



HAL
open science

Dépôts sélectifs d'oxydes de Titane et de Tantale par ajout d'un plasma de gravure dans un procédé PEALD pour application aux mémoires résistives

Rémi Vallat

► **To cite this version:**

Rémi Vallat. Dépôts sélectifs d'oxydes de Titane et de Tantale par ajout d'un plasma de gravure dans un procédé PEALD pour application aux mémoires résistives. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. NNT : 2018GREAT073 . tel-02015570

HAL Id: tel-02015570

<https://theses.hal.science/tel-02015570v1>

Submitted on 12 Feb 2019

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 ELECTRONIQUE ET NANO TECHNOLOGIES**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Rémi VALLAT

Thèse dirigée par **Christophe VALLÉE**
et codirigée par **Rémy GASSILLOUD**

préparée au sein du **Laboratoire des Technologies de la
Microélectroniques et du CEA-Leti**
dans l'**École Doctorale EEATS**

Dépôts sélectifs d'oxydes de Titane et de Tantale par ajout d'un plasma de gravure dans un procédé PEALD pour application aux mémoires résistives

Thèse soutenue publiquement le **5 octobre 2018**,
devant le jury composé de :

Mme. Elisabeth BLANQUET

Directrice de recherche, SIMAP à Grenoble, Présidente du jury

Mme. Agnès GRANIER

Directrice de recherche, IMN à Nantes, Rapportrice

M. Christophe DETAVERNIER

Professeur des Universités, Université de Gand (Belgique), Rapporteur

M. Jean-François DE MARNEFFE

Ingénieur de recherche, Imec à Louvain (Belgique), Examineur

M. Mickaël GROS-JEAN

Ingénieur, STMicroelectronics à Crolles, Invité

M. Rémy GASSILLOUD

Ingénieur de recherche, CEA-Leti à Grenoble, Encadrant

M. Christophe VALLÉE

Professeur des Universités, Université Grenoble Alpes, Directeur de thèse



Remerciements

La thèse, c'est un travail de 3 ans qui ne ressemble en rien à la longue traversée d'un fleuve tranquille. C'est 3 années d'un projet que l'on essaie de mener de la meilleure façon possible au quotidien. C'est également la finalité du cursus universitaire et c'est donc un chapitre de la vie qui se termine pour en commencer un nouveau. Et vous en conviendrez avec moi, on regarde souvent le passé avec un brin de nostalgie, pour tous les moments passés, qu'ils soient bons ou moins bons. C'est pour cela qu'il me semble important de prendre le temps de passer par l'exercice des remerciements, afin d'avoir un souvenir écrit de cette période, en plus de ceux qui resteront dans ma mémoire, mais aussi pour remercier toutes les personnes qui ont été présentes à un moment donné dans cette aventure.

Dans un premier je souhaite remercier les membres du jury qui ont acceptés de participer à la soutenance de ces travaux de thèses. En premier lieu, je remercie les deux rapporteurs, Agnès Granier et Christophe Detavernier, qui ont épluchés de façon minutieuse les environ 200 pages de ce manuscrit. Je remercie également Jean-François de Marneffe pour l'intérêt et la curiosité qu'il a porté à mes travaux. Merci également à Elisabeth Blanquet d'avoir accepté d'être présidente de cette soutenance. Enfin, un merci particulier à Mickaël Gros-Jean, rencontré au milieu de l'été 2016 à Dublin, et qui m'a pris dans son équipe pour ma première expérience post-thèse chez STMicroelectronics, d'avoir accepté d'être membre de ce jury en tant qu'invité.

Bien évidemment, ensuite je voudrais remercier mon encadrant de thèse Rémy Gassilloud et mon directeur de thèse Christophe Vallée. Rémy, merci pour m'avoir formé sur ce formidable outil de travail qu'est l'AltaCVD300 (un peu capricieuse de temps en temps, il faut bien l'avouer), sans laquelle les résultats obtenus durant cette thèse auraient été bien différents. Plus généralement, merci pour le temps que tu m'as accordé, beaucoup en salle blanche au début, puis par la suite souvent à ton bureau, quand je montais en disant à mes collègues « je reviens dans 10 minutes », puis en fait je n'étais de retour à mon bureau qu'après plus d'1 heure de discussions techniques et scientifiques. Je te remercie également Christophe, pour ta bonne humeur et ton enthousiasme (débordant et que tu sais transmettre autour de toi). Merci pour le temps que tu m'as accordé malgré un véritable emploi du temps de ministre ! Merci pour tous les bons moments passés en ta présence, que ce soit à H3 avec des discussions toujours plus animées les unes que les autres, ou que ce soit en conférence (merci d'avoir accepté que je « squatte » avec toi à Tampa). Plus généralement, Rémy et Christophe, je vous remercie de m'avoir fait confiance, du temps que vous m'avez toujours accordé quand j'en avais besoin, et pour toutes les réunions que nous avons pu avoir tous les 3 et qui ont toujours été très constructives (même si au début j'ai eu du mal, parce que vous parlez beaucoup quand même ☺).

Je tiens à associer à mes remerciements toutes les personnes qui m'ont permis d'obtenir l'ensemble des résultats présentés dans ce manuscrit. Tout d'abord, un grand merci à Dominique Jourde et Lionel Monteiro pour le support maintenance apporté sur l'AltaCVD300. Un merci particulier à Dominique, avec qui on a démonté, nettoyé et remonté l'ensemble des lignes de précurseurs/gaz de l'Alta. Je remercie ensuite Pierre-David Szkutnik et Aurélie Marty pour m'avoir formé à l'utilisation de l'XPS, et leur aide précieuse dans l'apprentissage du traitement des données. En parlant XPS, merci à Bernard Pelissier et à Sébastien Labau (qui est toujours disponible quand un problème apparaît sur l'XPS ou la valise ex Adixen). Merci à Manuela Aoukar et Olivier Salicio pour leur aide, la dernière année, dans la réalisation des mesures XPS et le traitement des données. Merci aussi Olivier pour les longues discussions scientifiques que nous avons pu avoir, scientifiques ou pas d'ailleurs ☺. Je remercie Philippe Rodriguez pour m'avoir fourni en substrat TiN/NiPt/W et sa disponibilité, Sylvie Favier pour sa gentillesse et sa disponibilité sur l'Xper Pro, Sandrine Arnaud et Sylvain David pour les images MEB et Franck Bassani pour les dernières mesures AFM réalisées après la fin de mon contrat. Enfin, merci à Khalil El Hajjam, avec ton aide j'ai pu obtenir des structures 3D.

Je vais maintenant remercier l'équipe mémoire du LTM pour leur gentillesse et leur aide. Merci donc à Patrice Gonon, Ahmad Bsiesy et Marceline Bonvalot (qui a toujours un mot gentil). Un merci tout particulier à Thierry Luciani (ou titi !). Merci pour tous les bons moments que nous avons passé à discuter de tout et de rien. J'ai réussi à te faire manger 3 fois à H3 et à te faire venir à ma soutenance, je prends ça comme une victoire personnelle ☺. Plus généralement, merci à l'ensemble de l'équipe Matériaux du LTM, ainsi qu'à l'ensemble du personnel du labo, dont Jumana (un peu la maman de tous les thésards), Malou (la seconde maman), Sylvaine et Gaëlle.

Durant 3 ans de thèse, on a la chance de croiser et de rencontrer de nombreux thésards, post docs et/ou stagiaires. Je vais donc essayer de citer les nombreuses personnes avec lesquelles j'ai eu l'occasion de prendre une pause, de discuter, de manger, prendre un café ou tout simplement une bière (liste non exhaustive d'activités ☺), excusez-moi pour les gens que j'oublierai, ce n'est pas volontaire, allez let's go (encore une liste non exhaustive si vous avez bien suivi) : Mokrane, Onintza et Maxime (rencontrés tous les 3 avant en stage chez ST en Etch R&D), Aurélien (toujours avoir une clé de 12 avec soi, ça peut toujours servir), Marion (c'est bien les blisters hein ?!), Laurent, Médéric, Reynald, Tiphaine C, Thibault, Georges, Oumaima, Marie Léonor, Jérôme, Javier, Tiphaine B, Anthony, Antoine (depuis que tu dois me battre à 2k, j'attends toujours the big match), Mathilde, Julien, Virginie, Romain, Vahagn, Maxime, Matthieu, Robert, Vincent R, Sana, Vincent A (courage, c'est bientôt fini), Frédéric, Yann, Walter (Creeeoooo), Sylvain, Matthias, Farès, Aymen, Geoffrey, Nicolas G (merci pour les carac élec !), Guillaume, Charly (tu n'as pas besoin de moi pour aller au bar...), Damien, Ivane, Clara, Cinzia, Philippe, Nicolas M, Giulio, ...

Je vais bien évidemment remercier mes amis, de mon cercle grenoblois mais aussi aux plus anciens, connu à Nîmes, Sète ou encore Montpellier (j'ai eu du mal à écrire ce dernier nom de ville, je vous rassure ^^). Tout d'abord les grenoblois, rencontrés durant la thèse ou avant en master, merci à vous pour votre présence dans les bons et mauvais moments (aussi bien dans ma vie professionnelle que personnelle). Un grand merci à Yann (HOUUUUSSEEEEE, un peu le 3^{ème} coloc), Esra (je sais que je suis ton chouchou, sans prétention aucune), Dridri (et ses casquettes), Marion (la famille), Benz (réfléchi à ce que tu viens de dire !), Béné (merci pour ta gentillesse), Mathieu (toujours des soirées légères...), Moawad, Barel, Ricain (Et l'arbitre il boit de la vodka...), Doudou Mbappé, Riccardo (il y en a tellement à dire sur toi que je n'arrive pas à faire le tri), Emma, Sandie, Marjo (merci pour le bonnet rose ☺), Tobias (Borussia !!). Je vais maintenant remercier mon coloc Florentin, avec lequel j'ai vécu l'intégralité de ces 3 années de thèse. Je sais qu'au départ, quand tu m'as proposé de nous mettre en coloc, je n'étais pas vraiment partant. Mais un soir d'été 2014, au bar et après 5 Perrier/Citrons (peut-être que je mens sur ce dernier point, je vous laisse vous faire votre propre opinion) j'ai dit que j'étais partant et aujourd'hui je ne le regrette pas, ce fut une très bonne expérience à tout niveau. Merci également à Carole, qui nous a rejoint dans cette formidable aventure humaine qu'est la coloc (peut-être j'exagère un peu, mais en même temps vous m'excuserez ou pas, je suis du sud). Un merci particulier pour ta grande culture musicale (promis je ne parlerai pas de ta passion pour Priscilla...) et de m'avoir fait connaître cette magnifique chanson de Leslie « Et j'attends »... Un grand merci aux grenoblo-sétois (traduction : amis rencontrés il y a maintenant plus de 10 ans à l'IUT de Sète et habitants Grenoble aujourd'hui). Merci donc à Mélanie, que d'histoires, que de rigolades, à 2 ou à plusieurs, on n'a pas besoin de grand-chose pour s'amuser^^. Merci Gauthier, l'homme à qui il n'arrive jamais rien...blague !! Toujours de bonne humeur, toujours à rigoler et s'amuser, un vrai plaisir quoi (quelquefois on a des discussions sérieuses aussi hein). Et bien évidemment, le dernier, le meilleur je ne sais pas, merci Tristan, plus de 10 ans qu'on se connaît, on a tout fait ensemble, IUT/Licence/Master/Thèse, une aventure parsemée de nombreuses soirées, de nombreux souvenirs et bien plus encore...et ce n'est pas fini ☺.

