2p \text{ Si-Si}}^{\infty}}{I_{\text{Ge}3d \text{ Ge-Si}}^{\infty}} \frac{\exp\left(-\frac{T_{\text{SiGe}}}{\lambda_{\text{Si,SiGe}} \cos \theta}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{T_{\text{SiGe}}}{\lambda_{\text{Ge,SiGe}} \cos \theta}\right)} \quad (3.10)$$

Avec I_x^{∞} l'aire du pic associé à la liaison x pour un échantillon d'épaisseur infinie
 T_{SiGe} l'épaisseur de la couche de SiGe
 $\lambda_{x,y}$ la longueur d'atténuation des photoélectrons issu de l'atome x à travers l'élément y
 θ l'angle de photoémission.

Par pARXPS, les aires des pics étant normalisées, le pourcentage de germanium s'exprime comme suit :

$$\% \text{Ge} = \frac{I'_{\text{Ge}3d \text{ Ge-Si}}}{I'_{\text{Ge}3d \text{ Ge-Si}} + I'_{\text{Si}2p \text{ Si-Ge}}} \quad (3.11)$$

$$\% \text{Ge} = \frac{I'_{\text{Ge}3d \text{ Ge-Si}}}{I'_{\text{Ge}3d \text{ Ge-Si}} + I'_{\text{Si}2p \text{ tot}} - I'_{\text{Si}2p \text{ Si-Si}}} \quad (3.12)$$

Avec I'_x l'aire normalisée du pic x, $I'_{\text{Si}2p \text{ tot}}$ étant l'aire normalisée du pic total de silicium, regroupant la contribution des liaisons Si-Si du substrat et des liaisons Si-Ge de la couche de SiGe.

A partir des expressions (3.10) et (3.12), on peut exprimer le pourcentage de germanium en fonction de l'aire normalisée du pic de germanium, de l'aire normalisée du pic total de silicium et de l'épaisseur de la couche de SiGe :

$$\%Ge = \frac{I'_{Ge3d\ Ge-Si}}{I'_{Ge3d\ Ge-Si} \left(1 - \frac{I'_{Si2p\ Si-Si}}{I'_{Ge3d\ Ge-Si}} \frac{\exp\left(-\frac{T}{\lambda_{Si, SiGe} \cos\theta}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{T}{\lambda_{Ge, SiGe} \cos\theta}\right)} \right) + I'_{Si2p\ tot}} \quad (3.13)$$

En réalisant une mesure XPS d'un échantillon présentant une couche de SiGe sur un substrat de silicium, on est alors capable, en utilisant l'expression précédente, de déterminer la dépendance entre le pourcentage de germanium de la couche de SiGe et son épaisseur.

La *Figure 71* présente la corrélation entre ces deux paramètres pour une mesure XPS donnée, à un angle de photoémission donné :

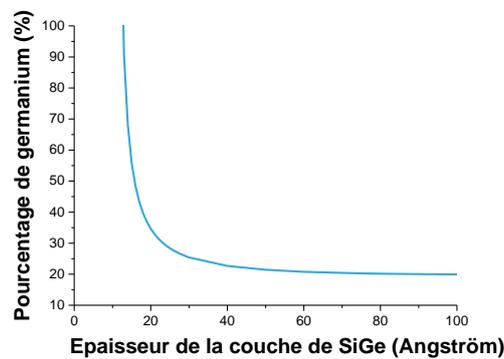


Figure 71 : Dépendance entre la composition en germanium de la couche de SiGe et son épaisseur pour une mesure XPS donnée, à un angle de photoémission donné.

Ainsi, la combinaison de l'XPS avec une technique de mesure d'épaisseur, telle que l'XRR, permettrait de déduire la composition en germanium de cette couche.

Pour la mesure par hybridation entre l'XPS et l'XRR, il est nécessaire de connaître les paramètres I^∞ et λ , présents dans l'expression (3.13). Or ces paramètres sont caractéristiques de la densité et de la valeur du gap de la couche de SiGe, et dépendent du pourcentage en germanium de la couche de SiGe. Ainsi pour deux couches présentant des compositions en germanium différentes, les paramètres I^∞ et λ ne seront pas identiques.

Afin d'obtenir le pourcentage final de germanium le plus juste possible, une méthode de calcul par itération a été mise en place :

- une première valeur du pourcentage de germanium est calculée à partir des mesures XPS et XRR, en utilisant les paramètres I^∞ et λ associés à la composition cible en germanium
- les paramètres I^∞ et λ sont modifiés à partir de ce premier résultat
- un second calcul du pourcentage de germanium est réalisé en utilisant les nouveaux paramètres I^∞ et λ
- ce calcul par itération est répété jusqu'à ce que le calcul du pourcentage de germanium se stabilise autour d'une seule et même valeur.

La Figure 72 présente schématiquement cette méthode de calcul par itération :

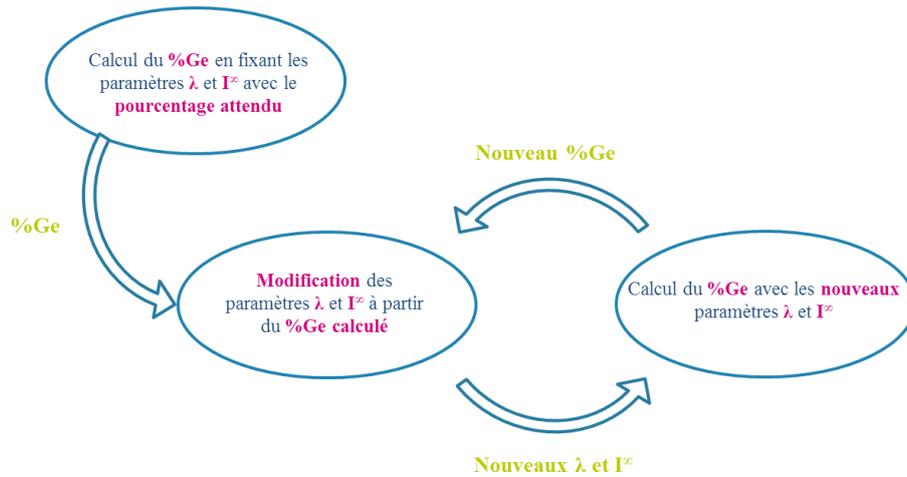


Figure 72 : Représentation schématique de la méthode de calcul par itération du pourcentage de germanium à partir des résultats XRR et XPS.

Afin d'obtenir la variation des paramètres I^∞ et λ en fonction de la composition en germanium, les formules suivantes, exprimant la variation de la densité du SiGe en fonction de la composition en germanium et la variation de la valeur du gap en fonction de la composition en germanium [KAS95] [LEV01], ont été utilisées :

Pour $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:

$$\rho_{\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x} = 2,329 + 3,493 \cdot x - 0,499 \cdot x^2 \quad (3.14)$$

$$E_{g,\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x} = 1,115 - 0,43 \cdot x + 0,0206 \cdot x^2 \quad (3.15)$$

Les paramètres $\lambda_{\text{Si}, \text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x}$ et $\lambda_{\text{Ge}, \text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x}$ ont pu être calculés à partir du formalisme de Tanuma-Powell (voir **Annexe 1**) et en utilisant les valeurs de densité et de gap déterminées à partir des expressions (3.14) et (3.15). La variation de ces longueurs d'atténuation a ensuite été tracée en fonction de la fraction atomique du germanium et une approximation polynomiale de ces courbes a été réalisée, afin d'obtenir les équations exprimant la dépendance de ces longueurs d'atténuation en fonction de la fraction atomique du germanium (Figure 73).

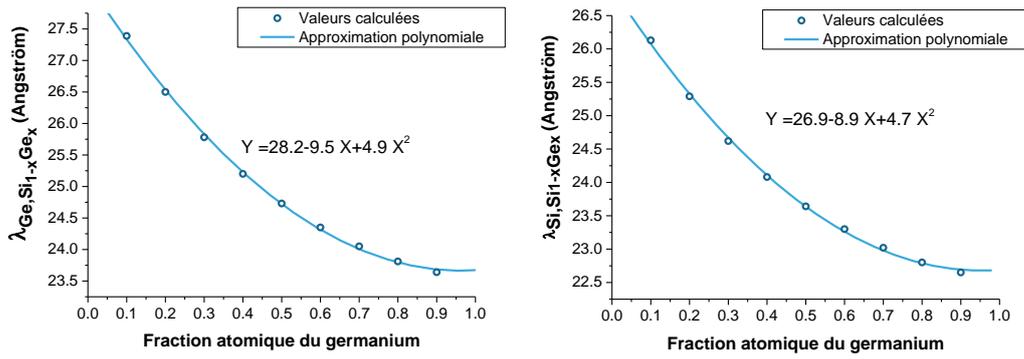


Figure 73 : Variations des longueurs d'atténuation $\lambda_{Ge, Si_{1-x}Ge_x}$ et $\lambda_{Si, Si_{1-x}Ge_x}$ en fonction de la fraction atomique du germanium et approximations polynomiales.

Le paramètre R_{SiGe}^∞ , qui est égal au rapport $\frac{I_{Ge3d}^{I\infty} Ge-Si}{I_{Si2p}^{I\infty} Si-Si}$, est défini comme suit :

$$R_{SiGe}^\infty = \frac{N_{Ge,SiGe} \cdot \lambda_{Ge, Si_{1-x}Ge_x}}{N_{Si,Si} \cdot \lambda_{Si,Si}} = \frac{\rho_{Si_{1-x}Ge_x} \cdot F_{Si} \cdot \lambda_{Ge, Si_{1-x}Ge_x}}{\rho_{Si} \cdot F_{Si_{1-x}Ge_x} \cdot \lambda_{Si,Si}} \quad (3.16)$$

Avec $F_{Si_{1-x}Ge_x} = \frac{1-x}{x} M_{Si} + M_{Ge}$ et $F_{Si} = M_{Si}$, où M_{Si} et M_{Ge} représentent respectivement les masses molaires atomiques du silicium et du germanium.

Ainsi, à partir de l'équation (3.14) donnant la variation de la densité du SiGe en fonction de la fraction atomique du germanium et à partir de l'approximation polynomiale donnant la variation de la longueur d'atténuation du germanium dans le SiGe en fonction de la fraction atomique du germanium, il est possible de déterminer par le calcul le paramètre R_{SiGe}^∞ pour différentes compositions en germanium du SiGe.

La Figure 74 présente la variation du paramètre R_{SiGe}^∞ en fonction de la fraction atomique du germanium dans le SiGe ainsi qu'une approximation polynomiale de cette courbe :

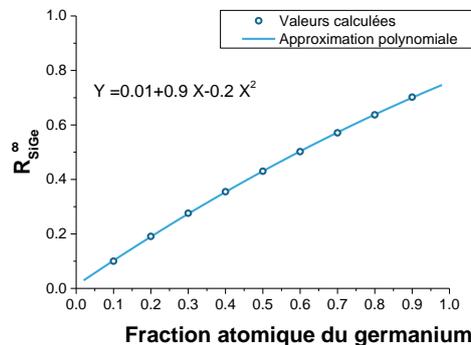


Figure 74 : Variation du paramètre R_{SiGe}^∞ en fonction de la fraction atomique du germanium et approximations polynomiales.

Grâce aux approximations polynomiales des paramètres R_{SiGe}^{∞} , $\lambda_{Si,SiGe}$ et $\lambda_{Ge,SiGe}$ déterminées en fonction de la fraction atomique du germanium dans le SiGe, il est possible de calculer à partir de l'expression (3.13) le pourcentage de germanium dans les différentes couches de SiGe mesurées (connaissant l'épaisseur), et de réaliser le calcul par itérations présenté précédemment pour obtenir des valeurs de composition les plus justes possible.

2.4. Validation de la technique hybride {XPS/XRR}

Afin de déterminer l'épaisseur de la couche de SiGe et sa composition en germanium, une hybridation entre l'XPS et l'XRR a été expérimentée. Ainsi, les 11 échantillons (précédemment analysés) ont été mesurés par cette technique hybride {XPS/XRR}. Les mesures XPS ont été réalisées sur le pARXPS, les aires des pics utilisées pour déterminer les deux paramètres recherchés ont été prises sur les spectres obtenus à l'angle de photoémission $23,75^{\circ}$ et la méthode de calcul par itération a été appliquée pour déterminer les pourcentages de germanium dans ces différentes couches, à partir de la mesure d'épaisseur par XRR. L'objectif est ici de valider la métrologie hybride avec ces deux techniques, la nature de l'équipement utilisé (pARXPS ou XPS industriel) pour réaliser les mesures XPS n'est donc pas déterminante.

La Figure 75 présente la comparaison des résultats obtenus grâce à cette technique de métrologie hybride entre XPS et XRR, ainsi que ceux obtenus par technique Raman (réalisée avec une longueur d'onde de 363nm), par SIMS et par XRD [DUR15]:

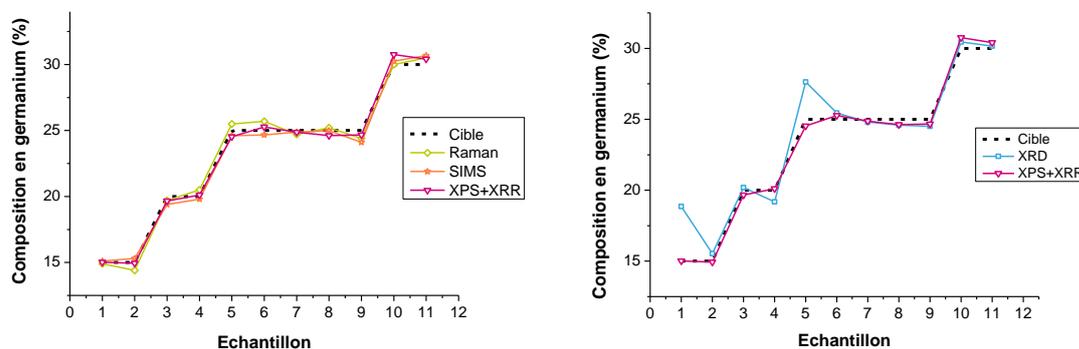


Figure 75 : Compositions en germanium de chaque couche de SiGe mesurées par métrologie hybride {XPS+XRR}, Raman, SIMS et XRD, et comparaison avec les valeurs cibles.

L'hybridation entre XPS et XRR donne des résultats cohérents avec les techniques Raman et SIMS. On peut également noter une bonne corrélation entre XRD et XPS (en dehors des échantillons 1 et 5).

Ainsi, l'hybridation des techniques XPS et XRR pourrait être une alternative viable pour mesurer de façon simultanée l'épaisseur et la composition d'une couche mince de SiGe sur silicium en milieu industriel.

2.5. Intérêt de la technique

Comme nous l'avons vu dans le *Chapitre II*, l'XPS est une technique de caractérisation de surface, et sa profondeur maximale d'analyse ne dépasse pas les 100Å. Ainsi, dans le cas de couches de SiGe ayant des épaisseurs de l'ordre de 70Å et plus, l'information apportée par l'XRR a une influence faible sur le résultat final du pourcentage de germanium. Au contraire, pour des couches plus fines, la mesure du pourcentage de germanium par métrologie hybride {XPS/XRR} sera beaucoup plus sensible à la mesure d'épaisseur réalisée par XRR.

Pour illustrer ce principe, les deux échantillons suivants ont été mesurés par XPS :

- Une couche de SiGe de 80Å, présentant une composition en germanium de 31,8% sur un substrat de silicium
- Une couche de SiGe de 20Å, présentant une composition en germanium d'environ 30% sur un substrat de silicium

A la suite d'une mesure pARXPS de ces deux échantillons, la dépendance entre l'épaisseur de la couche de SiGe et sa composition en germanium a pu être déterminée pour ces deux échantillons (pour un angle de mesure de 23,75°), suivant le même formalisme que celui utilisé pour la *Figure 71*.

Celles-ci sont représentées *Figure 76* :

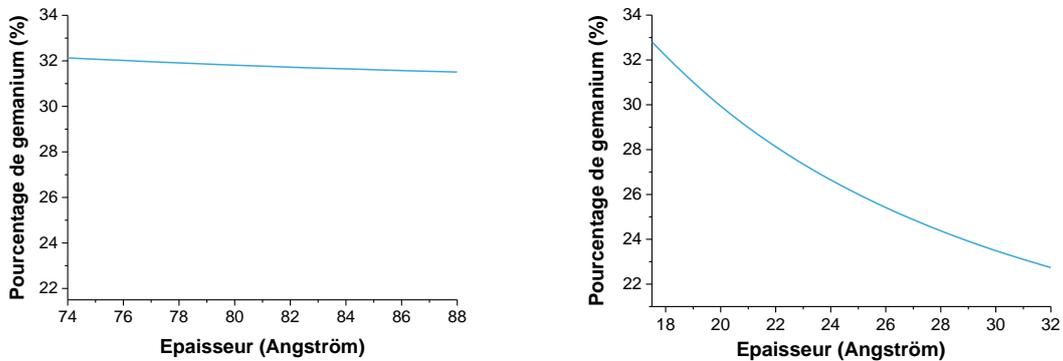


Figure 76 : Dépendance entre la composition en germanium de la couche de SiGe et son épaisseur pour une mesure pARXPS de : (a) une couche SiGe_{0,318} de 80Å et (b) une couche SiGe_{0,3} de 20Å.

Ainsi pour une variation de la mesure d'épaisseur de 0,8Å (variation représentative de l'erreur de justesse par XRR), les variations du pourcentage de germanium pour ces deux échantillons sont exprimées dans le *Tableau 9* :

Tableau 9 : Variation du pourcentage de germanium en fonction de la variation en épaisseur pour deux couches de SiGe de 80Å et 20Å.

	SiGe 80Å	SiGe 20Å
%Ge	31,8%	30%
$\Delta\%_{\text{Ge}}$ pour $\Delta\text{épaisseur} = \pm 0,8\text{Å}$	$\pm 0,03\%$	$\pm 0,8\%$

On constate clairement que la variation du pourcentage de germanium est beaucoup plus importante pour l'échantillon de faible épaisseur.

Ainsi, pour des échantillons d'épaisseur faible, l'accès à une mesure d'épaisseur précise est primordial pour déterminer avec précision le pourcentage de germanium. De plus, l'erreur de mesure de l'XRR aura une répercussion plus importante sur le résultat du pourcentage de germanium pour des couches fines que pour des couches plus épaisses.

2.6. Application en milieu industriel

La métrologie hydride entre les techniques XPS et XRR ayant prouvée son intérêt en utilisant le pARXPS, cette technique a ensuite été appliquée sur l'XPS industriel.

2.6.1. Méthode de mesure du facteur de sensibilité

Avant de réaliser ce type de mesure, certains paramètres ont dû être déterminés expérimentalement. En effet, le paramètre de sensibilité atomique ASF_{Si} (qui intègre la sensibilité de l'appareil à l'énergie considérée) est bien renseigné dans le logiciel de traitement associé à l'XPS industriel, ce qui n'est pas le cas du paramètre ASF_{Ge} . Pour déterminer expérimentalement ce paramètre, une couche épaisse de SiGe de 250Å sur un substrat de silicium a été réalisée par épitaxie. Cette couche a été mesurée par XRD afin d'en déterminer la composition en germanium. En effet, nous avons pu voir dans la *partie 2.1.* que pour des couches présentant une épaisseur supérieure à 70Å, l'XRD était bien adapté à la mesure du pourcentage de germanium dans des couches de SiGe. Le même échantillon a ensuite été mesuré par XPS. Comme les mesures XPS ne sont sensibles qu'aux cent premiers angströms d'un échantillon, pour une couche de 250Å la mesure XPS ne sera sensible qu'à la partie supérieure de la couche de SiGe, où seules les liaisons Si-Ge contribueront au pic XPS du silicium. Dans ce cas, le pourcentage relatif atomique du germanium peut se calculer directement. De plus, la couche étant réalisée par épitaxie, l'hypothèse d'une couche de SiGe homogène sur toute la profondeur est raisonnable.

Ainsi, le pourcentage de germanium dans la couche de SiGe peut s'exprimer comme suit :

$$\%_{\text{Ge}} = \frac{I_{\text{Ge}3d \text{ Ge-Si}} / ASF_{\text{Ge}}}{I_{\text{Ge}3d \text{ Ge-Si}} / ASF_{\text{Ge}} + I_{\text{Si}2p \text{ Si-Ge}} / ASF_{\text{Si}}} \quad (3.17)$$

La mesure XRD donne une composition moyenne en Ge de 29,39%. Pour obtenir le même résultat par XPS, et avec un facteur de sensibilité atomique ASF_{Si} de 0,543, le facteur ASF_{Ge} a dû être fixé à 1,09.

2.6.2. Méthode de mesure du facteur k

Un autre paramètre nécessitant d'être connu pour accéder à la composition en germanium est le paramètre k. Comme nous l'avons vu dans la *partie 1.2.*, celui-ci correspond à l'inverse du paramètre R^∞ et dépend de la composition de la couche de SiGe. Cependant, la méthode de mesure étant différente entre le pARXPS (aire normalisée) et l'XPS industriel (aire brute), le paramètre k ne peut pas être déduit du paramètre R^∞ utilisé par le pARXPS. Il est donc nécessaire de déterminer expérimentalement ce paramètre et cela pour différentes compositions en germanium.

Pour cela, une méthodologie a été développée afin de déterminer avec précision ce paramètre :

- Deux couches de SiGe, de même composition mais d'épaisseurs différentes, sont réalisées :
 - une couche fine, d'épaisseur inférieure à 80Å
 - une couche épaisse, d'épaisseur supérieure à 200Å
- L'échantillon présentant la plus faible épaisseur est mesuré uniquement par XPS, et l'échantillon présentant la couche épaisse est mesuré par XPS et par XRD. Les deux échantillons sont également mesurés par XRR afin de déterminer avec précision l'épaisseur des deux couches. Pour ces trois techniques, cinq points de mesure ont été réalisés.
- Le pourcentage de germanium associé à la couche de SiGe la plus épaisse est déterminé par XPS. En effet, pour des couches épaisses, le paramètre k n'influe pas sur la valeur du pourcentage de germanium, seuls les facteurs de sensibilité du germanium et du silicium ont un impact sur la mesure (voir l'expression (3.17)). La mesure XRD permet de valider la mesure XPS.
- Le paramètre k, de la mesure hybride {XPS+XRR} réalisée sur la couche fine, est ensuite fixé à partir du pourcentage en germanium déterminé par XPS et par XRD sur la couche épaisse, afin que ces trois mesures donnent un résultat identique. L'hypothèse d'une composition en germanium égale entre la couche de 80Å et celle de 200Å est faite ici.

Cette méthodologie a été appliquée pour déterminer le paramètre k associé à des couches SiGe_{0.11}, SiGe_{0.28} et SiGe_{0.32}.

Le *Tableau 10* présente les valeurs de k obtenues en fonction de la composition en germanium pour ces trois compositions.

Tableau 10 : Valeurs expérimentales du paramètre k pour différentes compositions de couche SiGe.

Composition de la couche de SiGe	Valeur expérimentale du paramètre k
SiGe _{0.11}	3,5
SiGe _{0.28}	1,5
SiGe _{0.32}	1

Dans l'optique de la mise en place d'un suivi automatique du pourcentage de germanium sur l'XPS industriel, il serait recommandé de réaliser une mesure du paramètre k pour d'autres compositions en germanium afin de déterminer la variation de ce paramètre en fonction de la composition. Ces trois points ne sont pas suffisants pour pouvoir conclure de manière générale, cependant, la valeur du pourcentage de germanium de la couche de SiGe post-épitaxie visée est de 28%. Ainsi la valeur de 1,5 pourra être utilisée dans ce cas.

2.6.3. Evaluation de la précision de la technique de métrologie hybride

Le pourcentage de germanium doit être industriellement suivi et contrôlé. La précision attendue de la mesure du pourcentage de germanium dans le canal de SiGe pour les technologies 14nmFDSOI et 28nmFDSOI est de plus ou moins un pourcent. Nous allons maintenant évaluer si la précision de l'hybridation XPS et XRR est compatible avec cette spécification.

2.6.3.1. Capabilité d'un instrument de métrologie

Pour assurer le suivi industriel des procédés, il est primordial de sanctionner la conformité du produit avec les spécifications de ce produit. Pour cela il faut d'abord s'assurer que la machine de métrologie, responsable du suivi métrologique, est capable de détecter des variations fines des processus contrôlés.

Afin de quantifier cela, un indicateur statistique (interne à la société STMicroelectronics) existe, afin de caractériser la performance d'un système de mesure en termes de répétabilité et de reproductibilité et d'estimer l'erreur de mesure :

- Le **C_{pm}** : l'index de capabilité d'un équipement de mesure. Il représente le rapport entre la tolérance du procédé et la dispersion de la mesure. Cet index s'exprime comme suit :

$$C_{pm} = \frac{USL - LSL}{6\sigma_{MS}} \quad (3.18)$$

Avec *USL* la limite de spécification supérieure (upper specification limit)
LSL la limite de spécification inférieure (lower specification limit)

σ_{MS} la variation de la mesure due au système de mesure, que l'on peut détailler comme suit :

$$\sigma_{MS} = \sqrt{\sigma_{RPT}^2 + \sigma_{RPD}^2 + \sigma_{IMS}^2} \quad (3.19)$$

Avec σ_{RPT} l'écart type de la distribution des mesures de répétition
 σ_{RPD} variabilité de reproductibilité
 σ_{IMS} variabilité d'interaction de l'erreur de mesure

Un équipement de métrologie est dit capable lorsque l'erreur de mesure de celui-ci est non significative devant la tolérance qui sanctionne la conformité du produit. Ainsi :

- si le Cpm est supérieur à 10, la technique de métrologie sera dite capable
- si ce paramètre est compris entre 3 et 10, la technique de métrologie sera dite acceptable
- si ce paramètre est inférieur à 3, la technique de métrologie ne sera pas acceptable.

La Figure 77 illustre schématiquement les trois cas de figure :

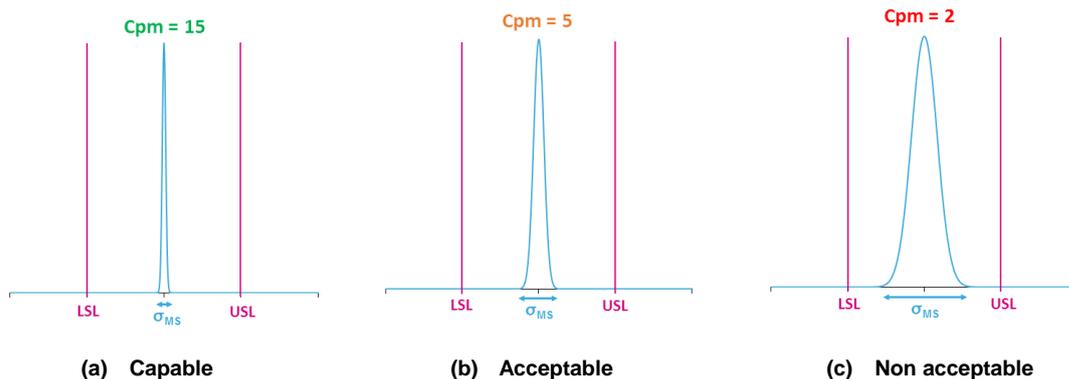


Figure 77 : Représentations de la distribution pour des mesures présentant des Cpm de 15 (a), 5 (b) et 2 (c) et comparaison avec la limite haute (USL) et basse de spécification (LSL).

Pour calculer ce paramètre, il faut avoir accès aux variations de mesure dues au système de mesure (σ_{MS}). Pour cela des mesures de répétabilité et de reproductibilité sont classiquement réalisées expérimentalement afin d'estimer au mieux ce paramètre de façon statistique.

2.6.3.2. Variabilité du pourcentage de germanium par métrologie hybride {XPS/XRR}

L'accès au pourcentage de germanium par métrologie hybride {XPS/XRR} n'est pas direct. En effet, comme nous l'avons vu dans les parties 2.3., la composition en germanium est obtenue après un calcul utilisant les résultats obtenus par XPS et par XRR. Pour rappel, le pourcentage de germanium est déterminé à partir de l'aire du pic XPS de silicium, de l'aire du pic XPS de germanium et de l'épaisseur de la couche de SiGe déterminée par XRR, en utilisant la formule suivante :

$$\%Ge = \frac{I_{Ge3d\ Ge-Si}}{I_{Ge3d\ Ge-Si} \left(1 - k \cdot \frac{ASF_{Ge}}{ASF_{Si}} \frac{\exp^{-\frac{T}{\lambda_{Si,SiGe}}}}{1 - \exp^{-\frac{T}{\lambda_{Ge,SiGe}}}} \right) + I_{Si2p\ tot} \frac{ASF_{Ge}}{ASF_{Si}}} \quad (3.20)$$

Ainsi, la variation de la mesure du pourcentage de germanium ne peut pas être obtenue directement, mais doit être calculée à partir des variations de la mesure XPS et de celles de la mesure XRR.

Pour cela, la méthode des dérivées partielles a été utilisée. Les facteurs responsables de la variation de la mesure du pourcentage de germanium sont :

- la variation de l'aire du pic de silicium
- la variation de l'aire du pic de germanium
- la variation de l'épaisseur de la couche de SiGe.

En effet les facteurs λ et I^∞ sont des constantes et la variation de l'angle θ est négligeable. Ainsi la variation de la mesure du pourcentage de germanium peut s'exprimer comme suit, les différents paramètres étant indépendants entre eux :

$$\sigma_{\%Ge} = \sqrt{\left(\frac{\partial \%Ge}{\partial I_{Ge}} \sigma_{I_{Ge}} \right)^2 + \left(\frac{\partial \%Ge}{\partial I_{Si\ tot}} \sigma_{I_{Si\ tot}} \right)^2 + \left(\frac{\partial \%Ge}{\partial T} \sigma_T \right)^2} \quad (3.21)$$

Avec $\sigma_{I_{Ge}}$ la variation de la mesure de l'aire du pic de germanium
 $\sigma_{I_{Si\ tot}}$ la variation de la mesure de l'aire du pic total de silicium (avec la contribution des liaisons Si-Si et Si-Ge)
 σ_T la variation de la mesure de l'épaisseur de la couche de SiGe

Si on exprime les dérivées partielles de l'expression (3.21) à partir de l'expression (3.20) on obtient :

$$\sigma_{\%Ge} = \frac{\frac{ASF_{Ge}}{ASF_{Si}}}{\left(I_{Ge} + \frac{ASF_{Ge}}{ASF_{Si}} \left[I_{Si\ tot} - I_{Ge} \cdot k \cdot \frac{\phi}{1-\psi} \right] \right)^2} \sqrt{\left(I_{Si\ tot} \sigma_{I_{Ge}} \right)^2 + \left(I_{Ge} \sigma_{I_{Si\ tot}} \right)^2 + \left(I_{Ge}^2 \cdot k \cdot \frac{\frac{1}{\lambda_{Si,SiGe}} \cdot \phi \cdot [1-\psi] + \frac{1}{\lambda_{Ge,SiGe}} \cdot \phi \cdot \psi}{[1-\psi]^2} \sigma_T \right)^2} \quad (3.22)$$

Avec $\phi = \exp^{-\frac{T}{\lambda_{Si,SiGe}}}$ et $\psi = \exp^{-\frac{T}{\lambda_{Ge,SiGe}}}$

Ainsi si l'on connaît la variation de la mesure de l'aire du pic de germanium, de l'aire du pic de silicium et de l'épaisseur de la couche de SiGe, il est possible de calculer la variation du pourcentage de germanium obtenu à partir de la technique de métrologie hybride.

2.6.3.3. Capabilité de la métrologie hybride pour un suivi des équipements de dépôt

Pour assurer le suivi des équipements de dépôt (e.g. équipement réalisant l'épitaxie de SiGe sur silicium) permettant de réaliser les différentes couches, des plaques de "monitoring" (plaques sans motif, on parle d'échantillon « pleine plaque ») sont réalisées. Pour cette mesure, la plus grande taille de faisceau X disponible peut être utilisée pour réaliser les mesures XPS (i.e. 145µm). Des mesures de répétabilité et de reproductibilité ont ainsi été réalisées par XRR et XPS afin d'estimer les valeurs des paramètres $\sigma_{I_{Ge}}$, $\sigma_{I_{Si\ tot}}$ et σ_T .

Pour cela, un échantillon représentatif du procédé de référence a été réalisé, avec une couche de SiGe de 73Å présentant un pourcentage de germanium de 29% sur un substrat silicium. Pour les mesures XRR les mesures de répétabilité et reproductibilité ont eu lieu sur 5 points de mesure avec 5 répétitions par point sur 3 jours consécutifs (3 reproductions). Pour les mesures XPS, ce sont également 5 points de mesure (avec un temps d'acquisition de 2 minutes par point) avec 5 répétitions par point sur 3 jours consécutifs (3 reproductions) qui ont été acquis.

Ces mesures ont permis d'accéder à la valeur moyenne des paramètres I_{Ge} , $I_{Si\ tot}$ et T_{SiGe} ainsi qu'à la variation de la mesure de ces trois paramètres, récapitulées dans le *Tableau 11* :

Tableau 11 : Moyenne et erreur de mesure des paramètres I_{Ge} , I_{Si} et T_{SiGe} .

	$I_{Si\ tot}$	I_{Ge}	T_{SiGe}
Moyenne	3515230	2662679	73,34
σ	11075	8413,8	0,83628

En injectant ces valeurs dans l'équation (3.22), il est possible de calculer la variation de la mesure du pourcentage de germanium :

$$\sigma_{\%Ge} = 0,11\%$$

Avec $k = 1,5$

$$ASF_{Si} = 0,543$$

$$ASF_{Ge} = 1,09$$

$$\lambda_{Si,SiGe} = 24,73\text{Å}$$

$$\lambda_{Ge,SiGe} = 25,89\text{Å}$$

Ainsi pour un pourcentage de 28,7%, l'erreur de mesure induite par la technique hybride {XPS/XRR} est de plus ou moins 0,11%. Pour des épaisseurs de l'ordre de 70Å, l'influence de la variation de la mesure d'épaisseur sur la variation du pourcentage en germanium est beaucoup moins importante que celle de l'aire des pics XPS.

Ainsi, la mesure XPS est la principale responsable de la valeur de la variation de la mesure du pourcentage de germanium.

Comme dit précédemment, le pourcentage de germanium doit être suivi à plus ou moins un pourcent de la valeur cible. Avec ces spécifications et l'erreur de mesure calculée ci-dessus, on obtient :

$$Cpm = \frac{2}{6 \cdot 0,11} = 3,1$$

Cette valeur indique donc que la technique de métrologie hybride, en utilisant le faisceau X le plus grand par XPS, est acceptable pour le suivi du pourcentage de germanium.

Il est à noter que pour la plupart des paramètres suivis par XPS, les Cpm associés sont souvent compris entre 3 et 10, car la technique XPS est une technique dont la répétabilité n'est pas excellente.

Cette technique de métrologie hybride peut donc être utilisée sur des plaques de monitoring.

2.6.3.4. Capabilité de la métrologie hybride pour un suivi sur lot

Dans un second temps, la même méthode d'analyse de la répétabilité et reproductibilité de la mesure hybride a été réalisée de la même manière, à la seule différence que la taille du faisceau XPS utilisée correspond à la plus petite disponible (i.e. 50µm), puisque pour le suivi sur lot, c'est cette dimension de faisceau qui est utilisée afin de pouvoir mesurer directement dans les structures de mesure (structures décrites dans la *partie 3.3.3.* du *Chapitre I*). Pour ce test, nous avons utilisé un échantillon de SiGe de 69Å et présentant un pourcentage de germanium de 29,8%. Comme la variation de la mesure d'épaisseur n'a pas une importance majeure dans la variation du pourcentage de germanium final, la valeur mesurée précédemment a été réutilisée.

Ainsi, les valeurs moyennes des paramètres I_{Ge} , $I_{Si\ tot}$ et T_{SiGe} et la variation des mesures de ces trois paramètres obtenus sont résumés dans le *Tableau 12* :

Tableau 12 : Moyenne et erreur de mesure des paramètres I_{Ge} , I_{Si} et T_{SiGe} .

	$I_{Si\ tot}$	I_{Ge}	T_{SiGe}
Moyenne	411530	323190	69,3
σ	8077	6697,6	0,83628

En utilisant l'équation (3.22), il est possible de calculer la variation de la mesure du pourcentage de germanium :

$$\sigma_{\%Ge} = 0,65\%$$

Ainsi, dans le cas d'une mesure XPS avec le faisceau X le plus petit et pour un pourcentage de germanium de 29,8%, l'erreur de mesure commise par la technique hybride {XPS/XRR} est de plus ou moins 0,65%. Cette erreur est supérieure à celle obtenue dans la partie précédente, ainsi la valeur du Cpm va être inférieure à 3. Nous pouvons cependant calculer la tolérance du procédé ($USL - LSL$) pour obtenir un Cpm de 3 :

$$USL - LSL = 6\sigma_{MS}.Cpm = 6 \cdot 0,65 \cdot 3 = 11,7\%$$

Ainsi, avec cette technique de métrologie hybride, il est possible de suivre le pourcentage de germanium sur lot avec une tolérance de $\pm 5,85\%$.

Afin d'améliorer ce résultat, des essais d'allongement du temps d'acquisition par XPS ont été entrepris, passant de deux minutes par point à trois minutes, puis à quatre minutes. Cependant ces deux essais ont montrés des résultats similaires à une acquisition de deux minutes par point. Une augmentation de l'énergie de passage de l'analyseur pourrait être un axe d'amélioration. En effet, plus l'énergie de passage est grande et plus la sensibilité augmente.

2.7. Conclusion

La nécessité de suivre avec précision, en milieu industriel, le pourcentage de germanium et l'épaisseur du canal de grille de SiGe juste après épitaxie nous a amené à développer une métrologie hybride, mêlant XPS et XRR. **Cette technique hybride, particulièrement adaptée à la caractérisation de couche ultrafines (<80Å) en milieu industriel s'est révélée être une technique viable pour déterminer de façon précise l'épaisseur de la couche de SiGe et sa composition en germanium.**

L'index de capabilité de cette technique, caractérisant la sensibilité de celle-ci, a pu être ensuite être déterminé en milieu industriel. **Cet index s'est révélé acceptable lorsque la taille faisceau de la mesure XPS utilisée est la plus grande (i.e. 145µm). Ainsi cette technique peut être utilisée pour assurer le suivi des équipements de dépôt. Pour la taille du faisceau XPS la plus petite (i.e. 50µm), un suivi sur lot est possible pour une tolérance de $\pm 5,85\%$.**

3. Conclusion

Nous avons montré, en comparant à d'autres techniques de mesure d'épaisseur (ellipsométrie, XRR) que **l'XPS était une technique adaptée à la mesure d'épaisseur de la couche High- κ et de la couche interfaciale**. La mesure en milieu industriel des épaisseurs de l'empilement High- κ /couche interfaciale va pouvoir être implémentée sur l'XPS industriel. La capacité de cette technique pour assurer le suivi et le contrôle de ces couches sera détaillée dans le *Chapitre IV*.

Nous avons pu mettre en évidence les effets de diffusion élastique qui apparaissent lors d'une mesure XPS grâce à la mesure en angle, possible par pARXPS. Si l'information angulaire permet d'accéder à des mesures d'épaisseur plus fiables, les effets de diffusion élastique, prédominants à grand angle de photoémission, perturbent cette mesure. Comme attendu, ces phénomènes de diffusion élastique se sont d'ailleurs révélés plus importants dans l'empilement $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ que pour une couche simple d'oxyde de silicium ; ceci étant dû à une densité plus importante de la couche de HfO_2 . **Cette étude a permis de conclure sur les gammes d'angles utilisables, par pARXPS, pour réaliser des mesures d'épaisseur de couche simple SiO_2 ou de l'empilement $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$, sans être perturbé par ces effets de diffusion élastique.**

Nous avons ensuite développé et validé **une technique de métrologie hybride entre XPS et XRR permettant de mesurer l'épaisseur et la composition de couches fines de SiGe déposées sur silicium**. En effet la comparaison avec d'autres techniques adaptées à ce type de mesures, mais non disponibles en milieu industriel (Raman, SIMS), a permis de valider la justesse de cette mesure. L'intérêt de cette technique pour l'étude de couches ultrafines ($<80\text{\AA}$) a pu également être montré.

Après avoir déterminé expérimentalement certains paramètres physiques utiles à la mesure hybride sur l'XPS industriel, une étude de l'erreur de mesure a pu être réalisée. **L'évaluation de la capacité de cette technique d'hybridation entre XPS et XRR, au travers de mesures de répétabilité et de reproductibilité, a montré des résultats acceptables pour assurer le suivi des équipements de dépôt. Pour un suivi sur lot, cette technique a montré être capable pour une tolérance de $\pm 5,85\%$** . Des améliorations (*e.g.* sur l'énergie de passage de l'analyseur) sont à envisager si l'on souhaite utiliser cette technique pour un suivi sur lot avec une tolérance de $\pm 1\%$.

Après avoir étudié l'utilité de l'XPS pour caractériser des empilements présentant des compositions constantes avec la profondeur, nous allons nous intéresser dans le chapitre suivant à l'étude de couches hétérogènes par XPS.

Bibliographie

[CHA03] D. Chandler-Horowitz, N.V. Nguyen, and J.R. Ehrstein, "Assessment of Ultra-Thin SiO₂ Film Thickness Measurement Precision by Ellipsometry", *AIP Conference Proceedings*, 683, (2003), p. 326-330.

[CHI03] W.W. Chism, A. C. Diebold, and J. Price, "Optical Metrology for Ultra-thin Oxide and High- κ Gate Dielectrics", *Characterization and Metrology for VLSI Technology*, *AIP Conference Proceedings*, 683, (2003), p 124-128.

[COL00] D.A. Cole, J.R. Shallenberger, S.W. Novak, R.L. Moore, M.J. Edgell, S.P. Smith, C.J. Hitzman, J.F. Kirchhoff, E. Principe, W. Nieveen, F.K. Huang, S. Biswas, R.J. Bleiler, and K. Jones, "SiO₂ thickness determination by x-ray photoelectron spectroscopy, Auger electron spectroscopy, secondary ion mass spectrometry, Rutherford backscattering, transmission electron microscopy, and ellipsometry", *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 18(1), (2000), p. 440-444.

[DUR15] A. Durand, D. Rouchon, D. Le-Cunff, and P. Gergaud, "Micro-Raman spectroscopy as a complementary technique to high resolution X-ray diffraction for the characterization of Si_{1-x}Ge_x thin layers", *Physica Status Solidi C*, 12(3), (2015), p. 304-309.

[EHR03] J. Ehrstein , C. Richter , D. Chandler-Horowitz , E. Vogel , D. Ricks, C. Young, S. Spencer, S. Shah , D. Maher, B. Foran, A. Diebold, and P. Yee Hung, "Thickness Evaluation for 2nm SiO₂ Films, a Comparison of Ellipsometric, Capacitance-Voltage and HRTEM Measurements", *Characterization and Metrology for ULSI Technology*, *AIP Conference Proceedings*, 683, (2003), p. 331-336.

[FUL92] J.E. Fulghum, R. Stokell, G. McGuire, B. Patnaik, N. Yu., Y.J. Zhao, and N. Parik, "Determination of Si2p electron attenuation lengths in SiO₂", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 60(2), (1992), p. 117-125.

[GAV07] M. Gavelle, E. Scheid, F.Cristiano, C. Armand, J.-M. Hartmann, Y. Campidelli, A. Halimaoui, P.-F. Fazzini, and O. Marcelot, "Detection of C_{s2}Ge⁺ clusters for the quantification of germanium atoms by secondary ion mass spectrometry: Application to the characterization of Si_{1-x}Ge_x layers (0≤x≤1) and germanium diffusion in silicon", *Journal of Applied Physics*, 102(7), (2007), p. 074904.

[HOC88] M.F. Hochella Jr., and A.H. Carim, "A reassessment of electron escape depths in silicon and thermally grown silicon dioxide thin films", *Surface Science*, 197(3), (1988), p. L260-L268.

[HOS16] M. Hossain, G. Subramanian, D. Triyoso, J. Wahl, T. Mcardle, A. Vaid, A.F. Bello, W.T. Lee, M. Klare, M. Kwan, H. Pois, Y. Wang, and T. Larson, “XPS-XRF hybrid metrology enabling FDSOI process”, *SPIE Proceedings*, 9778, (2016).

[JAB10] A. Jablonski, “Determination of surface composition by X-ray photoelectron spectroscopy taking into account elastic photoelectron collisions”, *Analytical Sciences*, 26(2), (2010), p. 155-164.

[JIA06] Z.X. Jiang, K. Kim, J. Lerma, A. Corbett, D. Sieloff, M. Kottke, R. Gregory, and S. Schauer, “Quantitative SIMS analysis of SiGe composition with low energy O_2^+ beams”, *Applied Surface Science*, 252(19), (2006), p. 7262-7264.

[KAS95] E. Kasper, *Properties of Strained and Relaxed Silicon Germanium*, INSPEC, London, (1995).

[KIM07] K. Kimura, K. Nakajima, T. Conard, and W. Vandervorst, “Influence of elastic scattering of photoelectrons on angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy”, *Applied Physics Letters*, 91(10), (2007), p. 104106.

[LEV01] M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev, and M.S. Shur, *Properties of advanced semiconductor materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*, John Wiley & Sons, New York, (2001).

[LHE14] B. L'herron, N. Loubet, Q. Liu, S. Farhat, J. Fullam, J. Gaudiello, S. Rangarajan, B. Sun, W.T. Lee, M. Klare, H. Pois, M. Kwan, Y. Wang, T. Larson, R. Wacquez, and S. Maitrejean, “Silicon-Germanium (SiGe) composition and thickness determination via simultaneous smallspot XPS and XRF measurements”, *Advanced Semiconductor Manufacturing Conference (ASMC) 25th Annual SEMI*, (2014), p. 26-30.

[POW11] C.J. Powell, W.S.M. Werner, and W. Smekal, “Effects of elastic scattering and analyzer-acceptance angle on the analysis of angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy data”, *Surface and Interface Analysis*, 43(7), (2011), p. 1046-1056.

[RIC01] C.A. Richter, N.V. Nguyen, E.P. Gusev, T.H. Zabel, and G.B. Alers, “Optical and electrical thickness measurements of alternate gate dielectrics: A fundamental difference”, *Characterization and Metrology for VLSI Technology 2000*, (2001), p. 134-139.

[ROU14] D. Rouchon, M. Mermoux, F. Bertin, and J.M. Hartmann, “Germanium content and strain in SiGe alloys characterized by Raman spectroscopy”, *Journal of Crystal Growth*, 392, (2014), p. 66-73.

[SEA01] M.P. Seah, and I.S. Gilmore, “Simplified equations for correction parameters for elastic scattering effects in AES and XPS for Q , b and attenuation length”, *Surface and Interface Analysis*, 31(9), (2001), p. 835-846.

[SEA02] M.P. Seah, and S.J. Spencer, “Ultrathin SiO₂ on Si II. Issues in quantification of the oxide thickness”, *Surface and Interface Analysis*, 33(8), (2002), p.640-652.

[SEA04] M.P. Seah, “Ultrathin SiO₂ on Si. VI. Evaluation of uncertainties in thickness measurement using XPS”, *Surface and Interface Analysis*, 37(3), (2004), p.300-309.

[SEA05] M.P. Seah, “Accurate Thickness Measurements in Thin Films with Surface Analysis”, *Journal of Surface Analysis*, 12(2), (2005), p.70-77.

[SON05] G. Song , X. Yang , M. Tao, and J. Huang, “Nondestructive Thickness Determination of High- κ Dielectric HfO₂ and Interfacial Oxide by Spectroscopic Ellipsometry”, *AIP Conference Proceedings*, 788, (2005), p. 177-181.

Chapitre IV

*Caractérisation par XPS de couches
minces hétérogènes*

L'information apportée par une mesure XPS angulaire permet d'accéder aux profils chimiques des couches étudiées, comme nous l'avons vu au *Chapitre II*. **Ainsi, l'étude présentée dans ce chapitre se concentre sur l'étude par XPS d'empilements présentant des compositions hétérogènes avec la profondeur.**

Dans une première partie nous nous appliquerons à valider la reconstruction de profil chimique par pARXPS sur des empilements représentatifs de l'empilement de grille. Pour cela une comparaison des profils obtenus par pARXPS et par MEIS a été réalisée afin de valider cette technique sur les matériaux HfON, SiON et SiGe, sur des échantillons élaborés spécifiquement pour cette étude.

Dans une seconde partie, nous appliquerons cette technique au réel empilement HKMG HfON/SiON afin de déterminer avec précision la répartition de l'azote (paramètre déterminant pour assurer l'intégrité du composant final). Une comparaison avec une mesure par XPS angulaire utilisant le rayonnement synchrotron viendra valider les profils obtenus. Enfin, un transfert de cette information sur l'XPS industriel a permis d'améliorer le suivi en ligne de cet empilement par XPS.

Au niveau du canal de grille de SiGe, la maîtrise du profil de germanium dans le canal de grille est nécessaire afin d'optimiser les caractéristiques du transistor. Ainsi, une connaissance parfaite de l'influence des différentes conditions expérimentales de réalisation du procédé de condensation sur le profil de germanium est primordiale afin d'en contrôler au mieux le profil final.

La technique de reconstruction de profil chimique par pARXPS a été choisie pour accéder au profil de germanium. Cependant, une étude préalable de la gamme d'utilisation en épaisseur de cette technique sur un empilement SiO₂/SiGe (représentatif du procédé de condensation) est nécessaire. Pour cela une étude de la variation des profils obtenus par pARXPS en fonction de l'épaisseur de la couche de SiO₂ et de la composition en germanium de la couche de SiGe a été réalisée sur des échantillons élaborés spécifiquement pour cette étude.

Une fois la gamme d'utilisation en épaisseur déterminée, une application directe de cette technique, sur des empilements industriels présentant différentes conditions de réalisation, a pu être réalisée.

1. Validation de la profilométrie par pARXPS

La connaissance des profils chimiques des couches de l'empilement de grille HfON/SiON, ainsi que ceux du canal de grille de SiGe, est indispensable. La reconstruction de profil par pARXPS est une solution pour avoir accès à ces informations. Cependant, avant d'appliquer cette technique sur l'empilement de grille réalisé en ligne de fabrication, une validation de cette technique est impérative.

1.1. Validation par MEIS de la reconstruction de profil par pARXPS

Il est très difficile de trouver des techniques quantitatives donnant accès aux profils de composition sur des épaisseurs aussi faibles. Ainsi, pour valider la technique de reconstruction de profil par pARXPS, nous avons choisi de comparer les profils obtenus par

pARXPS avec ceux obtenus par MEIS sur des échantillons élaborés spécifiquement pour cette étude. Pour toutes les reconstructions de profil chimique obtenues par pARXPS dans ce travail de thèse, aucune contrainte sur la structure des échantillons mesurés (telle que la nature des couches, la stœchiométrie des éléments ou encore la présence du substrat) n'a été appliquée sur les calculs d'entropie maximale. Bien que cette technique engendre des profils moins lisses et moins abrupts, le choix d'une « non contrainte » des calculs se justifie par une volonté de tester les limites de la technique de reconstruction de profil chimique par pARXPS dans le cas où la nature de l'échantillon n'est pas connue. De plus, les contraintes sur le calcul peuvent engendrer des effets non désirés sur les profils, dont on s'affranchit lorsque le calcul est réalisé sans contrainte.

1.1.1. Empilement HfON/SiON

Afin de se placer dans des conditions favorables aux deux techniques, nous avons travaillé sur des couches minces présentant un pourcentage relatif d'azote plus élevé que celui présent dans les couches industrielles (environ 5%). L'objectif étant ici de valider la reconstruction de profil chimique par pARXPS.

Ainsi deux échantillons de référence, SiON/Si et HfON/SiON/Si, ont été réalisés. Les profils obtenus par MEIS et par pARXPS ont ensuite pu être analysés et comparés. La *Figure 78* présente les reconstructions de profil obtenues par pARXPS sur ces deux échantillons :

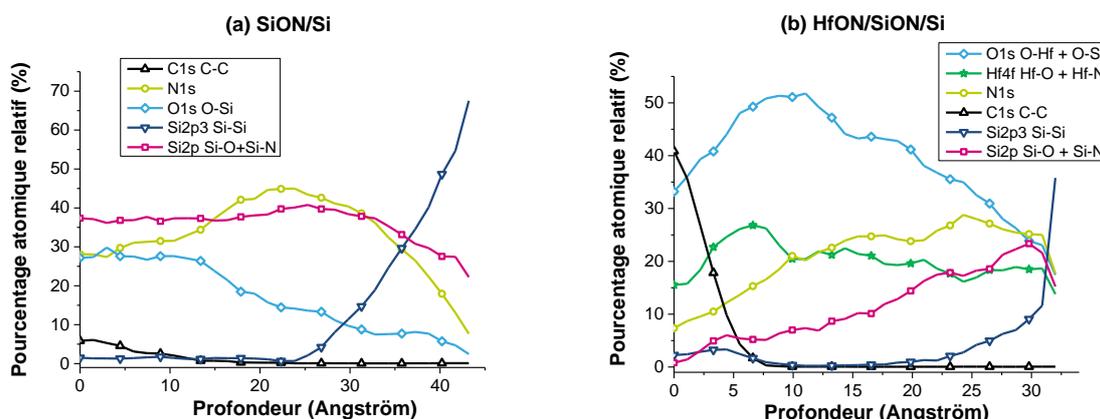


Figure 78 : Reconstructions de profil obtenues par pARXPS des échantillons SiON/Si (a) et HfON/SiON/Si (b) fortement nitrurés.

Le logiciel Advantage, développé par ThermoFisher Scientific, a été utilisé pour obtenir ces profils. Ces derniers ont été obtenus sans appliquer de contrainte ou de modèle prédéfini sur les calculs (pas de contrainte stœchiométrique ou de contrainte sur le profil du substrat). Seuls les six premiers angles de photoémission ont été utilisés (entre 23,75° et 61,25°) les phénomènes de diffusion élastique devenant trop importants au-delà de 60°, comme vu dans le *Chapitre II*. Les profils d'azote et d'oxygène ont été obtenus en considérant l'aire totale sous ces deux pics. Sur ces graphiques les pourcentages atomiques relatifs sont représentés en fonction de la profondeur (0 représente la surface de l'échantillon).

Les épaisseurs de ces couches ont pu être déterminées par pARXPS. Pour la couche de SiON sur substrat de silicium, son épaisseur a été trouvée égale à 42Å et les couches HfON et SiON de l'empilement HfON/SiON/Si ont été trouvées égales à 15,4 Å et 11,5Å respectivement.

Pour l'échantillon SiON/Si (*Figure 78 (a)*), le profil d'azote augmente légèrement avec la profondeur puis décroît, alors que pour l'oxygène le pourcentage décroît de façon constante avec la profondeur. On peut remarquer que la variation d'oxygène (entre 28% et 5% à 40Å) est plus forte que la variation en azote (entre 28% et 45% à 25Å). La distribution du silicium associé à la couche de SiON (Si2p Si-O+Si-N) est constante avec la profondeur.

Pour l'échantillon HfON/SiON/Si (*Figure 78 (b)*), l'aire totale du pic d'azote a été considérée afin de représenter tous les atomes d'azote, indépendamment de leurs liaisons atomiques. Il en est de même pour l'oxygène. L'azote semble présenter un gradient qui augmente vers le substrat de silicium. Au contraire, l'oxygène décroît avec la profondeur.

Pour confirmer les profils obtenus à partir des spectres pARXPS, des mesures MEIS ont été réalisées. Les profils des éléments présents dans les différentes couches ont ainsi pu être déterminés. Ces mesures réalisées en angle rasant, afin d'élargir les pics MEIS, permettent d'obtenir une plus grande précision lors de la modélisation des pics. Une géométrie de type « canalisation » a également été utilisée afin de réduire la contribution du substrat de silicium. La *Figure 79* présente un schéma du système de mesure MEIS.

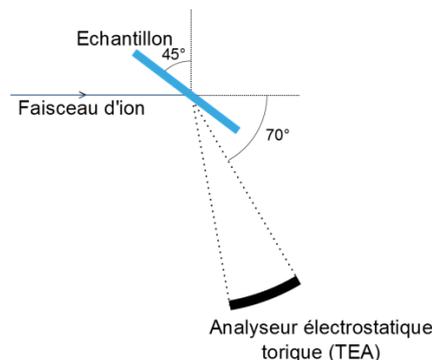


Figure 79 : Conditions expérimentales d'acquisition MEIS.

Comme vu précédemment, la reconstruction de profil chimique de l'azote obtenue par pARXPS montre une légère déplétion surfacique en azote. Afin de comparer les résultats obtenus par MEIS et pARXPS, une simulation MEIS directement élaborée à partir des profils chimiques obtenus par pARXPS a été comparée au spectre MEIS mesuré. La *Figure 80* présente cette simulation :

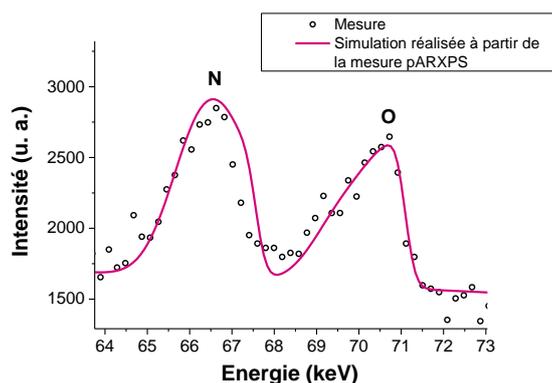


Figure 80 : Spectre MEIS mesuré des éléments azote et oxygène et spectre simulé à partir des profils chimiques obtenus par pARXPS de l'empilement SiON/Si fortement nitruré.

Comme on peut le voir, la simulation du pic d'oxygène semble cohérente avec le spectre expérimental. Ainsi, on peut affirmer que **le gradient en oxygène mesuré est similaire entre pARXPS et MEIS.**

Cependant pour l'azote cette simulation s'éloigne des points expérimentaux. En effet le pic simulé est plus large que le pic expérimental. Cette différence s'observe au niveau des hautes énergies du pic d'azote, représentatif de la surface de l'échantillon. Cette mesure indique donc que l'on ne voit pas d'azote à la surface de l'échantillon par MEIS, contrairement aux résultats pARXPS. Ceci peut s'expliquer par la méthode utilisée pour obtenir les reconstructions de profil chimique par pARXPS. Comme expliqué précédemment, les deux angles les plus rasants ($68,75^\circ$ et $76,25^\circ$) ne sont pas pris en compte afin d'éviter la détérioration des profils due aux phénomènes de diffusion élastique. Cependant, ces deux angles correspondent aux angles les plus sensibles à la surface. **Ainsi retirer les spectres obtenus à ces deux angles entraîne une perte d'information à l'extrême surface de l'échantillon, ce qui peut expliquer que la mesure par pARXPS ne soit pas sensible à la chute du pourcentage d'azote à l'extrême surface.** Les résultats MEIS ne sont donc pas incompatibles avec les reconstructions de profil obtenues par pARXPS. **Le MEIS apparaît simplement ici plus sensible à l'extrême surface.**

Afin de valider la déplétion surfacique en azote, nous avons comparé trois simulations : une simulation sans azote en surface, et deux simulations avec respectivement 3% et 6% d'azote en surface. Ces trois simulations sont représentées *Figure 81* :

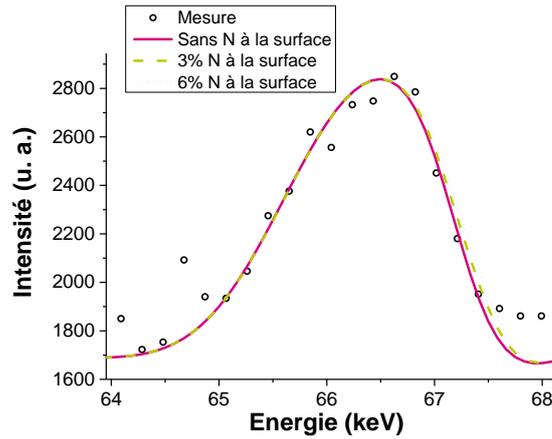


Figure 81 : Spectre MEIS mesuré de l'azote et comparaison de simulations avec et sans azote à la surface.

Afin d'obtenir une comparaison plus quantitative entre les spectres simulés et le spectre mesuré, nous allons introduire un paramètre χ^2 , comme indicateur de la qualité de la simulation. Ici, nous utiliserons le paramètre χ^2 de Pearson, qui passe par le calcul de la somme des différences entre la mesure et la simulation :

$$\chi_j^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(M_{j,i} - F_{j,i})^2}{F_{j,i}} \quad (4.1)$$

Avec χ_j le paramètre chi associé au $j^{\text{ième}}$ pic
 $M_{j,i}$ la valeur mesurée du $j^{\text{ième}}$ pic au $i^{\text{ième}}$ point
 $F_{j,i}$ la valeur du $j^{\text{ième}}$ pic modélisé au $i^{\text{ième}}$ point

Ainsi, plus la simulation sera cohérente avec le spectre expérimental, plus la valeur de ce paramètre sera faible.

Lors de ce calcul, deux hypothèses sont faites :

- les différents pics MEIS sont indépendants et n'ont pas d'influence sur la forme des pics voisins. Ceci est vrai à condition que les pics ne soient pas trop proches les uns des autres
- l'incertitude de mesure est la même pour chaque point du spectre mesuré. La prise en compte de l'incertitude de mesure dans le calcul du paramètre χ^2 serait plus juste, cependant cette information est relativement complexe à obtenir.

Les valeurs des paramètres χ_N^2 obtenus avec ces trois simulations sont résumées dans le *Tableau 13* :

Tableau 13 : Valeurs des paramètres χ_N^2 associées aux simulations des différentes répartitions d'azote.

Simulation	Valeur de χ_N^2
Sans azote surfacique	81,5
Avec 3% d'azote surfacique	86,7
Avec 6% d'azote surfacique	99,1

Les paramètres χ^2 étant dépendants du pic analysé, il n'existe pas de critère de comparaison. Cependant, il est possible de comparer ces paramètres relativement entre eux. Ainsi, la simulation sans azote en surface est la mieux ajustée au spectre mesuré, puisqu'elle présente la plus faible valeur de χ_N^2 . La valeur du paramètre χ_N^2 pour la simulation avec 3% d'azote en surface est supérieure à celle obtenue avec la simulation sans azote surfacique, tout comme celle de la simulation avec 6% d'azote en surface. **Cette mesure MEIS permet donc d'affirmer qu'il existe une déplétion surfacique en azote, et que son pourcentage atomique relatif ne dépasse pas 3%.**

Afin de quantifier plus précisément le gradient d'azote observé par MEIS, deux simulations différentes de l'empilement SiON/Si ont été comparées :

- la première avec un gradient en azote et en oxygène. Cette simulation fut élaborée en prenant comme hypothèse de départ les profils de l'azote et de l'oxygène obtenus par pARXPS et fut ensuite modifiée et améliorée afin d'être ajustée le plus fidèlement possible au spectre mesuré.
- la seconde avec une répartition constante en azote et en oxygène sur la profondeur.

Ces deux empilements simulés par MEIS considère une couche de SiON de 37Å et sont représentés *Figure 82* :

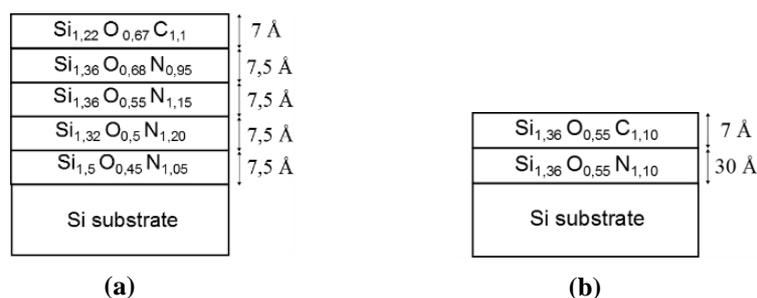


Figure 82 : Empilement simulé présentant : (a) un gradient en azote et en oxygène (b) une répartition constante en azote et en oxygène sur la profondeur.

La *Figure 83* présente ces deux simulations :

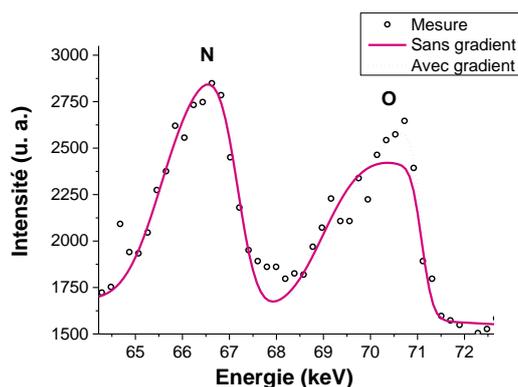


Figure 83 : Comparaison des simulations avec et sans gradient d'azote et d'oxygène.

Les valeurs des paramètres χ^2 obtenus pour ces deux simulations, en considérant séparément les pics d'azote et d'oxygène, sont détaillées dans le *Tableau 14* :

Tableau 14 : Valeurs des paramètres χ^2 associées à une simulation avec gradient et à une simulation sans gradient (d'azote et d'oxygène).

Simulation	Valeur de χ_N^2	Valeur de χ_O^2
Sans gradient	76,6	129
Avec gradient	81,5	95

Si l'on considère le pic d'azote, la différence entre les deux simulations n'est pas réellement significative. La simulation sans gradient semble être meilleure, cependant il est difficile de conclure au vu de la dispersion des points de mesure. De plus, l'azote étant un atome léger, la sensibilité de la mesure MEIS à cet atome est plus faible que pour des éléments plus lourds. Ainsi, pour cet échantillon nous ne pouvons pas discriminer un faible gradient d'une répartition constante avec la profondeur. Néanmoins, il paraît clair que l'azote ne présente pas un fort gradient.

Inversement, pour l'atome d'oxygène on peut clairement affirmer que celui-ci présente un gradient. En effet, la simulation sans gradient n'est pas du tout ajustée au pic mesuré et les valeurs du paramètre χ_O^2 sont très différentes. La mesure MEIS suggère que la stœchiométrie de l'oxygène décroît de 0,68 à 0,45 vers l'interface avec le substrat de silicium, ce qui correspond à une variation de 23% à 15% en pourcentage atomique relatif. Ce résultat est cohérent avec les résultats obtenus au pARXPS, en effet selon la reconstruction de profil chimique, le pourcentage atomique relatif de l'oxygène décroît de 27% à 8% à l'interface avec le substrat de silicium. Le pourcentage d'oxygène à l'interface avec le substrat de silicium est plus faible par pARXPS que par MEIS, ce qui peut s'expliquer par le fait que cette technique ne permet pas d'obtenir des interfaces abruptes sur des échelles de quelques angströms. En effet, on peut remarquer que le substrat de silicium n'est jamais représenté par une courbe passant rapidement de 0 à 100%, mais plutôt par une courbe qui présente un gradient sur plusieurs angströms.

Le spectre MEIS de l'échantillon SiON/Si ainsi que la simulation finale de ce spectre, obtenue après de nombreuses itérations, sont représentés sur la *Figure 84*. L'empilement utilisé pour obtenir cette simulation est celui détaillé *Figure 82 (a)* :

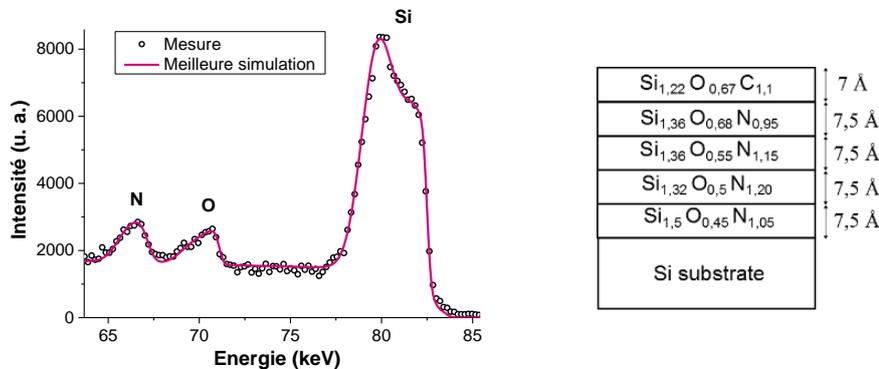


Figure 84 : Spectre MEIS mesuré et simulé de l'empilement SiON/Si fortement nitruré.

On peut remarquer que la couche surfacique contient du carbone alors que les autres n'en ont pas. Cela provient de la contamination carbonée atmosphérique lors des remises à l'air de l'échantillon.

L'azote n'est pas présent dans la première couche et sa stœchiométrie augmente légèrement avec la profondeur pour finalement diminuer dans la dernière couche. Si l'on convertit la stœchiométrie de l'azote en pourcentage atomique relatif pour les quatre couches qui en contiennent, on remarque que l'azote présente une variation de 31,8% à 39,7%, ce qui est proche de la variation observée par pARXPS (de 28% à 45%). Bien que ce résultat soit cohérent avec la mesure obtenue par pARXPS, il est à noter que la distinction entre ce faible gradient et une composition constante sur la profondeur est difficile par MEIS (comme vu précédemment).

Pour ce qui est du silicium, celui-ci présente un profil plutôt stable ce qui est également cohérent avec les mesures pARXPS.

Au vue de toutes ces considérations, **on peut conclure que la mesure MEIS reste en accord avec les différentes distributions obtenues par pARXPS.**

Un échantillon de HfON/SiON/Si a également été mesuré par MEIS dans les mêmes conditions. Le spectre obtenu par MEIS et la meilleure simulation obtenue sont représentés sur la *Figure 85* :

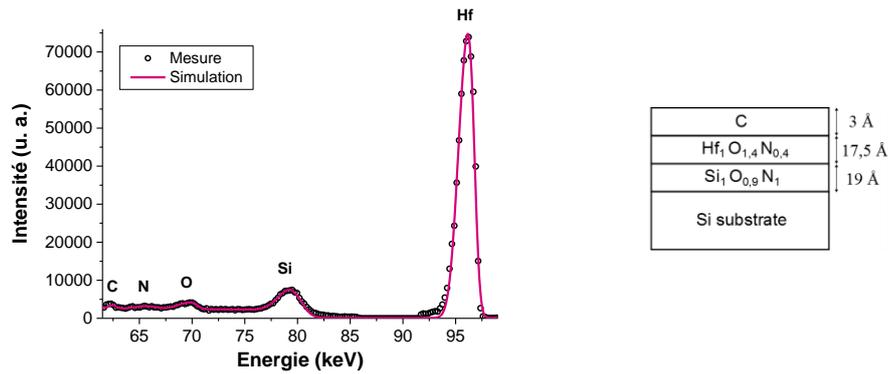


Figure 85 : Spectre MEIS mesuré et simulé de l'empilement HfON/SiON/Si fortement nitruré.

La simulation développée pour modéliser le spectre expérimental considère une couche de HfON de 17,5Å d'épaisseur et une couche interfaciale de SiON de 19Å. Ces mesures d'épaisseurs sont relativement différentes de celles obtenues par pARXPS. Cependant, la technique MEIS n'est pas une technique de référence pour les mesures d'épaisseur.

Dans cette simulation, on peut remarquer que la couche de SiON est davantage nitrurée que la couche de HfON, et inversement la stœchiométrie de l'oxygène est plus faible dans la couche de SiON que dans la couche de HfON. Ce résultat est cohérent avec celui obtenu par pARXPS.

Afin d'analyser plus en détail le profil d'azote dans l'empilement HfON/SiON/Si, nous avons comparé trois simulations :

- une première avec un gradient croissant d'azote vers le substrat de silicium (simulation représentée *Figure 85*)
- une seconde avec un gradient décroissant d'azote vers le substrat de silicium (avec une stœchiométrie en azote de 1 dans la couche de HfON et de 0,4 dans la couche de SiON)
- une troisième simulation avec une composition constante en azote dans l'empilement (0,7 dans les deux couches).

La *Figure 86* présente ces trois simulations:

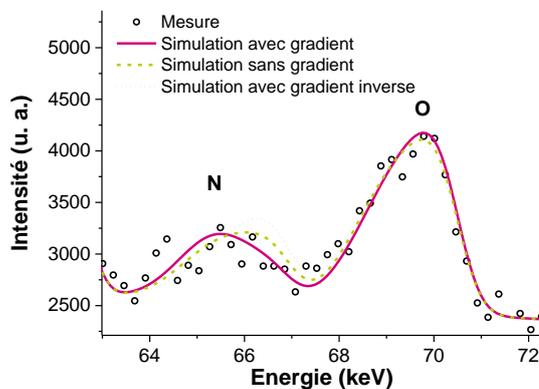


Figure 86 : Comparaison de trois simulations MEIS avec gradient, sans gradient et avec gradient inverse d'azote.

Pour évaluer la meilleure modélisation du pic d'azote, les valeurs des paramètres χ_N^2 ont été calculées et sont présentées dans le *Tableau 15* :

Tableau 15 : Valeurs des paramètres χ_N^2 associées aux simulations des différentes répartitions d'azote.

Simulation	Valeur de χ_N^2
Avec gradient	9,6
Sans gradient	11,1
Avec gradient inverse	18,8

Bien que les points expérimentaux du spectre d'azote soient assez dispersés, la simulation avec le gradient croissant d'azote vers le substrat de silicium est clairement celle qui est la mieux ajustée. Ainsi, cette mesure permet d'affirmer que l'on a plus d'azote dans la couche de SiON que dans la couche de HfON, ce qui est cohérent avec un gradient croissant d'azote vers le substrat de silicium. **La mesure MEIS est donc cohérente avec le profil d'azote obtenu par pARXPS.** Cependant, la sensibilité du MEIS ne permet pas d'obtenir un profil plus précis de l'azote à l'intérieur des couches HfON et SiON.

Ainsi, grâce à l'information angulaire et en y appliquant le principe d'entropie maximale, le pARXPS est capable de fournir des reconstructions de profil chimique de couches HfON et SiON. Une comparaison entre le pARXPS et le MEIS nous a permis ici de valider la technique de reconstruction de profil chimique par pARXPS sur les matériaux utilisés pour former la grille des technologies 14nmFDSOI et 28nmFDSOI. En effet, les profils d'azote et d'oxygène obtenus pour les deux échantillons de référence SiON/Si et HfON/SiON/Si, présentant des couches ultrafines, se sont révélés cohérents entre les deux techniques de profilométrie.

1.1.2. Canal de SiGe

Afin de valider la capacité du pARXPS à extraire des profils chimiques de couches de SiGe, deux échantillons de référence présentant chacun un gradient de germanium différent ont été réalisés par épitaxie. Le premier échantillon présente un gradient de germanium qui évolue de 30% à la surface à 10% en profondeur, le second présente également un gradient décroissant avec la profondeur, de 55% à 35%. Les deux couches de SiGe ont une épaisseur attendue de 10nm et sont encapsulés par une couche de silicium de 2nm, afin d'éviter l'oxydation de SiGe. La *Figure 87* représente schématiquement ces deux échantillons :

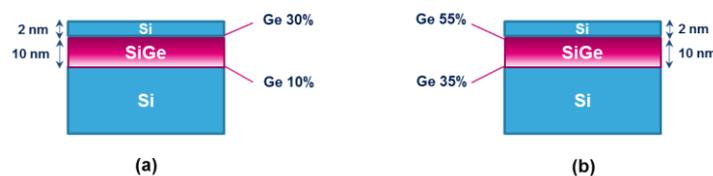


Figure 87 : Echantillons de SiGe avec gradient de germanium (de 30% à 10% (a) et de 55% à 35% (b)).

Ces deux échantillons ont été analysés par pARXPS et MEIS. Les profils chimiques obtenus grâce à ces deux techniques ont été comparés afin d'établir la validité de la technique pARXPS sur ces types échantillons. Pour les mesures pARXPS, les spectres Si2p, Ge3d, O1s and C1s ont été acquis sur huit angles de photoémission entre 23,75° et 76,25°. Les mesures MEIS ont été réalisées en mode « random » afin de bien pouvoir visualiser les gradients de germanium. En effet, le SiGe étant déposé par épitaxie sur substrat de silicium, il possède un réseau cristallin aligné par rapport à celui du silicium. Ainsi si l'on canalise dans le substrat de silicium, on canalise également en partie dans le SiGe, ce qui va diminuer considérablement le niveau du signal du germanium.

Les reconstructions de profil chimique obtenues par pARXPS de ces deux échantillons sont représentées *Figure 88* :

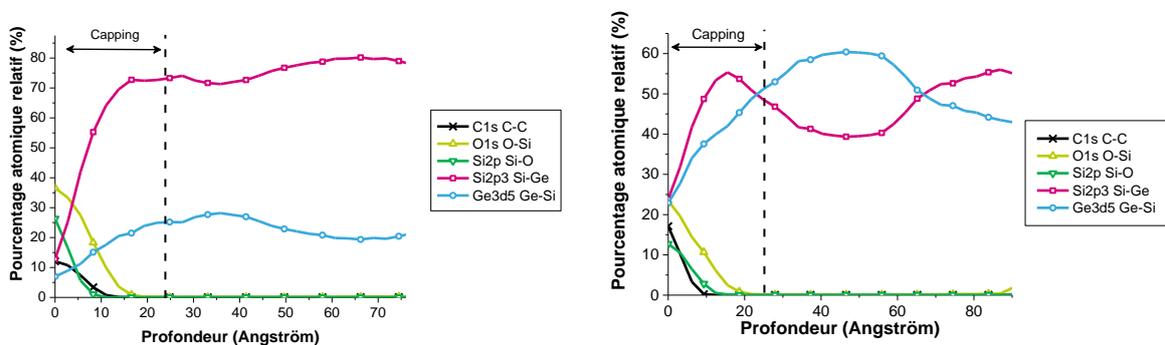


Figure 88 : Reconstructions de profil chimique par pARXPS de l'échantillon de référence Si/SiGe/Si avec gradient de germanium de : (a) 30% à 10% et (b) 55% à 35%.

Pour les deux reconstructions de profil, la couche surfacique comprend les 20Å de la couche d'encapsulation et une couche de contamination carbonée à l'extrême surface. Ces épaisseurs ont été mesurées par MEIS. Une oxydation de la couche de silicium en surface est observée : les profils associés aux pics Si2p Si-O et O1s O-Si sont dus à cette oxydation.

Pour l'échantillon (a), la composition en germanium (courbe bleue) décroît sous la couche d'encapsulation, avec un maximum de 28%, jusqu'à 18% en profondeur. La courbe de germanium semble indiquer que le germanium a diffusé dans la couche d'encapsulation. On peut également remarquer que la composition en germanium minimum dans la couche de SiGe (18%) est plus importante que la valeur attendue. Ceci s'explique par la profondeur d'analyse du pARXPS, qui ne dépasse pas les 80Å dans ce cas. Pour être plus quantitatif, le signal pARXPS est principalement composé d'électrons provenant d'une profondeur de $3\lambda \cdot \cos\theta$, avec λ la longueur d'atténuation des photoélectrons et θ l'angle de photoémission. Les longueurs d'atténuation des électrons issus des orbitales Ge3d et Si2p dans une couche de SiGe avec 10% de germanium sont respectivement de 28,1Å et 26,8Å. Ainsi, pour le plus petit angle de photoémission accessible au pARXPS (23,75°), ceci représente une épaisseur sondée de 77,2Å pour les électrons issus de l'orbitale Ge3d et de 73,6Å pour les électrons issus de l'orbitale Si2p. L'épaisseur totale de l'empilement couche d'encapsulation+SiGe étant plus grande que la profondeur d'analyse, on ne peut pas analyser l'interface entre la

couche de SiGe et le substrat de silicium par pARXPS. Cependant, il n'était pas possible de réaliser une épaisseur plus fine pour la couche d'encapsulation. Les résultats pARXPS sont donc cohérents avec les valeurs attendues.

Pour l'échantillon (b), on retrouve le gradient décroissant de germanium (courbe bleue) dans la couche de SiGe, la composition en germanium évoluant de 59%, à son maximum, jusqu'à 43% en profondeur. Le maximum du spectre de germanium n'est pas situé juste derrière l'interface avec la couche d'encapsulation, ceci est dû au fait que cette technique ne permet pas d'avoir des interfaces nettes sur des échelles de quelques angströms. Le pARXPS permet donc de mettre en évidence un gradient de germanium décroissant. Encore une fois la composition en germanium minimum dans la couche de SiGe (43%) est plus importante que la valeur attendue de 35%. Ceci est encore dû à la profondeur d'analyse du pARXPS. De plus, le maximum de la composition en germanium est de 59% au lieu des 55% attendus.

Pour valider ces reconstructions de profil par pARXPS, ces échantillons ont également été mesurés par MEIS en angle rasant, afin de distendre les pics MEIS et d'obtenir une caractérisation plus fine de l'échantillon. Comme dit précédemment, ces mesures ont été faites sans canaliser dans le substrat de silicium afin de ne pas réduire le signal issu de la couche cristalline de SiGe.

Pour analyser le gradient par MEIS de l'échantillon (a), trois simulations ont été réalisées :

- une simulation avec quatre couches de 2,45 nm d'épaisseur, présentant des compositions en germanium, de la couche supérieure à la couche inférieure, de : 28%, 25%, 18% et 13%
- une simulation avec deux couches de 4,9 nm d'épaisseur, une couche supérieure avec 30% de germanium et une couche inférieure avec 10% de germanium
- une simulation avec une composition constante en germanium à 20% sur 9,8 nm.

La *Figure 89* présente la comparaison de ces trois simulations :

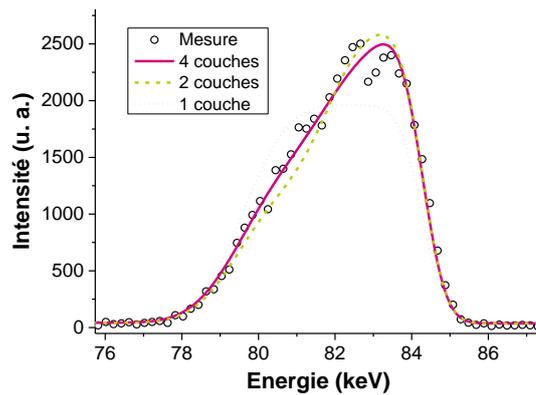


Figure 89 : Pic MEIS de germanium Ge mesuré et simulé (avec quatre, deux et une couches) de l'échantillon de référence Si/SiGe/Si avec un gradient de germanium de 30% à 10%.

Afin de comparer ces trois simulations, le paramètre χ^2 a été calculé pour chacune des simulations. Les valeurs de ce paramètre, pour ces trois cas de figure, sont récapitulées dans le *Tableau 16* :

Tableau 16 : Valeur des paramètres χ_{Ge}^2 pour les trois différentes simulations du pic MEIS de germanium.