Je remercie maintenant les amis rencontrés durant les études, amis aujourd'hui plus loin géographiquement parlant. Tout d'abord, merci à l'escroc number one, Eddy. Merci Eddy pour les nombreuses heures et la patience que tu as eue pour m'écouter raconter ma vie au téléphone. Merci pour les nombreux fous rires et les analyses technico tactiques des matchs de foot/rugby/NBA ... Je remercie également ma petite Lespilette, une vraie amie sur laquelle je sais que je peux compter à tout moment (si si je te jure, tu es de moins en moins une charrette^^). Comment ne pas citer l'incontournable JC dans ces remerciements ? JC, on se connaît depuis Sète mais on n'a jamais perdu le contact. Merci pour les weekends lyonnais que nous avons passé chez toi, weekends remplis d'anecdotes (pour n'en citer qu'une, celle du chili cone carné est la première qui me vient à l'esprit ☺). Merci pour ton soutien et à très vite à Albi. Je remercie maintenant le binôme Louis/Gaëtan, rencontré sur les bancs de la fac de

Montpellier et retrouvé à Grenoble à la fac puis au CEA. Merci pour les bons moments passés et à très vite je l'espère. Je tiens à dire merci à un autre ami rencontré à Montpellier (j'ai toujours du mal à écrire ce nom de ville, je ne sais pas pourquoi...), Matthieu avec qui je partage un parcours chaotique en licence. Tu es un ami sur lequel je peux compter et tu sais que c'est réciproque, et finalement on s'en est sorti des études^^. Enfin, merci à mes amis nîmois, du lycée ou du collège, merci à Belette, Lacreu (mais que tu es moche), Basso, Yves, Guyot, Garric et Alexandre (tu me supportes encore au stade !).

Cette thèse n'aurait pas été la même si elle n'avait pas eu lieu dans le bureau 352 du BCC avec 2 phénomènes : Ahmad et Tariq. Merci pour ces 3 très belles années mes collègues thésards devenus amis. On aura beaucoup rigolé, et un peu travaillé aussi, sinon ces remerciements n'auraient pas lieu d'être aujourd'hui. Tariq toujours le mot pour rire, un personnage à part, on y sera arrivé (alors heureux ?). Ahmad, capable de passer de l'état le plus sérieux du monde à un état de folie complet, incontrôlable (demander à son portable ce qu'il en pense !). Sans vous, cette thèse aurait été bien différente au quotidien. Merci à Evan le lozérien, tu faisais un peu parti du bureau même si tu étais physiquement plus souvent à Crolles. On se souviendra de Dublin et de Paris. Je tiens également à remercier Alexandru (mon premier co-bureau), Mounir et Marc (mes 2 stagiaires) et Vincent P, l'homme qui a pris la suite de ces travaux de thèse, et qui ont tous siégés dans ce fameux bureau. Enfin, je remercie une dernière personne passée dans ce bureau, Samia (surnommée l'avocate des femmes par Ahmad). Au début stagiaire, actuellement thésarde. Merci pour toutes les pauses café, toutes les discussions qu'on a partagées et merci pour ton soutien. Toi aussi tu iras au bout de l'aventure thèse ☺.

Avant de clore ces remerciements interminables, je vais remercier 3 dernières personnes. Tout d'abord mes parents (surnommés de façon très surprenante, vous l'admettez, papa et maman). Merci à vous pour l'éducation que vous nous avez donnée à Aude et moi, je ne serai pas la personne que je suis aujourd'hui sans vous (c'est évident, mais c'est bien quelquefois de le dire). Je sais que je ne faisais pas beaucoup d'efforts au collège et au lycée, enfin j'appréciais d'y aller pour voir les copains/copines, mais il faut bien l'admettre j'aimais moins les cours. Finalement, on ne s'en sort pas trop mal non ? Ah, mais au fait qui est Aude ? C'est ma petite sœur (les plus perspicaces d'entre vous l'avaient très certainement déjà deviné). On aime bien se taquiner mais au fond on sait tous les 2 que je serai toujours ton grand frère préféré !

Ah, j'allais oublier, et je pense que vous auriez tous été déçus que je n'en parle pas... Merci au Nîmes Olympique !!!! On est en L1 !!! Allez les crocos !!!

Bonne lecture ☺

PS : « le wafer de silicium est au micro-électronicien ce que la feuille de papier est à l'écrivain », un anonyme en soirée.

Table des matières

Introduction générale.....	11
-----------------------------------	-----------

Chapitre 1 – Les dépôts sélectifs, un nouveau défi pour l’industrie de la micro et nano technologie.....	13
---	-----------

I. Les dépôts sélectifs, une solution pour simplifier les schémas d’intégration	13
I.1. Le transistor : principe du composant de base de la microélectronique.....	13
I.2. La réduction des nœuds technologiques de plus en plus complexe et coûteux demande le développement de procédés à l’échelle atomique	15
I.3. Une solution à bas coût : développer des procédés de dépôts sélectifs.....	17
II. Les dépôts sélectifs, une construction de type « Bottom-up ».....	18
II.1. La sélectivité inhérente.....	18
II.2. La sélectivité par activation de surface.....	21
II.3. La sélectivité par passivation de surface	22
II.4. Une solution alternative de sélectivité par utilisation d’un procédé de type ABC.....	23
III. Une nouvelle approche de dépôt sélectif combinant ALD et ALE	25
III.1. Le développement de procédés à l’échelle atomique combinant ALD et ALE	25
III.2. Le développement d’un procédé de dépôt sélectif combinant ALD et ALE	26
III.3. Avantages de la gravure ALE isotrope vs. anisotrope sur des structures 3D.....	28
IV. Développement d’un nouveau procédé de dépôt sélectif pour une application aux mémoires résistives	29
IV.1. Des mémoires Flashs vers les ReRAMs.....	29
IV.2. L’OxRAM, une mémoire résistive	30
IV.3. Un procédé de dépôt sélectif permettant une intégration mémoire Vertical RAM.....	32
V. Objectifs de la thèse	34
VI. Références bibliographiques du chapitre 1	36

Chapitre 2 – Equipements de dépôt et de caractérisation	43
--	-----------

I. Introduction	43
II. Les techniques de dépôt	43
II.1. Dépôt chimique en phase vapeur aux organométalliques MOCVD	43
II.1.1. Principe	43
II.1.2. Avantages, limites et contraintes	46
II.2. Dépôt de couches minces atomiques ALD.....	46
II.2.1. Principe	46
II.2.2. Avantages, limites et contraintes	51
III. Le plasma	51
III.1. Généralités	51

III.2.	Caractéristiques d'un plasma.....	52
III.3.	Les réacteurs plasmas.....	54
IV.	Description de l'équipement de dépôt AltaCVD300.....	55
IV.1.	Réacteurs de dépôts.....	55
IV.2.	Système d'injection des précurseurs liquides.....	57
IV.3.	Système plasma de l'équipement.....	58
V.	Equipements de caractérisation.....	58
V.1.	Réflectivité des Rayons-X XRR.....	58
V.1.1.	Description.....	58
V.1.2.	Avantages, limites et contraintes.....	59
V.2.	Diffraction des Rayons-X DRX.....	59
V.2.1.	Description.....	59
V.2.2.	Avantages, limites et contraintes.....	61
V.3.	Ellipsométrie.....	61
V.3.1.	Description.....	61
V.3.2.	Avantages, limites et contraintes.....	62
V.4.	Microscopie par Force Atomique AFM.....	62
V.4.1.	Description.....	62
V.4.2.	Avantages, limites et contraintes.....	63
V.5.	Microscopie électronique à balayage MEB.....	63
V.5.1.	Description.....	63
V.5.2.	Avantages, limites et contraintes.....	64
V.6.	Mesures électriques.....	65
V.6.1.	Description.....	65
V.6.2.	Avantages, limites et contraintes.....	66
V.7.	Spectroscopie des Photoélectrons-X XPS.....	66
V.7.1.	Principe.....	66
V.7.2.	Analyse standard.....	69
V.7.3.	Analyse angulaire (PARXPS).....	70
V.7.4.	Avantages, limites et contraintes.....	71
V.8.	Transfert sous vide par valise « Pfeiffer ».....	71
V.8.1.	Description.....	71
V.8.2.	Avantages, limites et contraintes.....	72
VI.	Références bibliographiques du chapitre 2.....	73

Chapitre 3 – Développement de dépôts d'oxydes par ALD – Compréhension des paramètres et des mécanismes de croissance..... 77

I.	Introduction.....	77
II.	Dépôt de l'oxyde de titane TiO₂ par voie chimique MOCVD pour l'étude de l'influence des paramètres du système d'injection.....	77
II.1.	Contexte / Méthodologie.....	77
II.2.	Précurseur de titane TDEAT.....	78