Simulation	χ_{Ge}^2
Avec quatre couches de SiGe	407,8
Avec deux couches de SiGe	625,7
Avec une couche de SiGe	2370,2

Avec cette comparaison, il est clair que la simulation avec quatre couches est celle qui est le mieux ajustée à la mesure expérimentale, puisqu'elle présente le paramètre χ_{Ge}^2 le plus faible. Ainsi, le gradient en germanium est donc validé par MEIS.

La *Figure 90* présente le pic de germanium mesuré par MEIS ainsi que la simulation optimisée de ce pic, correspondant à la simulation «4 couches» de la *Figure 89*. L'empilement de SiGe utilisé dans la simulation est également représenté sur cette figure (couche d'encapsulation + couche de SiGe).

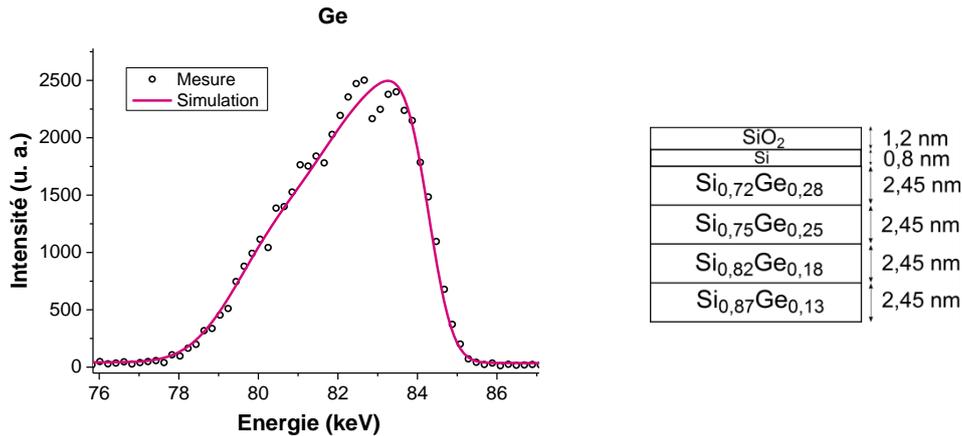


Figure 90 : Pic MEIS mesuré et simulé du pic de germanium, et représentation de l'empilement utilisé dans la simulation de l'échantillon avec gradient de germanium de 30% à 10%.

On peut noter que la stœchiométrie du germanium évolue de 0,28 juste en dessous de la couche d'encapsulation de silicium puis diminue pour atteindre 0,13 dans la dernière couche, juste au-dessus du substrat de silicium. Comme montré *Figure 89*, ce gradient est visible sur le spectre MEIS, puisque l'on peut voir que la fin du pic de germanium (vers les faibles énergies) présente une décroissance caractéristique d'un gradient. De plus, on peut noter que la mesure par MEIS nous indique la présence d'une interface nette entre le silicium de la couche d'encapsulation et la couche de SiGe. Ce résultat semble donc indiquer que le germanium ne diffuse pas dans la couche d'encapsulation. Cependant des mesures par SIMS ont montrées, tout comme la mesure par pARXPS, que le germanium diffusait dans la couche d'encapsulation. Il est donc difficile de conclure sur ce sujet.

Nous aurions pu utiliser plus de quatre couches pour simuler ce gradient plus finement. Cependant le gain apporté par une augmentation du nombre de couches est très faible. **Ainsi le résultat MEIS nous donne un résultat cohérent avec les valeurs attendues, ainsi qu'avec les profils obtenus par pARXPS.**

Afin de valider de façon quantitative la présence du gradient de germanium dans l'échantillon (b) par MEIS, une comparaison entre trois simulations a également été réalisée :

- une simulation avec quatre couches de 3,1 nm d'épaisseur, présentant des compositions en germanium, de la couche supérieure à la couche inférieure, de : 57%, 48%, 41% et 37%
- une simulation avec deux couches de 6,2 nm d'épaisseur, une couche supérieure présentant 55% de germanium et une couche inférieure présentant 37% de germanium,
- une simulation avec une couche de composition constante en germanium à 48% sur 12,4 nm.

La *Figure 91* présente la comparaison de ces trois simulations :

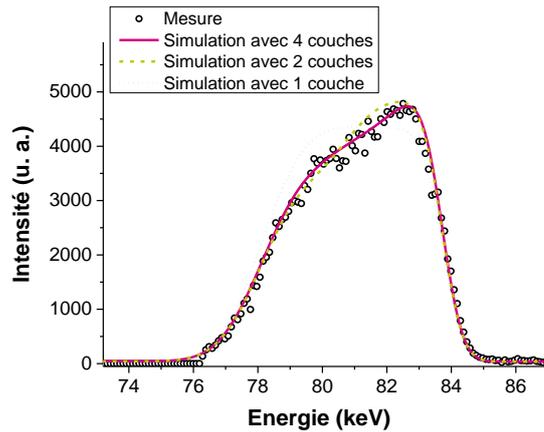


Figure 91 : Pic MEIS de germanium mesuré et simulé (avec quatre, deux et une couche) de l'échantillon de référence Si/SiGe/Si avec un gradient de germanium de 55% à 35%.

Les valeurs du paramètre χ_{Ge}^2 obtenues pour ces trois simulations sont résumées dans le *Tableau 17* :

Tableau 17 : Valeurs des paramètres χ_{Ge}^2 pour les trois différentes simulations du pic MEIS de germanium.

Simulations	χ_{Ge}^2
Avec quatre couches de SiGe	1124
Avec deux couches de SiGe	1357
Avec une couche de SiGe	6067

La simulation avec les quatre couches de SiGe est celle qui modélise le mieux les données expérimentales. En effet, c'est cette dernière qui présente le paramètre χ_{Ge}^2 le plus faible. Cette comparaison permet donc de valider la présence d'un gradient de germanium, qui évolue de 57% à 37% avec la profondeur.

Le pic MEIS mesuré de germanium et l'empilement de SiGe utilisés dans la simulation optimisée, correspondant à la simulation « 4 couches » de la *Figure 91*, sont représentés sur la *Figure 92* :

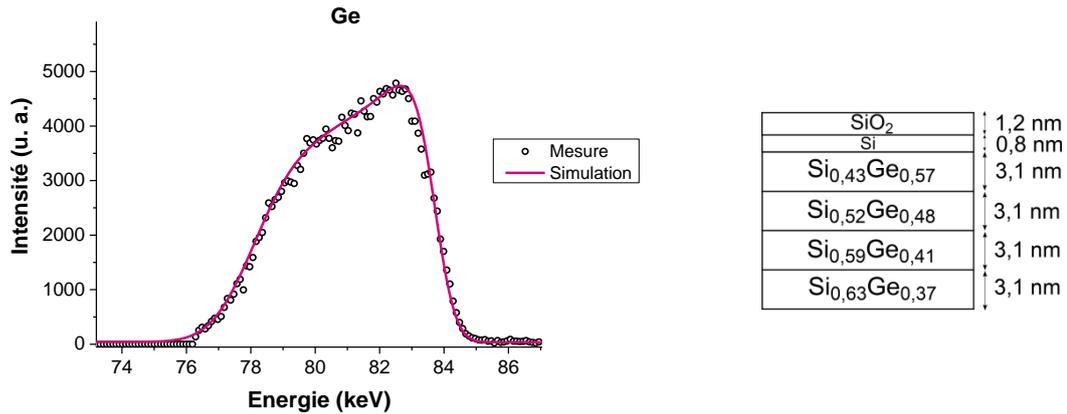


Figure 92 : Pic MEIS mesuré et simulé du pic de germanium, et représentation de l'empilement utilisé dans la simulation de l'échantillon avec gradient de germanium de 55% à 35%.

La stœchiométrie du germanium diminue avec la profondeur : de 0,57 juste en dessous de la couche d'encapsulation, pour atteindre 0,37 dans la dernière couche, juste au-dessus du substrat de silicium. Ces valeurs sont donc très proches des valeurs attendues, et la valeur maximale en germanium est également proche du résultat obtenu par pARXPS. De plus, aucun mixage entre la couche d'encapsulation de Si et la couche de SiGe n'est observé par MEIS, contrairement à la mesure par pARXPS.

Ainsi, la comparaison des profils obtenus par pARXPS et par MEIS de couches de SiGe présentant différents gradients nous a permis de valider la technique de reconstruction de profil chimique par pARXPS sur des couches de SiGe ; matériaux utilisés pour former le canal de grille des technologies 14nmFDSOI et 28nmFDSOI.

1.2. Optimisation du nombre d'angles d'acquisition

Dans le *Chapitre II*, nous avons montré que le nombre d'angles d'acquisition par pARXPS n'avait pas d'impact sur le résultat de la mesure d'épaisseur. Ainsi dans cette partie nous nous sommes penchés sur l'effet du nombre d'angles d'acquisition sur la reconstruction de profil chimique par pARXPS. Pour cela, les deux échantillons suivants ont été mesurés avec 8, 12 et 16 angles d'acquisition :

- l'échantillon de SiON fortement nitruré, mesuré dans la *partie 1.1.1.* de ce même chapitre
- l'un des échantillons HfO₂/SiO₂/Si utilisé pour la validation de la mesure d'épaisseur par XPS dans la *partie 1.4.2.* du *Chapitre III*

Pour l'échantillon de SiON/Si, une reconstruction de profil chimique a été réalisée pour chacune des trois acquisitions (8, 12 et 16 angles). Il faut noter que les acquisitions à 12 et 16 angles ont été réalisées un mois après l'acquisition à 8 angles. Une contamination carbonée plus importante est donc attendue pour ces deux mesures. Les reconstructions de profil ont été réalisées sans contrainte, en limitant la prise en compte des spectres XPS à un

angle de photoémission de 60°. La Figure 93 présente les reconstructions de profil obtenus pour ces trois acquisitions :

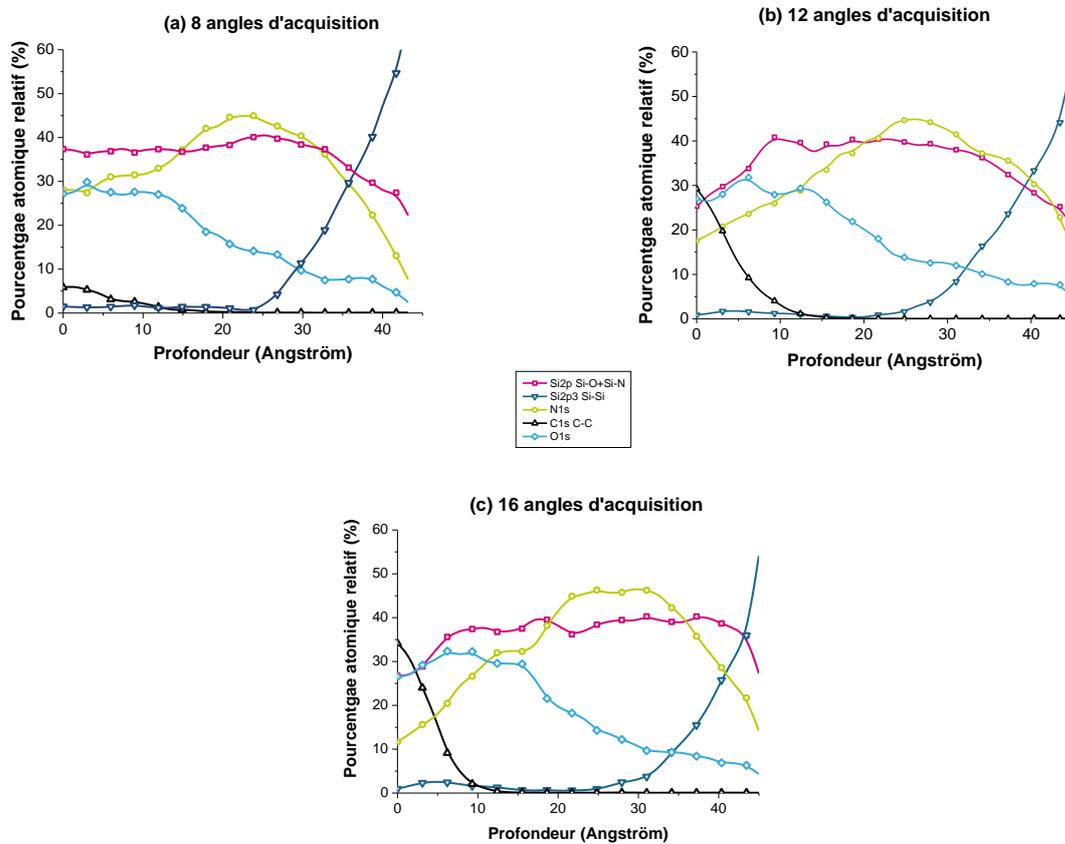


Figure 93 : Profils de l'échantillon SiON/Si obtenus par pARXPS pour une acquisition sur 8 (a), 12 (b) et 16 angles (c).

Comme attendu, le pourcentage atomique relatif du carbone à la surface est beaucoup plus important pour les acquisitions à 12 et 16 angles. Cet effet est bien visible sur les spectres XPS C1s du carbone :

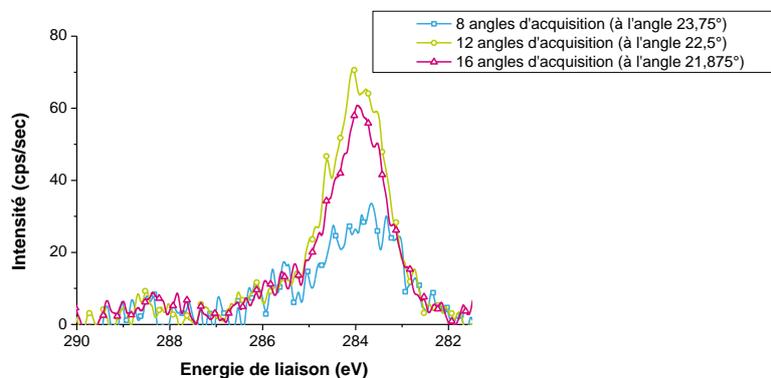


Figure 94 : Superposition des spectres C1s du carbone mesurés par pARXPS pour l'acquisition sur 8, 12 et 16 angles.

Sur les profils présentés *Figure 93*, on peut remarquer que le profil d'azote est similaire entre les acquisitions à 12 et 16 angles, avec un gradient assez marqué de l'azote avec la profondeur. Pour l'acquisition à 8 angles, le gradient d'azote est moins marqué. Ceci peut provenir d'un vieillissement de la plaque, entraînant une désorption de l'azote en surface, mais également à l'augmentation de la contamination carbonée, entraînant une diminution des pourcentages atomiques relatifs de tous les autres éléments.

Les profils des autres éléments sont eux très similaires entre les trois reconstructions de profil. Les profils obtenus avec 8 angles d'acquisition n'apparaissent pas plus bruités que ceux obtenus avec 16 angles d'acquisition. **Ainsi, une acquisition sur 8 angles semble suffisante pour obtenir des reconstructions de profil chimique significatives. En effet, le gain en information obtenu pour une acquisition sur 12 ou 16 angles n'est pas utile à la reconstruction de profil.**

Pour l'échantillon $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$, les reconstructions de profil ont également été réalisées pour les trois acquisitions. Celles-ci ont été réalisées dans les mêmes conditions, à savoir que les reconstructions de profil ont été réalisées sans contrainte sur les calculs, en limitant la prise en compte des spectres XPS à un angle de photoémission de 60° .

La *Figure 95* représente les trois reconstructions de profil :

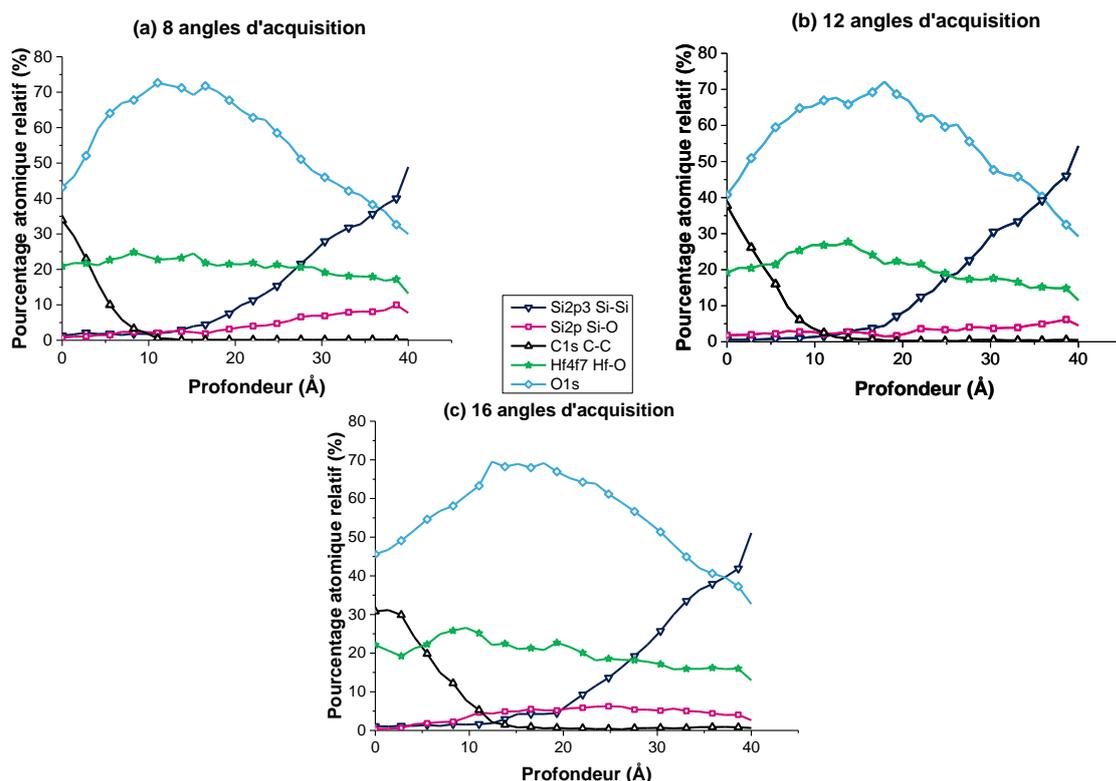


Figure 95 : Profils de l'échantillon $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ obtenus par pARXPS pour une acquisition sur 8 (a), 12 (b) et 16 angles (c).

Comme on peut le voir, le pourcentage atomique relatif du carbone augmente entre l'acquisition à 8 angles et celle à 16 angles. Ceci s'explique par le mode d'acquisition des spectres XPS. Chronologiquement, c'est l'acquisition sur 8 angles qui a d'abord été réalisée,

suivie de l'acquisition sur 12 angles pour finir avec l'acquisition sur 16 angles, les trois acquisitions étant réalisées au même point et à la suite l'une de l'autre. C'est pourquoi on retrouve plus de carbone sur les profils obtenus avec 12 et 16 angles d'acquisition que sur ceux obtenus avec 8 angles d'acquisition.

A l'exception du profil de carbone, les profils des autres éléments sont très similaires. Encore une fois, aucune amélioration particulière n'est observée entre les profils obtenus avec une acquisition sur 8 angles et ceux obtenus avec une acquisition sur 12 ou 16 angles. **L'acquisition des spectres XPS sur 8 angles de photoémission est donc suffisante.**

2. Développement de nouveaux programmes de mesure XPS pour le contrôle industriel de l'empilement HfON/SiON

Une fois la technique de reconstruction de profil par pARXPS validée pour des empilements HfON/SiON/Si, cette technique a pu être appliquée au réel empilement de grille HKMG des technologies 14nmFDSOI et 28nmFDSOI. Une détermination précise de la répartition de l'azote, en comparant notamment avec une mesure XPS angulaire utilisant un rayonnement synchrotron, nous a permis d'améliorer le suivi en ligne par XPS de cet empilement.

2.1. Etude de l'empilement HfON/SiON

Dans un premier temps, la couche interfaciale SiON seule a été analysée. Dans un second temps l'empilement High- κ /couche interfaciale (HfON/SiON) a pu être étudié.

2.1.1. Couche SiON

2.1.1.1. Analyse pARXPS

L'analyse par pARXPS de la couche de SiON sur silicium, élaborée comme décrit dans la *partie 2.2.1. du Chapitre I*, a été réalisée en utilisant huit angles d'acquisition (de 23,75° à 76,25°). Quatre spectres pARXPS ont été acquis, respectivement associés aux éléments silicium (Si2p), oxygène (O1s), azote (N1s) et carbone (C1s). La *Figure 96* présente ces spectres (à l'angle d'acquisition 23,75°) ainsi que la modélisation de ces derniers :

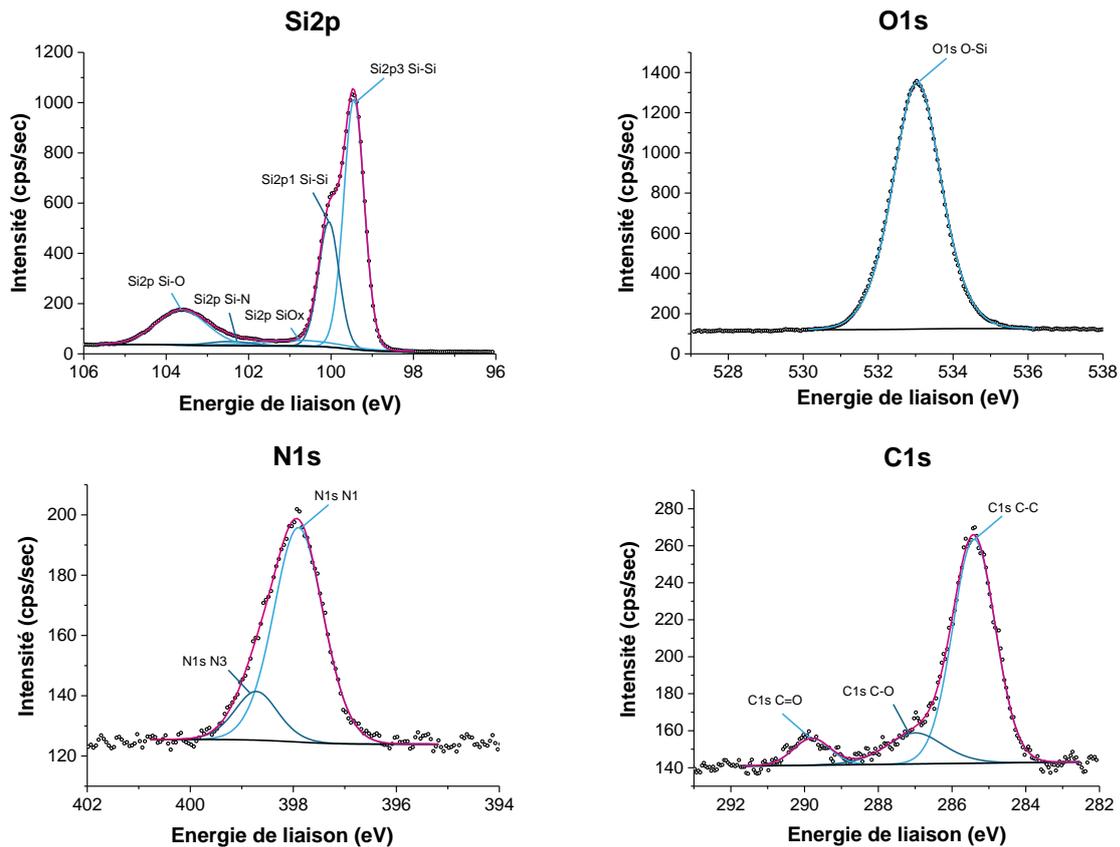


Figure 96 : Spectres pARXPS du silicium (Si2p), de l'oxygène (O1s), de l'azote (N1s) et du carbone (C1s) de l'empilement SiON/Si à l'angle 23,75°.

L'analyse des spectres conduit à la décomposition suivante :

Pour le spectre du silicium, on retrouve le doublet du substrat (Si2p3 Si-Si et Si2p1 Si-Si), ainsi que le pic associé aux liaisons Si-O de degré d'oxydation 4. En dessous de ce dernier se trouve un pic associé à la liaison Si-N. L'azote étant moins électronégatif que l'oxygène, le pic est à plus basse énergie. Enfin, le dernier pic que l'on peut voir sur ce spectre est le pic Si2p SiOx correspondant à du silicium oxydé, de degré d'oxydation inférieur à 4 : celui-ci se trouve à l'interface, puisque si son degré d'oxydation est inférieur à 4, cela signifie qu'il est engagé dans des liaisons avec de l'oxygène, mais aussi avec du silicium (le silicium du substrat). Pour ces trois derniers pics, le couplage spin-orbite n'a pas été détaillé, chaque pic comprenant ainsi en théorie les deux composantes associées au couplage spin-orbite.

Le spectre de l'oxygène présente un seul pic, associé aux liaisons O-Si. Ce pic intègre également la faible contribution des liaisons O-C. Cependant il n'est pas utile pour cette étude de différencier les deux contributions.

La contamination carbonée de surface est visible sur le spectre du carbone, qui se compose de trois pics correspondant respectivement aux environnements C-C, C-O et C=O.

Enfin, le pic N1s du SiON nitruré thermiquement peut être modélisé par deux pics, que l'on va nommer N1 et N3, suivant la nomenclature de T. Hattori et *al.* [HAT07]. La Figure 97 détaille ces deux environnements de liaison :

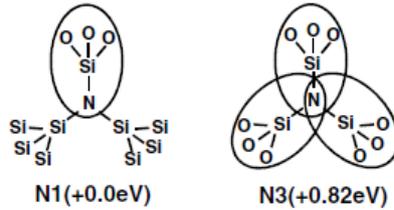


Figure 97 : Environnements de liaison de l'azote associés aux pics N1 et N3. Issu de [HAT07].

Le pic N1, qui constitue le pic principal, correspond à un atome d'azote lié à trois atomes de silicium dont deux d'entre eux ne sont liés qu'à du silicium. Ces deux derniers sont donc, a priori, deux atomes du substrat.

Le pic N3, pic de plus faible intensité, correspond à un atome d'azote lié à trois atomes de silicium eux-mêmes liés à trois atomes d'oxygène.

Ainsi le pic N1 est caractéristique de l'azote à l'interface, alors que le pic N3 est représentatif de l'azote dans le volume de la couche SiON. **Le spectre de l'azote indique donc que pour la nitruration thermique, l'azote se situerait majoritairement à l'interface avec le substrat de silicium.** La reconstruction de profil chimique va pouvoir confirmer ou infirmer cette première conclusion.

2.1.1.2. Comparaison entre XPS industriel et pARXPS

Une comparaison des spectres obtenus entre le pARXPS et l'XPS industriel sur l'échantillon SiON/Si a été réalisée. Comme vu précédemment, l'XPS industriel donne les spectres par rapport à la normale de l'échantillon alors que le pARXPS, lui, collecte les photoélectrons entre les angles 20° et 80°. Ainsi, pour être le plus cohérent possible, les spectres de l'XPS industriel seront comparés à l'angle de collecte le plus petit du pARXPS, à savoir 23,75°.

Tout comme dans le *Chapitre III*, le pic du substrat de silicium a été choisi pour recalibrer les spectres entre eux, celui du carbone ne pouvant pas être utilisé car lors de la mesure sur l'XPS industriel, la contamination carbonée n'était pas assez importante. En effet, la mesure industrielle est effectuée très peu de temps après la réalisation de la couche et cette dernière n'est pas remise à l'air entre la création et la mesure. La *Figure 98* présente une comparaison entre le spectre du carbone obtenu avec l'XPS industriel et par pARXPS. On peut voir que le spectre acquis avec l'XPS industriel présente très peu de contamination carbonée. En effet, il est très difficile de discerner les pics associés à la contamination carbonée, contrairement au spectre acquis par pARXPS, où les pics associés aux liaisons C-C, C-O et C=O sont facilement identifiables.

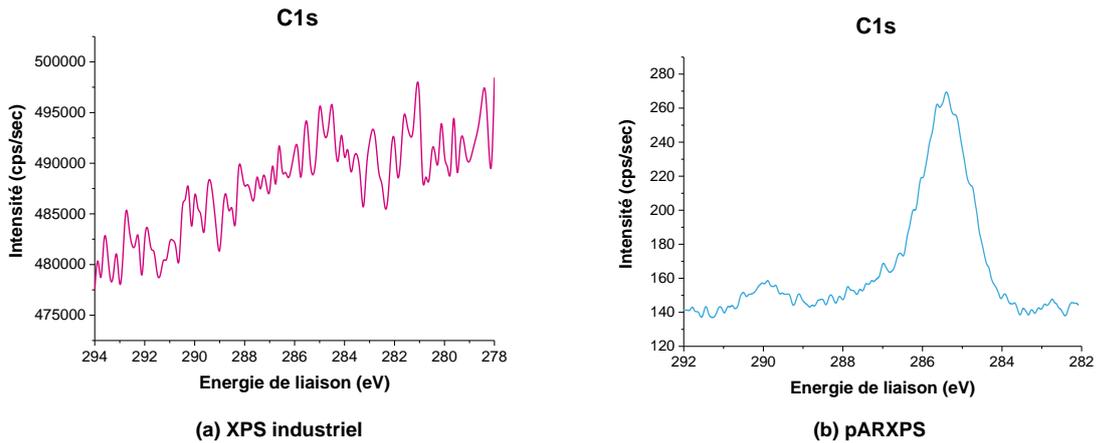


Figure 98 : Spectres du carbone (C1s) mesurés sur l'empilement SiON/Si par XPS industriel (a) et par pARXPS (b).

La *Figure 99* présente la superposition des spectres Si2p, O1s et N1s pour les deux mesures, en ayant préalablement recalé les pics par rapport au pic du substrat de silicium, et en ayant normalisé l'intensité de chaque spectre en fonction de leur maximum :

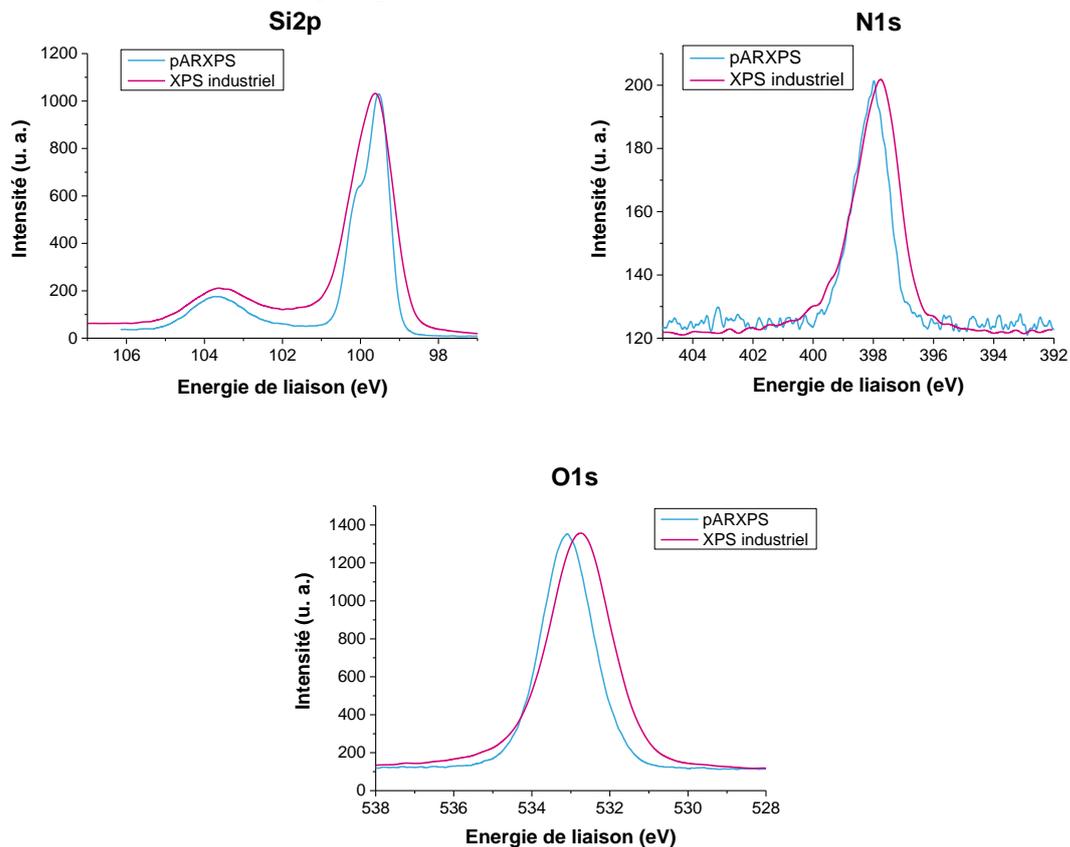


Figure 99 : Comparaison entre XPS industriel et pARXPS des spectres Si2p, N1s et O1s mesurés sur l'échantillon SiON/Si.

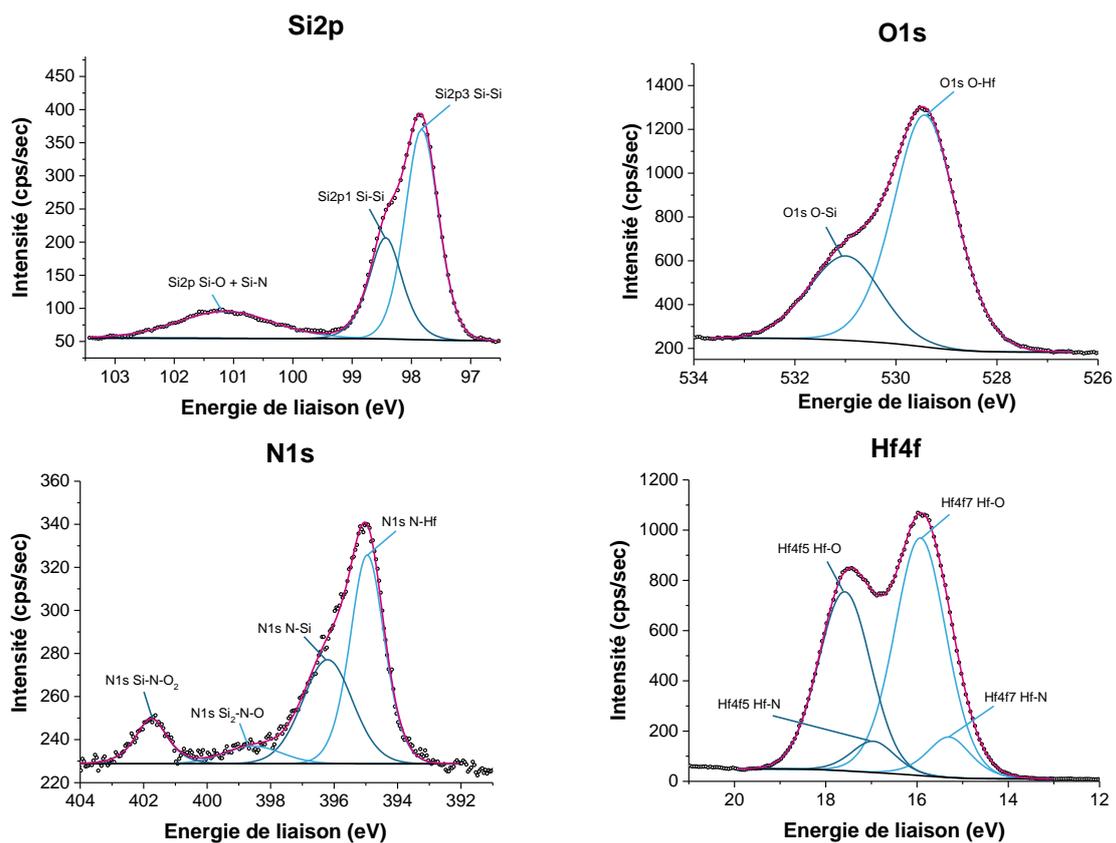
Les pics obtenus sur l'XPS industriel présentent des largeurs à mi-hauteur plus importantes. Ceci provient de la différence de résolution entre l'XPS et le pARXPS, comme évoqué dans le *Chapitre II, partie 1.8.4.* Le couplage spin-orbite de l'orbite Si2p du substrat de silicium

devient ainsi difficile à observer avec l’XPS industriel. De plus, on retrouve également un décalage en énergie des spectres d’azote et d’oxygène, qui peut certainement s’expliquer par la différence de calibration des équipements (comme expliqué dans la *partie 1.1.2.1. du chapitre III*).

2.1.2. Empilement HfON/SiON

2.1.2.1. Analyse pARXPS

L’analyse par pARXPS de l’empilement HfON/SiON sur silicium, élaborée comme décrit dans la *partie 2.2.1.* et la *partie 2.2.2.* du *Chapitre I*, a été réalisée en utilisant huit angles d’acquisition (de 23,75° à 76,25°). Cinq spectres pARXPS ont été acquis, respectivement associés aux éléments silicium (Si2p), hafnium (Hf4f), oxygène (O1s), azote (N1s) et carbone (C1s). La *Figure 100* présente ces spectres (à l’angle d’acquisition 23,75°) ainsi que la modélisation de ces spectres :



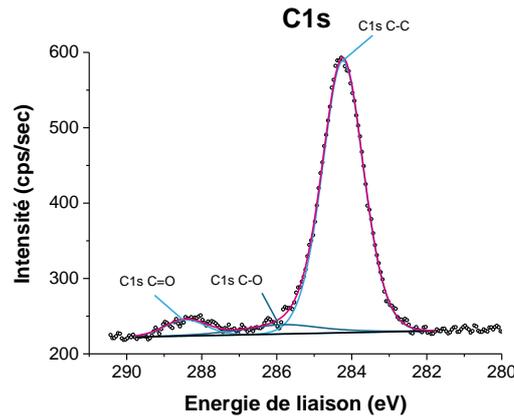


Figure 100 : Spectres XPS du silicium (Si2p), de l'hafnium (Hf4f), de l'oxygène (O1s), de l'azote (N1s) et du carbone (C1s) de l'empilement HfON/SiON/Si.

Pour le spectre du silicium, le doublet du substrat (Si2p3 Si-Si et Si2p1 Si-Si) ainsi que le pic associé au sous-oxyde du silicium (Si2p SiO_x), de degré d'oxydation inférieur à 4, sont toujours présents. Deux pics de plus hautes énergies sont associés aux liaisons Si-N et Si-O de la couche interfaciale de SiON.

Sur le spectre de l'hafnium, on trouve le doublet correspondant à la liaison Hf-O et associé à la couche de HfO₂. Cependant, la déconvolution du spectre fait aussi apparaître le doublet correspondant à la liaison Hf-N, du fait de la nitruration de la couche de HfO₂. La distance entre les deux contributions du spin-orbite a été fixée à 1,66 eV.

Le spectre de l'oxygène se compose d'un pic principal correspondant à la liaison O-Hf, représentatif de la couche de HfON. A plus basse énergie se trouve le pic correspondant à la liaison O-Si, représentatif de la couche interfaciale SiON. Le pic correspondant à la liaison O-C, dû à la présence d'une fine couche de contamination carbonée en surface, a été intégré au pic O-Si (ces deux pics étant très proches en énergie).

Le spectre de l'azote est dominé par les états de liaison N-Hf et N-Si. Deux composantes, à plus forte énergie, sont liées à la présence d'un oxynitride de silicium. Ces deux environnements de liaisons sont du type Si₂-N-O et Si-N-O₂ et correspondent à deux stœchiométries du SiON.

Le spectre de carbone, associé à cette contamination carbonée, est similaire à celui obtenu pour les plaques de SiON sur silicium.

2.1.2.2. Comparaison entre XPS industriel et pARXPS

Une comparaison des spectres obtenus entre le pARXPS et l'XPS industriel sur l'échantillon HfON/SiON/Si a également été réalisée. Encore une fois les spectres de l'XPS industriel (collectés par rapport à la normal de l'échantillon) sont comparés à l'angle de collecte le plus petit du pARXPS, et le pic du substrat de silicium est utilisé comme référence pour recalibrer les pics entre eux. La *Figure 101* présente la superposition des spectres Hf4f, Si2p, O1s et N1s pour les deux mesures :

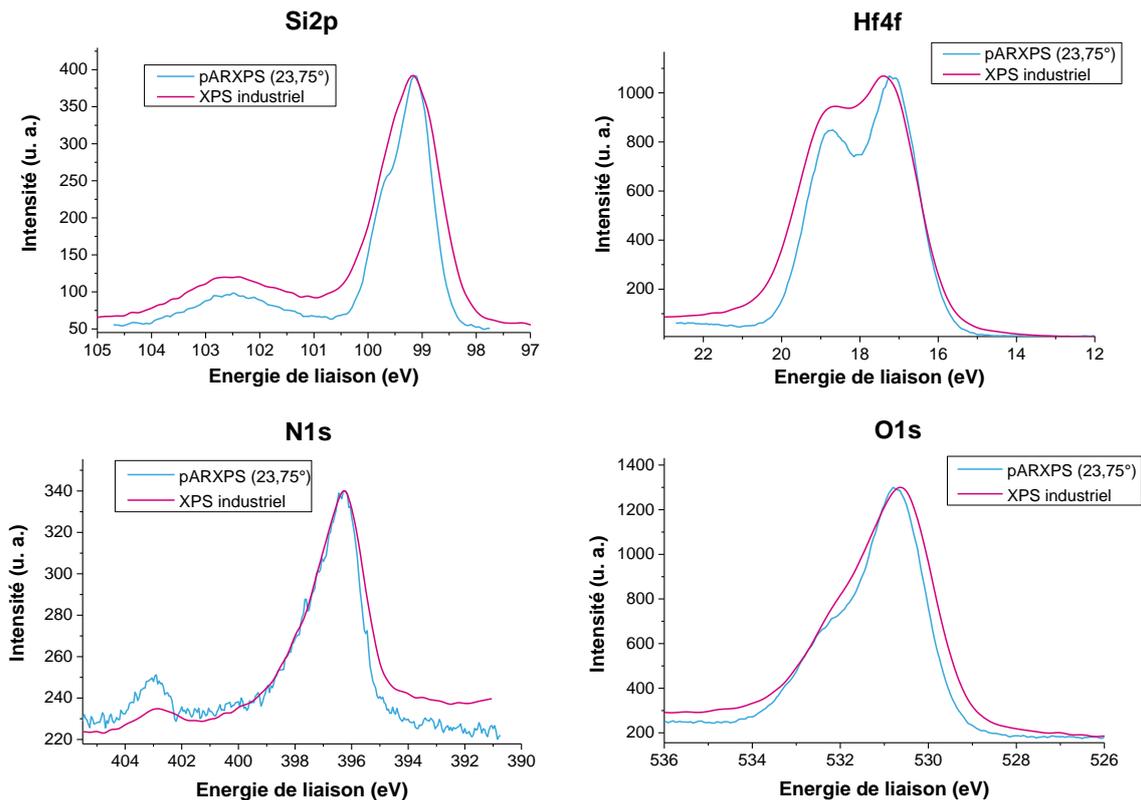


Figure 101 : Comparaison entre XPS industriel et pARXPS des spectres Si2p, Hf4f, N1s et O1s mesurés sur l'échantillon HfON/SiON/Si.