II.3.	Température du substrat et détermination de la fenêtre CVD du dépôt de TiO ₂	78
II.4.	Etude et influence des paramètres de claquage des injecteurs sur le procédé MOCVD	80
II.5.	Influence de la température du système d'injection sur le dépôt CVD de TiO ₂	81
II.6.	Conclusion	82
III.	Dépôts de l'oxyde de titane TiO₂ en mode ALD avec assistance plasma	82
III.1.	Contexte / Méthodologie	82
III.2.	Composition du plasma et impact sur le substrat de Silicium	83
III.3.	Energie d'activation du dépôt / Fenêtre PEALD	85
III.4.	Composition chimique du film déposé par XPS.....	86
III.5.	Propriétés optiques du film de TiO ₂ déposé	88
III.6.	Structure cristalline	90
III.7.	Impact d'un flux continu en O ₂ sur la qualité des films obtenus	91
III.8.	Conclusion	96
IV.	Etude XPS <i>quasi in-situ</i> de la croissance de TiO₂ sur substrat de silicium en mode PEALD	96
IV.1.	Contexte /Méthodologie	96
IV.2.	Décomposition de la croissance de TiO ₂ sur substrat de silicium pour les 3 premiers cycles PEALD par analyses XPS <i>quasi in situ</i>	96
IV.3.	Etude XPS <i>quasi in situ</i> de la croissance du TiO ₂ pour les 10 premiers cycles PEALD	99
IV.4.	Impact de l'étape d'activation plasma sur les ligands présents dans la molécule de précurseur titane TDEAT	102
IV.5.	Proposition d'un mécanisme de dépôt.....	102
IV.6.	Conclusion	104
V.	Dépôts de l'oxyde de tantale Ta₂O₅ en mode ALD avec assistance plasma.....	105
V.1.	Contexte / Méthodologie	105
V.2.	Précurseur de Tantale TBTDDET	105
V.3.	Energie d'activation du dépôt / Fenêtre PEALD	106
V.4.	Influence du temps d'exposition précurseur	106
V.5.	Influence de la puissance plasma.....	107
V.6.	Composition chimique	108
V.7.	Caractérisations électriques	110
V.8.	Conclusion	111
VI.	Conclusions du chapitre 3.....	112
VII.	Références bibliographiques du chapitre 3	113

Chapitre 4 – Développement d'un procédé de gravure contrôlé à l'échelle atomique pour les oxydes de TiO₂ et Ta₂O₅ 117

I.	Introduction	117
II.	Principe de la gravure sèche.....	117
II.1.	Introduction	117
II.2.	Intérêts de la gravure sèche	118
II.3.	Les quatre types de gravure sèche	119
II.4.	Les paramètres de la gravure sèche	122

II.5.	Conclusion	123
III.	Etude de la gravure chimique par assistance plasma avec l'utilisation du gaz fluoré NF₃	123
III.1.	Contexte / Méthodologie	123
III.2.	Paramètres de gravure	123
III.3.	Vitesse de gravure d'un substrat de SiO ₂ thermique en fonction de la constitution du mélange de gaz de gravure	124
III.4.	Compréhension des mécanismes mis en jeu au cours de la gravure plasma à base d'un mélange de gaz NF ₃ /O ₂ /Ar.....	126
III.4.1.	Contexte	126
III.4.2.	Dissociation des espèces dans le plasma	126
III.4.3.	Impact de l'oxygène sur l'émission de fluor atomique dans le plasma.....	127
III.4.4.	Rôle de l'oxygène sur la densité électronique du plasma	129
III.4.5.	Effet de la pression de la chambre et de la puissance de la décharge plasma sur la vitesse de gravure.....	132
III.4.6.	Discussion générale sur le rôle de O ₂ dans le plasma de gravure à base de NF ₃	133
III.5.	Conclusion	134
IV.	Etude de la gravure des oxydes TiO₂ et Ta₂O₅ et son impact sur les substrats.....	135
IV.1.	Contexte / Méthodologie	135
IV.2.	Etude de la gravure du TiO ₂	135
IV.3.	Etude de la gravure du Ta ₂ O ₅	139
IV.4.	Conclusion	140
V.	Conclusions du chapitre 4.....	140
VI.	Références bibliographiques du chapitre 4.....	142

Chapitre 5 – Développement d'un procédé de dépôt sélectif par ajout d'une étape de gravure plasma dans un procédé PEALD – Application de ce procédé pour les oxydes de TiO₂ et de Ta₂O₅ 147

I.	Introduction.....	147
II.	Principe du procédé de dépôt sélectif	147
III.	Développement du procédé de dépôt sélectif de l'oxyde de titane TiO₂	150
III.1.	Contexte / Méthodologie	150
III.2.	Croissance de TiO ₂ sur des substrats de natures chimiques différentes – Etude du délai de nucléation sur différents matériaux.....	151
III.3.	Etude de l'impact du plasma O ₂ /Ar sur la surface du substrat de TiN par XPS <i>quasi in-situ</i>	153
III.3.1.	Contexte / Méthodologie.....	153
III.3.2.	Caractérisation par mesures angulaires XPS d'un substrat de TiN soumis à différents temps plasma O ₂ /Ar - Impact du plasma O ₂ /Ar dans l'épaisseur du substrat de TiN.....	154
III.3.3.	Conclusion.....	157
III.4.	Croissance de TiO ₂ sur des substrats fluorés de natures différentes – Etude de la passivation par le traitement fluoré des surfaces	157
III.5.	Etude XPS <i>quasi in-situ</i> de la croissance de TiO ₂ sur substrat de silicium fluoré en mode PEALD	159
III.5.1.	Contexte / Méthodologie	159

III.5.2.	Etude de l'adsorption du précurseur de Titane TDEAT sur un substrat de silicium fluoré – Comparaison avec un substrat de silicium avec oxyde natif.....	159
III.5.3.	Etude de la croissance de TiO ₂ en mode PEALD pour les 10 premiers cycles – Comparaison avec la croissance entre surfaces fluorées et non fluorées	160
III.5.4.	Impact du nombre de pulses du précurseur TDEAT sur les liaisons Si-F en surface du substrat...163	
III.5.5.	Impact du nombre d'étapes de plasma O ₂ /Ar sur les liaisons Si-F en surface du substrat.....	164
III.5.6.	Discussion sur le mécanisme de recroissance PEALD de TiO ₂ sur substrat silicium après passivation de surface par du fluor.....	166
III.6.	Mise en place du procédé de dépôt sélectif de TiO ₂	169
III.6.1.	Contexte / Méthodologie	169
III.6.2.	Mise en place du procédé – Constitution des super-cycles.....	169
III.6.3.	Réalisation du procédé de dépôt sélectif de TiO ₂ – Résultats XRR et XPS.....	170
III.7.	Conclusion	172
IV.	Développement du procédé de dépôt sélectif de l'oxyde de tantale Ta₂O₅	173
IV.1.	Contexte / Méthodologie	173
IV.2.	Croissance de Ta ₂ O ₅ sur des substrats de natures différentes – Etude de l'existence de délais de nucléation en fonction du substrat utilisé.....	174
IV.3.	Croissance de Ta ₂ O ₅ sur des substrats fluorés de natures différentes – Etude de la passivation éventuelle par le traitement fluoré de la surface des substrats	175
IV.4.	Mise en place du procédé de dépôt sélectif de Ta ₂ O ₅	178
IV.4.1.	Contexte / Méthodologie	178
IV.4.2.	Mise en place du procédé – Constitution des super-cycles.....	178
IV.4.3.	Réalisation du procédé de dépôt sélectif de Ta ₂ O ₅ – Résultats XRR et XPS.....	178
IV.5.	Conclusion	180
V.	Comparaisons des propriétés des oxydes de titane TiO₂ et de tantale Ta₂O₅ en fonction de la méthode de dépôt utilisées – PEALD vs. dépôt sélectif	181
V.1.	Contexte / Méthodologie	181
V.2.	Comparaison des propriétés de l'oxyde de titane TiO ₂ déposé en mode PEALD et par procédé sélectif..	181
V.2.1.	Contexte / Méthodologie	181
V.2.2.	Caractérisations structurales des films de TiO ₂ déposés en fonction du mode de dépôt utilisé... 182	
V.2.3.	Compositions chimiques des films de TiO ₂ déposés en fonction du mode de dépôt utilisé.....	186
V.2.4.	Propriétés électriques des films de TiO ₂ déposés en fonction du mode de dépôt utilisé – Application aux mémoires résistives.....	186
V.2.5.	Conclusion.....	187
V.3.	Comparaison des propriétés de l'oxyde de tantale Ta ₂ O ₅ déposé en mode PEALD et par procédé sélectif	187
V.3.1.	Contexte / Méthodologie	187
V.3.2.	Caractérisations structurales des films de Ta ₂ O ₅ déposés en fonction du mode de dépôt utilisé . 188	
V.3.3.	Compositions chimiques des films de Ta ₂ O ₅ déposés en fonction du mode de dépôt utilisé.....	190
V.3.4.	Propriétés électriques des films de Ta ₂ O ₅ déposés en fonction du mode dépôt utilisé – Application aux mémoires résistives.....	191
V.3.5.	Conclusion.....	192
VI.	Conclusions du chapitre 5.....	193
VII.	Références bibliographiques du chapitre 5.....	195

Chapitre 6 – Conclusion générale et perspectives 197

Contributions..... 203

Introduction générale

Le monde de la microélectronique évolue très rapidement afin de proposer des ordinateurs, des « smartphones », des disques durs ou encore des objets connectés qui sont de plus en plus performants. Toutes ces nouvelles technologies, dont le marché a explosé ces dernières années, font maintenant partie intégrante de nos quotidiens. Pour réussir cette évolution, le monde de la microélectronique (des laboratoires universitaires aux grandes entreprises) a dû rapidement s'adapter. Les procédés de fabrication sont de mieux en mieux contrôlés, et cela malgré des tailles de dispositifs qui diminuent et une complexification des schémas d'intégration. Cependant, le coût de fabrication d'une puce électronique est de plus en plus élevé. C'est pour cela qu'aujourd'hui de nouveaux procédés sont développés afin de permettre la réduction des coûts de fabrication, avec quelquefois la possibilité d'imaginer de nouveaux schémas d'intégration plus simples.

Dans le domaine des nanotechnologies, la structuration de la matière à des tailles nanométriques est le point clé pour permettre la fabrication de puces électroniques toujours plus performantes. Quand un procédé de dépôt d'un matériau donné est réalisé, seule la direction z de l'espace est contrôlée, ce qui correspond à l'épaisseur de matériau déposé. Pour contrôler les deux autres directions x et y , des procédés de photolithographie et de gravure sont introduits. Cette technique de structuration de la matière (lithographie/gravure) est une approche qui va de haut en bas (« top down ») et qui est soustractive (on retire de la matière). La réduction de la taille des nœuds technologiques entraîne une multiplication du nombre d'étapes de lithographie/gravure réalisées, ainsi qu'une complexification des schémas d'intégration comme l'utilisation de lithographie à multiples expositions (LELE et LELELE) ou encore de procédés de multi structurations auto-alignés (SADP et SAQP). Le coût de fabrication d'une puce électronique est de plus en plus dominé par les étapes de lithographie. De plus, l'utilisation de lithographie avec de multiples expositions augmente le risque d'avoir un désalignement des masques, et donc une perte de rendement final du produit avec l'apparition de court-circuit.

Pour toutes ces raisons, depuis quelques années, le développement de nouvelles approches de structuration de la matière est nécessaire afin de réduire les coûts de fabrications des puces. Les nouveaux procédés en cours de recherche sont auto-alignés et auto-assemblés. Contrairement à l'approche « top down », ces nouvelles approches sont ascendantes (« bottom up ») et additive (on ajoute de la matière). Dans les procédés émergents, un candidat plausible est le dépôt sélectif de zone (ou ASD pour « Area Selective Deposition »). Le principe de ce procédé est de déposer un matériau sur une zone définie par rapport à une autre. Les principaux avantages de ce procédé sont qu'il permettra de réduire le nombre d'étapes de lithographie/gravure (et donc de diminuer le coût final d'une puce) et

qu'il est auto-aligné, donc pas de risque d'avoir de court-circuit. C'est dans ce contexte que cette thèse s'inscrit.

Le manuscrit de thèse est divisé en cinq parties. La première partie présentera le contexte général de la thèse. Il y sera notamment développé les différentes approches de dépôts sélectifs déjà existantes dans la littérature, ainsi que leurs limitations actuelles. Une présentation rapide du principe de dépôt sélectif combinant ALD et gravure, proposé dans cette thèse, sera faite. Enfin, l'application finale visée et qui est celle des mémoires résistives sera présentée, mémoires qui sont actuellement en étude comme alternative à la technologie des mémoires Flash. L'intérêt principal de développer un nouveau procédé de dépôt sélectif pour une application aux mémoires résistives est qu'il permettra d'avoir des structures à hautes densités de stockages en utilisant une seule étape de photolithographie.

Le second chapitre est consacré à la présentation des techniques d'élaborations (CVD, ALD et plasma) et d'analyses physico-chimiques (XRR, XRD, XPS, ...) utilisées dans ce travail. Une partie sera dédiée à la présentation de l'équipement de dépôt utilisé durant la thèse.

Dans le troisième chapitre, le développement des procédés de dépôts des oxydes de titane TiO_2 et de tantale Ta_2O_5 sera montré. Les deux oxydes seront déposés dans l'AltaCVD300 en mode ALD avec assistance plasma (PEALD). Une étude XPS *quasi in situ* nous permettra de déterminer les mécanismes réactionnels mis en jeu durant chaque étape du procédé PEALD pour la croissance de TiO_2 . Enfin, on vérifiera que les caractéristiques physico-chimiques des oxydes déposés dans l'AltaCVD300 sont conformes avec la littérature.

Le quatrième chapitre portera sur la gravure sèche plasma. L'objectif est de développer un procédé de gravure contrôlé à l'échelle de l'Angström de TiO_2 et Ta_2O_5 dans le réacteur utilisé pour les dépôts PEALD. Pour cela, on utilisera du NF_3 dans un mélange O_2/Ar . Une étude expérimentale et bibliographique sera faite sur des échantillons de SiO_2 thermique afin de comprendre les mécanismes de gravure.

Dans le cinquième et dernier chapitre, le développement du procédé de dépôt sélectif de TiO_2 et Ta_2O_5 sur TiN par rapport à des surfaces à base de silicium sera rapporté. Le principe détaillé du procédé et les trois conditions nécessaires à la réalisation du dépôt sélectif seront énoncés. Après avoir vérifié que les conditions nécessaires à la croissance sélective de TiO_2 et Ta_2O_5 soient respectées, les procédés sélectifs seront mis en place et testés. Enfin, une comparaison des propriétés physico-chimiques entre oxydes standard et sélectif sera faite.

Chapitre 1 – Les dépôts sélectifs, un nouveau défi pour l'industrie de la micro et nano technologie

I. Les dépôts sélectifs, une solution pour simplifier les schémas d'intégration

I.1. Le transistor : principe du composant de base de la microélectronique

Au cours des dernières décennies, l'industrie des semi-conducteurs a connu une augmentation spectaculaire de la performance des circuits intégrés ainsi qu'une forte croissance de la demande. L'amélioration des performances à moindre coût dans les circuits intégrés microélectroniques a été obtenue en augmentant la vitesse et la dimension des transistors, et en plaçant plus de transistors sur une seule puce. Cette tendance a d'abord été prévue par Gordon Moore, cofondateur d'Intel, qui, dans un article datant de 1965, a observé que le nombre de composants dans les circuits intégrés doublait chaque année depuis l'invention du circuit intégré en 1958 par Jack Kilby (prix Nobel en 2000).¹ G. Moore a prédit que cette tendance se poursuivrait durant au moins dix ans.² Depuis le début de la production de masse, le nombre de transistors que l'industrie a pu placer sur une puce informatique a en fait doublé tous les deux ans (Figure 1.1).³ Cette prédiction, maintenant connue sous le nom de loi de Moore, est responsable de l'évolution de la technologie des «Complementary Metal Oxide Semiconductor» (CMOS). Cette observation s'est révélée exacte, en partie parce que la loi est maintenant utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs pour orienter la planification à long terme et fixer des objectifs de recherche et de développement.

Le transistor est devenu la pierre angulaire de presque tous les appareils électroniques après avoir été inventé par John Bardeen, Walter Brattain et indépendamment par William Schokley aux Bell Laboratories en 1947. Ils ont partagé un prix Nobel en 1956 pour leur découverte des transistors bipolaires.⁴ La caractéristique marquante des transistors qui alimentent la croissance rapide de l'industrie des technologies de l'information est l'augmentation incroyable de leur vitesse et la baisse du coût par composant à mesure que leur taille est réduite.

En termes simples, un transistor peut être décrit comme un dispositif d'un substrat semi-conducteur à trois bornes dans lequel le signal d'entrée contrôle le courant de sortie et qui remplit les fonctions de commutation et d'amplification. L'utilisation du transistor est étendue dans des domaines tels que l'amplification des signaux radio basse fréquence, la transformation analogique / numérique des signaux et inversement, les ordinateurs haute vitesse, etc. L'augmentation des performances du processeur résulte non seulement de l'augmentation de la densité des transistors mais aussi de l'architecture des puces. Le transistor peut être amélioré à la fois à travers l'utilisation de nouveaux

cas d'un NMOS, la conduction s'effectue par un canal d'électrons sous la Grille. Pour un PMOS, la conduction est assurée par un canal de trous.

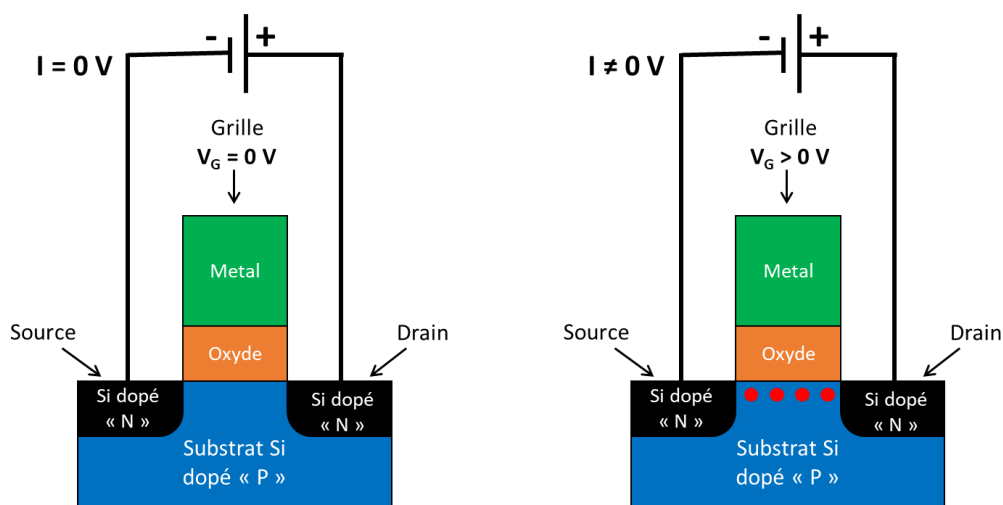


Figure 1.2 – Principe de fonctionnement d'un transistor MOSFET.

En général, les 2 types de transistors, NMOS et PMOS, sont associés au sein d'un même dispositif ; on parle alors de technologie CMOS (avec le C pour Complémentaire). Cette association de NMOS et de PMOS permet de créer des fonctions logiques. Un circuit élémentaire (porte « and », « or », « nand » et « nor ») de traitement numérique d'une information binaire qui comporte très peu de transistors, en les interconnectant entre eux, vont former une fonction logique particulière. Ces transistors vont permettre la création de circuits intégrés.

Le circuit intégré (ou puce électronique) est un composant électronique reproduisant une ou plusieurs fonctions électroniques plus ou moins complexes, intégrant souvent plusieurs types de composants électroniques de base dans un volume réduit, rendant le circuit facile à mettre en œuvre. Le circuit intégré est le produit final d'un long processus, comportant plusieurs centaines d'étapes. Il faut créer tout un réseau d'interconnexions afin de relier les transistors entre eux et ainsi créer des fonctions logiques, en plus de la fabrication des transistors. L'ensemble des différentes étapes de fabrication est divisé en deux groupes : le groupe « Front End Of Line » (FEOL) qui définit les étapes de fabrication des dispositifs élémentaires et le groupe « Back End Of Line » (BEOL) dont l'objectif est la réalisation des différents niveaux d'interconnexions métalliques (une dizaine de niveaux aujourd'hui) reliant les dispositifs entre eux.