Ces spectres présentent les mêmes pics avec encore une fois un effet visible de la différence de résolution entre les deux équipements de mesure. Ainsi le couplage spin orbite du spectre Hf4f est mieux résolu avec le pARXPS. On observe également un léger décalage des pics d'hafnium, d'oxygène et d'azote, qui peut s'expliquer par la différence d'appareillage. Enfin, sur le spectre N1s de l'azote, le pic associé aux liaisons Si-N-O₂ est plus important sur la mesure pARXPS. Cette mesure ayant été réalisée après la mesure sur l'XPS industriel, ce phénomène est certainement dû à une réoxydation des liaisons Si-N au cours du temps. En effet dans le cas d'une nitruration plasma du SiO₂, le recuit post-nitruration (PNA) a pour effet de faire diffuser l'azote sous la forme N(Si)(O)₂ vers l'interface pour se lier à trois atomes de silicium [BIE05]. Cependant en présence d'oxygène, les liaisons Si-N s'oxydent pour former des liaisons Si-N-O₂. Il est donc possible que ce même phénomène se produise également dans le cas d'une nitruration thermique RTN.

Afin d'investiguer l'état de l'interface entre les couches HfON et SiON, une mesure par MEIS a été réalisée.

2.1.2.3. Apport de la technique MEIS pour la caractérisation de l'interface HfON/SiON

La mesure MEIS a été réalisée en utilisant un faisceau d'ion He⁺ à une énergie de 100keV, dans une géométrie de canalisation et de blocage afin de réduire au maximum la

contribution du substrat de silicium, tout en maximisant la sensibilité de la mesure des couches HfON et SiON.

La *Figure 102* présente le résultat de la mesure MEIS ainsi que la modélisation associée, après optimisation du paramètre χ^2 .

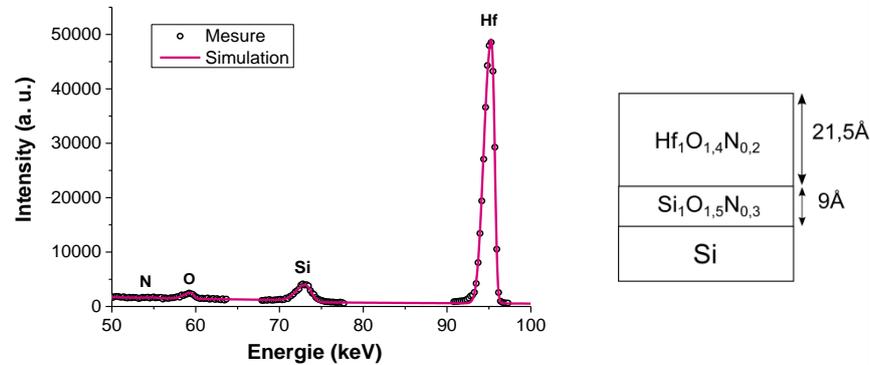


Figure 102 : Spectre MEIS mesuré et simulé de l'empilement HfON/SiON/Si.

Comme on peut le voir, l'intensité du pic d'azote est relativement faible, il est donc difficile de quantifier avec précision la quantité d'azote dans les deux couches étudiées. Déduire un profil d'azote dans ces deux couches est par conséquent impossible dans ce cas.

Toutefois, la couche de HfON apparaît être sous-stœchiométrique. Ceci peut s'expliquer par la différence de stœchiométrie entre le HfO_2 et le Hf_3N_4 . L'introduction d'azote dans la couche de HfO_2 modifie la stœchiométrie de celle-ci, qui tend à se rapprocher de la stœchiométrie de Hf_3N_4 . De plus, il a déjà été montré que pour des couches de HfO_2 déposées par MOCVD à 550°C , celles-ci sont sous-stœchiométriques en oxygène entre 15\AA et 100\AA . Dans son travail de thèse, K. Dabertrand a montré que le rapport $[\text{O}]/[\text{Hf}]$ de ces couches augmente avec l'épaisseur et devient égale à 2 à partir de 100\AA . Pour une film de 2nm le rapport $[\text{O}]/[\text{Hf}]$ est de : $1,6 \pm 0,3$ [DAB06]. Dans notre cas, la méthode de dépôt du HfO_2 n'est pas la MOCVD mais l'ALD, Cependant il est connu que les propriétés physiques des films minces sont généralement différentes des matériaux massifs. Il n'est donc pas incohérent d'observer cette sous-stœchiométrie lorsque l'on dépose le HfO_2 par ALD.

De même, la couche de SiON apparaît légèrement sous stœchiométrique, ce qui n'est pas surprenant au vue de la faible épaisseur de cette couche (9\AA).

Cette mesure a également permis d'analyser l'état chimique de l'interface HfON/SiON. En effet, la diffusion des atomes d'hafnium dans la couche interfaciale SiON, et symétriquement, la diffusion des atomes de silicium dans la couche HfON, peuvent être détectées en analysant la fin du pic d'hafnium (faibles énergies) ou le début du pic de silicium (fortes énergies). Le pic d'hafnium étant le plus intense, c'est ce dernier qui sera analysé pour déterminer une possible diffusion. Pour cela, nous avons comparé différentes simulations, avec et sans présence d'une couche interfaciale de HfSiON :

- une simulation avec une interface nette entre les deux couches, sans inter-diffusion du silicium ou de l'hafnium (simulation représentée *Figure 102*)
- une simulation avec une couche interfaciale de silicate d'hafnium HfSiON de 6Å
- une simulation avec une couche interfaciale de silicate d'hafnium HfSiON de 10Å
- une simulation avec une couche interfaciale de silicate d'hafnium HfSiON de 14Å

En première approximation, les interfaces HfON/HfSiON et HfSiON/SiON sont considérées comme abruptes. La mesure expérimentale du pic d'hafnium par MEIS ainsi que les quatre simulations précédentes sont représentées sur la *Figure 103* :

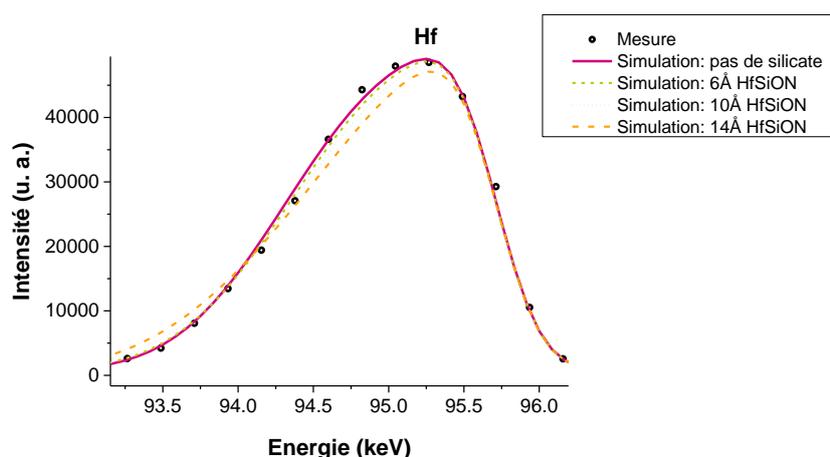


Figure 103 : Spectre MEIS mesuré du pic d'hafnium et simulations sans et avec silicate interfaciale (6Å, 10Å, 14Å).

Le modèle présentant le meilleur accord avec les résultats expérimentaux est celui ne présentant pas de couche interfaciale de HfSiON. Cependant, la simulation avec une couche interfaciale de 6Å est très proche de la simulation sans couche interfaciale. Ainsi, **cette analyse nous permet d'affirmer que la présence d'une couche interfaciale de silicate est peu probable, ou n'excède pas 6Å**. De plus, la simulation d'une faible rugosité interfaciale (non représentée ici) entre la couche de HfON et celle de SiON donne un résultat similaire à la simulation d'une couche de 6Å de HfSiON à l'interface [MAU07]. Ainsi, la présence d'un silicate peut être surestimée par la présence d'une légère rugosité interfaciale.

2.1.3. Application de la reconstruction de profil par pARXPS à l'empilement HfON/SiON

2.1.3.1. Couche interfaciale SiON sur substrat de silicium

Une fois la mesure par pARXPS réalisée, la technique de reconstruction de profil chimique a pu être appliquée. La *Figure 104* présente le profil d'azote obtenu par pARXPS pour l'empilement SiON/Si. Encore une fois aucun modèle prédéfini ou aucune contrainte n'ont été appliqués pour obtenir ce profil. On retrouve sur ce graphique les deux types de liaison que l'on a identifié sur le spectre présenté *Figure 96*, à savoir les liaisons N1 et N3 :

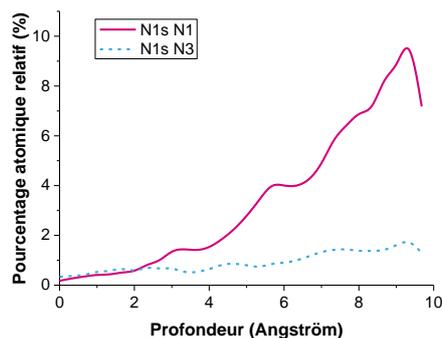


Figure 104 : Profil d'azote obtenu par pARXPS pour l'échantillon SiON/Si.

Pour rappel, le pic N1 correspond à un atome d'azote lié à trois atomes de silicium dont deux d'entre eux ne sont liés qu'à du silicium et le pic N3 correspond à un atome d'azote lié à trois atomes de silicium eux-mêmes liés à trois atomes d'oxygène. Ainsi les liaisons N1 sont caractéristiques de l'azote à l'interface, alors que les liaisons N3 sont représentatives de l'azote dans le volume de la couche SiON.

La reconstruction de profil obtenue par pARXPS montre que l'azote sous forme N1 présente un gradient qui augmente significativement vers le substrat de silicium. **Ce résultat est donc cohérent avec les conclusions faites à partir de l'analyse des spectres pARXPS et permet d'affirmer que la nitruration thermique de la couche de SiO₂ a lieu préférentiellement à l'interface.**

Des études sur la répartition de l'azote dans des couches de SiON nitrurées thermiquement (RTN) ont déjà été menées par XPS, cependant toutes ont été réalisées en abrasant par étape la couche de SiON et en mesurant entre chaque abrasion par XPS afin de calculer à partir des spectres la dose d'azote en fonction de la profondeur [WYO10] [BIE05]. Ces études ont montré que la nitruration thermique entraînait une nitruration préférentielle de l'interface SiON/Si. **Le pARXPS permet donc de retrouver ce profil d'azote de façon non destructive.**

2.1.3.2. Empilement HfON/SiON sur substrat de silicium

La reconstruction de profil de l'azote dans l'échantillon HfON/SiON/Si, réalisée à partir de la mesure pARXPS présentée précédemment, est représentée *Figure 105*. Ce profil est associé à l'aire totale du pic d'azote et regroupe donc les quatre contributions détaillées dans la *partie 2.1.2.1*. (i.e. N-Hf, N-Si, Si₂-N-O et Si-N-O₂) :

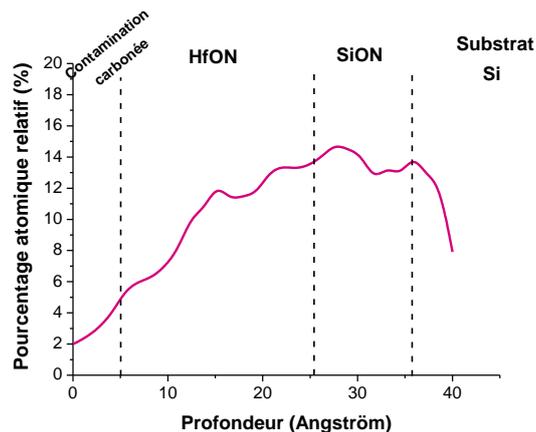


Figure 105 : Profil d'azote obtenu par pARXPS pour l'échantillon HfON/SiON/Si.

Les épaisseurs des couches HfON et SiON correspondent à celle obtenues par MEIS. Le profil d'azote présente un gradient croissant avec la profondeur dans la couche de HfON. Dans la couche interfaciale de SiON, celui-ci est stable, avec un pourcentage atomique relatif d'environ 13,5%. La nitruration de la couche de HfO₂ entraîne donc une nitruration en profondeur.

2.1.4. Mesure synchrotron de l'empilement HfON/SiON

L'empilement HfON/SiON/Si a également été mesuré par Nano-ARPES (Nano Angle Resolved Photoelectron Spectroscopy) qui est une technique de spectroscopie de photoélectrons par rayons X résolue en angle, disponible sur la ligne ANTARES du Synchrotron SOLEIL.

La source X du Nano-ARPES utilise un rayonnement synchrotron ; les électrons à l'origine de ce rayonnement présentent une énergie d'environ 2,5 GeV et un courant d'injection de 500 mA. La configuration de la ligne optique permet de répondre aux besoins de haute résolution, puisque la résolution en énergie des mesures obtenues par Nano-ARPES est typiquement inférieure à 200 meV, ainsi qu'au besoin d'un flux important de photons polarisés, avec une gamme d'énergie variable, de 10 à 1000 eV. La source X peut également être focalisée jusqu'à 50nm à la surface de l'échantillon, c'est pourquoi le terme Nano est employé pour décrire cette technique.

Comme son nom l'indique, cette technique permet d'obtenir une information angulaire. Grâce à un détecteur hémisphérique haute résolution fixe, une acquisition angulaire sur une gamme d'angle de 20° est possible. De plus, l'échantillon repose sur un porte échantillon haute précision permettant d'assurer une inclinaison de l'échantillon sur 90° ainsi que la rotation de celui-ci. Il est donc possible, grâce au détecteur hémisphérique et à l'inclinaison de l'échantillon, de collecter les photoélectrons sur une large gamme d'angles [AVI13] [ASC].

Pour l'échantillon HfON/SiON/Si, l'énergie de la source X a été fixée à 1000eV. L'acquisition a été réalisée entre 20° et 80°. Pour obtenir des spectres comparables avec la mesure en 8 angles, les spectres obtenus sur des tranches de 7,5° ont été sommés pour obtenir

8 spectres moyens représentatifs des angles $23,75^\circ$, $31,25^\circ$, $38,75^\circ$, $45,25^\circ$, $53,75^\circ$, $61,25^\circ$, $68,75^\circ$, $76,25^\circ$. La *Figure 106* présente la comparaison des spectres de l'hafnium (Hf4f), du silicium (Si2p), de l'azote (N1s) et de l'oxygène (O1s) entre pARXPS et Nano-ARPES à l'angle $23,75^\circ$. Les spectres ont été normalisés pour chaque élément par rapport au maximum du spectre, excepté pour le spectre de silicium, pour lequel la normalisation a été faite par rapport au pic de l'oxyde de silicium ($\sim 103\text{eV}$). En effet, l'énergie de la source Nano-ARPES est inférieure à celle utilisée par le pARXPS ($1486,6\text{eV}$), ainsi la profondeur analysée lors d'une mesure par Nano-ARPES est inférieure à celle d'une mesure par pARXPS. C'est pourquoi le pic de silicium substrat apparaît plus faible pour la mesure Nano-ARPES.

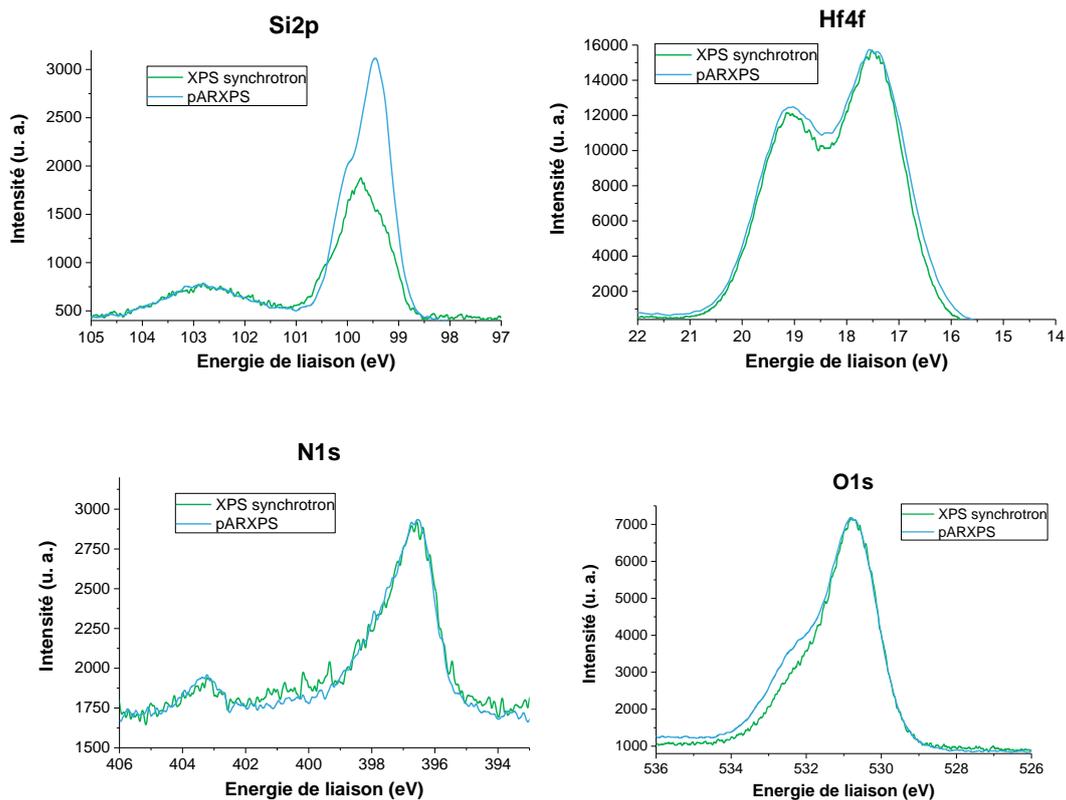


Figure 106 : Comparaison entre pARXPS et Nano-ARPES des spectres Si2p, Hf4f, N1s et O1s mesurés sur l'échantillon HfON/SiON/Si à l'angle $23,75^\circ$.

Les spectres des éléments hafnium et azote sont très similaires entre pARXPS et Nano-ARPES. On peut cependant observer que la largeur à mi-hauteur du pic d'hafnium est plus faible pour la mesure par Nano-ARPES, ce qui s'explique par la meilleure résolution de cette technique.

Pour les spectres de l'oxygène, on observe une légère différence autour de 533eV . Ce pic correspond aux liaisons O-Si, mais également aux liaisons O-C. Comme nous l'avons vu dans les études précédentes, ces deux pics sont très proches et sont donc difficilement distinguables. Ainsi la diminution de ce pic pour la mesure par Nano-ARPES peut s'expliquer par une légère diminution de la couche de contamination carbonée.

Enfin pour le spectre du silicium, en plus d'une intensité plus faible du pic du substrat de silicium, on peut également noter une différence de forme de ce dernier. En effet, une deuxième contribution a pu être identifiée, comme montré *Figure 107* :

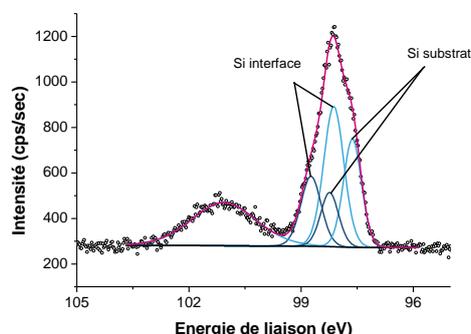


Figure 107 : Spectre Nano-ARPES du silicium (Si2p) de l'échantillon HfON/SiON/Si à l'angle 23,75°.

On retrouve la contribution des liaisons Si-Si du substrat, mais également la contribution de liaison Si-Si que l'on attribue à du silicium substrat situé à l'interface avec la couche de SiON. Le décalage par rapport à la position du pic Si substrat serait dû à un effet de second voisin, à savoir une liaison Si-Si où l'un des atomes serait lié à un atome d'oxygène. Comme expliqué précédemment, la profondeur d'analyse est inférieure par Nano-ARPES, ainsi la mesure va être plus sensible aux effets d'interface : c'est pourquoi ce pic est visible par Nano-ARPES et non par pARXPS.

Une fois l'analyse des spectres effectuée, la technique de reconstruction de profil a pu être réalisée, à partir du même logiciel que celui utilisé pour les mesures par pARXPS. Pour tenir compte de la différence d'énergie de la source X, les sections efficaces de photoionisation des différents éléments ont dû être modifiées [ELE]. La *Figure 108* présente le profil d'azote obtenu par Nano-ARPES et rappelle celui obtenu par pARXPS :

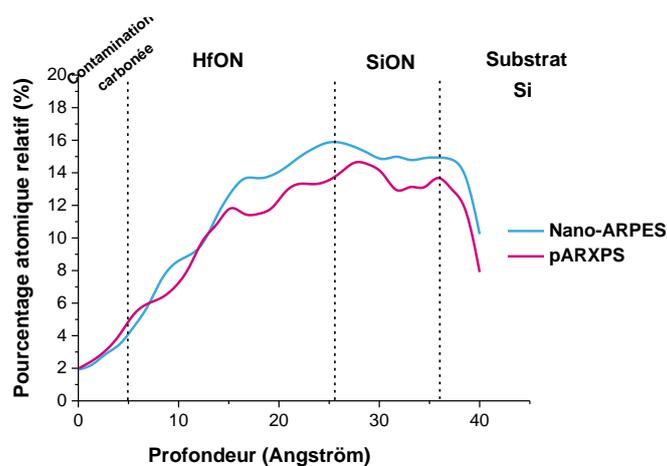


Figure 108 : Profil d'azote obtenu par Nano-ARPES (et par pARXPS) pour l'échantillon HfON/SiON/Si.

Le profil obtenu à partir de la mesure Nano-ARPES est très similaire à celui obtenu à partir des mesures pARXPS, avec un gradient croissant dans la couche de HfON et une composition constante d'environ 14,5% (en pourcentage atomique relatif) dans la couche de SiON. Cette valeur est légèrement supérieure à celle obtenue par pARXPS (de 1%). Ce léger décalage peut être attribué à l'erreur de mesure.

Ce résultat nous permet donc de confirmer le profil d'azote obtenu par pARXPS.

2.2. Nouveaux programmes de mesure sur XPS industriel

Comme indiqué précédemment, l'épaisseur des couches SiON et HfON ainsi que la dose d'azote sont des paramètres déterminants pour assurer les performances des transistors. Ainsi, après avoir validé la technique de mesure d'épaisseur par XPS et après avoir analysé le profil d'azote dans l'empilement HKMG HfON/SiON, la mise en place de nouveaux programmes de mesure sur l'XPS industriel (ou amélioration des programmes existants) a pu être entreprise. Ceci afin de contrôler avec précision les épaisseurs et la composition en azote de la couche SiON, puis, après le dépôt de la couche HfON, de l'empilement HfON/SiON/Si.

2.2.1. Amélioration du programme de mesure sur XPS pour l'empilement SiON/Si

Actuellement, la dose d'azote est mesurée après dépôt de la couche interfaciale SiON. Pour cette mesure, l'hypothèse d'une quantité constante d'azote avec la profondeur est faite : hypothèse communément faite pour déterminer la composition des couches analysées, comme nous l'avons vu dans le *Chapitre III*. Or nous avons pu voir dans ce chapitre que la nitruration thermique de la couche de SiO₂ entraînait la formation d'un gradient d'azote croissant vers le substrat de silicium. Ainsi, la mesure de la dose d'azote n'est pas correcte et sous-estime la dose réelle d'azote présente dans cette couche.

Pour estimer l'erreur faite sur la mesure de la quantité d'azote, nous allons considérer deux profils d'azote différents, un profil constant avec la profondeur et un profil croissant de façon linéaire avec la profondeur, tous deux correspondant à une même quantité d'azote $N \cdot T$ avec N une quantité fixe d'azote et T l'épaisseur de la couche SiON, comme représenté *Figure 109* :

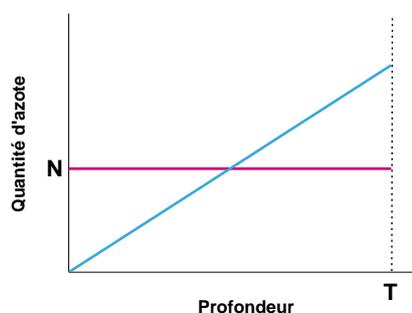


Figure 109 : Profil d'azote constant avec la profondeur et gradient d'azote constant avec la profondeur.

Si l'on note $N_C(x)$ le profil d'azote pour une répartition constante sur la profondeur et $N_G(x)$ le profil d'azote présentant un gradient constant avec la profondeur, on a :

$$N_C(x) = N \quad , \quad N_G(x) = \frac{2N}{T} x \quad (4.2)$$

Les paramètres I_{NG} et I_{NC} , respectivement le signal XPS de l'azote issu du gradient de concentration et celui issu de la répartition constante, peuvent être déterminés à partir des profils $N_C(x)$ et $N_G(x)$ comme suit :

$$I_{NC} \propto \int_0^T N_C(x) \exp\left(-\frac{x}{\lambda_{N,SiON} \cdot \cos\theta}\right) dx \quad , \quad I_{NG} \propto \int_0^T N_G(x) \exp\left(-\frac{x}{\lambda_{N,SiON} \cdot \cos\theta}\right) dx \quad (4.3)$$

$$I_{NC} \propto \int_0^T N \exp\left(-\frac{x}{\lambda_{N,SiON} \cdot \cos\theta}\right) dx \quad , \quad I_{NG} \propto \int_0^T \frac{2N}{T} x \exp\left(-\frac{x}{\lambda_{N,SiON} \cdot \cos\theta}\right) dx \quad (4.4)$$

Après calcul, et en remplaçant l'angle de détection θ par 0° pour l'XPS industriel, on obtient :

$$I_{NC} \propto N \lambda_{N,SiON} \left(1 - \exp\left(-\frac{T}{\lambda_{N,SiON}}\right)\right) \quad (4.5)$$

$$I_{NG} \propto \frac{2N}{T} \left(\lambda_{N,SiON}^2 - \exp\left(-\frac{T}{\lambda_{N,SiON}}\right) [\lambda_{N,SiON} T + \lambda_{N,SiON}^2]\right) \quad (4.6)$$

Le rapport I_{NG} sur I_{NC} , peut donc s'exprimer sous la forme :

$$\frac{I_{NC}}{I_{NG}} = \frac{1 - \exp\left(-\frac{T}{\lambda_{N,SiON}}\right)}{\frac{2\lambda_{N,SiON}}{T} \left(1 - \exp\left(-\frac{T}{\lambda_{N,SiON}}\right)\right) - 2\exp\left(-\frac{T}{\lambda_{N,SiON}}\right)} \quad (4.7)$$

Ainsi, pour une couche SiON de 10\AA d'épaisseur (épaisseur typique de la couche interfaciale pour les technologies 14nmFDSOI et 28nmFDSOI), et connaissant la longueur d'atténuation de l'azote dans le SiON ($\lambda_{N,SiON} \approx \lambda_{N,SiO_2} = 28\text{\AA}$) on peut déterminer le rapport des intensités XPS pour ces deux distributions d'azote :

$$I_{NC} = 1,063 \cdot I_{NG}$$

Pour une même quantité totale d'azote, l'intensité mesurée par XPS pour une répartition constante d'azote est, comme attendu, plus importante que celle obtenue avec un gradient d'azote croissant avec la profondeur. **Ainsi le pourcentage d'azote déterminé en considérant une répartition constante sera inférieur au pourcentage d'azote réellement présent dans la couche.**

Le pourcentage atomique relatif est déterminé par XPS en calculant des rapports d'intensité de pic. Pour l'azote, le calcul est le suivant :

$$\%N = \frac{I_N}{I_N + I_{Si} + I_O} \quad (4.8)$$

Cependant, ce calcul suppose que la répartition est constante avec la profondeur, ce qui n'est pas le cas. Ainsi, pour obtenir le pourcentage réel d'azote, il faut corriger l'intensité mesurée par le facteur déterminé précédemment :

$$\%N_{mesuré} = \frac{I_{N\ mesuré}}{I_{N\ mesuré} + I_{Si} + I_O} \quad (4.9)$$

$$\%N_{réel} = \frac{1,063 \cdot I_{N\ mesuré}}{1,063 \cdot I_{N\ mesuré} + I_{Si} + I_O} \quad (4.10)$$

$$\%N_{réel} = \frac{1,063 \cdot \%N_{mesuré}}{1 + 0,063 \cdot \%N_{mesuré}} \quad (4.11)$$

Ainsi pour un pourcentage d'azote mesuré de 5%, la valeur réelle en considérant le gradient sera de 5,3%. **Le pourcentage d'azote mesuré par XPS en considérant une répartition constante de l'azote avec la profondeur entraîne dans ce cas une erreur de 5,7% par rapport à la valeur réelle. Cette correction permet de mieux estimer la valeur du pourcentage d'azote dans une couche de SiON nitrurée thermiquement.** Une modification du programme de mesure existant a donc pu être réalisée afin de quantifier au mieux la quantité d'azote la couche interfaciale SiON.

2.2.2. Nouveau programme de mesure par XPS pour l'empilement HfON/SiON/Si

Une fois la couche de HfON déposée sur la couche interfaciale de SiON, une mesure XPS peut être réalisée afin de déterminer la quantité d'azote présente dans les couches HfON et SiON, ainsi que l'épaisseur de ces deux couches.

Actuellement, seule la dose totale d'azote est déterminée par XPS. L'objectif est donc de discriminer l'azote présent dans la couche de HfON de celui de la couche de SiON.

Comme dans la *partie 2.1.2.1.*, le spectre XPS de l'azote présente au total quatre pics distincts :

- deux pics principaux pour les environnements de liaison N-Hf et N-Si, le premier associé à de l'azote présent dans la couche HfON et le second associé à de l'azote présent dans la couche SiON
- deux pics de plus faible intensité associés aux liaisons Si₂-N-O et Si-N-O₂.

Il est donc possible de différencier l'azote présent dans la couche de SiON de celui présent dans la couche de HfON.

La *Figure 110* présente le spectre de l'azote N1s acquis sur l'XPS industriel mesuré dans une structure de mesure :

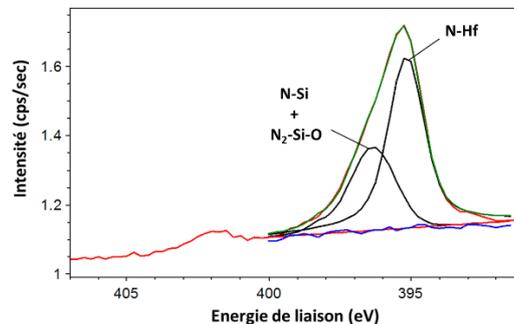


Figure 110 : Spectre XPS N1s de l'azote de l'empilement HfON/SiON/Si mesuré sur l'XPS industriel et modélisation du pic.

Contrairement au modèle utilisé sur le pARXPS, seulement deux pics sont représentés : le pic principal à l'énergie 395,6eV correspondant à l'environnement de liaison N-Hf et le pic secondaire à l'énergie 396,9eV correspondant à l'environnement N-Si, qui intègre également le pic associé à la liaison N₂-Si-O.

Le pic N-Si-O₂, que l'on peut voir à l'énergie 402eV ne peut pas être modélisé avec le logiciel de traitement des spectres associé à l'XPS industriel, ce pic étant trop petit comparé aux autres.

Pour modéliser ce spectre, il est nécessaire d'indiquer dans le programme de simulation de la mesure :

- les limites d'analyse du spectre pour chaque élément (ici 392eV - 400,5eV)
- le nombre de pics nécessaires pour modéliser le spectre
- les caractéristiques des pics (*i.e.* la position en énergie, la largeur à mi-hauteur, le ratio gaussienne-lorentzienne). Ces caractéristiques peuvent être fixées ou laissées libres. Dans ce dernier cas le logiciel détermine ces paramètres pour obtenir la meilleure modélisation possible.

La modélisation préalable du spectre N1s, mesuré par pARXPS et par Nano-ARPES, a permis de déterminer avec précision les largeurs à mi-hauteur des pics. Ainsi, les largeurs à mi-hauteur de ces deux pics ont été fixées dans le programme de mesure, afin que la modélisation soit plus juste et plus stable au cours des différentes mesures sur lot. Le *Tableau 18* récapitule les variations maximales des largeurs à mi-hauteur des pics N-Hf et N-Si pour les différents angles de la mesure par pARXPS ainsi que les valeurs fixées des largeurs à mi-hauteur de ces deux pics dans la modélisation du nouveau programme de mesure de l'XPS industriel. Ces largeurs à mi-hauteur étant plus grandes que les résolutions des deux équipements, la plus faible résolution de l'XPS industriel ne pose pas de problème dans ce cas.

Tableau 18 : Largeurs à mi-hauteur des pics N-Hf et N-Si déterminées à partir de la mesure par pARXPS et largeurs à mi-hauteur fixées dans la modélisation du nouveau programme de mesure de l'XPS industriel.

Pics	Largeurs à mi-hauteur déterminées par pARXPS	Largeurs à mi-hauteur fixées pour l'XPS industriel
N1s N-Hf	1,31-1,44 eV	1,32
N1s N-Si	1,8-1,9 eV	1,86

La Figure 111 présente la modélisation du spectre N1s sans aucune contrainte (à gauche) et la modélisation du même spectre en fixant les largeurs à mi-hauteur des deux pics (à droite) :

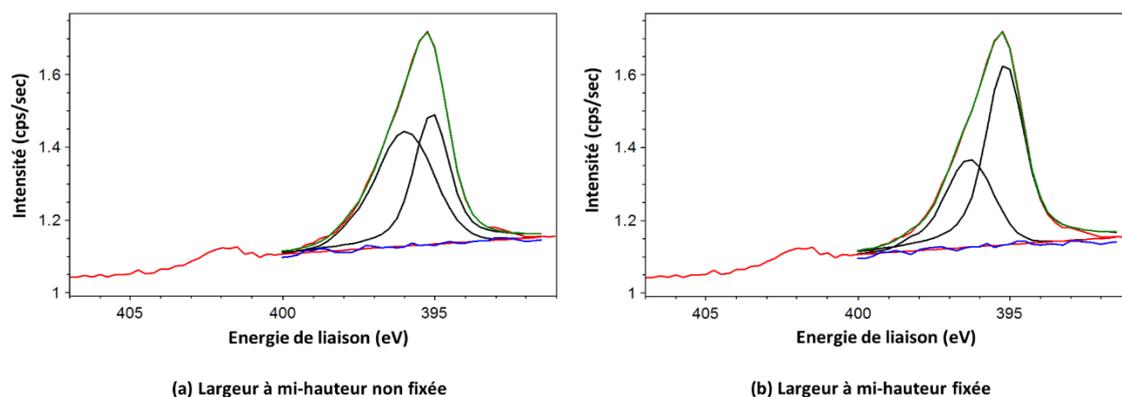


Figure 111 : Spectre de l'azote (N1s) obtenu avec l'XPS industriel présentant une modélisation libre (a) et une modélisation contrainte à partir de la mesure par pARXPS (b).

En fixant les largeurs à mi-hauteur, on obtient une modélisation plus proche de celle obtenue par pARXPS (vue dans la *partie 2.1.2.1.* de ce même chapitre). Ainsi la modélisation par pARXPS nous a permis d'améliorer la modélisation réalisée par le logiciel associé à l'XPS industriel.

La distance entre les pics N-Si et N-Hf n'a pas été fixée bien que celle-ci ait pu être déterminée grâce aux spectres pARXPS. En effet, cette contrainte s'est révélée trop forte, entraînant des modélisations parfois incohérentes pour certaines mesures. Sur 60 points de mesure (issus de 12 plaques différentes), la distance entre ces deux pics a été mesurée et s'est révélée être comprise entre 1,25 et 1,30eV, ce qui est en accord avec la mesure pARXPS qui donne un écart de 1,3eV.

Le spectre Si2p, quant à lui, est modélisé par deux pics, un premier associé au substrat de silicium à l'énergie de liaison 98,8eV et un second associé aux liaisons Si-O et Si-N, à l'énergie de liaison 102,1eV, comme représenté sur la *Figure 112* :

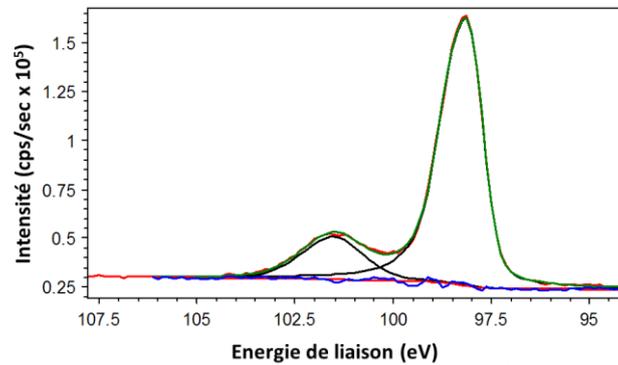


Figure 112 : Spectre XPS Si2p du silicium de l'empilement HfON/SiON/Si mesuré sur l'XPS industriel et modélisation du pic.

La largeur à mi-hauteur du pic associé au substrat de silicium a été fixée à 0,84eV afin de rendre la modélisation plus stable. En effet, l'apparition d'un épaulement à plus basse énergie sur le pic du substrat de silicium a pu être observé sur certaines mesures. Cet épaulement, que l'on retrouve sur tous les autres spectres (O1s, N1s, Hf4f) est associé à un effet de charge parasite qui a pour effet de perturber la modélisation du pic de silicium, ainsi en fixant la largeur à mi-hauteur, l'effet de ce dernier est réduit. La *Figure 113* présente deux modélisations d'un même spectre de silicium présentant un épaulement. La première avec une largeur à mi-hauteur non fixée, et la seconde avec une largeur à mi-hauteur fixée à 0,84eV :

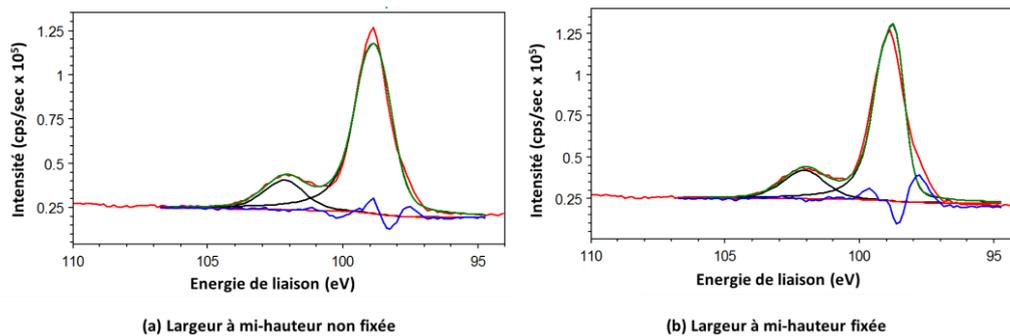


Figure 113 : Comparaison de deux modélisations différentes du spectre XPS Si2p du silicium : avec une largeur à mi-hauteur non fixée (a) et avec une largeur à mi-hauteur fixée (b).

La modélisation avec la largeur à mi-hauteur fixée est moins proche du spectre, cependant ceci permet d'éviter la prise en compte de l'effet de charge et de stabiliser la modélisation du pic. En effet, il n'est pas envisageable de supprimer les points de mesure où l'effet de charge parasite apparait. Cependant, il serait possible d'indiquer la qualité de la modélisation pour chaque point de mesure. L'effet de charge entraînant une moins bonne modélisation du

spectre expérimental, il serait alors possible d'identifier rapidement les points de mesure où l'effet de charge est important.

Pour les pics d'oxygène et d'hafnium, seules les aires sont considérées. En effet la différenciation des liaisons Hf-O et Hf-N n'est pas nécessaire, tout comme celle entre les liaisons O-Hf et O-Si. Ainsi, les effets de charge qui apparaissent sur certains points de mesure n'ont pas d'effet sur la modélisation.

La *Figure 114* présente ces modélisations :

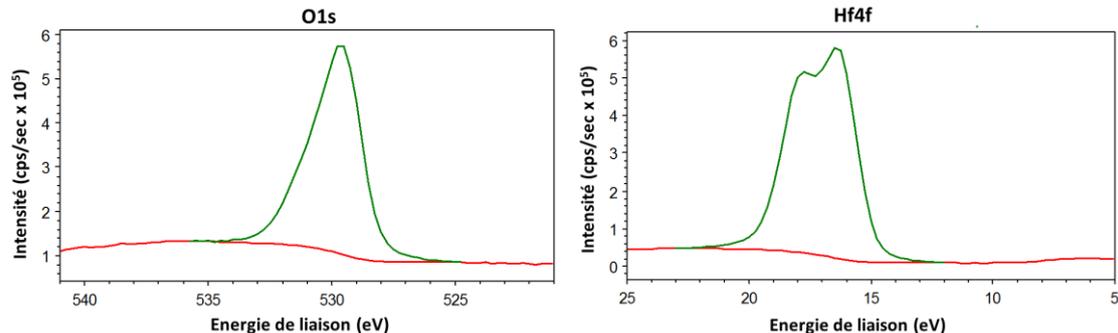


Figure 114 : Spectres XPS O1s de l'oxygène et Hf4f de l'hafnium dans l'empilement HfON/SiON/Si mesurés sur l'XPS industriel et modélisation des pics.

A partir de cette modélisation, il est possible de :

- **déterminer l'épaisseur** des couches HfON et SiON. Pour cela, ce sont les aires des deux pics de la région silicium, associé aux liaisons Si-Si et Si-O + Si-N, et l'aire du pic d'hafnium qui sont utilisées
- **déterminer le pourcentage atomique relatif d'azote** dans la couche de HfON et dans la couche de SiON. C'est plus précisément le rapport entre l'azote dans la couche de SiON (respectivement HfON) et le silicium (respectivement l'hafnium) qui va être calculé comme suit :

$$\%N_{SiON} = \frac{\%(N-Si)}{\%(N-Si) + \%(Si-O)} \quad \text{et} \quad \%N_{HfON} = \frac{\%(N-Hf)}{\%(N-Hf) + \%(Hf-O)}$$

Les pourcentages $\%(N - Si)$, $\%(N - Hf)$, $\%(Si - O)$ et $\%(Hf - O)$ étant des pourcentages atomiques relatifs calculés dans l'empilement entier, à partir des rapports en aire des pics.

La robustesse de cette modélisation a été testée sur 50 échantillons mesurés par XPS à raison de 5 points de mesure par échantillon, ce qui donne une validation des mesures d'épaisseur et pourcentage d'azote sur 250 points de mesure et permet d'apprécier la variabilité de la mesure induite par la modélisation et par les procédés eux-mêmes.

La variabilité introduite par le programme de mesure XPS a souvent pour origine une mauvaise modélisation des pics, ou la prise en compte erronée d'effets parasites (comme l'effet de charge). Le but est donc de réduire au maximum cette variabilité sans pour autant perdre la sensibilité du programme de mesure. Ainsi un équilibre est à trouver entre une modélisation libre, sans contrainte et une modélisation trop contrainte. La première solution résultant en une forte variabilité de la mesure, et la seconde en une mesure « aveugle », ne pouvant pas détecter les variabilités induites par le procédé.

2.2.2.1. Mesure d'épaisseur

Afin de garantir une justesse de mesure, la mesure d'épaisseur par XPS a été calibrée par ellipsométrie, pour laquelle il existe des étalons dont l'épaisseur est certifiée à 0,5Å près. La calibration de l'XPS correspond en fait à un ajustement du facteur k, qui apparaît dans les équations de calcul de l'épaisseur. Ces facteurs k ont été déterminés pour les matériaux HfO₂ et SiO₂ dans le *Chapitre III* : 0,31 pour le HfO₂ et 1,28 pour le SiO₂. Cependant, ici les couches d'oxyde de silicium et d'oxyde d'hafnium sont nitrurées, ce qui peut avoir un effet sur la valeur de ce paramètre. La comparaison entre ellipsométrie et XPS a été réalisée sur neuf plaques, en considérant la moyenne des cinq points de mesure réalisés par ellipsométrie et par XPS. La mesure d'épaisseur par ellipsométrie a été effectuée en deux temps, une mesure après dépôt de la couche de SiON et une autre mesure après dépôt de la couche de HfON. La mesure XPS ne nécessite qu'une seule mesure, permettant d'accéder simultanément aux épaisseurs des deux couches. Pour cette mesure d'épaisseur, deux hypothèses sont ainsi faites :

- la répartition des différents composants est constante avec la profondeur. Cette hypothèse est acceptable, car bien que le profil d'azote ne soit pas constant avec la profondeur, la quantité d'azote est faible par rapport à l'oxygène. De plus, l'étude par MEIS d'un échantillon HfON/SiON/Si (réalisée dans la *partie 2.1.2.3.* de ce chapitre) a permis de montrer que les profils en hafnium, en silicium et en oxygène étaient stables avec la profondeur.
- l'épaisseur de la couche de SiON n'est pas modifiée après dépôt de la couche de HfO₂ et la nitruration de celle-ci. Bien que la couche de SiON présente une quantité d'azote plus importante après nitruration de la couche HfO₂, encore une fois, cette quantité est relativement faible. On peut donc considérer que cela n'impacte pas l'épaisseur de la couche de SiON.

La meilleure calibration entre XPS et ellipsométrie a été obtenue pour les valeurs de k suivantes :

Tableau 19 : Valeurs des paramètres k de la couche SiON et HfON pour la mesure d'épaisseur de ces couches sur l'XPS industriel.

k de la couche SiON	k de la couche HfON
1,62	0,415

Pour ces deux couches les paramètres k ont augmenté par rapport à ceux déterminés dans le *Chapitre III*. Ceci peut s'expliquer par le changement de densité des matériaux avec la nitruration. Les comparaisons entre XPS et ellipsométrie pour les deux mesures d'épaisseur sont représentées *Figure 115* :

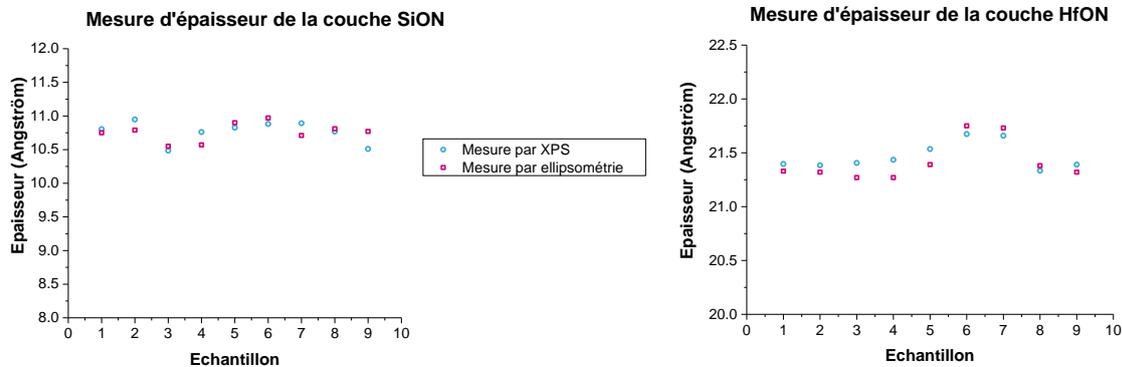


Figure 115 : Moyennes sur 5 points de la mesure d'épaisseur des couches SiON et HfON par ellipsométrie et XPS, réalisées sur 9 échantillons.

On peut remarquer que les tendances sont similaires entre XPS et ellipsométrie, ce qui valide le fait que l'XPS est sensible aux variations d'épaisseur.

Le *Tableau 20* récapitule les épaisseurs moyennes des couches SiON et HfON mesurées sur ces neuf échantillons par ellipsométrie et XPS :

Tableau 20 : Epaisseur moyenne des couches SiON et HfON mesurées sur 9 échantillons par ellipsométrie et XPS.

	Epaisseur moyenne SiON	Epaisseur moyenne HfON
Ellipsométrie	10,76	21,42
XPS	10,76	21,47

Après calibration de l'XPS, on obtient donc des valeurs très similaires d'épaisseur entre XPS et ellipsométrie.

Le nouveau programme de mesure par XPS permet donc de mesurer les épaisseurs des couches SiON et HfON de façon simultanée, en une seule mesure.

Une fois cette calibration réalisée, le programme de mesure a été validé sur 50 échantillons issus de différents lots de productions. La *Figure 116* présente les mesures d'épaisseur des couches SiON et HfON par XPS. Chaque point correspond à la moyenne des 5 points de mesure d'épaisseur par plaque et l'écart type de ces cinq points de mesure est également représenté par une barre verticale. La tolérance sur la mesure d'épaisseur moyenne est fixée à plus ou moins 1Å (il s'agit d'une spécification du produit).

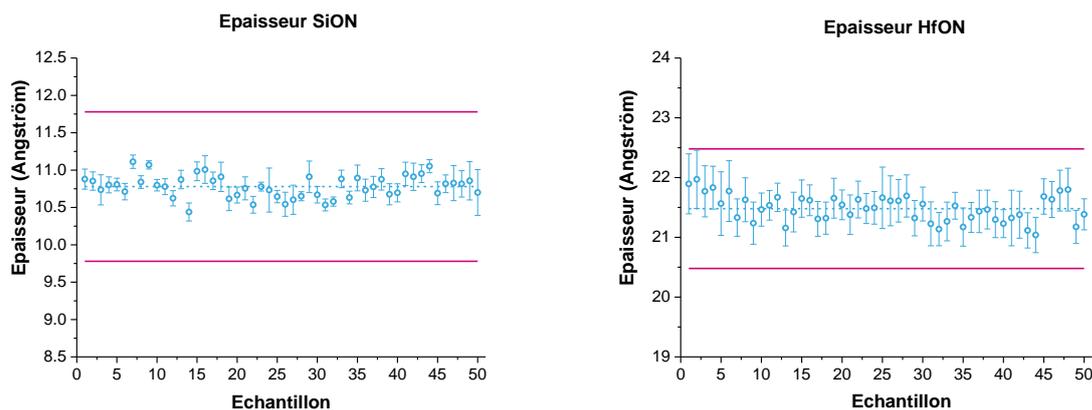


Figure 116 : Mesures d'épaisseur, moyennées sur 5 points de mesure, des couches HfON et SiON par XPS réalisées sur 50 échantillons, et écart type pour chaque échantillon.

Les lignes roses représentent la tolérance en épaisseur à ces étapes de procédé. Les mesures d'épaisseur sont relativement stables pour les deux couches. On trouve sur ces 50 plaques une épaisseur moyenne de $10,78\text{\AA}$ pour la couche de SiON et de $21,48\text{\AA}$ pour la couche de HfON, ce qui est en accord avec les spécifications du produit.

Des mesures de répétabilité statique (mesure au même point, sans mouvement de l'échantillon entre chaque mesure) ont également été réalisées par XPS. Pour cela, 30 mesures statiques au centre d'un échantillon (présentant des motifs) ont été réalisées dans une structure de mesure présentant un empilement HfON/SiON. Ces mesures ont permis d'accéder aux valeurs moyennes des épaisseurs ainsi qu'à l'écart type de ces mesures, résumés dans le *Tableau 21* :

Tableau 21 : Valeurs moyennes et écart type des épaisseurs des couches HfON et SiON pour une mesure de répétabilité statique (30 mesures) par XPS.

	Couche SiON	Couche HfON
Epaisseur moyenne	$11,33\text{\AA}$	$21,22\text{\AA}$
Ecart type	$0,13\text{\AA}$	$0,09\text{\AA}$

Les mesures d'épaisseurs doivent être suivies à plus ou moins un angström. Si l'on considère l'écart type de cette mesure comme la variation de la mesure par XPS (en négligeant la variabilité de reproductibilité et la variabilité d'interaction de l'erreur de mesure, voir définition de l'erreur de mesure *partie 2.6.3.1. du Chapitre III*), **ce programme de mesure permet de suivre l'épaisseur de la couche de HfON à plus ou moins $0,8\text{\AA}$ et l'épaisseur de la couche de SiON à plus ou moins $1,17\text{\AA}$.** Ce résultat est donc acceptable pour suivre l'épaisseur de la couche de HfON en production.

La mesure d'épaisseur par ellipsométrie donne des résultats plus stables que ceux obtenus par XPS. Cependant, ces résultats sont tout à fait acceptables pour une mesure par XPS compte tenu du fait que cette technique n'est pas une technique de référence pour les mesures d'épaisseur et que les épaisseurs de ces deux couches sont déterminées en une seule mesure. Des mesures plus poussées de répétabilité et de reproductibilité permettraient de caractériser de façon plus précise la capacité de cette mesure d'épaisseur par XPS.

2.2.2.2. Mesure du pourcentage d'azote

Le découplage du pic d'azote en deux pics associés respectivement aux liaisons N-Si et N-Hf, permet d'exprimer le pourcentage atomique relatif d'azote dans la couche de HfON et dans la couche de SiON. La *Figure 117* présente les mesures des pourcentages atomiques relatifs d'azote pour les mêmes 50 plaques de lot de production considérées dans la partie précédente. Chaque point correspond à la moyenne des 5 points de mesure par plaque et l'écart type de ces cinq points de mesure est également représenté par une barre verticale.

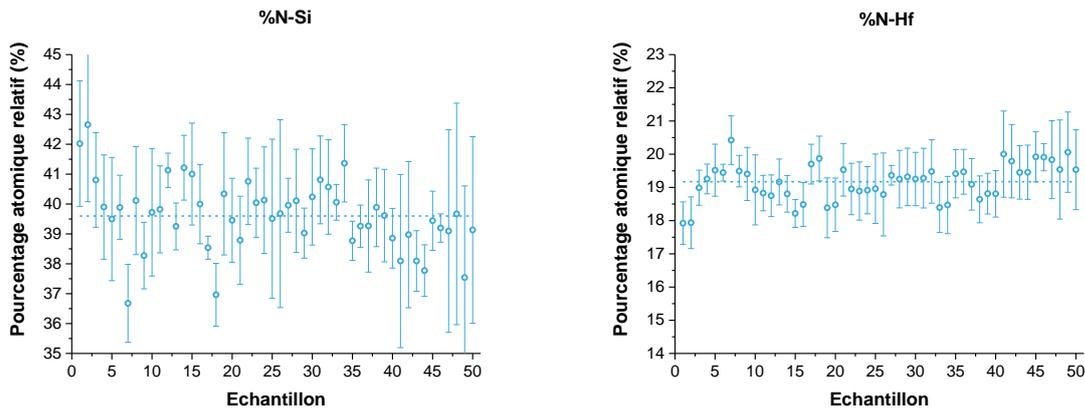


Figure 117 : Pourcentages atomiques relatifs d'azote dans les couches HfON et SiON, moyennés sur 5 points de mesure, mesurés sur 50 échantillons par XPS, et écart type pour chaque échantillon.

Pour rappel, il s'agit du pourcentage relatif d'azote calculé en fonction des éléments azote et silicium pour la couche de SiON et des éléments azote et hafnium pour la couche de HfON. Ces mesures n'ont pas pu être comparées à des limites de tolérance du produit, car actuellement le pourcentage d'azote n'est pas suivi de façon indépendante dans la couche de HfON et dans celle de SiON.

On obtient ainsi une moyenne de 39,6% pour l'azote présent dans la couche de SiON et une moyenne de 19,2% pour l'azote présent dans la couche de HfON. Ce résultat est cohérent avec le gradient d'azote croissant vers le substrat observé par pARXPS. De plus, on peut comparer ce résultat à la mesure pARXPS sur ce même empilement, avec un angle d'acquisition de 23,75°, pour laquelle nous avons obtenu des pourcentages de 38,9% d'azote dans la couche de SiON et de 17,3% dans la couche de HfON.

Les pourcentages obtenus par pARXPS sont légèrement plus faibles que ceux obtenus par XPS industriel, ceci peut s'expliquer par la différence d'angle d'acquisition. Ainsi, du fait de la présence d'un gradient croissant avec la profondeur, une mesure en angle va donner un pourcentage d'azote légèrement plus faible, car la profondeur analysée sera plus faible.

Les 30 mesures de répétabilité statique réalisées par XPS ont permis de déterminer les valeurs moyennes des pourcentage d'azote dans la couche HfON et SiON, ainsi que l'écart type de ces mesures. Cependant pour pouvoir être comparé aux limites de tolérance du produit, c'est l'azote total qui doit être considéré (pourcentage relatif d'azote calculé en fonction des éléments azote, silicium de la couche de SiON et hafnium de la couche HfON). En effet, la

différenciation de l'azote dans la couche de HfON et de SiON n'a jamais été faite auparavant, seul le pourcentage d'azote total est actuellement suivi. Ainsi les limites de tolérance ont été fixées par rapport à la composition totale d'azote.

Pour pouvoir comparer les résultats de ce programme de mesure par rapport aux limites de tolérance du produit, les deux contributions en azote (azote issu de la couche HfON et azote issu de la couche SiON) ont été sommées. La *Figure 118* représente les valeurs obtenues pour les 30 mesures :

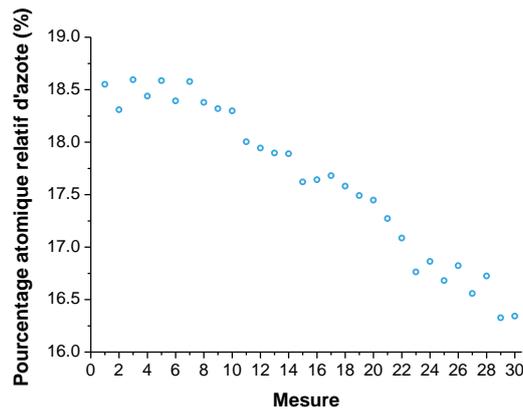


Figure 118 : Mesure de répétabilité du pourcentage atomique relatif d'azote dans l'empilement HfON/SiON/Si.

Comme on peut le voir, à partir de la 8^{ième} mesure, le pourcentage d'azote décroît de façon linéaire avec le temps. Ceci s'explique par une légère désorption de l'azote sous l'effet du faisceau X. Une mesure de l'écart type dans ces conditions intégrerait ce phénomène de désorption et engendrerait une valeur de l'écart type surestimée par rapport à la valeur réelle (variabilité intrinsèque à la mesure). Il est courant de réaliser une régression linéaire des points expérimentaux et de la soustraire aux valeurs expérimentales afin de supprimer l'effet parasite de désorption, comme représenté sur la *Figure 119*. Les limites de tolérance sur le pourcentage atomique relatif d'azote à cette étape de procédé sont représentées par les lignes roses, sachant que le pourcentage atomique relatif d'azote doit être suivi à plus ou moins 2%.

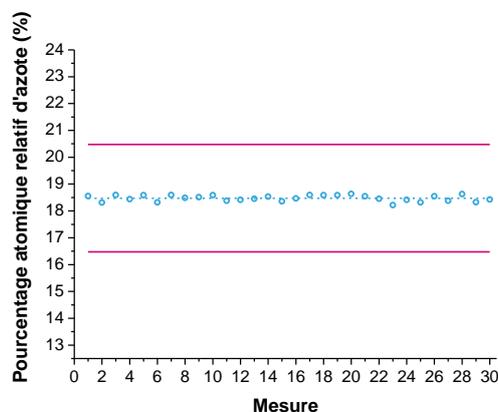


Figure 119 : Mesure de répétabilité du pourcentage atomique relatif d'azote corrigé dans l'empilement HfON/SiON/Si et limites de tolérance.

A partir de ces mesures corrigées, il est possible de calculer la moyenne et l'écart type de la mesure de la composition en azote, ces valeurs sont récapitulées dans le *Tableau 22* :

Tableau 22 : Valeurs moyennes et écart type du pourcentage atomique relatif d'azote dans l'empilement HfON/SiON pour une mesure de répétabilité statique (30 mesures) par XPS.

	%N
Moyenne	18,47%
Ecart type	0,11%

Si l'on considère l'écart type de cette mesure comme la variation de la mesure par XPS (en négligeant la variabilité de reproductibilité et la variabilité d'interaction de l'erreur de mesure, voir définition de l'erreur de mesure *partie 2.6.3.1. du Chapitre III*), **ce programme de mesure permet de suivre le pourcentage d'azote à plus ou moins 1%**. Cette recette permet donc de réaliser le suivi industriel du pourcentage d'azote.

De plus, grâce à cette mesure, il va être possible de différencier l'azote. La *Figure 120* représente l'azote de la couche de HfON et celui du SiON pour ces 30 mesures. Il s'agit ici du pourcentage relatif d'azote calculé en fonction des éléments azote et silicium pour la couche de SiON et des éléments azote et hafnium pour la couche de HfON.

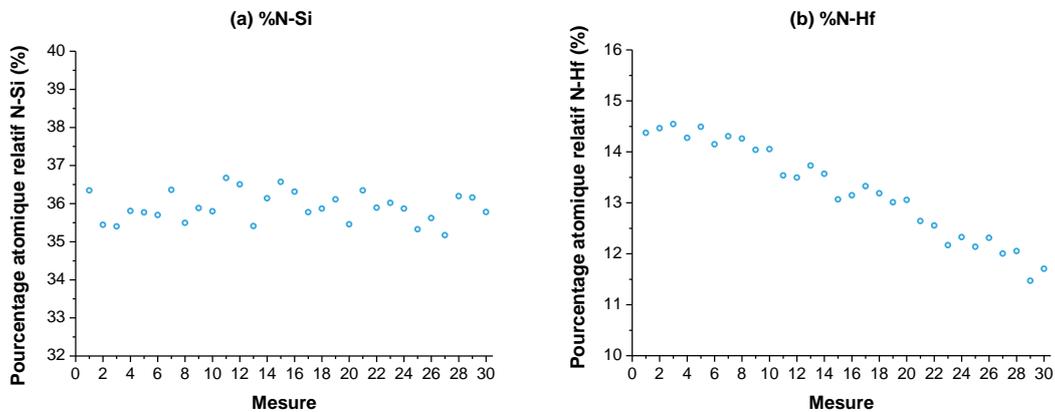


Figure 120 : Mesure de répétabilité du pourcentage atomique relatif d'azote dans la couche SiON (a) et dans la couche HfON (b).

Si la composition en azote est constante avec le temps dans la couche de SiON (a), on peut remarquer que la composition en azote de la couche de HfON (b) diminue significativement avec le temps. Cette mesure confirme ainsi que l'azote de la couche de HfON désorbe sous l'effet du faisceau X au cours du temps.

Cette recette permet donc de suivre indépendamment la composition en azote des couches HfON et SiON.

2.2.2.3. Conclusion

Grâce à ce nouveau programme de mesure sur l’XPS industriel, on est capable de déterminer la mesure d’épaisseur des deux couches HfON et SiON, ainsi que le pourcentage atomique relatif de l’azote dans ces deux couches, tout ceci en une seule et même mesure.

Des mesures de répétabilité et de reproductibilité sont à envisager afin de conclure sur la stabilité et la robustesse de la mesure et de la simulation de façon plus précise.

3. Apport de l’XPS au développement de couches minces de SiGe

Afin d’optimiser les caractéristiques du transistor, un profil en germanium constant dans le canal de grille est nécessaire. Lors du procédé de condensation, décrit dans la *partie 2.4. du Chapitre I*, nous avons pu voir que l’obtention d’un canal de SiGe sur l’oxyde enterré reposait sur la migration d’atomes de germanium dans le SOI. Ainsi une connaissance parfaite de l’influence des différentes conditions expérimentales de réalisation de ce procédé sur le profil de germanium (*e.g.* température d’oxydation, temps d’oxydation, etc ...) est primordiale afin de contrôler au mieux le profil final de germanium.

Comme vu au début de ce chapitre, le profil de germanium dans une couche de SiGe peut être déterminé, de façon non destructive, par pARXPS. Dans cette partie nous nous intéressons à étudier l’influence de l’épaisseur de la couche de SiO₂ sur les profils obtenus grâce à cette technique, dans le cas d’un empilement SiO₂/SiGe, correspondant à l’étape post-oxydation du SiGe (étape (b) du procédé de condensation, *Chapitre I partie 2.4.*)

Pour cela, nous nous sommes concentrés, dans un premier temps, sur le profil de germanium, l’objectif étant de déterminer l’épaisseur maximale de SiO₂ au-delà de laquelle le profil de germanium, sous cette couche, n’est plus correct. Dans un second temps, nous avons étudié l’épaisseur maximale de SiO₂ au-delà de laquelle le profil du silicium et de l’oxygène du SiO₂ (situé au-dessus de la couche de SiGe) ne sont plus corrects. Pour ces deux études, quatre échantillons présentant des couches de SiGe de différentes compositions, ont été réalisés et analysés.

Enfin, après avoir déterminé les limites d’utilisation de cette technique en fonction de l’épaisseur de la couche de SiO₂, des empilements industriels ont pu être analysés.

3.1. Etude de l’influence de l’épaisseur sur la reconstruction de profil chimique par pARXPS

Pour étudier l’influence de l’épaisseur sur la reconstruction de profil chimique par pARXPS, quatre échantillons présentant un empilement SiO₂/SiGe, avec différentes compositions en germanium, ont été réalisés. Pour cela, une couche de SiGe a été épitaxiée sur quatre substrats de silicium. Ces quatre échantillons ont ensuite été oxydés thermiquement, dans des conditions différentes (température et temps d’oxydation) afin d’obtenir un empilement final SiO₂/SiGe avec différentes compositions finales en germanium, à savoir :

~15%, ~35%, ~45% et ~60%. La *Figure 121* présente les profils de germanium de ces quatre échantillons obtenus par SIMS :

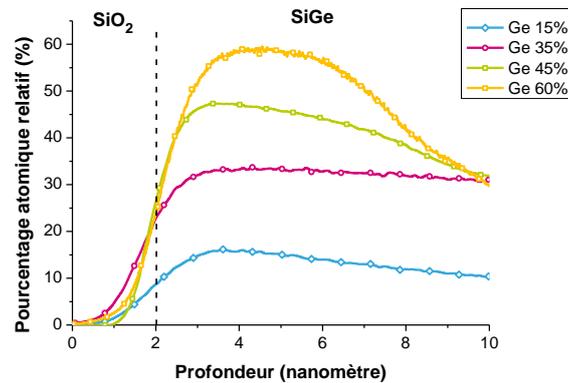


Figure 121 : Profils du germanium dans les échantillons SiO₂/SiGe, présentant 15%, 35%, 45% et 60% de germanium, mesurés par SIMS.

Comme on peut le remarquer, les profils de germanium dans ces échantillons présentent un léger gradient, issu de la migration des atomes de germanium au cours de l'oxydation de la couche de SiGe.

Une fois la couche de SiO₂ formée, celle-ci a été abrasée en biseaux par HF sur les quatre échantillons, de telle sorte que l'épaisseur de la couche de SiO₂ soit maximale au centre de la plaque et que l'oxyde soit retiré en quasi-totalité sur les bords de plaque. Cette technique, développée au cours de la thèse de J. Bienacel [BIE05], consiste à mettre en rotation la plaque sur laquelle se trouve l'empilement SiO₂/SiGe et à déplacer un bras de dispense de HF depuis l'extérieur vers l'intérieur de la plaque. La solution HF s'écoulant par force centrifuge vers l'extérieur de la plaque, plus on s'éloigne du centre de la plaque plus le temps d'abrasion augmente. La *Figure 122* représente une vue en coupe des échantillons abrasés en biseau :



Figure 122 : vue en coupe schématisée des échantillons SiO₂/SiGe après abrasion en biseau.

Ainsi, en mesurant par pARXPS à différentes positions le long du rayon, il est possible de faire varier l'épaisseur de SiO₂ au-dessus de la couche de SiGe, et ainsi d'étudier son influence sur les profils obtenus par pARXPS. L'une des hypothèses établies dans cette étude est de considérer le profil de germanium identique en tout point de l'échantillon. Ceci est en effet une hypothèse raisonnable, puisque :

- la couche de SiGe est réalisée par épitaxie sur un substrat de silicium de très haute qualité. La couche est donc très homogène et uniforme.

- l'oxydation thermique est réalisée par lampes halogènes et le contrôle en température et la mise en rotation des plaques dans la chambre assurent une uniformité du matériau supérieure à 95%.

Afin de déterminer le profil de l'oxyde le long du biseau pour ces quatre échantillons, des mesures par ellipsométrie ont été réalisées tout au long du rayon. La *Figure 123* représente l'épaisseur d'oxyde restante en fonction de la distance au centre du rayon :

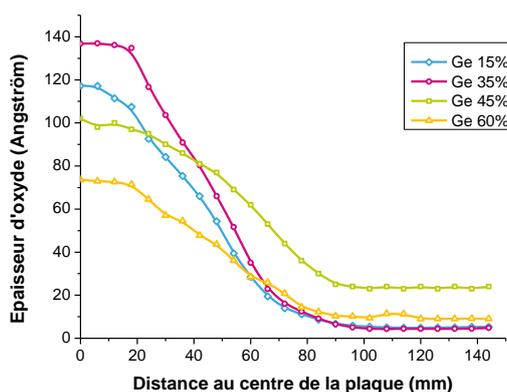


Figure 123 : Profils de la couche de SiO₂ le long du rayon de la plaque 300mm pour les échantillons avec une couche de SiGe présentant 15%, 35%, 45% et 60% de germanium ; mesurés par ellipsométrie.

On peut remarquer que pour les échantillons avec 15%, 35% et 60% de germanium, l'épaisseur de l'oxyde en bord de plaque n'est pas nulle. En effet, on ne peut pas retirer totalement l'oxyde surfacique, car la formation d'un oxyde natif d'une épaisseur d'une quinzaine d'angströms est inévitable. Pour l'échantillon avec 45% de germanium, l'abrasion par HF n'a pas été complète, puisqu'il reste 25Å d'oxyde en bord de plaque. Cependant, le pARXPS disposant d'un canon ionique, il est possible d'abraser de faibles épaisseurs d'oxyde en bord de plaque.

3.1.1. Etude de l'épaisseur de SiO₂ au-delà de laquelle le profil de germanium n'est plus correct

Dans un premier temps, nous avons concentré l'étude sur l'influence de l'épaisseur de la couche de SiO₂ sur le profil de germanium.

L'acquisition des spectres par pARXPS le long du rayon des quatre échantillons et l'extraction des profils chimiques en chaque point de mesure a permis de déterminer l'épaisseur maximale de SiO₂ au-delà de laquelle le profil de germanium n'est plus correct.

Pour cela, un protocole particulier a été élaboré :

1. une mesure en bord de plaque et au même point a été réalisée par pARXPS. A partir de cette mesure, 10 reconstructions de profil chimique ont été réalisées, afin de déterminer un profil de germanium moyen à partir des dix profils, ainsi qu'une variance du profil de germanium en fonction de la profondeur. Ce profil moyen,

obtenu avec l'épaisseur d'oxyde la plus fine est alors considéré comme le profil de référence

2. le facteur χ^2 (défini dans la *partie 1.1.1.*), associé à la différence entre le profil de germanium moyen et le profil de germanium moyen plus ou moins la variance, est calculé afin de déterminer un χ^2 limite au-delà duquel le profil obtenu est différent, statistiquement, du profil moyen
3. des mesures le long du rayon sont ensuite réalisées, afin de faire varier l'épaisseur de SiO₂ au-dessus de la couche de SiGe
4. tous les profils de germanium obtenus le long du rayon sont recalés par rapport au profil de germanium de référence obtenu en bord de plaque (en supprimant la partie du profil correspondant à la couche de SiO₂), afin de pouvoir calculer les facteurs χ^2 , associés à la différence entre le profil de germanium moyen mesuré en bord de plaque et le long du biseau
5. enfin, chaque facteur χ^2 est comparé au facteur χ^2 limite afin de déterminer l'épaisseur maximum de SiO₂ au-delà de laquelle le profil de germanium obtenu n'est plus acceptable.

Ce protocole a été répété pour les quatre échantillons. Pour l'échantillon avec 45% de germanium, l'épaisseur de l'oxyde en bord de plaque a été réduite grâce au canon ionique du pARXPS, afin de réaliser les dix mesures avec une faible épaisseur d'oxyde.

3.1.1.1. Echantillon avec une couche de SiGe à 60%

Pour l'échantillon avec une couche de SiGe à 60%, le profil de germanium moyen obtenu en bord de plaque par pARXPS ainsi que les profils de germanium moyen plus ou moins la variance sont représentés sur la *Figure 124*. Cette mesure a été réalisée avec une couche d'oxyde de 9Å :

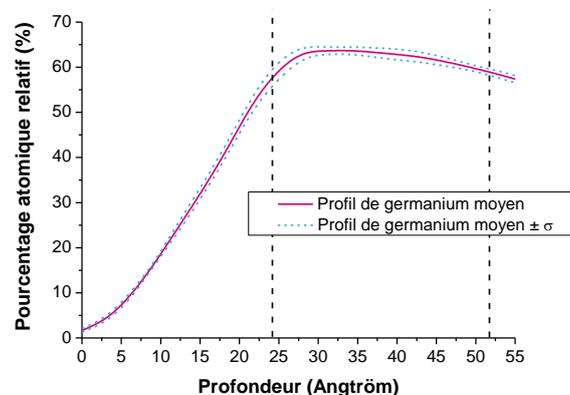


Figure 124 : Profil de germanium moyenné sur 10 reconstructions de profil en bord de plaque et profil de germanium moyen plus ou moins la variance pour l'échantillon SiO₂/SiGe, pour une couche de SiGe avec 60% de germanium.

Le calcul du paramètre χ^2 limite a été réalisé entre 24Å et 52Å (zone comprise entre les lignes en pointillé) et donne un χ^2 limite de 0,18. Ce calcul du χ^2 est effectué sur une épaisseur de 28Å. Le calcul ne s'est pas fait à partir de 0Å car la technique de calcul utilisant le principe d'entropie maximale ne permet pas d'obtenir des limites entre deux matériaux très nettes. Ainsi plus la couche de SiO₂ au-dessus de la couche de SiGe est épaisse, plus la pente du profil de germanium juste derrière la couche de SiO₂ est faible.

La Figure 125 présente les profils de germanium recalés par rapport au profil obtenu en bord de plaque pour les différents points de mesure le long du rayon, avec des épaisseurs de SiO₂ de 12Å, 14Å et 20Å :

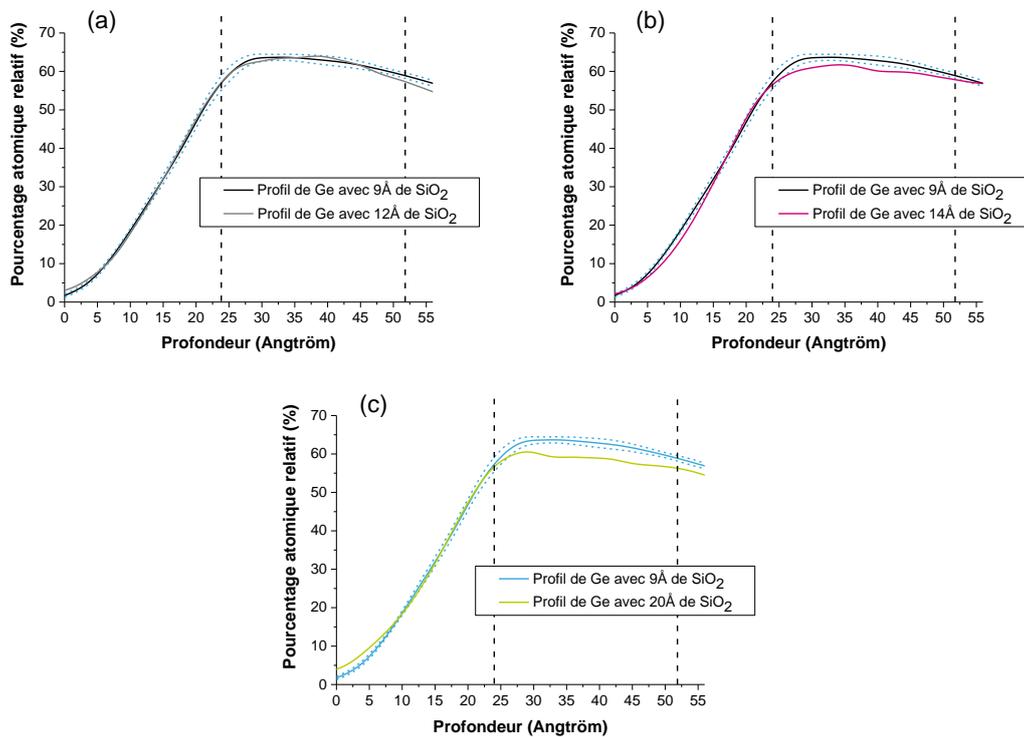


Figure 125 : Comparaisons entre le profil de germanium moyenné obtenu en bord de plaque et les profils obtenus aux différents points de mesure le long du biseau, pour une couche de SiGe avec 60% de germanium.

Pour chaque profil, les paramètres χ^2 ont été calculés et récapitulés dans le *Tableau 23* :

Tableau 23 : Valeur des paramètres χ^2 pour les différents profils de germanium obtenus aux différents points de mesure le long du biseau et χ^2 limite, pour une couche de SiGe avec 60% de germanium.

Epaisseur de SiO ₂ au point de mesure	χ^2 calculé
12Å	0,12
14Å	0,64
20Å	1,9

χ^2 limite
0,2

Le paramètre χ^2 pour le premier profil (a) est inférieur au χ^2 limite.

Pour le second profil (b), le paramètre χ^2 dépasse largement la valeur limite. Bien que le profil en germanium soit similaire entre la mesure avec 14Å d'oxyde et celle avec 9Å d'oxyde, on observe un décalage d'environ 2% entre les deux courbes. C'est pourquoi le χ^2 est important avec cette acquisition.

Enfin, pour le dernier profil (c), avec 20Å d'oxyde, le paramètre χ^2 est largement supérieur à la valeur limite. Encore une fois, la tendance est similaire avec la mesure avec 9Å d'oxyde, cependant on observe un décalage d'environ 5Å entre les deux courbes.

Ainsi l'épaisseur limite de SiO₂ acceptable afin d'obtenir des profils de germanium justes, dans le cas d'une couche de SiGe avec 60% de germanium, se situe entre 12Å et 14Å.

3.1.1.2. Echantillons avec une couche de SiGe à 45%, 35% et 15%

La même méthode a été appliquée aux trois autres échantillons, présentant des compositions en germanium de 45%, 35% et 15%. Les profils de germanium moyens obtenus en bord de plaque par pARXPS ainsi que les profils de germanium moyen plus ou moins la variance pour ces trois échantillons sont représentés *Figure 126* :

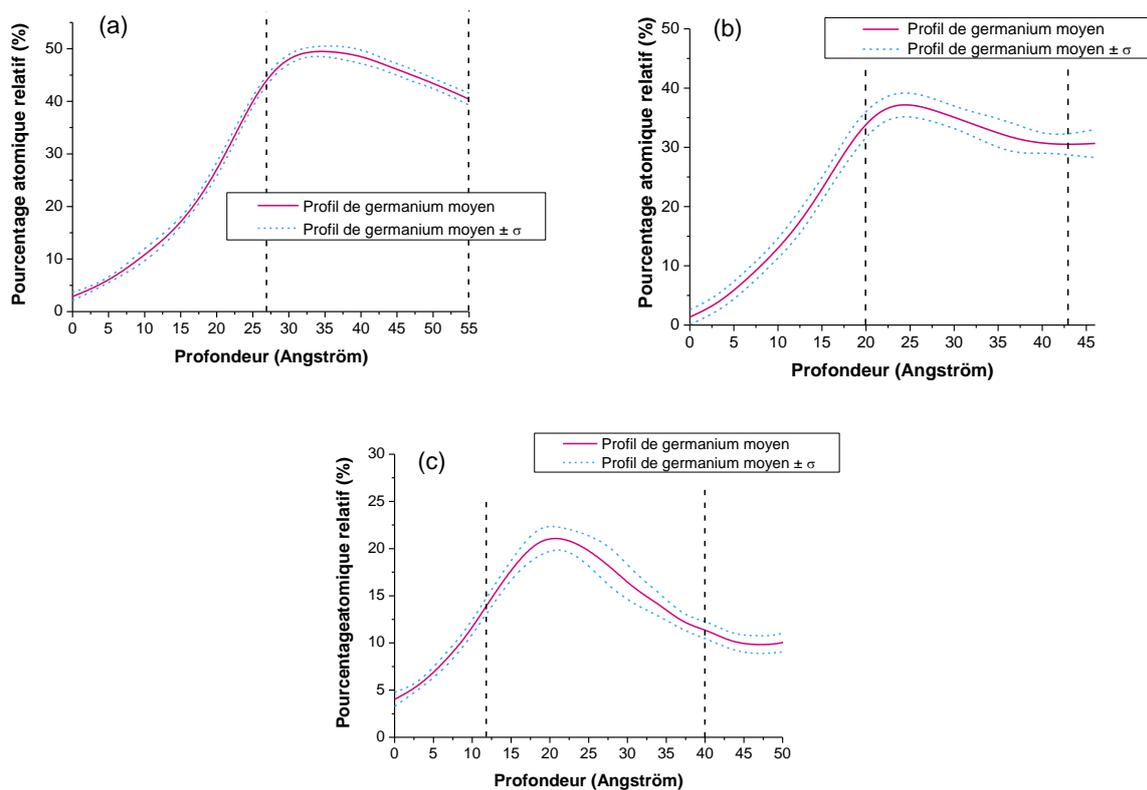


Figure 126 : Profils de germanium moyennés sur 10 reconstructions de profil en bord de plaque et profils de germanium moyen plus ou moins la variance pour l'échantillon SiO₂/SiGe, pour les couches de SiGe de (a) 45%, (b) 35% et (c) 15% de germanium.