I.2. La réduction des nœuds technologiques de plus en plus complexe et coûteux demande le développement de procédés à l'échelle atomique

Le progrès et l'innovation de la société de l'information et de la communication au cours des dernières décennies ont été obtenus grâce à la miniaturisation des dispositifs semi-conducteurs

parallèlement à l'introduction de nouveaux matériaux et de nouvelles technologies. L'industrie des semi-conducteurs migre progressivement des transistors 2D (nombreuses étapes de lithographies) vers des architectures 3D pour les transistors mais également pour les périphériques de stockage, tels que les mémoires Flash.^{7,8} Une solution actuellement utilisée pour outre passer le problème de la réduction des tailles en 2D (limitation géométrique) est le développement d'architectures 3D, permettant une augmentation de la densité des dispositifs. Le développement de ces nouvelles architectures a un fort impact sur les techniques de dépôt et de gravure avec des demandes pour de nouvelles approches de fabrication, de nouveaux matériaux conformes à l'épaisseur nanométrique et des budgets thermiques plus bas.^{9,10} Les nouveaux défis technologiques pour les dispositifs 3D de prochaine génération peuvent être simplement résumés comme suit : structuration de la matière à l'échelle nanométrique avec une résolution à l'angström et présence de multicouches incluant différents matériaux. Ces exigences extrêmes poussent les fabricants d'équipements lithographiques à des limites technologiques, les équipements étant de plus en plus coûteux et chronophages. Des solutions alternatives ont été développées pour atteindre la résolution nanométrique en associant des étapes litho/dépôt répétées plusieurs fois et connues sous le nom de double et quadruple « patterning » (structuration).¹¹ Évidemment, l'ajout de ces étapes intermédiaires augmente le coût final du produit. Ces étapes ajoutent également de sévères contraintes sur les alignements des structures, induisant des erreurs de désalignement et des CD (dimension critique) hors cible. Par conséquent, l'industrie de la microélectronique a besoin de nouvelles solutions rentables et de schémas d'intégration plus simples, si l'on veut continuer à réduire la taille des dispositifs, par exemple en adoptant une approche ascendante (dite « bottom-up ») au lieu des méthodes historiques descendantes (« top to bottom »).

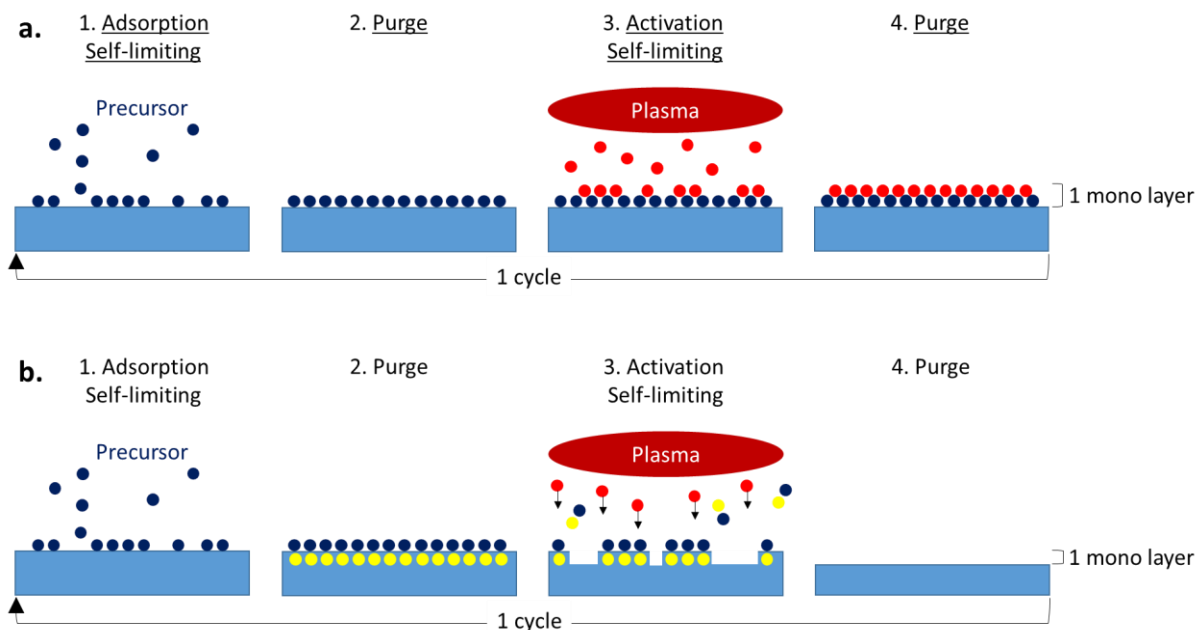


Figure 1.3 – Présentation du principe de (a) la (PE)ALD et (b) de l'ALE.

On a vu apparaître ces 20 dernières années des nouvelles solutions de dépôt/gravure en phase chimique assistées par la surface : l'ALD et l'ALE. L'ALD (Atomic Layer Deposition) permet un dépôt à l'échelle atomique en injectant séparément deux précurseurs dans une chambre de réaction chimique (cf. chapitre 2). La croissance est monocouche par monocouche, précise et conforme.^{12,13} L'ALE (Atomic Layer Etching) permet une gravure sélective à l'échelle atomique (cf. chapitre 4).¹⁴ L'ALE peut être de deux types : anisotrope ou isotrope.^{15,16} Fréquemment, l'ALE est associée à une gravure anisotrope qui combine deux étapes : la première étape doit seulement modifier la monocouche de surface et la deuxième étape utilise un plasma ionique pour enlever cette monocouche de surface. Dans le plasma, les ions ont une faible énergie pour éliminer une seule monocouche. Mais l'étape ALE peut aussi être isotrope en utilisant une gravure chimique. Idéalement, dans ce plasma chimique, il n'y a pas d'ions. Le plasma chimique est constitué uniquement d'espèces réactives et la gravure est donc isotrope. Le principe simplifié de l'ALD et l'ALE est présenté en Figure 1.3.

I.3. Une solution à bas coût : développer des procédés de dépôts sélectifs

Différentes méthodes sont rapportées dans la littérature pour la nanostructuration de films déposés en ALD et sont présentées en Figure 1.4.

La structuration conventionnelle (a) consiste à déposer un film par ALD. Ensuite, une résine est déposée et le motif voulu est structuré en insolant la résine à travers des jeux de masques. Le motif est alors transféré par une étape de gravure. Enfin, des étapes de « dry strip » et « wet strip » sont réalisées pour retirer les résidus de résine. Ce type de structuration est long et est dorénavant limité en résolution par la longueur d'onde de l'étape d'insolation. De fait, d'autres solutions sont apparues.

Le procédé « lift off » (ou de décollement) (b) est un procédé de formation de structures géométriques d'un matériau sur la surface d'un substrat en utilisant un matériau qui est appelé sacrificiel (le plus souvent une résine).^{18,19} C'est une technique additive par opposition à la structuration traditionnelle qui utilise une étape de gravure. Le procédé « lift-off » est appliqué dans les cas où une attaque directe par gravure aurait des effets indésirables sur la couche voulue. Le procédé « lift-off » est une alternative bon marché à la gravure mais limité en termes de résolution. Par ailleurs, la couche sacrificielle peut présenter des difficultés de retrait ce qui induit des déformations des motifs ou des défauts naturels sans résidus de résine. Le procédé n'est donc pas utilisé à grande échelle dans l'industrie mais reste une technique de choix pour le monde académique.

Depuis quelques années, de nouveaux procédés permettant la nanostructurations de motifs sont développés. Ces procédés font partis de la famille des dépôts sélectifs et sont une des solutions alternatives basées sur une approche de type « bottom up ». Ce domaine de recherche est également connu sous le nom de dépôt sélectif de zone ou « Area Selective Deposition » (ASD). Ces types de

dépôts, ici par passivation (c) ou activation (d) de surface, permettent de déposer sélectivement une couche d'un matériau donné sur une zone prédéfinie par rapport à une autre, sans étape de photolithographie, ce qui est particulièrement intéressant pour réduire les coûts de fabrication.

Plusieurs procédés ASD sont déjà présents dans la littérature et sont développés dans la partie suivante. Chaque procédé utilise un principe différent.

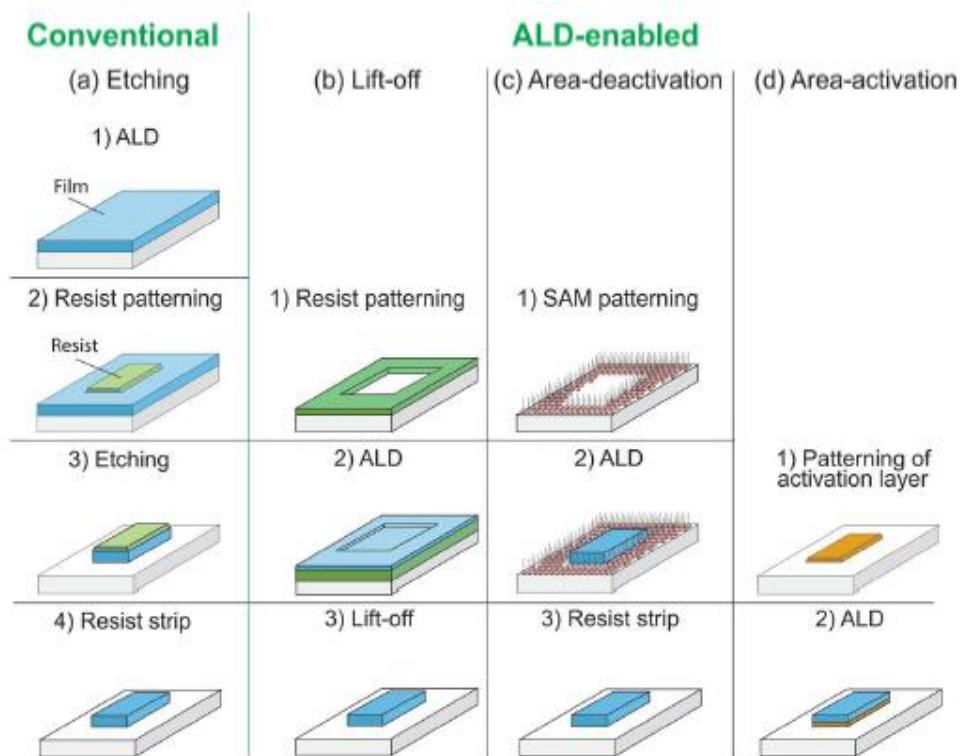


Figure 1.4 – Procédés de nanostructuration par ALD (a) conventionnel, (b) « Lift-off », (c) par désactivation de zone et (d) par activation de zone.¹⁷

II. Les dépôts sélectifs, une construction de type « Bottom-up »

II.1. La sélectivité inhérente

L'ALD est une technique de dépôt sensible à la chimie de surface. C'est-à-dire que la réaction de dépôt ALD sera dépendante de la nature chimique du substrat, de la température ou encore des précurseurs utilisés. En fonction des propriétés chimiques de la surface sur laquelle un dépôt est réalisé, des comportements linéaire ou non linéaire de croissance des films sont observés pour les premiers cycles. Les mécanismes du dépôt de couche atomique (ALD) ont donc beaucoup été étudiés, en particulier aux premiers cycles du dépôt, révélant l'existence ou non d'un retard à la nucléation du film mince (aussi appelé temps d'incubation).²⁰

Le temps d'incubation définit donc le temps qu'il faut au procédé ALD pour débiter la croissance sur un substrat avec une chimie de surface donnée. Une fois que la croissance sur un substrat a débuté, alors la croissance est linéaire monocouche par monocouche. En général, un délai de nucléation est observé pour les premiers cycles, c'est-à-dire que la croissance n'est pas linéaire car elle n'a pas encore réellement débuté. Cela est dû au fait qu'il n'y a pas encore un nombre suffisant de sites de nucléation à la surface du substrat. Une fois qu'un nombre suffisant de sites de nucléation est présent à la surface, alors la croissance est activée et purement ALD. Comme l'ALD est un procédé très sensible à la chimie des surfaces, on peut donc facilement imaginer que pour une même réaction chimique d'un dépôt donné et un même nombre de cycles, la croissance ne débutera pas de la même manière sur deux substrats de chimies différentes. On appelle cela la sélectivité inhérente. Cette sélectivité inhérente sera dépendante, en plus de la nature chimique des surfaces, de la température à laquelle le procédé est réalisé et/ou des précurseurs utilisés.^{21,22}

Pour expliquer cela, il est intéressant de faire un focus sur les travaux de Atanasov *et al.*²³ Ces travaux portent sur le dépôt ALD du dioxyde de titane TiO_2 sur des surfaces oxydées (terminaison -OH) versus des surfaces hydrogénées (terminaison -H) en utilisant les précurseurs de tétrachlorure de titane (TiCl_4) et de tétra-isopropylate de titane [$\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, TTIP]. La Figure 1.5 montre les pics $\text{Ti}2p$ de la spectroscopie de photoélectrons par rayons X *ex situ* qui est utilisée ici pour étudier le greffage et la croissance du TiO_2 . Pour un dépôt réalisé à 170°C (a) utilisant TiCl_4 (précurseur) et TTIP (précurseur et source oxydante), les auteurs montrent un décalage en épaisseur de 2 nm de TiO_2 sur SiO_2 vs Si-H. La vitesse de nucléation ALD est donc plus rapide sur les surfaces Si-OH par rapport à Si-H. Sur Si-OH, le titane va réagir avec H pour se greffer à O formant une liaison forte Ti-O. Sur Si-H, le titane peut seulement faire une liaison faible Si-Ti non favorable. Pour que le titane se greffe sur les surfaces Si-H, il faut que la surface devienne oxydée, oxydation induite par la molécule TTIP, jusqu'à ce que des sites hydroxyles Si-OH soient présents en surface. Cela est confirmé par les résultats obtenus par le couple $\text{TiCl}_4/\text{TTIP}$ à 260°C . A cette température, la croissance est toujours plus rapide sur surfaces Si-OH par rapport à Si-H. Cependant, par rapport à 170°C , la croissance du TiO_2 est plus rapide sur les deux surfaces. Cela est dû à la meilleure décomposition de la molécule TTIP à 260°C , ce qui permet d'avoir une croissance par cycle (GPC) plus élevée mais surtout qui oxyde plus rapidement la surface Si-H. Cela est conforme à la littérature qui rapporte l'existence de deux régimes en température correspondant à deux mécanismes de dépôt différents.^{24,25}

Si l'on s'intéresse maintenant à la croissance du TiO_2 en utilisant H_2O comme source oxydante avec respectivement TiCl_4 et TTIP comme précurseur de titane (b), la croissance est ici aussi plus rapide sur Si-OH vs Si-H. Une meilleure sélectivité est obtenue avec le couple $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ vs $\text{TTIP}/\text{H}_2\text{O}$. La présence d'oxygène dans la molécule TTIP en est très certainement la raison. Cependant, ici l'utilisation d' H_2O dans la réaction ALD oxyde très rapidement la surface Si-H, ce qui a pour cause une sélectivité beaucoup moins importante que pour le couple $\text{TiCl}_4/\text{TTIP}$ à 170°C . Dans cet exemple, on peut voir que

la sélectivité inhérente est fonction de la nature chimique des surfaces, du couple de réactifs ALD choisi et de la température à laquelle le procédé est fait.

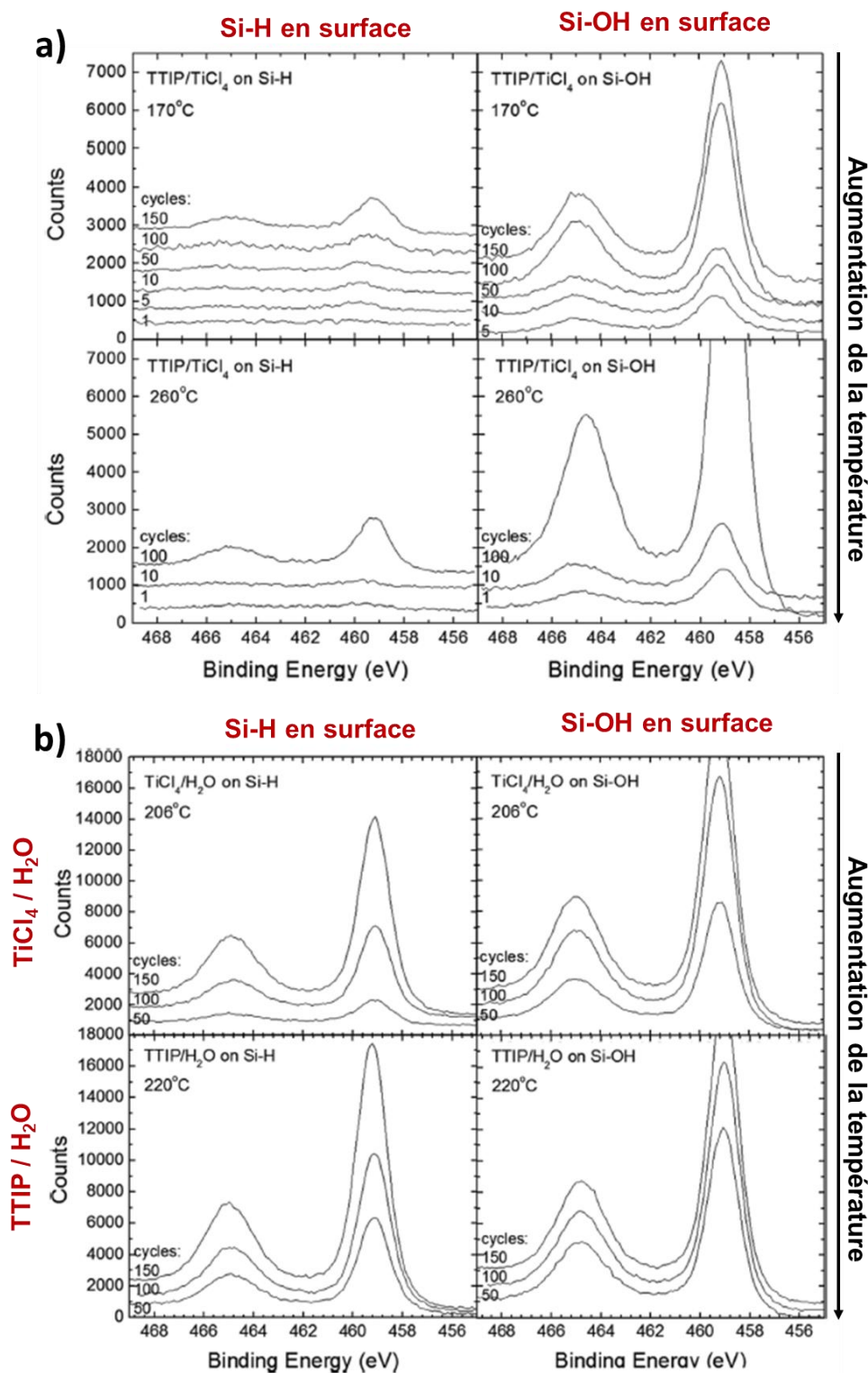


Figure 1.5 – Spectres XPS de la région Ti2p pour la croissance ALD de TiO₂ sur des surfaces Si-OH et Si-H en utilisant comme précurseurs(a) TiCl₄ et TTIP à 170°C et 260°C et (b) TiCl₄/H₂O à 206 °C et TTIP/H₂O à 220°C.²³

Ce travail permet de comprendre les tout premiers instants de la croissance conduisant à l'ALD sélective « inhérente », où les différences initiales de la chimie de surface du substrat sont utilisées pour favoriser la croissance sur une zone. La différence d'épaisseur induite par sélectivité inhérente existant entre deux substrats est déterminée par le retard à la nucléation. Les paramètres de dépôt (température de dépôt et précurseurs) peuvent être optimisés afin d'atteindre une différence maximale d'épaisseur sélective entre deux. Cependant, après un certain nombre de cycle, la croissance aura lieu inexorablement sur les deux substrats. La sélectivité inhérente est donc limitée à un certain nombre de cycles soit une certaine épaisseur.

II.2. La sélectivité par activation de surface

Le dépôt sélectif par activation de surface repose sur un principe simple : le film est déposé sur une surface préalablement localement activée. Pour réaliser une activation de surface, Mackus *et al.* proposent de combiner le dépôt induit par faisceau électronique (EBID) et ALD pour obtenir un procédé sélectif ASD.²⁶

L'EBID est une technique de lithographie permettant de définir des motifs sur un substrat en utilisant un faisceau d'électrons. Si un faisceau électronique scanne la surface d'un échantillon en présence d'un précurseur gazeux, un motif est défini directement sur une zone de l'échantillon.^{27,28} L'EBID est principalement réalisé dans des microscopes électroniques, de sorte que l'inspection *in situ* de la structure fabriquée est facilitée. Etant donné que les faisceaux d'électrons peuvent être extrêmement focalisés avec des spots dont le diamètre varie de quelques micromètres au nanomètre, ce procédé d'écriture directe convient pour réaliser des structures nanométriques.²⁹

Dans ce procédé ASD, l'EBID est donc utilisé pour décomposer les molécules adsorbées sur un substrat. Cette étape EBID permet donc de définir une zone sur un substrat avec un dépôt appelé « seed layer » ou couche de germination. Si le faisceau d'électrons provient d'un microscope électronique à balayage (MEB), des structures nanométriques peuvent être obtenues par EBID. L'approche EBID-ALD comporte deux étapes : (1) une couche de germination est déposée sur une zone prédéfinie et (2) le film est déposé par ALD sur cette couche active (Figure 1.6).