Pour l'échantillon avec une couche de SiGe à 45%, le calcul du paramètre χ^2 limite a été réalisé entre 27Å et 55Å et donne un χ^2 limite de 0,25. Ce calcul du χ^2 est donc effectué sur une épaisseur de 28Å.

Pour l'échantillon avec une couche de SiGe à 35%, le calcul du paramètre χ^2 limite a été réalisé entre 20Å et 43Å et donne un χ^2 limite de 0,57. Ce calcul du χ^2 n'a pas pu être effectué sur une épaisseur de 28Å, car les profils de germanium obtenus avec des épaisseurs de SiO₂ plus grandes présentent des gradients moins marqués à l'interface avec le SiO₂. La prise en compte du profil de germanium en dessous de 20Å n'est donc pas possible.

Enfin, pour l'échantillon avec une couche de SiGe à 15%, le calcul du paramètre χ^2 limite a été réalisé entre 12Å et 40Å (encore une fois sur une épaisseur de 28Å) et donne un χ^2 limite de 1,09.

Des mesures par pARXPS le long du rayon du chacun de ces échantillons ont ensuite été réalisées afin de déterminer la variation des profils de germanium en fonction de l'épaisseur de SiO₂. Par soucis de clarté, les graphiques obtenus pour ces trois échantillons ne seront pas représentés ici mais sont regroupés en **Annexe 2**.

Le *Tableau 24* récapitule les valeurs des paramètres χ^2 calculés pour chacun des échantillons en fonction de l'épaisseur de SiO₂ :

Tableau 24 : Valeur des paramètres χ^2 pour les différents profils de germanium obtenus aux différents points de mesure le long du biseau et χ^2 limite, pour les couches de SiGe à 45%, 35% et 15% de germanium.

Echantillon SiGe 45%		Echantillon SiGe 35%		Echantillon SiGe 15%	
χ^2 limite = 0,25		χ^2 limite = 0,57		χ^2 limite = 1,09	
Épaisseur de SiO ₂ au point de mesure	χ^2 calculé	Épaisseur de SiO ₂ au point de mesure	χ^2 calculé	Épaisseur de SiO ₂ au point de mesure	χ^2 calculé
18Å	0,29	25Å	0,42	20Å	1,7
23Å	0,82	40Å	0,18	25Å	4,5
27Å	5	45Å	0,92	30Å	11,4
		50Å	2,48	35Å	12,04

3.1.1.3. Conclusion

La *Figure 127* présente un graphique récapitulatif des épaisseurs limites de SiO₂ obtenues pour les quatre échantillons :

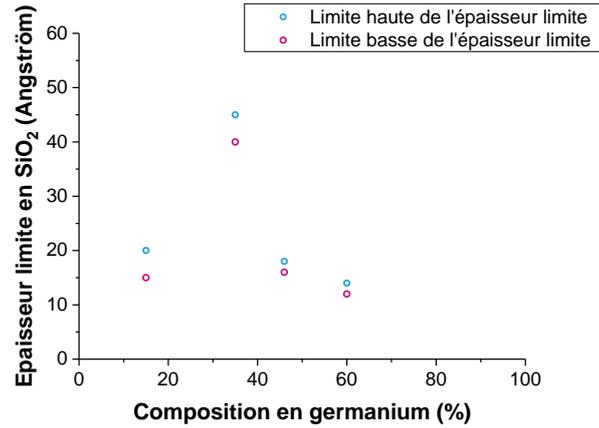


Figure 127 : Epaisseurs limites de SiO₂ pour obtenir un profil de germanium correct dans un empilement SiO₂/SiGe, en fonction de la composition en germanium.

Ainsi, on peut voir que l'épaisseur limite de SiO₂ au-delà de laquelle le profil de germanium n'est plus acceptable pour un empilement SiO₂/SiGe dépend de la composition de la couche de SiGe.

En analysant les spectres pARXPS, nous avons pu remarquer que la limite d'épaisseur est liée à une intensité seuil des pics Si2p Si-Ge et Ge3d Ge-Si. En effet, lorsque l'un de ces deux pics est inférieur à une valeur limite (*i.e.* lorsque le silicium ou le germanium de la couche de SiGe devient limitant par rapport à l'autre élément), le profil de germanium n'est plus correct. Cependant, on peut remarquer sur la figure précédente que les épaisseurs limites ne sont pas symétriques par rapport à la composition 50% en germanium. En effet, les intensités des spectres XPS sont dépendants des facteurs de sensibilité du silicium et du germanium. Ces derniers ont donc un impact sur le résultat.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons déterminé de façon théorique les différentes compositions en germanium pour lesquelles :

$$I_{Ge} = x \cdot I_{Si} \quad \text{avec } 0 < x < 1 \quad (4.12)$$

Ce qui correspond à des compositions pour lesquelles le germanium est limitant.

Puis nous avons déterminé les différentes compositions en germanium pour lesquelles :

$$I_{Si} = y \cdot I_{Ge} \quad \text{avec } 0 < y < 1 \quad (4.13)$$

Ce qui correspond à des compositions pour lesquelles le silicium est limitant. Tout cela à partir de l'équation qui donne la composition en germanium en fonction de l'intensité des pics XPS (déterminée à partir de l'équation (2.12) du *Chapitre II* et de l'équation (3.4) du *Chapitre III*) :

$$\%Ge = \frac{\frac{I_{Ge}}{T_{Ge} \cdot \sigma_{Ge} \cdot (E_C^{0,6})_{Ge}}}{\frac{I_{Ge}}{T_{Ge} \cdot \sigma_{Ge} \cdot (E_C^{0,6})_{Ge}} + \frac{I_{Si}}{T_{Si} \cdot \sigma_{Si} \cdot (E_C^{0,6})_{Si}}} \quad (4.14)$$

Une fois ces pourcentages de germanium déterminés, nous avons pu tracer les courbes $x=f(\%Ge)$ et $y=f(\%Ge)$, représentées sur la *Figure 128* :

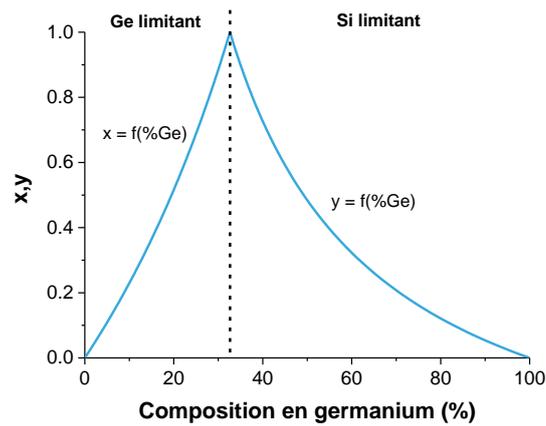


Figure 128 : Courbes théoriques $x=f(\%Ge)$ et $y=f(\%Ge)$.

Comme on peut le remarquer, la différence entre le facteur de sensibilité du germanium et celui du silicium entraîne une dissymétrie de la courbe. Ainsi, l'intensité du pic de germanium est égale à l'intensité du pic de silicium, dans une couche SiGe, lorsque la composition en germanium est de 32,6%.

Si l'on superpose la *Figure 127* et la *Figure 128*, et en multipliant la courbe de la *Figure 128* par une constante, on obtient la *Figure 129* :

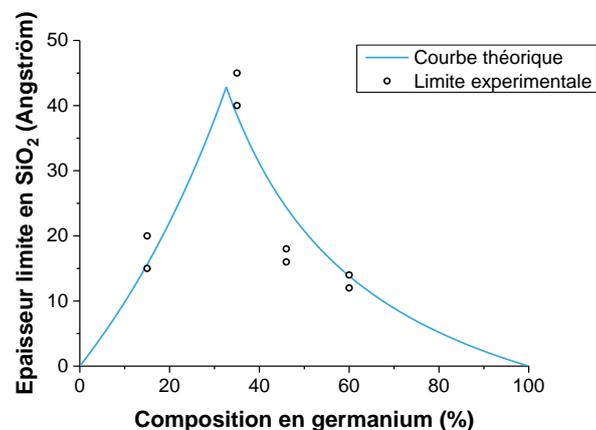


Figure 129 : Superposition des épaisseurs limites de SiO_2 et des courbes théoriques $x=f(\%Ge)$ et $y=f(\%Ge)$ (avec normalisation).

Ainsi, on peut remarquer une tendance très similaire entre la courbe théorique et les limites d'épaisseur expérimentales. Ceci permet donc de confirmer de manière plus formelle notre hypothèse selon laquelle, lorsque l'intensité du pic associé à l'un des deux éléments de la couche de SiGe devient inférieure à un seuil déterminé, le profil de germanium déterminé par reconstruction de profil par pARXPS n'est plus correct.

Evidemment, la courbe théorique et les points expérimentaux ne se superposent pas exactement, et cela pour plusieurs raisons :

- les mesures de ces quatre échantillons n'ont pas été effectuées strictement dans les mêmes conditions puisqu'elles ont été réalisées sur plusieurs jours. Il est donc possible que des différences de pression dans la chambre, des différences de contamination carbonée à la surface de l'échantillon ou encore de légères fluctuations de la source X aient pu avoir lieu
- la technique de détermination des épaisseurs limites de SiO₂, bien que la plus rigoureuse possible, présente quelques faiblesses (*e.g.* les profils qui ne sont pas nets à l'interface SiO₂/SiGe lorsque la couche de SiO₂ est trop épaisse)
- la courbe théorique est dépendante des paramètres expérimentaux utilisés dans l'équation (4.14). Une erreur sur ces paramètres peut avoir un impact sur la courbe théorique
- enfin, si l'on considère la *Figure 128*, celle-ci suggère que lorsque l'on est dans le cas d'une couche de SiO₂ sur germanium (100% de Ge), le profil de germanium serait toujours incorrect puisque la limite d'épaisseur de SiO₂ est de 0Å. Evidemment ceci est faux, puisque la courbe théorique ne correspond qu'à une dépendance entre intensité de pic et composition en germanium.

Malgré cela, on peut affirmer que l'épaisseur limite de SiO₂ pour obtenir un profil en germanium correct est dépendante de l'intensité du pic XPS de l'élément limitant (germanium ou silicium).

3.1.2. Etude de l'épaisseur de SiO₂ au-delà de laquelle le profil de SiO₂ n'est plus correct

Après nous être intéressés à l'épaisseur de SiO₂ au-delà de laquelle le profil de germanium dans la couche de SiGe, présent sous la couche de SiO₂, n'est plus correct, nous allons nous intéresser dans cette partie à l'épaisseur maximale de SiO₂ tolérée pour avoir un profil de la couche de SiO₂ juste. En effet, nous savons que la limite d'épaisseur de la reconstruction de profil chimique est limitée par la profondeur d'analyse de l'XPS, qui ne dépasse pas 80Å. Cependant, la couche inférieure de SiGe peut avoir un effet sur le profil de la couche de SiO₂, et plus précisément la composition en germanium de cette couche. Ainsi dans cette partie nous allons étudier le profil de la couche de SiO₂ pour les quatre échantillons analysés dans la partie précédente. Une approche plus qualitative sera utilisée pour déterminer les épaisseurs maximales en SiO₂ tolérées et ceci pour deux raisons :

- les profils de référence du SiO₂ correspondent à des épaisseurs fines de SiO₂, il est donc difficile de comparer ces profils à ceux obtenus avec une plus grande épaisseur

- l'approche quantitative développée dans la partie précédente nous donne confiance dans la technique de reconstruction de profil chimique par pARXPS.

3.1.2.1. Echantillon avec une couche de SiGe à 60%

Cinq nouvelles mesures XPS ont été réalisées le long du rayon de l'échantillon avec une couche de SiGe présentant 60% de germanium. Ces cinq mesures correspondent à des épaisseurs de SiO₂ différentes, à savoir : 40Å, 45Å, 50Å, 55Å et 72Å. Pour chacune de ces mesures, les reconstructions de profil chimique ont été réalisées et sont représentées sur la *Figure 130* :

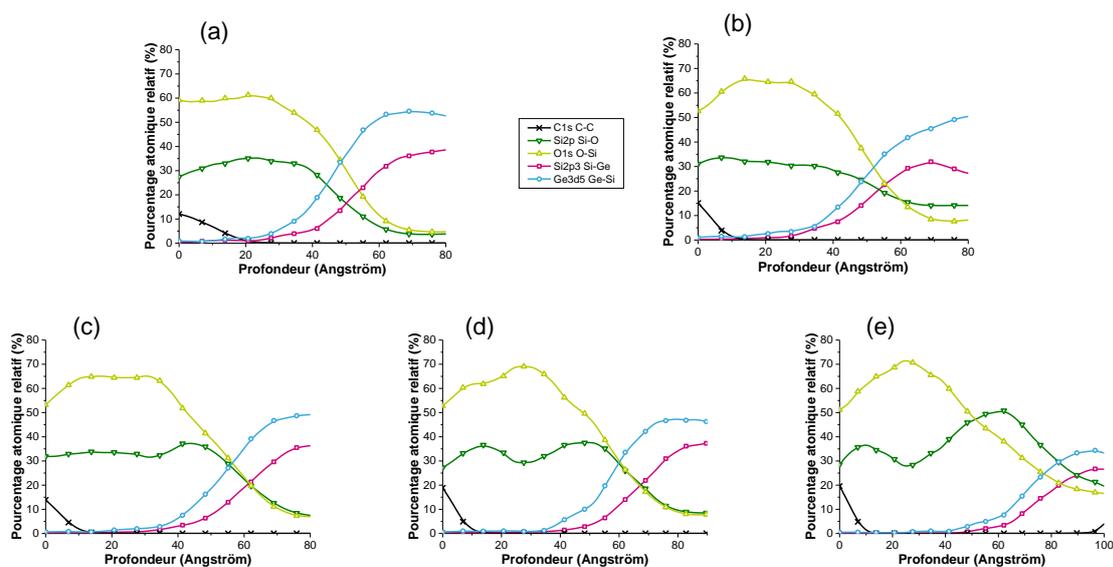


Figure 130 : Reconstructions de profil chimique obtenues par pARXPS de l'échantillon SiO₂/SiGe avec une couche de SiGe à 60%, présentant différentes épaisseurs de SiO₂ (40Å, 45Å, 50Å, 55Å, 72Å).

Les deux premiers profils obtenus avec des épaisseurs de SiO₂ de 40Å et 45Å ((a) et (b)), présentent des profils de silicium et d'oxygène cohérents avec une composition en oxygène d'environ 60%, deux fois supérieure à celle de silicium. Ceci est conforme à la valeur attendue, puisque la stœchiométrie est respectée par la reconstruction de profil.

Pour le troisième profil (c), avec un oxyde de 50Å, les profils de silicium et d'oxygène diffèrent de ceux obtenus pour les deux premières mesures, spécifiquement à l'interface avec le SiGe. En effet, on remarque l'apparition d'une « bosse » sur le profil du silicium oxydé.

Cette divergence entre les profils de silicium et d'oxygène s'accroît lorsque l'on mesure avec des épaisseurs d'oxyde de 55Å et 72Å, puisque la « bosse » est encore plus marquée pour ces deux mesures. Ce pic de composition en silicium oxydé à l'interface n'est pas réel puisque celui-ci n'est présent sur aucun des profils présentant une fine couche d'oxyde. Ainsi, lorsque la couche de SiO₂ est relativement épaisse, le signal du silicium provenant de la couche de SiGe (limitant dans ce cas) devient très faible. Le rapport signal sur bruit est alors trop faible pour le pic XPS associé au silicium du SiGe, entraînant des erreurs trop importantes lors des simulations de spectre. Les équations permettant d'obtenir les profils

étant liées les unes aux autres, l'erreur de mesure sur le pic de silicium du SiGe va se répercuter sur les profils des autres éléments, et engendrer des profils incorrects.

Cette mesure permet donc d'affirmer que l'épaisseur limite de SiO₂ pour obtenir un profil de SiO₂ correct, lorsque cette couche se trouve sur une couche de SiGe à 60% de germanium, est comprise entre 45Å et 50Å.

3.1.2.2. Echantillons avec une couche de SiGe à 45%, 35% et 15%

Des mesures similaires ont été réalisées et analysées pour les trois autres échantillons. Par soucis de clarté, les profils obtenus ne seront pas représentés ici mais sont regroupés en **Annexe 3**. Le *Tableau 25* récapitule les épaisseurs limites de SiO₂ pour obtenir un profil de SiO₂ correct, pour les échantillons avec des couches de SiGe à 45%, 35% et 15% de germanium.

Tableau 25 : Epaisseurs limites de SiO₂ pour obtenir un profil de SiO₂ correct, pour les échantillons avec des couches de SiGe à 45%, 35% et 15% de germanium.

	Echantillon SiGe 45%	Echantillon SiGe 35%	Echantillon SiGe 15%
Epaisseur limite de SiO₂	Entre 55Å et 60Å	Entre 65Å et 71Å	Entre 55Å et 60Å

3.1.2.3. Conclusion

L'analyse de l'épaisseur maximale de SiO₂ tolérée pour avoir un profil de la couche de SiO₂ juste, lorsque celle-ci se trouve sur une couche de SiGe de composition variable, a permis de montrer que la composition de la couche inférieure avait un effet sur la reconstruction de profil chimique de la couche supérieure. La *Figure 131* récapitule les valeurs expérimentales de ces épaisseurs limites en fonction de la composition en germanium :

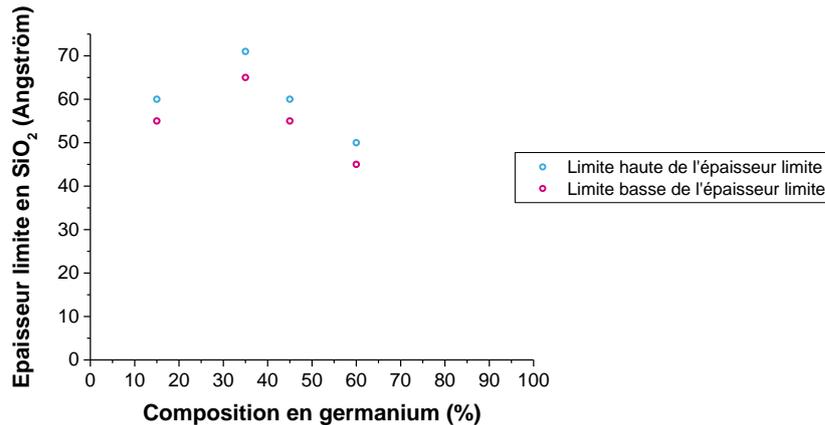


Figure 131 : Epaisseurs limites de SiO₂ pour obtenir un profil de SiO₂ correct pour un empilement SiO₂/SiGe, en fonction de la composition en germanium.

On retrouve la dissymétrie observée dans la partie précédente, caractéristique d'une couche de SiGe. Ainsi la couche de SiGe, située sous l'oxyde de silicium, a bel et bien un effet sur l'épaisseur limite de SiO₂ pour obtenir un profil d'oxyde correct. En effet, lorsque l'intensité de l'un des pics XPS présent dans les calculs de reconstruction de profil devient trop faible, le rapport signal sur bruit diminue, entraînant des erreurs dans la simulation de ce pic. Ces erreurs se répercutent alors sur les profils de tous les autres éléments. C'est pourquoi la couche de SiGe, située sous la couche de SiO₂, a un impact sur le profil de la couche oxydée.

En conclusion, la reconstruction de profil chimique par pARXPS permet d'obtenir les profils de couche d'oxyde de silicium sur SiGe, cependant il existe des limites d'épaisseurs pour obtenir des profils corrects. Ces limitations seront à prendre en compte pour les futures analyses d'empilement industriel.

3.2. Application de la reconstruction de profil chimique par pARXPS à des empilements industriels

Une fois la méthode de reconstruction de profil chimique par pARXPS validée sur des couches de SiGe et après avoir déterminé les limites d'utilisation de cette technique en fonction de l'épaisseur de la couche de SiO₂, l'application de la reconstruction de profil chimique par pARXPS a pu être réalisée sur des empilements industriels des technologies 14nmFDSOI et 28nmFDSOI.

Cette technique a été utilisée sur des empilements SiO₂/SiGe réalisés dans le cadre du développement de la technique de condensation pour les technologies 28nmFDSOI et 14nmFDSOI, afin d'étudier l'effet de l'oxydation du SiGe sur le profil de germanium. L'accès à cette information est nécessaire pour fixer les différents paramètres d'oxydation du SiGe afin d'obtenir des transistors présentant les meilleures performances.

Dans cette partie deux exemples d'application sur des échantillons oxydés dans des conditions différentes vont être présentés. Pour ces deux échantillons, une mesure par MEIS a également été réalisée, afin de disposer d'une mesure comparative.

La première oxydation a été réalisée dans le but d'obtenir une couche de SiGe présentant une composition en germanium de 60% et constante sur toute l'épaisseur de la

couche. Une mesure par ellipsométrie a permis de déterminer l'épaisseur de la couche de SiGe ainsi que celle de la couche d'oxyde surfacique, présentées *Figure 132* :

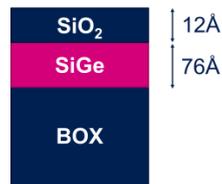


Figure 132 : Empilement SiO₂/SiGe/BOX(SiO₂) et épaisseurs associées (mesurées par ellipsométrie).

Avec une épaisseur de SiO₂ de 12 Å et un pourcentage attendu supérieur à 60%, l'analyse du profil de germanium par pARXPS est possible puisque l'on se situe dans la gamme de validité, comme étudié dans la *partie 3.1.*

La reconstruction de profil chimique de cet échantillon par pARXPS est représentée sur la *Figure 133* :

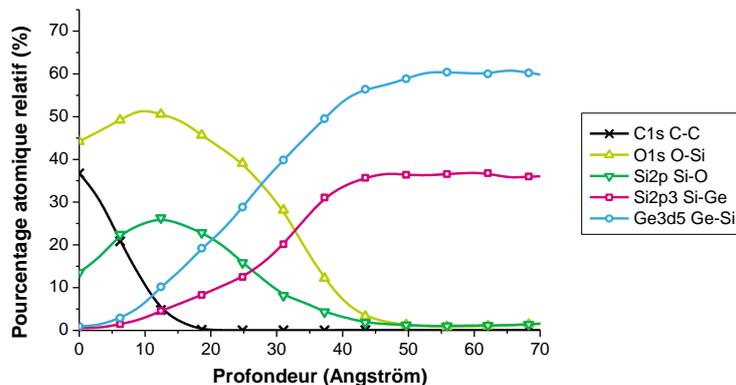


Figure 133 : Reconstruction de profil chimique obtenue par pARXPS de l'échantillon SiO₂/SiGe/BOX.

Sur ce profil, on retrouve la couche de SiO₂ en surface, ainsi qu'une contamination carbonée d'extrême surface. Concernant le SiGe, la mesure pARXPS donne un profil de germanium constant sur la profondeur avec une composition d'environ 61%. La profondeur d'analyse ne permet pas de voir le BOx en dessous de la couche de SiGe. On obtient donc, comme attendu, une composition constante avec la profondeur, le pourcentage de germanium étant légèrement plus important que celui attendu.

Cet échantillon a également été mesuré par MEIS. La mesure a été réalisée en mode « random » (sans canaliser dans le substrat) afin de visualiser la couche de silicium germanium et en angle rasant, afin de distendre au maximum les pics MEIS et ainsi obtenir une meilleure sensibilité. La *Figure 134* présente le spectre MEIS obtenu ainsi que la simulation utilisée :

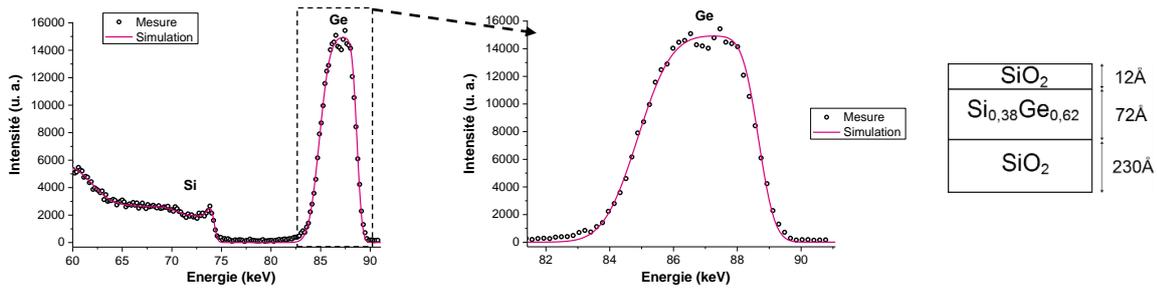


Figure 134 : Spectre MEIS mesuré et simulé, et représentation de l'empilement pour la simulation de l'échantillon SiO₂/SiGe/BOX.

La simulation permettant de modéliser au mieux la courbe expérimentale présente une couche d'oxyde de silicium de 12Å, en dessous de laquelle se trouve la couche de SiGe de 72Å avec une composition constante sur la profondeur de 62% en germanium. Le zoom sur le pic de germanium permet de se rendre compte de l'absence de gradient de composition. En effet le pic MEIS de germanium ne présente pas de décroissance (ni de croissance) marquée au niveau des faibles énergies, qui serait caractéristique d'un gradient décroissant (ou croissant) avec la profondeur.

Ainsi, le résultat obtenu est cohérent avec celui obtenu par pARXPS, puisque l'on retrouve avec les deux métrologies une composition constante et quasi-égale de germanium avec la profondeur.

Le second échantillon réalisé correspond à l'étape de procédé juste après épitaxie du SiGe sur SOI. L'épitaxie étant une technique de dépôt particulièrement conforme, la composition en germanium est supposée être constante sur toute la profondeur. Une mesure par ellipsométrie des différentes couches en présence a été réalisée. La *Figure 135* présente l'échantillon étudié, avec une composition en germanium attendue de 30% :



Figure 135 : Empilement SiO₂/SiGe/Si/BOX(SiO₂) et épaisseurs associées (mesurées par ellipsométrie).

Selon les critères déterminés dans la *partie 3.1.*, avec 30% de germanium et un oxyde surfacique de 10Å, la technique de reconstruction de profil chimique par pARXPS peut être appliquée à cet échantillon.

La *Figure 136* présente les profils obtenus pour cet échantillon après mesure pARXPS :

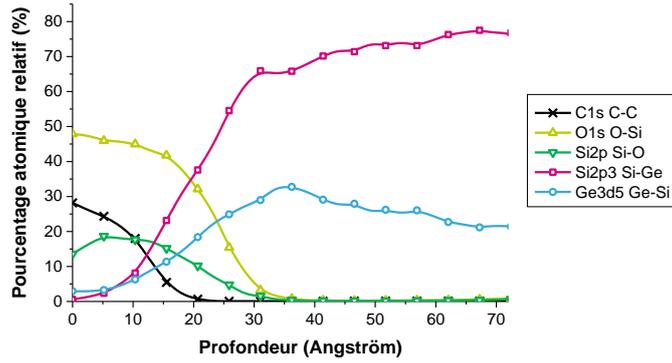


Figure 136 : Reconstruction de profil chimique de l'échantillon SiO₂/SiGe/Si/BOx.

Une couche de contamination carbonée est détectée au-dessus de l'oxyde de silicium. En dessous, la couche de SiGe présente un léger gradient décroissant de germanium avec la profondeur, avec un maximum d'environ 32% à l'interface avec l'oxyde, ce qui n'était pas attendu compte tenu de la méthode de dépôt.

Afin de valider ce résultat, l'échantillon a également été mesuré par MEIS, encore une fois dans un mode « random » et en angle rasant.

Afin d'étudier la répartition du germanium dans la couche de SiGe, des simulations avec des compositions constantes en germanium sur toute la profondeur et une simulation avec un gradient ont été réalisées. La Figure 137 présente la comparaison entre trois simulations avec une composition en germanium constante (25%, 26% et 27%) et la simulation avec gradient de germanium, comme présentée sur l'empilement Figure 137, sur le spectre MEIS du pic de germanium :

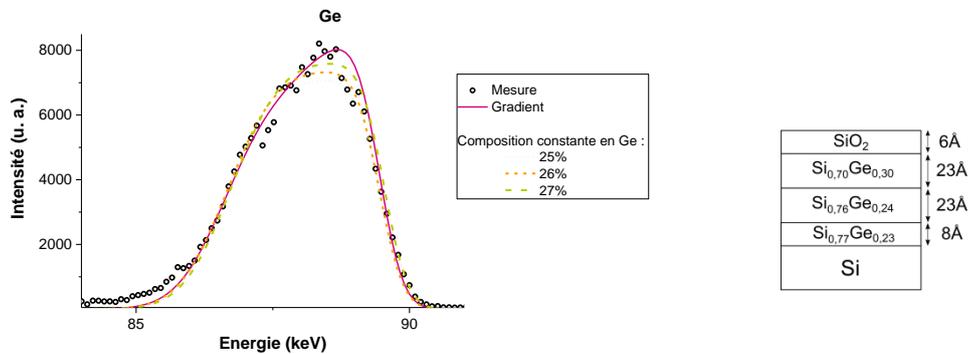


Figure 137 : Spectre MEIS du pic de germanium et simulations avec et sans gradient de germanium, et représentation de l'empilement pour la simulation de l'échantillon SiO₂/SiGe/Si/BOx avec gradient.

La meilleure simulation est celle présentant un gradient, mettant en évidence la décroissance de la composition en germanium avec la profondeur, passant de 30% en surface à 23% au niveau du substrat de silicium, sur une épaisseur totale de 54 Å. Ce résultat permet donc de valider le profil observé au pARXPS.

Afin de préciser de façon quantitative la différence entre simulations (constante ou avec gradient) et mesure expérimentale, un calcul de paramètre χ^2 a été réalisé. Ce paramètre étant celui défini dans la partie 1.1.1. de ce chapitre.

La *Figure 138* présente les différentes valeurs des paramètres χ^2 calculées en fonction du pourcentage de germanium utilisé dans la simulation (et constant sur la profondeur) par des points bleus. Le trait rose en pointillé représente la valeur du paramètre χ^2 calculé pour la simulation avec le gradient.

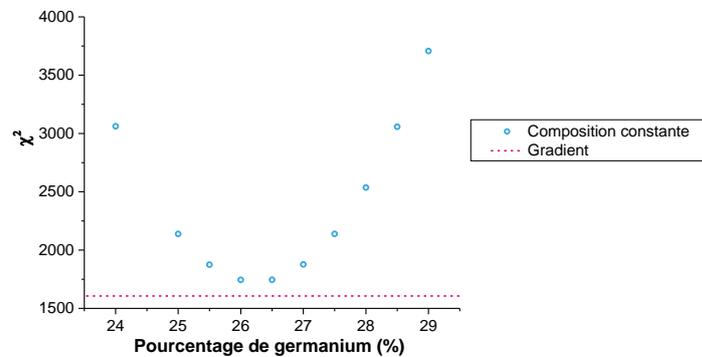


Figure 138 : Valeurs des paramètres χ^2 calculées en fonction du pourcentage de germanium utilisé dans la simulation.

Comme on peut le voir la simulation avec le gradient est celle qui présente le paramètre χ^2 le plus faible. La simulation avec une composition constante qui présente le χ^2 le plus faible est celle présentant 26% de germanium. Cependant, comme on peut le voir sur la figure précédente, la simulation avec gradient est beaucoup plus proche des points expérimentaux que la simulation avec une composition constante en germanium de 26%. Cette mesure permet donc de valider la présence d'un léger gradient de germanium juste après épitaxie de la couche de SiGe, et ainsi de confirmer la validité de la reconstruction de profil obtenue par pARXPS.

3.3. Conclusion

La technique de profilométrie par pARXPS peut donc être utilisée pour déterminer l'influence des différents paramètres expérimentaux de l'oxydation sur le profil de germanium (*e.g.* température d'oxydation, temps d'oxydation, etc ...) lors du procédé de condensation mais également de déterminer l'évolution du profil de germanium dans la couche de SiGe aux différentes étapes de réalisation du canal de grille, de façon non destructive. Il est cependant primordial de respecter les conditions d'utilisation en épaisseur de cette technique (notamment en fonction de l'épaisseur de la couche de SiO₂).

4. Conclusion

Nous avons montré la validité des reconstructions de profil chimique obtenues par pARXPS sur des couches HfON, SiON et SiGe. En effet, une comparaison entre les profils obtenus par pARXPS et par MEIS nous a permis de valider la technique de reconstruction de profil chimique par pARXPS sur les matériaux utilisés pour former l'empilement HKMG HfON/SiON ainsi que le canal de grille de SiGe des technologies 14nmFDSOI et 28nmFDSOI.

Cette technique de reconstruction de profil chimique par pARXPS a pu être appliquée à l'empilement réel HKMG HfON/SiON, afin d'en déterminer avec précision le profil d'azote. De plus, une comparaison avec une mesure Nano-ARPES, utilisant une source synchrotron, a permis de confirmer le profil d'azote obtenu par pARXPS. Une mesure par MEIS nous a également permis de conclure sur l'état d'interface entre la couche HfON et SiON.

A partir de ces informations, l'amélioration et la création de programmes de mesure sur XPS industriel (permettant d'assurer un suivi en ligne des produits) ont pu être réalisées. En effet, la prise en compte, dans le modèle XPS, du gradient d'azote dans la couche de SiON a permis **d'améliorer la quantification de l'azote par l'XPS dans cette couche**. Pour l'empilement HfON/SiON, la création d'un nouveau programme de mesure sur XPS industriel, **permet en une seule et même mesure de déterminer les épaisseurs des deux couches HfON et SiON, ainsi que le pourcentage atomique relatif de l'azote dans ces deux couches**.

Enfin, une étude de l'influence de l'épaisseur d'une couche de SiO₂ sur la reconstruction de profil chimique par pARXPS a été menée sur des empilements SiO₂/SiGe, caractéristiques du procédé de condensation. Cette étude nous a permis de déterminer les épaisseurs limites de SiO₂ au-delà desquelles le profil de germanium n'est plus correct, et cela pour des couches présentant différentes compositions en germanium. **Ces épaisseurs limites se sont avérées dépendantes de la composition de la couche de SiGe et plus précisément de l'intensité du pic XPS de l'élément limitant (germanium ou silicium)**.

L'épaisseur limite de SiO₂ pour obtenir des profils chimiques de SiO₂ correct s'est également montrée dépendante de la composition de la couche inférieure de SiGe.

Ainsi, nous avons pu montrer que la reconstruction de profil chimique par pARXPS permet d'accéder aux profils de couche d'oxyde de silicium sur SiGe, à condition de prendre en compte les limites d'épaisseur pour assurer la justesse des profils obtenus.

Une fois la technique de reconstruction de profil par pARXPS validée et après avoir déterminé les limites d'utilisation de cette technique en fonction de l'épaisseur de la couche de SiO₂, celle-ci a été appliquée à des empilements industriels SiO₂/SiGe. L'accès au profil de germanium lors de la réalisation du canal de grille de SiGe peut être utile pour déterminer, entre autre, **l'influence des différents paramètres expérimentaux de l'oxydation sur le profil de germanium et cela de façon non destructive**.

Bibliographie

[ASC] M.-C. Asensio, J. Avila, and M. E. Davila, “SU8 beam-line transfer from Super-Aco to Soleil: A low-energy light source for electronic and structural studies in Condensed matter”, disponible en ligne sur www.synchrotron-soleil.fr/fr/lignes-de-lumiere/antares.

[AVI13] J. Avila, I. Razado-Colambo, S. Lorcy, B. Lagarde, J.-L. Giorgetta, F. Polack, and M.C. Asensio, “ANTARES, a scanning photoemission microscopy beamline at SOLEIL”, *Journal of Physics: Conference Series*, 425(19), p. 192023.

[BIE05] J. Bienacel, “Développement d’un procédé de nitruration par plasma des oxydes de grille pour le noeud technologique 65nm”, Thèse de doctorat CIFRE (Université de Provence, L2MP, STMicroelectronics), (2005).

[DAB06] K. Dabertrand, “Croissance de diélectrique à forte permittivité par la technique de MOCVD en phase liquide pulsée : élaboration et caractérisation de films de HfO₂”, Thèse de doctorat CIFRE (Université Joseph Fourier, CEA-LETI, STMicroelectronics) (2006).

[ELE] Valeur calculée des sections efficaces de photoionisation, à partir du programme disponible à l’adresse internet suivante : vuo.elettra.eu/services/elements/WebElements.html.

[HAT07] T. Hattori, H. Nohira, S. Shinagawa, M. Hori, M. Kase, and T. Maruizumi, “Angle-resolved photoelectron spectroscopy on gate insulators”, *Microelectronics Reliability*, 47(1), (2007), p. 20-26.

[MAU07] C. Maunoury, K. Dabertrand, E. Martinez, M. Saadoune, D. Lafond, F. Pierre, O. Renault, S. Lhostis, P Bailey, T.C.Q Noakes, and D. Jalabert, “Chemical interface analysis of as grown HfO₂ ultrathin films on SiO₂”, *Journal of Applied Physics*, 101(3), (2007), p. 034112.

[WYO10] C. Wyon, “X-ray metrology for advanced microelectronics”, *The European Physical Journal Applied Physics*, 49(2), (2010), p. 20101.

Chapitre V

Mesures exploratoires et Perspectives

Ce chapitre a pour but d'évaluer l'utilisation de l'XPS pour des caractérisations métrologiques avancées.

Dans un premier temps, nous nous intéresserons à l'impact de la cristallinité sur les spectres XPS, puis nous étudierons l'intérêt de l'utilisation de l'XPS pour extraire l'indice optique (n), le coefficient d'extinction (k) ainsi que l'énergie de gap (E_g) d'une couche de SiO_2 . Enfin nous nous pencherons sur la mesure par XPS dans des structures à trois dimensions.

1. Etude de la cristallinité par XPS

Dans le cadre du développement des nouvelles technologies des transistors bipolaires, une implantation au travers d'une couche de silicium cristallin sur oxyde (SOI) est réalisée. Le but de cette implantation est de doper la partie supérieure du silicium située sous l'oxyde (BOx), tout en essayant de minimiser l'implantation et la dégradation de la couche de silicium située sur le BOx, afin de conserver un silicium cristallin. La *Figure 139* illustre l'empilement souhaité :

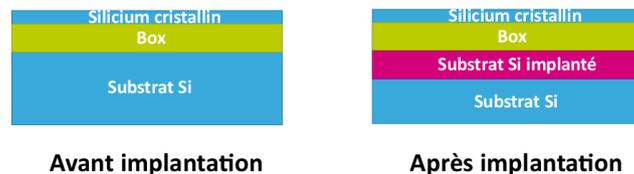


Figure 139 : Empilement avant et après implantation du substrat de silicium.

Ainsi, une caractérisation de l'effet de l'implantation sur la cristallinité de la couche de silicium située sur le BOx est nécessaire. L'XRD est une technique adaptée à la mesure de la cristallinité [HAU03], cependant dans ce cas, la couche de silicium est trop fine pour pouvoir être correctement analysée par XRD ($\sim 100\text{\AA}$).

La mesure par XPS est sensible à la cristallinité du matériau étudié. En effet, plus un matériau est cristallin, plus les pics XPS associés ont une faible largeur à mi-hauteur. Dans le cas du spectre $\text{Si}2p$ du silicium, cela se traduit par une meilleure résolution du couplage spin-orbite. Ceci s'explique par le fait que dans un matériau amorphe, les longueurs des liaisons covalentes présentent une distribution plus grande que dans un cristal. Ceci a pour effet de diminuer la durée de vie τ de l'état final ionisé. Or d'après le principe d'incertitude de Heisenberg, la largeur à mi-hauteur des pics est inversement proportionnelle à la durée de vie de l'état final ionisé. Ainsi, plus un matériau est amorphe, plus la largeur à mi-hauteur des pics est grande. La sensibilité de l'XPS à ce phénomène dépend de la résolution de ce dernier.

Pour vérifier l'effet de la variation de la cristallinité sur la largeur à mi-hauteur des pics XPS, nous avons mesuré par pARXPS (qui présente une meilleure résolution que l'XPS industriel) trois échantillons composés de la façon suivante :

- une couche de silicium pur ($\sim 100\text{\AA}$) sur BOx (SiO_2)

- un échantillon de silicium ($\sim 100\text{\AA}$) dopé arsenic avec une densité de $1,2 \cdot 10^{13} \text{ atm.cm}^{-3}$ sur BOx
- un échantillon de silicium ($\sim 100\text{\AA}$) dopé arsenic avec une densité de $1 \cdot 10^{14} \text{ atm.cm}^{-3}$ sur BOx

Le spectre Si2p associé au silicium a été acquis avec une énergie de passage de 10eV (afin d'obtenir la meilleure résolution possible), en mode normal (non angulaire). La *Figure 140* présente ces spectres :

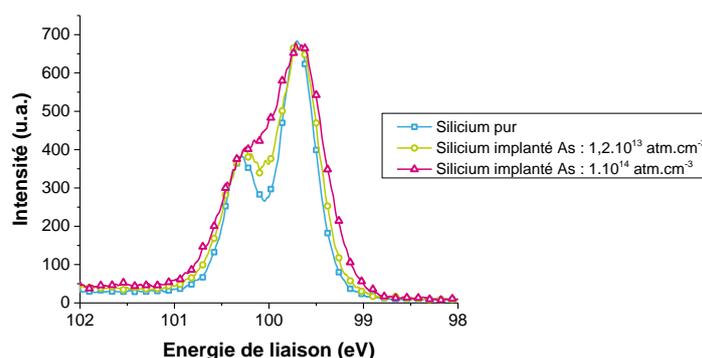


Figure 140 : Spectres XPS Si2p du silicium pour l'échantillon de silicium pur et pour les deux échantillons de silicium implantés arsenic.