Ici, le procédé ASD (EBID + ALD) est utilisé pour déposer du platine sur de l'alumine sélectivement sur une zone prédéfinie. Le procédé ALD consiste en un pulse de précurseur de platine, le Triméthyl (méthylcyclopentadiényle) de platine (MeCpPtMe_3), et un pulse de dioxygène O_2 . Le procédé ALD est réalisé à 300°C et avec une pression en O_2 de 0,02 Torr. Les échantillons sont des substrats de silicium (100) recouverts par 50 nm de Al_2O_3 (déposé par ALD). Le procédé EBID utilise le même précurseur que le procédé ALD, soit le MeCpPtMe_3 . Sur des structures faisant $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, 400 cycles ALD sont réalisés. Une couche mince de Pt est effectivement déposée sur des zones prédéfinies

lorsque la « seed layer » a une épaisseur minimum est de 0,5 nm. Inversement, le platine n'est pas déposé sur Al_2O_3 après 400 cycles ALD.

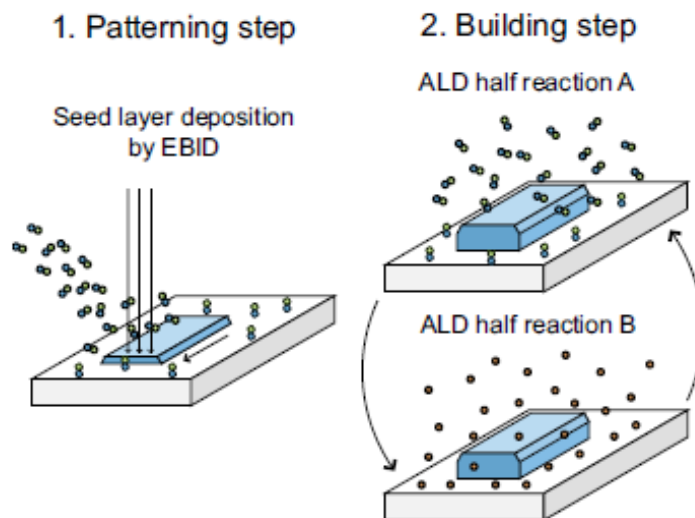


Figure 1.6 – Principe de la croissance ASD par activation de surface en combinant EBID et ALD.²⁶

Ce procédé ASD par activation de surface fonctionne. Cependant, il est aussi dépendant du temps d'incubation existant pour le dépôt ALD de Pt sur Al_2O_3 . En effet, après un nombre de cycles (ici supérieur à 400), le dépôt commencera également sur la zone qui n'a pas vu le prétraitement sous faisceau électronique. Aussi, il faut nécessaire de réaliser au préalable une modification de surface localisée, ce qui a donc un coût sur la durée du procédé.

II.3. La sélectivité par passivation de surface

La forte sensibilité de l'ALD à la chimie du substrat est donc à l'origine des procédés ASD. Ici, la croissance est autorisée ou inhibée sur une zone en utilisant une passivation spécifique ou une protection de la surface afin de limiter sa réaction chimique avec le précurseur du procédé ALD.³⁰⁻³⁶ Cette désactivation de la surface est généralement obtenue en utilisant des groupes organiques tels que les molécules auto-assemblées (SAMs). Une désactivation de surface est également possible en déposant ou en implantant des groupes hydrophobes comme CF_x par PECVD sur une région spécifique de la surface.^{37,38} L'idée est de lier chimiquement et localement une molécule directement à la surface afin de bloquer et d'inhiber les sites réactifs. Il faut également empêcher les réactions entre les molécules précurseurs de l'ALD et les SAMs afin de ne pas détériorer ces derniers et qu'ils restent aussi greffés sur les surfaces à protéger. Les alkylsilanes avec de longues chaînes hydrocarbonées terminées par des groupes silanes réactifs sont bien connus pour inhiber les réactions chimiques en transformant une surface hydrophile (-OH terminée par exemple) en une surface hydrophobe. Les SAMs de type ODTS (octadécyltrichlorosilane) en tant qu'agent modificateur de surface pour l'ASD ont été largement étudiées pour la croissance des oxydes (HfO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 et ZnO)^{17,22,30-32,39-41} et des métaux (Ru,

Pt, Ir)^{34-36,42-45} sur des structures 2D et 3D.⁴⁶ Les SAMs sont greffées en immergeant un substrat structuré dans une solution contenant les SAMs, ou en utilisant un procédé en phase vapeur.^{44,47} La Figure 1.7 présente deux procédés ASD par passivation de surface avec des SAMs sélectivement liées sur une surface Si-H ou sur Si-OH.

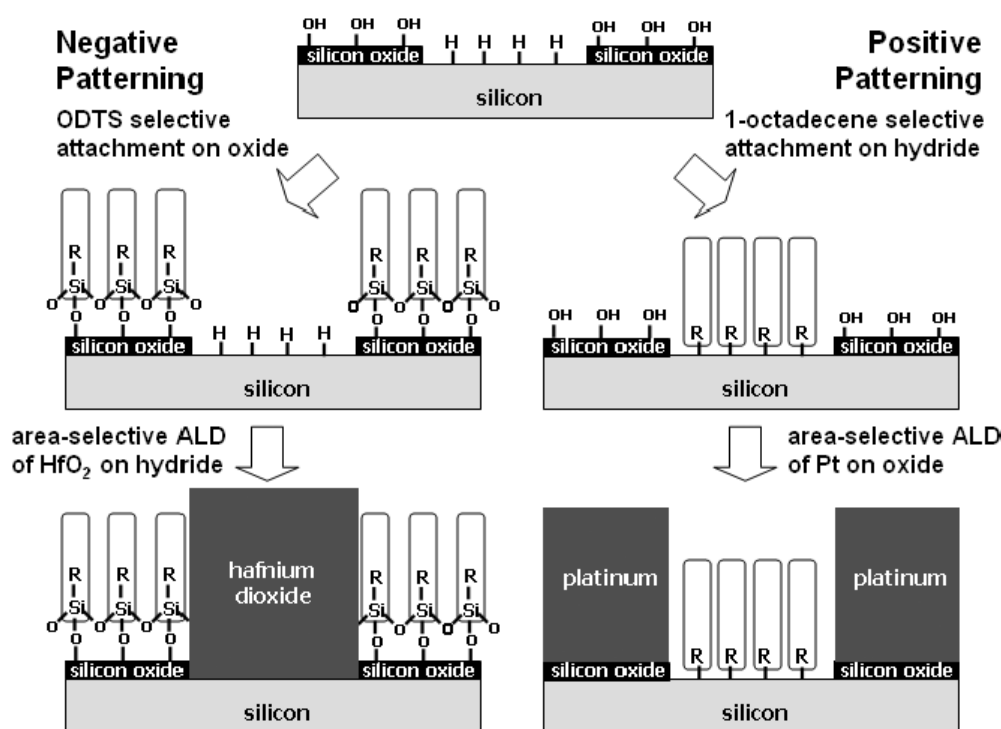


Figure 1.7 – Illustration de deux procédés ASD par passivation de surface possibles grâce à des modifications de surface sélectives.³⁶

Cependant quelques étapes limitantes pour cette méthode existent et sont : (1) les SAMs doivent être sans défauts, ce qui (2) nécessite des temps de préparation de surface (dépôts des SAMs) longs.³⁰ Par conséquent, certains auteurs ont proposé d'utiliser des films polymères jouant le rôle d'une résine dans un procédé de lithographie standard en remplacement des SAMs^{22,48} ou de transférer un masque de copolymère autoorganisé sous certaines contraintes sur un substrat suivi d'un retrait sélectif d'un des deux polymères.⁴⁹ Le procédé a également été amélioré en éliminant sélectivement les SAMs^{40,50} ou en utilisant des surfaces à motifs^{51,52} et une lumière UV sous vide.⁵³ Cependant, ce procédé ASD par passivation de surface reste long, et au bout d'un certain nombre de cycle ALD, les SAMs sont dégradées et la croissance a lieu sur toutes les zones du substrat.

II.4. Une solution alternative de sélectivité par utilisation d'un procédé de type ABC

De nouveaux procédés de dépôt sélectif ont été récemment proposés, combinant des solutions précédemment citées, comme la passivation, dans un procédé ALD de façon cyclée. Ces nouveaux procédés ALD reposent sur l'ajout d'une étape d'exposition supplémentaire d'une molécule dans un

cycle ALD classique (précurseur + réactant). Plus précisément, dans un procédé ALD standard, un pulse d'un réactif A est suivi d'un pulse d'un réactif B pour réaliser la croissance du film ; dans ces nouveaux procédés, un pulse d'un réactif C est réalisé en plus de celui de A et B pour induire la sélectivité. Ce nouveau type de procédé est appelé ALD de type ABC.⁵⁴

Mameli *et al.* a proposé un cycle de type ABC pour le dépôt sélectif de SiO₂ avec une étape où une molécule inhibitrice est incluse dans chaque cycle ALD.⁵⁵ Le procédé repose donc sur l'utilisation de molécules inhibitrices chimio-sélectives dans un cycle ALD en trois étapes (ABC). Le principe de ce procédé ASD est présenté Figure 1.8. Sur une surface où deux zones de natures chimiques différentes sont présentes, un premier pulse d'une molécule inhibitrice est réalisé ; c'est l'étape A. Cette molécule va être adsorbée sur une surface chimique (en jaune) et pas sur l'autre (en gris). Cette étape est suivie d'un pulse de précurseur qui va alors se greffer uniquement sur la zone où l'inhibiteur n'est pas en surface (en gris). Aucune réaction entre le précurseur et la molécule inhibitrice ne doit avoir lieu sur la seconde zone (en jaune), c'est l'étape B. Enfin, l'étape C consiste en une étape plasma qui va permettre la terminaison du cycle ALD. Cependant, cette dernière étape retire la molécule inhibitrice à la surface de la zone où l'on ne veut pas de dépôt. L'étape A de ce procédé ASD est l'étape clé qui complexifie le principe ALD en passivant au début de chaque cycle une zone prédéfinie sur un substrat. Lorsque ce procédé ASD de type ABC est cyclé, alors la croissance se fait monocouche par monocouche uniquement sur une zone définie sur le substrat.