On peut noter une variation claire de la largeur à mi-hauteur des pics, qui augmente avec la densité d'arsenic implanté. En effet, l'implantation de l'arsenic dégrade la structure cristalline du silicium, qui devient de plus en plus amorphe.

Après modélisation du couplage spin-orbite de ces trois spectres, les largeurs à mi-hauteur du pic principal du doublet Si2p (Si2p3) ont pu être déterminées. Celles-ci sont résumées dans le *Tableau 26* :

Tableau 26 : Largeur à mi-hauteur des pics Si2p3 Si-Si pour les trois échantillons.

	Silicium pur	Silicium implanté As : $1,2 \cdot 10^{13} \text{ atm.cm}^{-3}$	Silicium implanté As : $1 \cdot 10^{14} \text{ atm.cm}^{-3}$
Largeur à mi-hauteur du pic Si2p3 Si-Si	0,41 eV	0,49 eV	0,6 eV

Une mesure par spectroscopie Raman de ces trois échantillons a également été réalisée, avec un laser UV (363nm), permettant d'analyser les cent premiers angströms. Le spectre Raman permet de visualiser deux pics distincts associés au silicium, l'un associé au silicium cristallin et l'autre associé au silicium amorphe. Plus la couche est détériorée (moins elle est cristalline) plus le pic associé au silicium cristallin diminue en intensité. La spectroscopie Raman est ici considérée comme une technique de référence pour quantifier la cristallinité du silicium. Ainsi, à partir de l'intensité du pic associé au silicium cristallin, il a été possible de déterminer une composition en silicium cristallin pour les deux échantillons

implantés arsenic (l'échantillon pur étant considéré comme 100% cristallin). Le *Tableau 27* résume ces compositions :

Tableau 27 : Compositions en silicium cristallin des trois échantillons, mesurées par Raman.

	Silicium pur	Silicium implanté As : $1,2 \cdot 10^{13} \text{ atm.cm}^{-3}$	Silicium implanté As : $1 \cdot 10^{14} \text{ atm.cm}^{-3}$
Composition en silicium cristallin	100%	55%	1,4%

Ainsi avec une densité de $1 \cdot 10^{14} \text{ atm.cm}^{-3}$, la couche de silicium est « quasi-amorphe ».

Si l'on associe ces valeurs aux largeurs à mi-hauteur obtenues par pARXPS, on peut tracer l'évolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la composition en silicium cristallin, représenté sur la *Figure 141* :

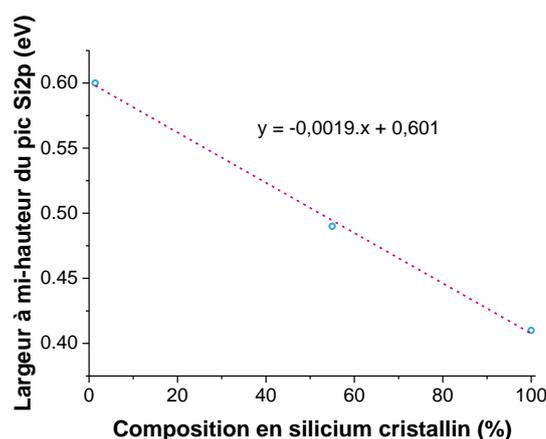


Figure 141 : Evolution de la largeur à mi-hauteur du pic Si2p, mesuré par pARXPS, en fonction de la composition en silicium cristallin, mesurée par Raman.

Bien que nous ne disposions que de 3 points, **il semblerait que la largeur à mi-hauteur diminue de façon linéaire avec la composition en silicium cristallin.**

La mesure d'échantillons présentant des doses d'arsenic implanté différentes permettrait de conclure de façon plus précise sur l'évolution de la largeur à mi-hauteur du pic XPS en fonction de la composition en silicium cristallin. Cependant **cette première étude semble indiquer qu'une mesure XPS pourrait être utilisée pour déterminer le taux de cristallinité d'un matériau. Une bonne résolution de l'XPS est cependant primordiale pour réaliser cette mesure.** Au vu de la faible largeur à mi-hauteur du silicium cristallin et de la résolution de l'XPS industriel (1eV), l'utilisation de ce dernier pour étudier la cristallinité du silicium paraît difficile.

2. Détermination de fonctions diélectriques et de l'énergie de gap à partir du signal XPS de perte d'énergie des niveaux de cœurs

Les mesures XPS peuvent permettre d'accéder à la structure électronique de films fins, ainsi que de déterminer les profils des bandes d'énergie puisqu'il est possible grâce à l'XPS de mesurer la densité d'état de la bande de valence [FAD70], le travail de sortie de métaux [BON96] ainsi que l'énergie du gap (E_g) des diélectriques [OHT15].

L'analyse du spectre de perte d'énergie associé au pic principal du niveau de cœur des spectres XPS permet de déterminer l'énergie du gap du matériau analysé. La *Figure 142* illustre ce principe. La différence entre la position du pic principal (représentatif des électrons de cœur n'ayant pas perdu d'énergie, représentés par l'électron bleu sur la *Figure 142*) et le début du spectre de perte d'énergie est caractéristique du gap du matériau. En effet, la perte d'énergie minimale que peut subir un électron issu d'un niveau de cœur (électron rose sur la *Figure 142*) est celle nécessaire pour faire passer un autre électron du haut de la bande de valence vers la bande de conduction (électron vert sur la *Figure 142*), ce qui correspond à l'énergie du gap.

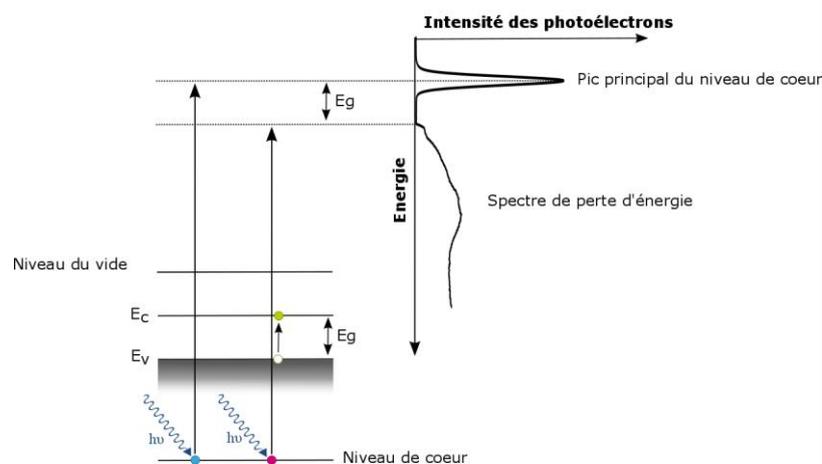


Figure 142 : Principe de détermination de l'énergie du gap à partir du spectre de perte d'énergie XPS.

Ainsi, une analyse directe de l'écart entre l'énergie du pic principal et le début du spectre de perte d'énergie permet de déterminer E_g .

La détermination de l'énergie du gap représente un fort intérêt pour l'analyse des matériaux High- κ , et notamment pour la couche HfON utilisée pour former la grille des transistors des technologies 14nmFDSOI et 28nmFDSOI. En effet, pour cette couche, un contrôle précis du gap est primordial afin d'obtenir les caractéristiques électriques visées.

De récents travaux ont montré la pertinence de l'utilisation de spectres de perte d'énergie XPS pour déterminer les paramètres optiques n (indice optique) et k (coefficient d'extinction) du matériau analysé, afin d'en déduire, avec une meilleure précision, l'énergie du gap [YAM16]. De plus, l'utilisation de l'information angulaire permet d'améliorer la détermination de ces paramètres [YAM16], comme nous allons le voir juste après.

Ainsi nous étudions dans cette partie l'intérêt d'utiliser une mesure par pARXPS pour déterminer, à partir des spectres de perte d'énergie des niveaux de cœur, les paramètres optiques n et k ainsi que l'énergie de gap d'une couche de SiO_2 . Pour cela, une comparaison avec des mesures expérimentales de ces paramètres (notamment par ellipsométrie) est réalisée afin de statuer sur cette technique.

La fonction de perte d'énergie du volume est définie comme la partie imaginaire de $-1/\varepsilon$ [PAN71], avec ε la constante diélectrique du matériau, qui s'exprime comme suit :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (5.1)$$

Avec :

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (5.2)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (5.3)$$

Ainsi la partie imaginaire de $-1/\varepsilon$ s'exprime comme suit :

$$\text{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon}\right) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} = \frac{2nk}{(n^2 + k^2)^2} \quad (5.4)$$

La fonction de perte d'énergie du volume ($\text{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon}\right)$) est liée aux paramètres n et k du matériau. Cependant une mesure directe par XPS ne permet pas d'accéder à cette fonction de perte d'énergie du volume, puisque celle-ci est perturbée par la fonction de perte d'énergie due à la surface de l'échantillon.

Pour supprimer l'effet de la surface sur la fonction de perte d'énergie, une mesure XPS angulaire est envisagée. La *Figure 143* présente les spectres XPS Si2p du silicium présent dans une couche de SiO_2 de 200\AA , acquis sur 8 angles (entre $23,75^\circ$ et $76,25^\circ$) et normalisés en intensité par rapport au pic principal du silicium oxydé, caractéristique des électrons n'ayant pas perdu d'énergie. Ce pic est donc utilisé comme référence et fixé à 0eV (pas de perte d'énergie). Ces mesures ont été réalisées avec une énergie de passage de 60eV .

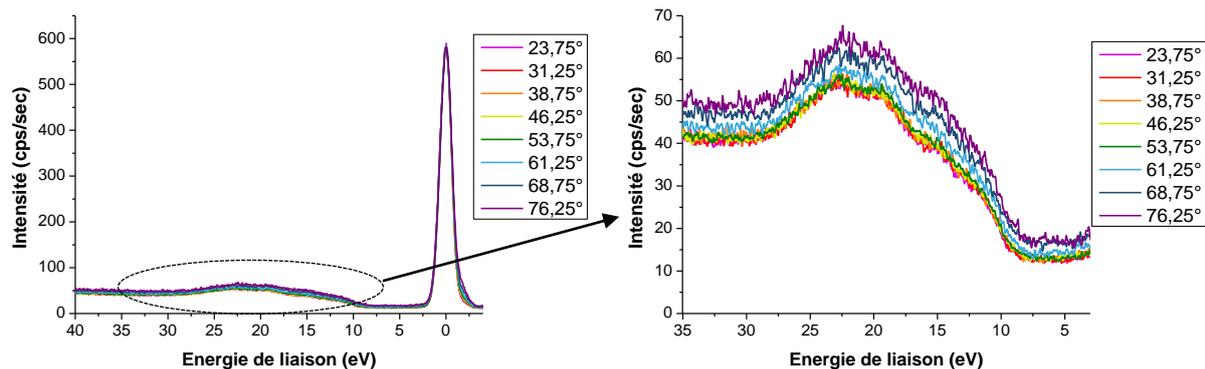


Figure 143 : Spectre principal et spectre de perte d'énergie pARXPS du silicium (Si2p) acquis sur 8 angles de photoémission et normalisés.

Comme on peut le voir, le signal issu des électrons ayant perdu de l'énergie (entre 10eV et 35eV) augmente avec l'angle d'acquisition. Cette augmentation peut être interprétée comme la manifestation de phénomènes de diffusion inélastique de surface, causés par l'excitation de plasmons surfaciques. Afin d'extraire de façon expérimentale la composante surfacique de la fonction de perte d'énergie, le signal de perte d'énergie mesuré à l'angle 23,75° a été soustrait au signal de perte d'énergie mesuré à l'angle 38,75°. Ces angles étant relativement proches, on peut considérer que le volume analysé est le même et que la différence entre les deux est dû uniquement à la composante surfacique. Cette différence (attribuée à la composante surfacique de la perte d'énergie) a ensuite été soustraite au signal de perte d'énergie mesuré à l'angle 23,75° (l'angle le plus représentatif du volume).

La *Figure 144* présente le spectre expérimental de perte d'énergie du silicium à l'angle 23,75°, auquel la composante surfacique a été retirée, ainsi que la fonction de perte d'énergie de référence, déterminée à partir de l'équation (5.4) et des paramètres n et k du SiO₂ déterminés expérimentalement par ellipsométrie en dessous de 8,5 eV et tirés de [KIT07] pour les énergies supérieures à 8,5eV. Le spectre expérimental a été normalisé par rapport à la fonction théorique et un léger décalage a été appliqué afin que le signal soit nul entre 4 et 8eV. La normalisation et le décalage de la courbe expérimentale n'ont aucun effet sur la valeur des paramètres n et k puisque seule la forme de la courbe est dépendante de ces paramètres.

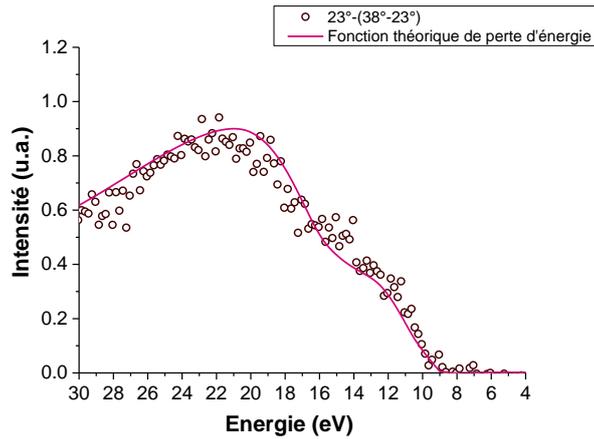


Figure 144 : Spectre XPS expérimental de perte d'énergie du silicium à l'angle 23,75°, auquel la composante surfacique a été retirée, et fonction théorique de perte d'énergie.

La courbe expérimentale et la courbe théorique (basée sur les paramètres n et k) sont très proches l'une de l'autre. Cette technique permet donc, grâce à l'information angulaire, d'accéder à la fonction de perte d'énergie du volume.

Cette technique pourrait permettre de déterminer, à partir d'une acquisition par pARXPS et de l'analyse du spectre de perte d'énergie, les paramètres n et k du matériau analysé. Cependant, pour obtenir les paramètres n et k , l'analyse de la partie imaginaire de $-1/\varepsilon$ n'est pas suffisante. Il faut également connaître la partie réelle de $1/\varepsilon$.

La partie réelle de $1/\varepsilon$ et la partie imaginaire de $-1/\varepsilon$ sont reliées par la relation de Kramers-Kronig [BOB10], telles que :

$$Re\left(\frac{1}{\varepsilon}\right) = 1 - \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} Im\left(-\frac{1}{\varepsilon}\right) \frac{E'^2}{E'^2 + E^2} dE' \quad (5.5)$$

Le symbole P signifie que l'on considère la valeur principale de Cauchy de l'intégrale, et E représente l'énergie.

Ainsi en connaissant $Im\left(-\frac{1}{\varepsilon}\right)$ et $Re\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)$, les paramètres n et k peuvent être déterminés.

A partir du paramètre k , on peut ensuite calculer l'énergie du gap. Pour cela, on utilise le coefficient d'absorption α , défini comme suit :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (5.6)$$

La variation de $\sqrt{\alpha h\nu}$ est alors tracée en fonction de l'énergie E . Ce diagramme, plus connu sous le nom de diagramme de Tauc, permet d'accéder au gap du matériau. La Figure 145 présente le diagramme de Tauc obtenu dans les travaux de Yamamoto et al. [YAM16], tracé pour déterminer le gap du SiO₂.

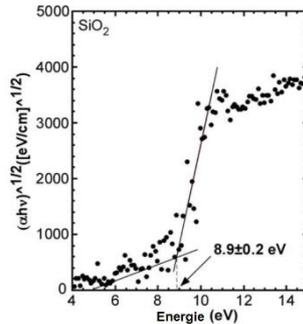


Figure 145 : Diagramme de Tauc du SiO₂. Issu de [YAM16].

Ces travaux préliminaires sont donc encourageants pour la détermination de l'indice optique n , du coefficient d'extinction k ainsi que de l'énergie du gap E_g par XPS. Cette méthode permettrait de déterminer les paramètres n et k pour des énergies de 2eV à 30eV pour du SiO₂. Pour comparaison, par ellipsométrie les paramètres n et k peuvent être déterminés entre 0,6eV et 8,5eV seulement.

Mais avant cela, un travail sur le choix du modèle utilisé pour modéliser n et k (*i.e.* pour modéliser le spectre de perte d'énergie) est nécessaire, afin d'optimiser au mieux le modèle utilisé.

Cette étude paraît très prometteuse pour la détermination du gap de couches High- κ ultrafines, telle que la couche High- κ HfON de la grille des technologies 14nmFDSOI et 28nmFDSOI. Une étude par XPS de l'effet de la dose d'azote sur la valeur du gap pourrait ainsi être envisagée pour cette couche.

3. Mesure XPS sur structures à trois dimensions

Le suivi métrologique sur des structures à trois dimensions est l'un des nouveaux défis que doit relever la métrologie pour répondre aux besoins de caractérisation [ITRS15]. En effet, ces structures permettent d'accéder à une information plus représentative de la réelle géométrie du circuit. Des structures plus complexes, liées au suivi des étapes de gravure mécanique et chimique, ainsi que celles de lithographie, sont actuellement utilisées, mais leur utilisation tend à se généraliser à d'autres techniques de métrologie, telles que, par exemple, pour des mesures optiques de dimension critique (OCD, Optical Critical Dimension) [KAG17] ou des mesures par Diffraction des rayons X haute résolution (HRXRD, High Resolution X-Ray Diffraction) [DUR17].

Ainsi, dans le cadre de mesures dans des structures en trois dimensions par XPS, deux études ont été menées :

- l'étude d'un empilement SiO₂/SiGe/BOx : l'objectif est de conclure sur l'effet de la mesure dans des structures 3D sur les spectres XPS et sur la possibilité de réaliser un suivi industriel sur structure 3D
- l'étude d'espaceurs SiBCN sur flancs de structures 3D : l'objectif est de statuer sur la possibilité de détecter les flancs de motifs 3D par XPS industriel.

3.1. Mesure sur structure 3D d'un empilement SiO₂/SiGe/BOx

L'empilement utilisé pour cette étude est représenté *Figure 146*, ainsi que les épaisseurs associées à chaque couche :



Figure 146 : Empilement SiO₂/SiGe/BOx analysé.

Pour étudier l'effet des structures sur la mesure XPS, des structures sous forme de lignes, localisées dans des zones spécifiques de l'échantillon (plaque 300mm), ont été élaborées, comme représentées sur la *Figure 147* :

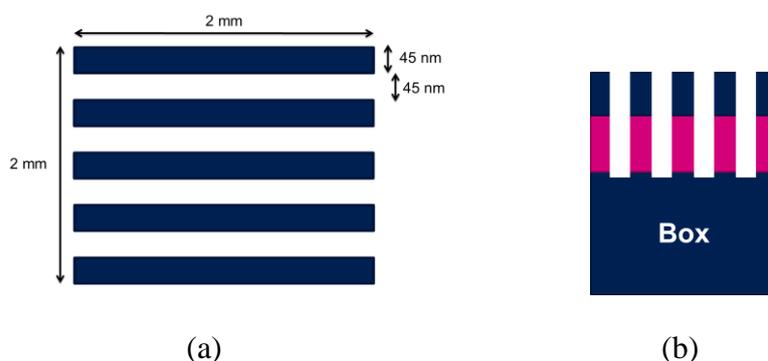


Figure 147 : Structure de mesure en forme de ligne : vue de dessus (a) et vue en coupe (b).

Ces structures sont réalisées par gravure plasma sélective de l'empilement précédent (*Figure 146*) jusqu'au BOx qui est légèrement gravé (on parle de surgravure). Les structures ainsi formées présentent des lignes avec une densité de matière non gravée de 50%. Il est admis que les propriétés de la couche de SiGe (composition en germanium et épaisseur) ne sont pas modifiées après cette étape.

Les spectres du silicium (Si2p), du germanium (Ge3d) et de l'oxygène (O1s) ont été acquis par XPS industriel, sur cinq points répartis sur l'échantillon, avant et après gravure des structures, aux mêmes points de mesure. Avec une taille de faisceau X de 145µm, environ 1600 lignes sont analysées au cours de la mesure XPS après gravure. La *Figure 148* présente les spectres obtenus au point le plus proche du centre de l'échantillon (aucune différence

notable n'étant observable entre les spectres obtenus aux 5 points de mesure) pour ces deux mesures ainsi que les liaisons associées à chaque spectre :

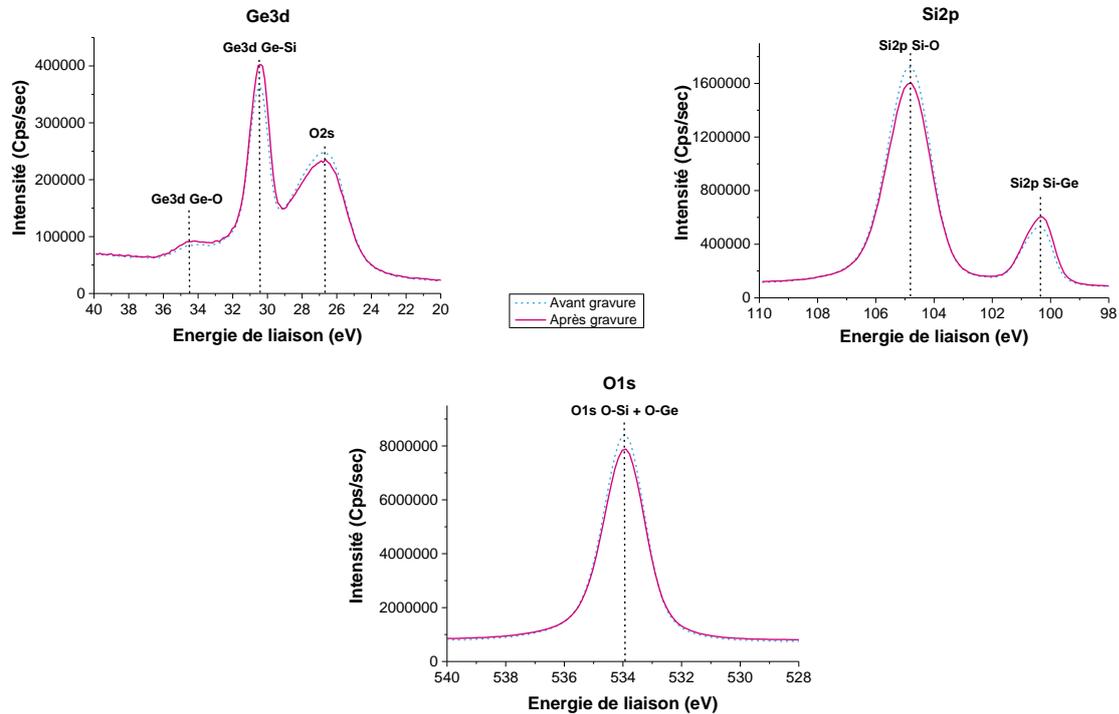


Figure 148 : Spectres XPS du germanium (Ge3d), du silicium (Si2p) et de l'oxygène (O1s) avant et après gravure.

Malgré de légères variations en intensité, les spectres sont relativement similaires pour chaque élément.

Une analyse de la composition en germanium dans la couche de SiGe avant et après gravure a pu être réalisée à partir de ces spectres. Le *Tableau 28* présente le pourcentage de germanium moyen (sur les cinq points de mesures) ainsi que l'écart type intra-plaque (écart type entre les points de mesure). :

Tableau 28 : Composition en germanium moyen et écart type pour une mesure avant et après gravure.

	%Ge moyen (dans la couche SiGe)	Ecart type intra-plaque
Avant gravure	26,6%	0,17%
Après gravure	26,6%	0,32%

La composition moyenne de germanium dans la couche de SiGe est identique avant et après gravure, ce qui n'est pas le cas de l'écart type intra-plaque qui augmente après gravure. Cette légère variation de l'écart type peut être due à la modification de la géométrie (de plane à trois dimensions) ou à un léger effet de la gravure sur la composition des couches. La faible statistique de cette mesure (5 points de mesure), ne permet pas de conclure de façon plus

précise. Une mesure avec un plus grand nombre de points de mesure, répartis de façon homogène sur l'échantillon pourrait, par exemple, permettre de faire apparaître une variation du pourcentage de germanium le long du rayon de l'échantillon (qui serait caractéristique de la gravure plasma).

Ainsi, une mesure sur cette structure donne un résultat moyen identique, avec un plus grand écart type intra-plaque.

Une étude plus poussée serait nécessaire, au cours de laquelle des mesures sur des structures présentant différentes densités de matière non gravée pourraient être envisagées, et où une analyse de la justesse de la mesure du pourcentage de germanium par XPS sur des structures 3D serait réalisée.

Cette première étude paraît cependant prometteuse quant à l'utilisation de l'XPS industriel pour caractériser des structures 3D, plus représentatives des structures réelles, mais également pour la caractérisation de couches réalisées par épitaxie sélective (technique utilisée dans le milieu de la microélectronique [NIN06] [HAR03]). En effet, la caractérisation des matériaux réalisés par épitaxie sélective impose la maîtrise d'une caractérisation sur structures à trois dimensions. Ainsi, une mesure par XPS pourrait représenter une option viable.

3.2. Mesure d'espaces sur flancs de structures

Comme nous l'avons vu dans la *partie 4.3. du Chapitre I*, les matériaux utilisés pour former les espaces des transistors ne peuvent pas être contrôlés directement dans les structures de mesures à deux dimensions après l'étape de gravure.

En effet, une fois déposée sur toute la surface des transistors NMOS (dans le cas de la technologie 14nmFDSOI), la couche de diélectrique SiBCN est gravée afin de former les espaces, sur les flancs des grilles. La *Figure 149* représente les étapes de dépôt et de gravure :

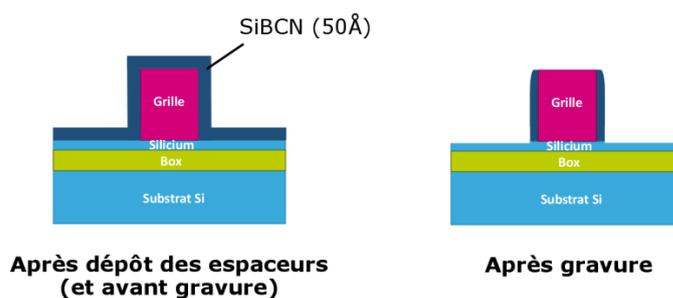


Figure 149 : Représentation de la grille aux étapes de dépôt des espaces de SiBCN et de gravure.

Le développement de mesures XPS sur des motifs en trois dimensions est donc envisagé sur ces couches où l'épaisseur sur le pourtour ne dépasse pas la dizaine de nanomètres. Ainsi, nous nous sommes intéressés à l'étude de la faisabilité de mesure de composition par XPS industriel sur des flancs de structures à trois dimensions en émission normale. En effet, l'XPS industriel dispose d'une lentille magnétique située sous le porte-échantillon, permettant de détecter (en plus des photoélectrons émis de façon normale à

l'échantillon) les photoélectrons émis avec de faibles angles d'émission par rapport à la normale de l'échantillon. Ainsi une mesure des flancs de structures peut être envisagée. Pour cela des structures spécifiques ont été développées et intégrées dans les champs des puces électroniques : il s'agit de structures périodiques de grille présentant différentes dimensions (20nm et 28nm) et différents espacements (88nm, 90nm et 108nm), comme représenté schématiquement *Figure 150* :

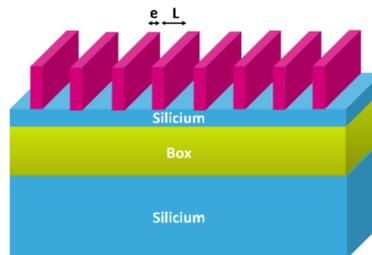


Figure 150 : Représentation schématique d'une des différentes structures de grille périodiques disponibles.

Afin de tester la faisabilité de la mesure sur flanc des espaceurs par XPS en émission normale, une première mesure après dépôt est réalisée. Celle-ci permettra de statuer sur la capacité de l'XPS à détecter ces espaceurs (reconnaissance des éléments bore, carbone et azote) et utilisée comme mesure de référence.

Une seconde mesure après gravure permettra de conclure sur la capacité de l'XPS à détecter les espaceurs sur les flancs des grilles uniquement.

Ces deux mesures ont été réalisées sur l'XPS industriel uniquement, car le but est ici de vérifier la faisabilité d'un contrôle en ligne de la composition du SiBCN après gravure, et sur des structures présentant une épaisseur de grille de 28nm et un espacement de 108nm.

3.2.1. Mesure après dépôt

Les spectres correspondants aux éléments silicium (Si2p), azote (N1s), bore (B1s) et carbone (C1s) ont été acquis sur cinq points de mesure uniformément répartis sur l'échantillon.

La *Figure 151* présente ces spectres pour la mesure au centre de la plaque et les liaisons associées à chaque spectre [HEG99] [LI17] :

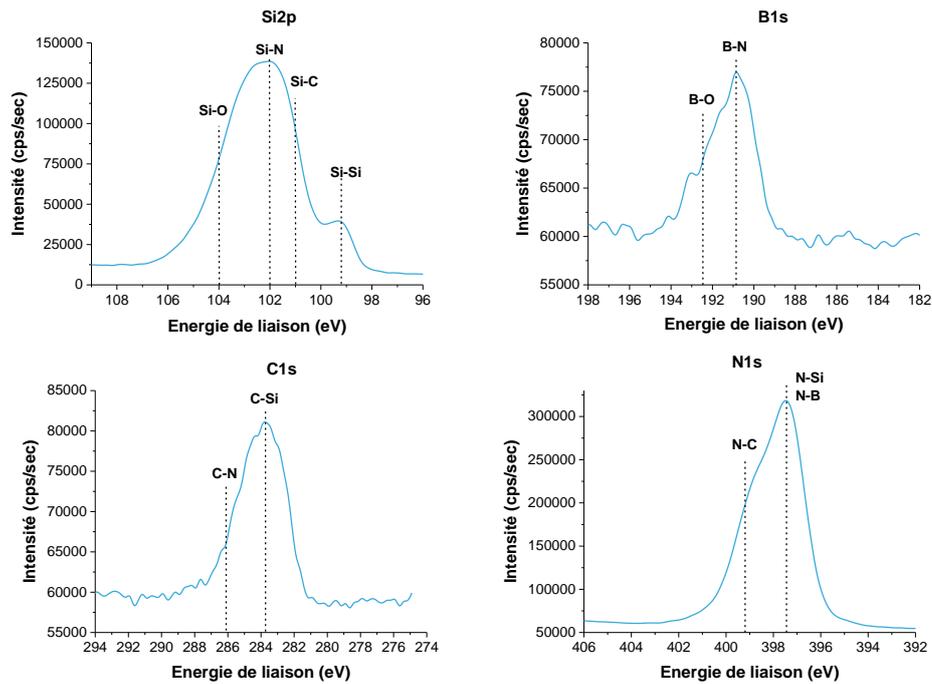


Figure 151 : Spectres XPS du silicium (Si2p), du bore (B1s), du carbone (C1s) et de l'azote (N1s) après dépôt des espaceurs.

L'XPS détecte donc bien les éléments de la couche de SiBCN après dépôt sur les structures à trois dimensions.

Une quantification de la composition de la couche SiBCN est difficilement envisageable sur l'XPS industriel, notamment au niveau du spectre de silicium, où les contributions des différentes liaisons sont relativement proches en énergie. De plus la mesure par XPS détecte également les couches de la grille (la couche de SiBCN étant de 50Å, ce qui est plus faible que la profondeur d'analyse de l'XPS), qui se compose entre autre d'une couche de SiN, située sur la partie supérieure de la grille.

3.2.2. Mesure après gravure

L'échantillon a ensuite été gravé puis mesuré par XPS sur les mêmes cinq points de mesure sur la plaque. La *Figure 152* présente les spectres du bore (B1s), du carbone (C1s) et de l'azote (N1s) mesurés au centre de la plaque (les spectres après dépôt sont également représentés en pointillé pour comparaison).

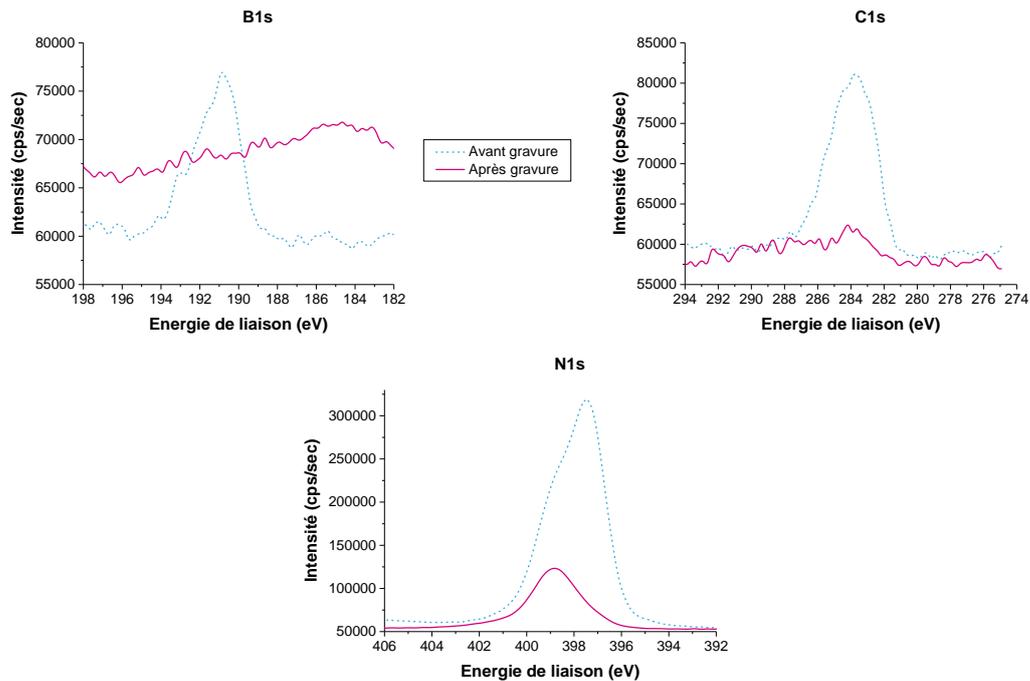


Figure 152 : Spectres XPS du bore (B1s), du carbone (C1s) et de l'azote (N1s) après gravure des espaceurs.

On peut constater que le bore et le carbone ne sont plus détectés, les spectres correspondants ne présentant que du bruit.

De l'azote est toujours détecté après gravure, bien qu'en plus faible quantité qu'après dépôt, ce qui peut s'expliquer par le fait qu'il présente un facteur de Scofield (facteur de sensibilité) plus grand que celui bore et du carbone (0,485 pour le bore, 1 pour le carbone et 1,80 pour l'azote). Il est donc possible que l'on détecte une partie des espaceurs sur les flancs. Cependant comme la partie supérieure de la grille, mise à nu après la gravure des espaceurs, contient de l'azote (SiN), il est fort probable que l'azote détecté soit celui de la grille.

La seule détection de l'azote ne suffit donc pas pour affirmer que c'est le SiBCN sur les flancs qui est mesuré.

Ainsi, bien que l'XPS industriel dispose d'une lentille magnétique située sous le porte-échantillon, **cela ne semble pas suffisant pour détecter les flancs des motifs**.

Bien que la mesure en émission normale par XPS des espaceurs de SiBCN semble compromise, **une étude sur des motifs différents (motifs plus ou moins espacés, avec des largeurs de grille plus ou moins grandes) pourrait être envisagée afin d'analyser l'effet de ces différentes géométries sur la capacité de détection des flancs**.

De plus, il pourrait également être envisagé d'**utiliser cette technique afin de s'assurer de la gravure totale de la couche SiBCN au sommet et au pied de la grille**. Les limites de détection des différents éléments seraient tout de même à considérer avant de conclure sur le retrait total de la couche.

4. Conclusion

Ce dernier chapitre avait pour but de d'évaluer, dans une optique prospective, l'utilisation de l'XPS pour des caractérisations métrologiques plus avancées. Les mesures exploratoires effectuées dans celui-ci ont permis de **démontrer la valeur ajoutée des mesures XPS pour la caractérisation des technologies avancées**, et notamment pour :

- **la détermination de la cristallinité de couches ultrafines de silicium :**

Nous avons montré la sensibilité du pARXPS au taux de cristallinité du silicium. L'étude de couches ultrafines de silicium sur oxyde ayant subi différentes implantations d'arsenic a permis de **mettre en évidence la diminution de la largeur à mi-hauteur du pic de silicium avec la composition en silicium cristallin, ce qui constitue un résultat très prometteur.** Cette dernière semblerait au premier ordre linéaire avec la composition en silicium cristallin. La réalisation de mesures complémentaires sur des échantillons présentant des compositions en silicium cristallin différentes permettrait de conclure de façon plus précise sur l'évolution de la largeur à mi-hauteur du pic XPS en fonction de la composition en silicium cristallin.

- **la détermination de l'énergie du gap :**

Nous avons aussi pu mettre en évidence l'utilité du pARXPS pour déterminer les paramètres n et k entre 2eV et 30eV, ainsi que l'énergie du gap (E_g) du SiO_2 . En effet une comparaison entre le spectre de perte d'énergie des photoélectrons issus du niveau 2p du silicium oxydé, et le spectre théorique obtenu à partir des paramètres n et k (déterminés expérimentalement) nous a permis de **valider la faisabilité de cette technique.** L'utilisation du pARXPS pour déterminer ces paramètres nécessite désormais un travail sur la mise en place d'un modèle permettant de simuler au mieux le spectre de perte d'énergie obtenu par pARXPS afin d'obtenir les paramètres n , k et E_g . **Cette étude paraît très prometteuse pour la détermination du gap de couches High- κ ultrafines**, telle que la couche HfON de la grille des technologies 14nmFDSOI et 28nmFDSOI.

- **la caractérisation de matériaux réalisés par épitaxie sélective :**

Nous avons **démontré la faisabilité de la mesure par XPS industriel pour caractériser des structures 3D** présentant un empilement $\text{SiO}_2/\text{SiGe}/\text{BOx}$. Ces mesures, réalisées sur des structures plus représentatives des structures réelles, sont un **point de départ pour le développement d'un suivi en ligne par XPS sur structures 3D, et notamment pour la caractérisation de couches réalisées par épitaxie sélective**, pour laquelle la maîtrise d'une caractérisation sur structures à trois dimensions est obligatoire.

Bibliographie

- [BOB10] V.B. Bobrov, S.A. Trigger, G.J.F. van Heijst, and P.P.J.M. Schram, “Kramers-Kronig relations for the dielectric function and the static conductivity of Coulomb systems”, *Europhysics Letters*, 90(1), (2010), p. 10003.
- [BON96] V.A. Bondzie, P. Kleban, and D.J. Dwyer, “XPS identification of the chemical state of subsurface oxygen in the system”, *Surface Science*, 347(3), (1996), p. 319-328.
- [DUR17] A. Durand, M. Kaufling, D. Le-Cunff, D. Rouchon, and P. Gergaud , “In-line monitoring of strain distribution using high resolution X-ray Reciprocal space mapping into 20nm SiGe pMOS”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 70(1), (2017), p. 99-104.
- [FAD70] C.S. Fadley, and D.A. Shirley, “Electronic densities of states from X-ray photoelectron spectroscopy”, *Journal of Research of the National Bureau of Standards - A*, 74(4), (1970), p. 543-545.
- [HAU03] D.M. Hausmann, and R.G. Gordon, “Surface morphology and crystallinity control in the atomic layer deposition (ALD) of hafnium and zirconium oxide thin films”, *Journal of Crystal Growth*, 249(1–2), (2003), p. 251-261.
- [HAR03] J.M. Hartmann, F. Bertin, G. Rolland, F. Laugier, and M.N. Séméria, “Selective epitaxial growth of Si and SiGe for metal oxide semiconductor transistors”, *Journal of Crystal Growth*, 259(4), (2003), p. 419-427.
- [HEG99] D. Hegemann, R. Riedel, and C. Oehr, “PACVD-Derived Thin Films in the System Si-B-C-N”, *Chemical Vapor Deposition*, 5(2), (1999), p. 61-65.
- [KAG17] T. Kagalwala, S. Mahendrakar, A. Vaid, P.K. Isbester, A. Cepler, C. Kang, N. Yellai, M. Sendelbach, M. Ko, O. Ilgayev, Y. Katz, L. Tamam, and I. Osherov, “Complex metrology on 3D structures using multi-channel OCD”, *SPIE Advanced Lithography, International Society for Optics and Photonics*, (2017), p. 101451C-101451C-9.
- [KIT07] R. Kitamura, L. Pilon, and M. Jonasz, “Optical constants of silica glass from extreme ultraviolet to far infrared at near room temperature”, *Applied Optics*, 46(33), (2007), p. 8118-8133.
- [LI17] D. Li, Z. Yang, D. Jia, S. Wang, X. Duan, Q. Zhu, Y. Miao, J. Rao, and Y. Zhou, “High-temperature oxidation behavior of dense SiBCN monoliths: carbon-content dependent oxidation structure, kinetics and mechanisms”, *Corrosion Science*, 124, (2017), p. 103-120.

[NIN06] X.J. Ning, D. Gao, P. Bonfanti, H. Wu, J. Guo, J. Chen, C.C. Shen, I.C. Chen, and G. Cherng, “Selective epitaxial growth of SiGe for strained Si transistors”, *Materials Science and Engineering: B*, 134(2), (2006), p. 165-171.

[OHT15] A. Ohta, H. Murakami, K. Makihara, and S. Miyazaki, “Progress in determination method for ultrathin Si-based oxide bandgaps from analysis of energy loss signals for photoelectrons”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 54(6S1), (2015), p 06FH08.

[PAN71] J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* Prentice-Hall, Dover Publications, Ink., New Jersey, (1971).

[YAM16] T. Yamamoto, A. Ohta, M. Ikeda, K. Makihara, and S. Miyazaki, “Evaluation of Dielectric Function of Thermally-grown SiO₂ and GeO₂ from Energy Loss Signals for XPS Core-line Photoelectrons”, *ECS Transactions*, 75(8), (2016), p. 777-783.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse était d'explorer de nouvelles approches de mise en œuvre de la technique XPS dans le but d'assurer un suivi industriel des nœuds technologiques avancés. Bien que cette technique ait été adoptée comme nouvelle méthode de mesure en milieu industriel, plusieurs aspects de la technique elle-même restent encore à étudier. En effet, le développement et le contrôle des procédés des technologies 28nmFDSOI et 14nmFDSOI requiert d'en maximiser le potentiel et les bénéfices, et cela notamment au niveau de la grille des transistors.

Ces travaux ont été organisés en trois temps. Tout d'abord avec l'étude par XPS de couches minces homogènes, au cours de laquelle les mesures d'épaisseur et de composition par XPS ont été largement abordées. Puis, dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'étude par XPS de couches minces hétérogènes. Dans cette partie, la technique de reconstruction de profil chimique par pARXPS a été étudiée afin d'en analyser la validité, les bénéfices et les limites, ainsi que l'apport de cette technique pour l'amélioration du suivi en ligne sur l'XPS industriel. Enfin, une étude préliminaire de l'utilisation de l'XPS pour des caractérisations métrologiques plus avancées a été menée, permettant d'ouvrir de nouvelles perspectives d'utilisation de cette technique.

Les conclusions issues de l'étude par XPS de couches minces homogènes sont les suivantes. Il a d'abord été montré, en comparant à d'autres techniques de mesure d'épaisseur, telles que l'ellipsométrie et l'XRR, que **l'XPS était une technique adaptée à la mesure d'épaisseur de l'empilement HfO₂/SiO₂.**

Des effets de diffusion élastique, apparaissant lors des mesures XPS angulaires, ont été mis en évidence. Comme attendu, ces phénomènes se sont révélés plus importants dans le cas d'un empilement HfO₂/SiO₂ que dans le cas d'une couche simple d'oxyde de silicium ; ceci étant dû à une densité plus importante de la couche de HfO₂. **L'étude de ces effets sur la mesure d'épaisseur par pARXPS a permis de conclure sur la gamme d'angles utilisables pour la mesure d'épaisseur par pARXPS.** Cette étude, appliquée à une couche simple de SiO₂, ainsi qu'à un empilement HfO₂/SiO₂, pourrait, de la même manière, être menée sur d'autres matériaux.

Enfin, une technique de métrologie hybride combinant l'XPS et l'XRR, permettant de mesurer l'épaisseur et la composition de couches fines de SiGe déposées sur silicium, a pu être développée et validée. Dans un premier temps, une comparaison avec d'autres techniques adaptées à ce type de mesures, mais non disponibles en milieu industriel (Raman et SIMS), a permis de valider la justesse de cette mesure. L'intérêt de cette technique pour l'étude de couches ultrafines (<80Å) a également été montré. Ensuite, une étude de l'erreur de mesure a été entreprise sur l'XPS industriel. L'évaluation de la capacité de cette technique d'hybridation entre XPS et XRR, au travers de mesures de répétabilité et de reproductibilité, a montré des résultats acceptables pour assurer le suivi des équipements de dépôt. Cependant, des améliorations de cette technique sont à envisager si l'on souhaite utiliser cette technique pour un contrôle en ligne sur produits.

L'étude par XPS de couches minces hétérogènes a permis de statuer sur la technique de reconstruction de profil chimique par pARXPS, appliquée à l'empilement « High- κ Metal Gate » (HKMG) HfON/SiON ainsi qu'au canal de grille SiGe.

En effet, **la validité de cette technique a d'abord été démontrée sur des couches HfON, SiON et SiGe.** Pour cela, une comparaison des profils obtenus par pARXPS et par MEIS a été réalisée sur des échantillons de références, représentatifs des matériaux utilisés pour former l'empilement HKMG HfON/SiON ainsi que le canal de grille de SiGe des technologies 14nmFDSOI et 28nmFDSOI. Les profils obtenus par pARXPS et par MEIS se sont relevés être en parfait accord, confirmant ainsi la validité de la technique de reconstruction de profil chimique par pARXPS.

Cette technique a ensuite pu être appliquée à l'empilement HfON/SiON réalisé en ligne de fabrication, afin d'en déterminer avec précision le profil d'azote. A partir de ces informations, **l'amélioration et la création de programmes de mesure sur l'XPS industriel ont été entreprises.** Ainsi, la prise en compte, dans le modèle XPS, du gradient d'azote dans la couche de SiON a permis d'améliorer la quantification de l'azote par l'XPS dans cette couche. Un nouveau programme de mesure sur XPS industriel pour l'empilement HfON/SiON, permettant en une seule et même mesure de déterminer les épaisseurs des deux couches HfON et SiON, ainsi que le pourcentage atomique relatif de l'azote dans ces deux couches, a également été créé à partir de l'information obtenue par pARXPS.

Enfin, une analyse d'empilements SiO₂/SiGe a été réalisée afin d'étudier l'influence de l'épaisseur de la couche de SiO₂ sur les reconstructions de profil chimique obtenues par pARXPS d'empilements SiO₂/SiGe. Cette étude a permis de mettre en évidence les limites de la technique de reconstruction de profil chimique par pARXPS en fonction de l'épaisseur de la couche supérieure de SiO₂. Ainsi, l'épaisseur maximale de SiO₂ acceptable pour obtenir des profils de germanium corrects s'est avérée dépendante de la composition de la couche de SiGe et plus précisément de l'intensité du pic XPS de l'élément limitant (germanium ou silicium).

De même, l'épaisseur maximale de SiO₂ acceptable pour obtenir des profils chimiques de SiO₂ corrects s'est également montrée dépendante de la composition de la couche inférieure de SiGe. **Ainsi, il a été montré que la prise en compte des limites en épaisseur est primordiale pour assurer la justesse des profils obtenus par cette technique.**

Une fois la technique de reconstruction de profil par pARXPS validée et après avoir déterminé les limites d'utilisation de cette technique en fonction de l'épaisseur de la couche de SiO₂, celle-ci a été appliquée à des empilements industriels SiO₂/SiGe ; l'accès au profil de germanium lors de la réalisation du canal de grille de SiGe est en effet primordial pour déterminer, entre autre, l'influence des différents paramètres expérimentaux de l'oxydation sur le profil de germanium.

Cette validation de la technique de reconstruction de profil chimique par pARXPS, ainsi que la mise en évidence de ses limites, représente un résultat important de ces travaux.

Dans la troisième partie de cette thèse, l'utilisation de l'XPS pour des caractérisations métrologiques plus avancées s'est divisée en trois parties.

La première, dédiée à l'étude de la cristallinité par pARXPS, a permis de démontrer la sensibilité du pARXPS au taux de cristallinité du silicium. L'étude de couches ultrafines de silicium sur oxyde ayant subi différentes implantations d'arsenic a mis

en évidence la diminution linéaire de la largeur à mi-hauteur du pic de silicium en fonction du taux de cristallinité du silicium, ce qui constitue un résultat très prometteur.

Dans la deuxième partie, nous avons pu mettre en évidence l'utilité du pARXPS pour déterminer l'indice optique (n) et le paramètre d'extinction (k) entre 2eV et 30eV, ainsi que l'énergie du gap (E_g) du SiO₂. Une première approche de la faisabilité de cette technique, basée sur l'analyse du spectre de perte d'énergie des photoélectrons issus du niveau 2p du silicium oxydé, a pu être démontrée en comparant avec un spectre théorique obtenu à partir des paramètres n et k, déterminés expérimentalement. L'utilisation du pARXPS pour déterminer ces paramètres nécessite désormais un travail sur la mise en place d'un modèle permettant de simuler au mieux le spectre de perte d'énergie obtenu par pARXPS afin de déterminer au mieux les paramètres n, k et E_g. Cette étude paraît très prometteuse pour la détermination du gap de couches High-κ ultrafines, telle que la couche HfON de la grille des technologies 14nmFDSOI et 28nmFDSOI.

Enfin, la dernière partie de cette étude s'est focalisée sur la mesure de structures à trois dimensions, sur l'XPS industriel. D'une part, **nous avons démontré la faisabilité de la mesure pour caractériser des structures 3D présentant un empilement SiO₂/SiGe/BOx.** Ces mesures, réalisées sur des structures plus représentatives des structures réelles, sont un point de départ pour le développement d'un suivi en ligne par XPS sur structures 3D, et notamment pour la caractérisation de couches réalisées par épitaxie sélective, pour laquelle la maîtrise d'une caractérisation sur structures à trois dimensions est obligatoire.

D'autre part, une étude de mesure par XPS industriel de flancs de motifs 3D a également été menée. L'utilisation de l'XPS industriel pour l'analyse de flancs de motifs représente un challenge puisque cet instrument ne dispose que d'une détection en émission normale. Cette étude s'est montrée, pour l'instant, infructueuse. Cependant, une exploration de motifs présentant différentes géométries pourrait être envisagée afin d'étudier l'impact de la géométrie des structures sur ce résultat.

Ces trois études, réalisées dans une optique prospective, présentent des perspectives intéressantes de travail, à plus ou moins long terme, pour le développement de nouvelles approches de mise en œuvre de la technique XPS.

Annexes

Annexe 1 : Calcul des longueurs d'atténuation

Pour déterminer la longueur d'atténuation des photoélectrons dans un matériau deux équations distinctes ont été déterminées : l'équation de Cumpson and Seah et l'équation de Tanuma, Penn and Powell (TPP-2M). Voici les deux formules permettant de déterminer la longueur de diffusion des photoélectrons :

L'équation de Cumpson and Seah

L'équation de Cumpson and Seah, que l'on retrouve dans leur article de 1997 "Elastic Scattering Corrections in AES and XPS. II. Estimating Attenuation Lengths and Conditions Required for their Valid Use in Overlayer/Substrate Experiments" [CUM97], donne la valeur de la longueur d'atténuation des électrons en angström:

$$\lambda_{LA} = 0.316 a^{3/2} \left\{ \frac{E}{Z^{0.45} \left[\ln\left(\frac{E}{27}\right) + 3 \right] + 4} \right\}$$

Avec λ_{LA} la longueur d'atténuation
E l'énergie des photoélectrons (en eV)
Z le numéro atomique moyen de la couche considérée
a le paramètre de maille (en nm)

L'équation de Tanuma, Penn and Powell (TPP-2M)

L'équation de Tanuma, Penn and Powell (TPP-2M), que l'on retrouve dans leur article de 1994 : "Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50–2000 eV range" [TAN94], donne l'expression du libre parcours moyen des électrons en angström :

$$\lambda_{LPM E} = \frac{E}{E_p^2 \beta \ln(\gamma E)}$$

Où $E_p = 28.8 \left(\frac{N_V \rho}{A} \right)^{\frac{1}{2}}$

$$\beta = -0.10 + 0.944(E_p^2 + E_g^2)^{-\frac{1}{2}} + 0.069\rho^{0.1}$$

$$\gamma = 0.151 \rho^{-0.49}$$

Avec λ_{LPME} le libre parcourt moyen des électrons
 E l'énergie des photoélectrons (en eV)
 E_p l'énergie de plasmon des électrons libres (en eV)
 N_V le nombre total d'électron de valence
 ρ la densité du matériaux (en g.cm⁻³)
 A le nombre de masse
 E_g la valeur en énergie du gap du matériaux considéré (en eV)

Pour obtenir la longueur d'atténuation à partir du libre parcourt moyen des électrons, on utilise la formule suivante [SEA01] :

$$\frac{\lambda_{LA}}{\lambda_{LPME}} = 0.979[1 - \omega(0.955 - 0.0777 \ln Z)]$$

Où $\omega = \frac{\lambda_{LPME}}{\lambda_{LPME} + \lambda_{tr}}$

Avec λ_{tr} le libre parcourt moyen de transport
 Z le numéro atomique moyen de la couche considérée

Bibliographie

[CUM97] P.J. Cumpson, and M. P. Seah, "Elastic Scattering Corrections in AES and XPS. II. Estimating Attenuation Lengths and Conditions Required for their Valid Use in Overlayer/Substrate Experiments", *Surface and Interface Analysis*, 25, (1997), p. 430-446.

[SEA01] M.P. Seah, and I.S. Gilmore, "Simplified equations for correction parameters for elastic scattering effects in AES and XPS for Q, b and attenuation length", *Surface and Interface Analysis*, 31(9), (2001), p. 835-846.

[TAN94] S. Tanuma, C.J. Powell, and D.R. Penn, "Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50–2000 eV range", *Surface and Interface Analysis*, 21(3), (1994), p. 165-176.

Annexe 2 : Complément de l'étude de l'épaisseur de SiO₂ au-delà de laquelle le profil de germanium n'est plus correct

Dans le *Chapitre IV*, par souci de clarté, les différents profils de germanium mesurés le long du rayon pour les échantillons SiO₂/SiGe présentant 45%, 35% et 15% de germanium n'ont pas été présentés. Ceux-ci sont donc regroupés ci-après. Les paramètres χ^2 associés sont disponibles *Tableau 24*.

Echantillon avec une couche de SiGe à 45%

La *Figure 153* présente les profils de germanium recalés par rapport au profil obtenu en bord de plaque pour les différents points de mesure le long du rayon, avec des épaisseurs de SiO₂ de 18Å, 23Å et 27Å :

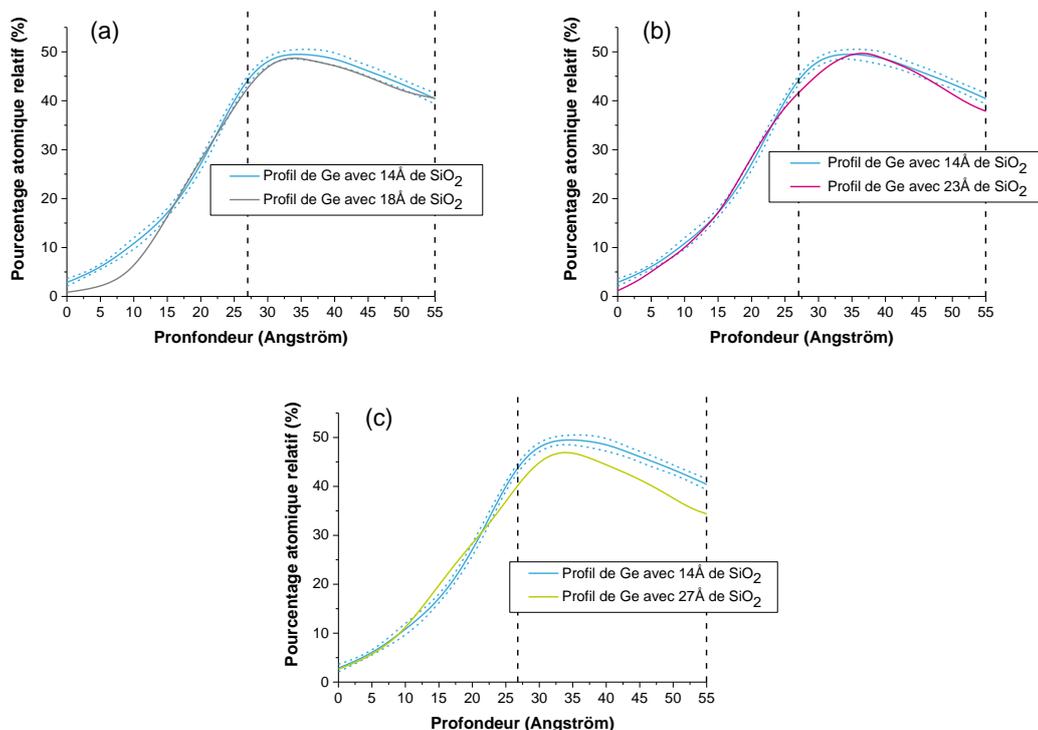


Figure 153 : Comparaisons entre le profil de germanium moyenné obtenu en bord de plaque et les profils obtenus aux différents points de mesure le long du biseau, pour une couche de SiGe avec 45% de germanium.

Pour le profil (a), le paramètre χ^2 est très légèrement supérieur au χ^2 limite. En effet, le profil obtenu est très similaire au profil moyen, mais présente un léger décalage vers les plus basses compositions.

Pour le profil (b), le paramètre χ^2 dépasse la valeur limite, le profil présentant son maximum à une profondeur légèrement différente et un gradient plus important.

Enfin, pour le profil (c), le paramètre χ^2 devient largement supérieur à la valeur limite, le profil étant significativement différent du profil moyen obtenu en bord de plaque.

Ainsi, l'épaisseur limite de SiO₂ acceptable afin d'obtenir des profils de germanium justes, dans le cas d'une couche de SiGe avec 45% de germanium, se situe légèrement en-dessous de 18Å, puisque le paramètre χ^2 obtenu avec une épaisseur en SiO₂ de 18Å est légèrement supérieur au paramètre χ^2 limite, on peut supposer que l'épaisseur limite se situe entre 16Å et 18Å.

Echantillon avec une couche de SiGe à 35%

La Figure 154 présente les profils de germanium recalés par rapport au profil obtenu en bord de plaque pour les différents points de mesure le long du rayon, avec des épaisseurs de SiO₂ de 25Å, 40Å, 45Å et 50Å :

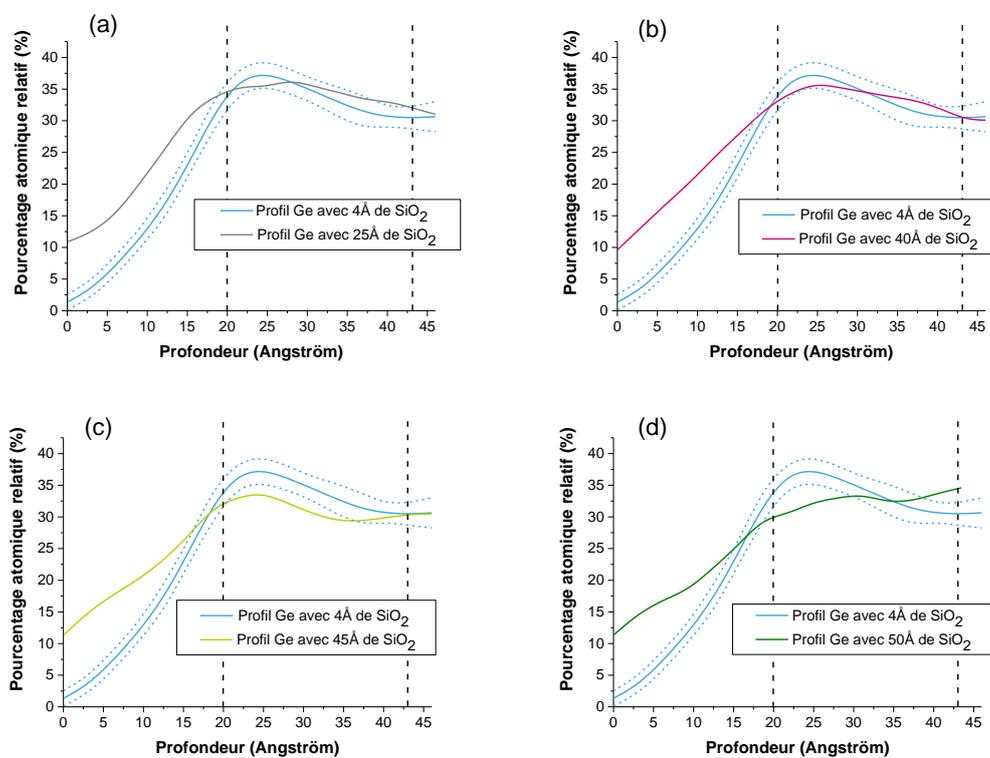


Figure 154 : Comparaisons entre le profil de germanium moyenné obtenu en bord de plaque et les profils obtenus aux différents points de mesure le long du biseau, pour une couche de SiGe avec 35% de germanium.

Les profils obtenus pour les deux premières mesures (a) et (b) (avec 25Å, et 40Å de SiO₂) présentent des variations très proches du profil moyen obtenu en bord de plaque, ce qui est souligné par les paramètres χ^2 inférieurs au paramètre χ^2 limite. Les profils diffèrent légèrement du profil en bord de plaque entre 0Å et 20Å de profondeur, ceci s'explique par le fait que la technique ne permet pas d'avoir des interfaces très nettes.

Pour le profil (c), avec une épaisseur en SiO₂ de 45Å, le profil obtenu suit les mêmes tendances que le profil de germanium obtenu en bord de plaque, mais un décalage vers les plus faibles pourcentages est observé, entraînant une augmentation nette du paramètre χ^2 qui dépasse la valeur limite.

Enfin pour le profil (d), présentant une épaisseur en SiO₂ de 50Å, le profil obtenu ne suit plus du tout le profil moyen obtenu en bord de plaque. Le paramètre χ^2 dépasse alors largement la valeur limite.

Dans le cas d'une couche de SiGe avec 35% de germanium, l'épaisseur limite de SiO₂ acceptable pour obtenir des profils en germanium corrects se situe entre 40 et 45Å.

Echantillon avec une couche de SiGe à 15%

La Figure 155 présente les profils de germanium recalés par rapport au profil obtenu en bord de plaque pour les différents points de mesure le long du rayon, avec des épaisseurs de SiO₂ de 20Å, 25Å, 30Å et 35Å :

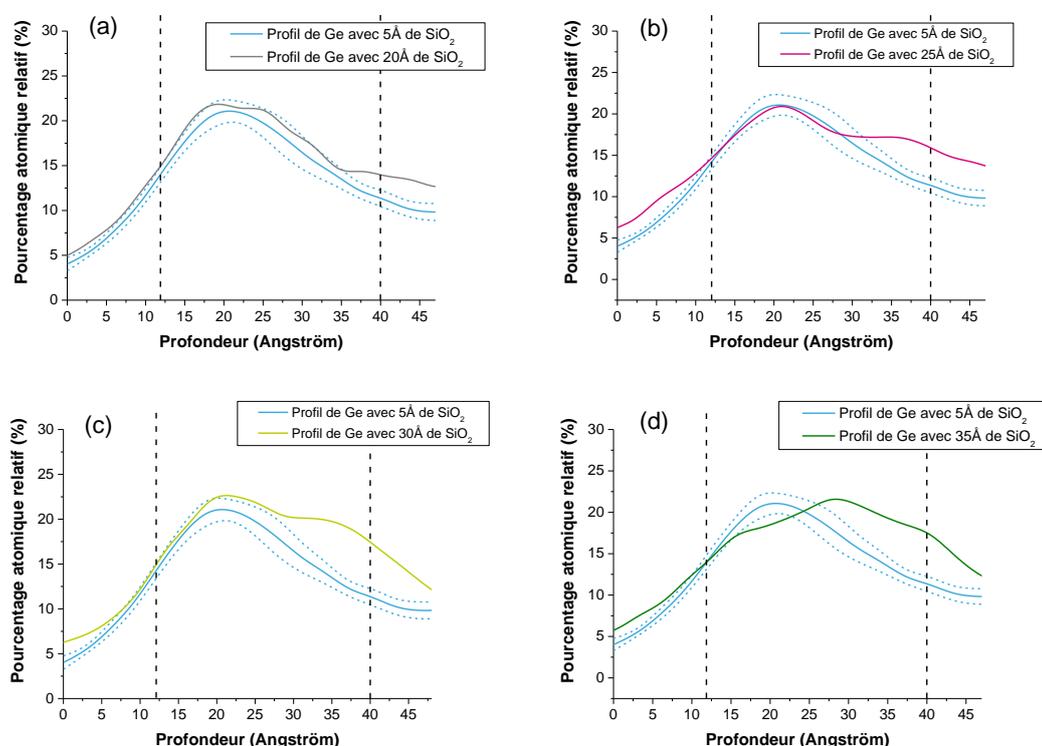


Figure 155 : Comparaisons entre le profil de germanium moyenné obtenu en bord de plaque et les profils obtenus aux différents points de mesure le long du biseau, pour une couche de SiGe avec 15% de germanium.

Le paramètre χ^2 pour le profil (a) est très légèrement supérieur au χ^2 limite. Cependant on peut remarquer que le profil obtenu est relativement similaire au profil moyen.

Pour le profil (b), le paramètre χ^2 dépasse largement la valeur limite. Si l'on s'attarde sur la comparaison entre le profil de germanium avec un oxyde de 25Å et le profil de germanium obtenu avec une couche d'oxyde de 5Å, on peut remarquer que ces profils sont similaires entre 12Å et 28Å de profondeur. Par contre au-delà de ces 28Å, les deux profils diffèrent largement l'un de l'autre. C'est cet écart qui est responsable de la valeur élevée du paramètre χ^2 .

Enfin, pour les profils (c) et (d), avec 30Å et 35Å d'oxyde, les paramètres χ^2 sont largement supérieurs à la valeur limite.

Ainsi, l'épaisseur limite de SiO₂ acceptable afin d'obtenir des profils de germanium corrects, dans le cas d'une couche de SiGe avec 15% de germanium, se situe légèrement en-dessous de 20Å. En effet, le paramètre χ^2 obtenu avec 20Å étant légèrement supérieur au paramètre χ^2 limite, on peut supposer que l'épaisseur limite se situe entre 15Å et 20Å.

Annexe 3 : Complément de l'étude de l'épaisseur de SiO₂ au-delà de laquelle le profil de SiO₂ n'est plus correct

Dans le *Chapitre IV*, par souci de clarté, les différents profils de la couche de SiO₂ mesurés le long du rayon pour les échantillons SiO₂/SiGe présentant 45%, 35% et 15% de germanium n'ont pas été présentés. Ceux-ci sont donc regroupés ci-après :

Echantillon avec une couche de SiGe à 45%

Pour l'échantillon avec une couche de SiGe présentant 45% de germanium cinq points de mesure ont été réalisés, correspondant respectivement à des épaisseurs de SiO₂ de 30Å, 45Å, 50Å, 55Å et 60Å. Pour chacune de ces mesures, les reconstructions de profil chimique sont représentées sur la *Figure 156* :

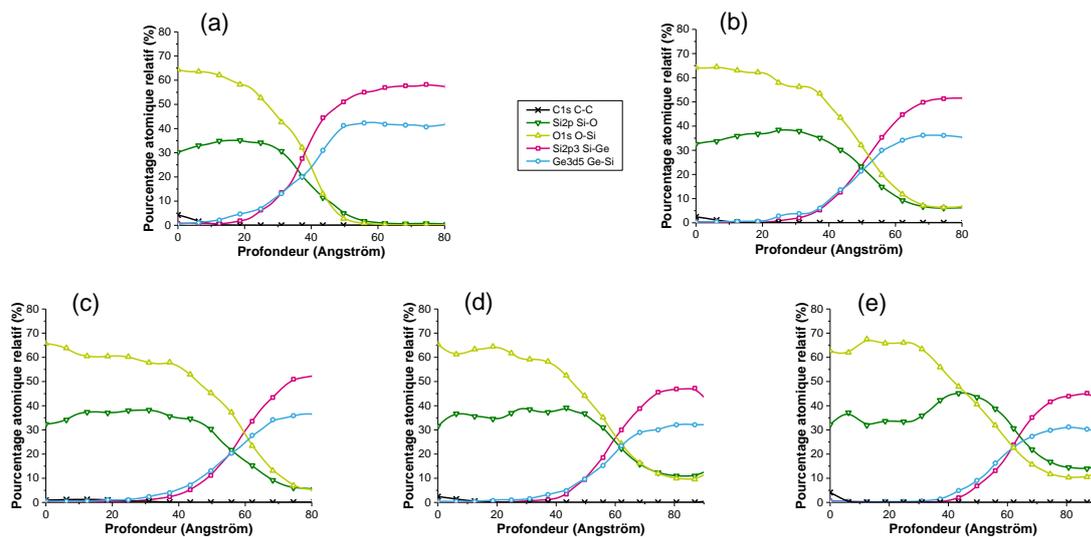


Figure 156 : Reconstructions de profil chimique obtenues par pARXPS de l'échantillon SiO₂/SiGe avec une couche de SiGe à 45%, présentant différentes épaisseurs de SiO₂ (30Å, 45Å, 50Å, 55Å, 60Å).

Les trois premiers profils ((a), (b) et (c)), associés à des épaisseurs de SiO₂ de 30Å, 45Å et 50Å, présentent des profils de SiO₂ tout à fait cohérents.

L'échantillon avec une épaisseur de SiO₂ de 55Å (d), bien que présentant une interface moins nette, présente un profil de la couche oxydée en accord avec les trois premières mesures.

C'est pour la mesure avec 60Å de SiO₂ que le profil à l'interface devient incohérent, avec l'apparition du pic de composition en silicium oxydé à l'interface.

Cette mesure permet donc d'affirmer que l'épaisseur limite de SiO₂ pour obtenir un profil de SiO₂ correct, lorsque cette couche se trouve sur une couche de SiGe à 45% de germanium, est comprise entre 55Å et 60Å.

Echantillon avec une couche de SiGe à 35%

Pour l'échantillon avec une couche de SiGe présentant 35% de germanium, cinq points de mesure ont été réalisés. Ces cinq points correspondent respectivement à des épaisseurs de SiO₂ de 35Å, 50Å, 65Å, 71Å et 80Å. Pour chacune de ces mesures, les reconstructions de profil chimique ont été réalisées et sont représentées sur la *Figure 157* :

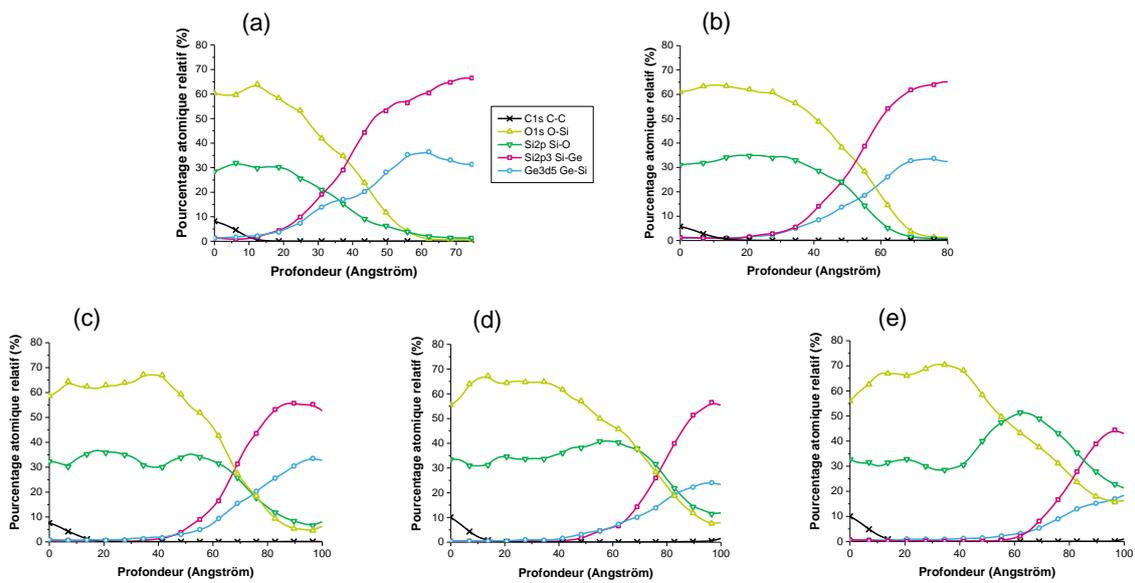


Figure 157 : Reconstructions de profil chimique obtenues par pARXPS de l'échantillon SiO₂/SiGe avec une couche de SiGe à 35%, présentant différentes épaisseurs de SiO₂ (35Å, 50Å, 65Å, 71Å, 80Å).

Les trois premiers profils de SiO₂ ((a), (b) et (c)), obtenus pour des épaisseurs d'oxyde de 35Å, 50Å et 65Å, présentent des profils d'oxygène et de silicium oxydé similaires, avec une composition d'environ 30% en silicium et 60% en oxygène.

Sur les deux derniers profils ((d) et (e)), avec des oxydes de 71Å et 80Å, on peut noter l'apparition d'une variation entre le profil d'oxygène et celui du silicium à l'interface. Il s'agit encore une fois d'un pic de composition de silicium oxydé à l'interface, qui n'est pas réel, puisque non présent sur les autres profils.

Ainsi, pour cet échantillon la limite d'épaisseur de SiO₂ pour obtenir un profil correct se situe entre 65Å et 71Å.

Echantillon avec une couche de SiGe à 15%

Ce sont également cinq mesures XPS qui ont été réalisées le long du rayon de l'échantillon avec une couche de SiGe présentant 15% de germanium. Ces cinq mesures correspondent à des épaisseurs de SiO₂ différentes, à savoir : 20Å, 40Å, 55Å, 60Å et 77Å. Pour chacune de ces mesures, les reconstructions de profil chimique ont été réalisées et sont représentées sur la *Figure 158* :

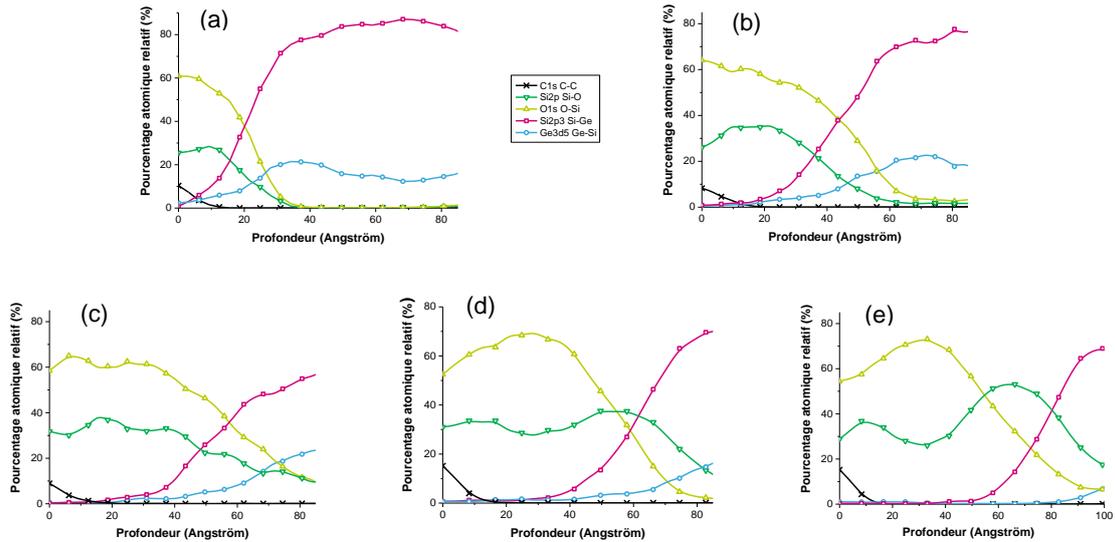


Figure 158 : Reconstructions de profil chimique obtenues par pARXPS de l'échantillon SiO_2/SiGe avec une couche de SiGe à 15%, présentant différentes épaisseurs de SiO_2 (20Å, 40Å, 55Å, 60Å, 77Å).

Le profil (a), obtenu pour une épaisseur en SiO_2 de 20Å, présente un pourcentage de silicium oxydé d'environ 28% et un pourcentage d'oxygène d'environ 60%. Les deux courbes présentent les mêmes variations avec un rapport de 2, ce qui est conforme à la valeur attendue.

Le profil (b), obtenu pour une épaisseur de SiO_2 de 40Å, présente des profils similaires.

Pour le profil (c), avec une épaisseur de SiO_2 de 55Å, on observe encore des profils associés au SiO_2 très similaires avec un rapport de 2. Cependant on peut remarquer que le gradient en oxygène et en silicium est moins marqué à l'interface.

A partir de 60Å de SiO_2 (d), on remarque que le profil de silicium diffère de celui de l'oxygène au niveau de l'interface.

Enfin pour une épaisseur de silicium de 77Å (e), une « bosse » encore plus marquée est visible sur le profil de silicium au niveau de l'interface et qui est incohérente avec les profils obtenus avec de faibles épaisseurs de SiO_2 .

Ainsi, pour cet échantillon la limite d'épaisseur de SiO_2 pour obtenir un profil correct se situe entre 55Å et 60Å.

Résumé

La miniaturisation et l'augmentation de la complexité des circuits intégrés avancés est l'un des axes d'évolution de l'industrie microélectronique. Pour assurer les performances du transistor, une maîtrise précise des épaisseurs, de la structure cristalline et de la composition est indispensable pour chacune des couches des empilements qui constituent les transistors. Or, cette architecture complexe présente de nombreux challenges pour la métrologie. En effet, avec l'alternance de films très minces, les techniques de métrologie usuelles, basées sur des mesures en volume, sont difficiles à mettre en œuvre. Ainsi, une émergence de l'utilisation des techniques à rayons X s'observe, telle que la spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS) ; méthode adaptée pour l'étude quantitative en épaisseur et en composition chimique sur des films de moins de 10nm. L'objectif principal de cette thèse est d'explorer de nouvelles approches de mise en œuvre de la technique XPS tant dans la méthodologie d'utilisation que dans les structures de tests étudiées. Dans un premier temps, ce travail porte sur l'analyse de la composition et de l'épaisseur de couches minces homogènes de l'empilement de grille des technologies 14nmFDSOI et 28nmFDSOI, composé d'un canal de SiGe et d'un empilement High- κ /interfacial layer (HK/IL) HfON/SiON. La mesure d'épaisseur par XPS appliquée à l'empilement HK/IL est tout d'abord étudiée afin de valider son utilisation pour un suivi en ligne tout en analysant les effets de diffusion élastique sur cette mesure. Afin de déterminer la composition et l'épaisseur de couches de SiGe sur substrat de silicium, l'étude d'une métrologie hybride entre l'XPS et la technique de réflectivité des rayons X (XRR) est menée pour en déterminer la faisabilité et la sensibilité. Dans un second temps, ce travail s'intéresse à l'étude d'empilements présentant des compositions hétérogènes avec la profondeur grâce au pARXPS (parallel Angle Resolved XPS), utilisé afin d'obtenir des reconstructions de profil chimique. Après avoir validé la technique sur des couches HfON, SiON et SiGe, celle-ci est appliquée à des empilements industriels. La prise en compte des profils présents dans le réel empilement de grille a permis d'étudier l'effet de l'oxydation du SiGe sur le profil du germanium ainsi que d'améliorer la justesse et la sensibilité de la mesure des espèces et des épaisseurs des couches HfON et SiON sur un XPS en ligne. Enfin, l'exploration d'utilisations moins conventionnelles de l'XPS (*e.g.* structures 3D, étude de cristallinité...) ouvre de nouvelles perspectives pour la caractérisation des couches minces.

Mots clés : Microélectronique, pARXPS, Métrologie en ligne, Profil chimique en profondeur, couches minces, MEIS.

Abstract

The downscaling and the increasing complexity of integrated circuits is one of the microelectronics industry development axes. To insure the transistor performances, a precise mastering of thickness, crystalline structure and composition is mandatory for each stack layer. Yet, this complex architecture arises new challenges for metrology. Indeed, with the alternation of very thin films, conventional metrology techniques, based on volume measurements, are difficult to implement. This is why, an increasing use of X-rays techniques can be noticed, such as X-ray photoelectron spectroscopy (XPS); a well-established method for the quantitative thickness and chemical composition study of ultrathin films (<10nm). Thus, the major aim of this thesis is to explore new ways to implement XPS technique, in both the usage methodology and the test structures studied. First, this work focuses on a composition and thickness analysis of homogeneous thin films of the 14nmFDSOI and 28nmFDSOI technologies gate stack composed of a SiGe channel and a High- κ /interfacial layer (HK/IL) HfON/SiON stack. The XPS thickness measurement applied to the HK/IL is firstly studied for purposes of validating its application for in-line monitoring, as well as analyzing the inelastic diffusion effects on this measurement. In order to determine the composition and thickness of SiGe layers on silicon substrate, the study of a hybrid metrology, between XPS and the X-ray reflectivity (XRR) technique, is carried out to determine the feasibility and the sensibility of this method. Secondly, this work focuses on the study of heterogeneous stack along the depth thanks to pARXPS (parallel Angle Resolved XPS), used to obtain chemical profile reconstructions. After a validation step of this technique on HfON, SiON and SiGe layers, it is used on industrial stacks. Taking into account the profiles into the real industrial gate stack allows us to study the SiGe oxidation effects on the germanium profile and to improve the accuracy and the sensibility of the composition and the thickness measurements of HfON and SiON layers with the industrial in-line XPS. Finally, the exploration of less conventional ways to use XPS (*e.g.* 3D structures, crystallinity study...) opens new perspectives for the characterization of thin films.

Keywords: Microelectronic, pARXPS, In-line metrology, Chemical depth profile, Thin films, MEIS.