Ce principe est appliqué à la croissance sélective de SiO₂ comprenant un pulse d'une molécule inhibitrice d'acétylacétone (Hacac) comme étape A, un pulse de précurseur de bis (diéthylamino) silane (BDEAS) comme étape B et d'une étape C qui consiste en un plasma O₂. Les résultats montrent que ce procédé permet un dépôt sélectif de SiO₂ sur GeO₂, SiN_x, SiO₂ et WO₃ par rapport à des surfaces de type Al₂O₃, TiO₂ et HfO₂. La sélectivité du dépôt est expliquée par l'adsorption de la molécule inhibitrice

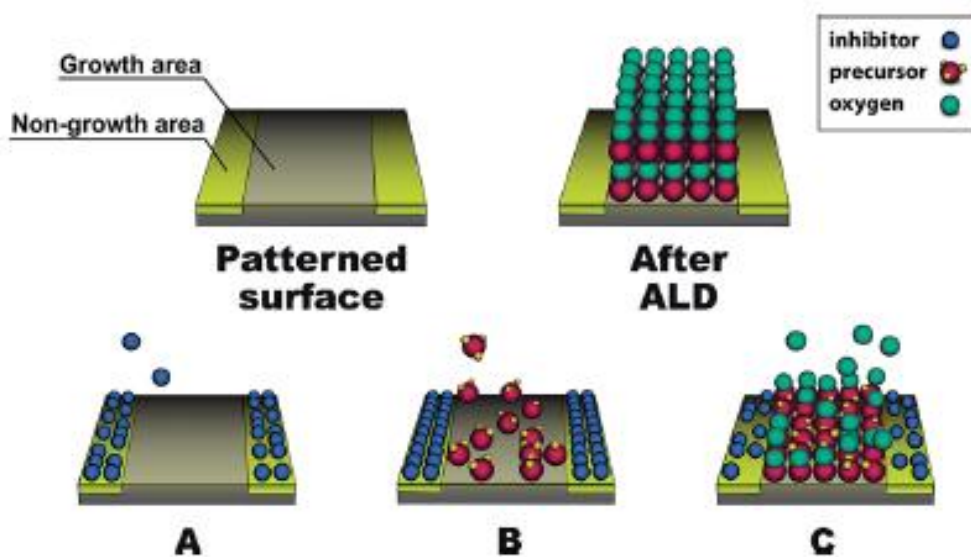


Figure 1.8 – Principe d'un procédé ASD utilisant un cycle ALD de type ABC sur un substrat structuré.⁵⁵

à la surface des différents substrats. Des retards à la nucléation de la croissance lors de la croissance de SiO_2 après un pulse de la molécule inhibitrice Hacac sont mis en évidence sur substrats Al_2O_3 , TiO_2 et HfO_2 et pas sur substrats GeO_2 , SiN_x , SiO_2 et WO_3 . Cela est dû à la bonne adsorption de la molécule inhibitrice Hacac sur les surfaces de nature Al_2O_3 , TiO_2 et HfO_2 . Cela est confirmé par l'enregistrement de spectres infrarouges qui prouvent la présence et donc l'adhésion de la molécule inhibitrice, ainsi que l'inhibition de l'adsorption du précurseur BDEAS, sur ces trois substrats.

Cette nouvelle approche offre l'opportunité de régler la sélectivité au substrat par une sélection appropriée des molécules inhibitrices. Cependant, pour le moment seules des couches très fines ont été réalisées avec un nombre maximal de cycles ABC de 15.

III. Une nouvelle approche de dépôt sélectif combinant ALD et ALE

III.1. Le développement de procédés à l'échelle atomique combinant ALD et ALE

Dans ce manuscrit, nous nous intéresseront particulièrement aux procédés qui contrôlent le dépôt et la gravure à l'échelle de l'atome. Ces procédés sont ceux présentés succinctement précédemment et qui seront développés plus tard individuellement : l'ALD et l'ALE. Ensuite, nous allons chercher à combiner ALD et ALE (anisotrope et isotrope).

Tout d'abord, nous étudions l'intérêt d'ajouter une étape ALE anisotrope après un procédé ALD pour un substrat présentant des motifs 3D. En effet, le schéma d'intégration de certains dispositifs peut être drastiquement simplifié en limitant le nombre d'étapes de lithographie grâce à l'utilisation d'un procédé ALD suivi d'une gravure anisotrope ALE. La Figure 1.9 présente deux exemples d'intégration simplifiée. Un premier exemple d'architecture consiste en des nanofils ou piliers verticaux (a). Pour permettre le revêtement des nanofils/piliers, une étape de dépôt par ALD est réalisée. La couche est déposée de façon conforme sur toutes surfaces exposées au cours du procédé. Ensuite, afin d'obtenir une couche localisée uniquement autour des nanofils/piliers, une gravure ALE anisotrope est effectuée. Cette étape ALE anisotrope grave la couche déposée sur les surfaces qui sont parallèles au plan du substrat. Ainsi, ne sont uniquement retirées que les couches présentes sur le substrat et au sommet des nanofils/piliers. L'utilisation combinée d'un procédé ALD + ALE anisotrope permet ainsi le recouvrement cylindrique des surfaces des nanofils/piliers. Dans le second exemple, le même procédé est utilisé pour recouvrir les parois latérales de tranchées (b). Le procédé ALD permet en premier de déposer une couche sur toutes les surfaces. Ensuite, l'ALE anisotrope ne grave que les couches en bas et en haut des tranchées. À la fin, le film est structuré et localisé uniquement sur la paroi latérale des tranchées. Ainsi, nous voyons avec ces deux exemples, que combiner ALD et ALE anisotrope est intéressant pour simplifier les intégrations en réduisant le nombre d'étapes de lithographie et donc le coût des dispositifs.

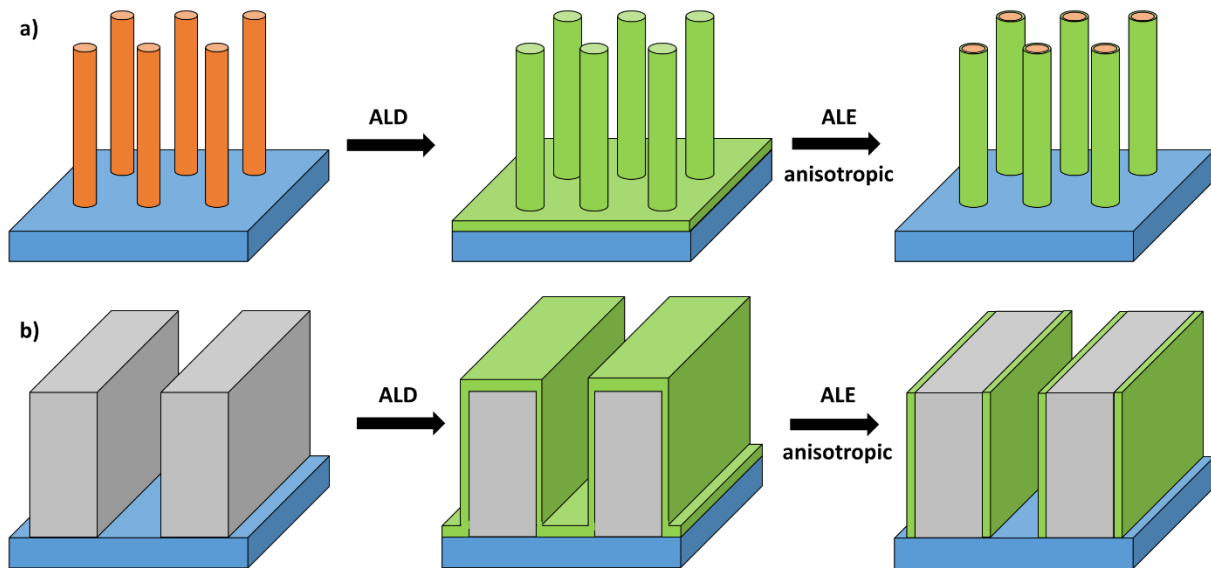


Figure 1.9 – Procédé nanométrique où un dépôt ALD est suivi d'une gravure ALE anisotrope pour recouvrir uniquement (a) des nanofils/piliers et (b) les parois latérales de tranchées.

III.2. Le développement d'un procédé de dépôt sélectif combinant ALD et ALE

Le procédé sélectif présenté dans ce manuscrit est basé sur une réflexion plus globale sur les besoins cruciaux pour la fabrication de semi-conducteurs à des nœuds avancés avec des topologies complexes. Si les procédés ALD et ALE deviennent indispensables, il apparaît qu'il va falloir aussi développer des procédés incluant des étapes ALD dans un procédé ALE ou des étapes ALE dans un procédé ALD. Un exemple récent, est l'utilisation d'un procédé ALD dans un procédé de gravure par l'équipementier TEL pour la gravure des Si-ARC et SOC.⁵⁶ Dans la même idée, on doit pouvoir utiliser un procédé de dépôt à l'échelle atomique (ALD) et un procédé de gravure à l'échelle atomique (ALE) pour former un procédé de dépôt sélectif.

Ainsi, dans ce procédé, une étape ALE est ajoutée tous les n cycles d'un procédé ALD, et non uniquement ajoutée en fin d'un procédé ALD comme expliqué précédemment pour le revêtement de nanofils, de piliers ou de tranchées. Dans ce procédé sélectif, trois points doivent être validés pour permettre une croissance sélective ; (1) une sélectivité inhérente à la surface entre deux substrats, (2) une étape de gravure ALE à l'échelle de la monocouche et (3) une étape de passivation afin de bloquer/limiter la croissance sur un des substrats. La Figure 1.10 présente un « super cycle » (n cycles ALD + 1 cycle ALE) en quatre étapes. Premièrement, on souhaite réaliser un dépôt sélectif sur le substrat A versus B. Les deux substrats présentent des chimies de surface différentes car ce sont des matériaux différents (a). Le procédé ALD est réalisé grâce à la sélectivité inhérente et la couche est déposée uniquement sur A et non sur B après les premiers cycles ALD (b). Après n cycles ALD, (c) la croissance démarre également sur le second substrat B. Le procédé ALD est alors arrêté et (d) une étape ALE est réalisée. Idéalement, cette étape ALE retire seulement une monocouche sur les deux substrats et ajoute

un nouveau temps de nucléation sur le second substrat (passivation de surface). Elle doit aussi être sélective afin de ne pas graver le substrat sous la couche. Si on répète ce « super cycle » cinq fois, le procédé sélectif déposera cinq fois l'épaisseur sélective obtenue pour 1 « super cycle ». Sur une surface plane (2D), l'étape ALE peut être anisotrope ou isotrope. Mais le meilleur choix sur ce type de structure est l'ALE anisotrope pour obtenir un flanc vertical. Dans cet exemple, l'ALE est anisotrope ce qui permet de graver la couche déposée uniquement sur le dessus. Aussi le bord de la couche supérieure n'est pas consommé, contrairement à l'ALE isotrope. Ce procédé de dépôt sélectif proposé dans ce manuscrit sera décrit plus en détail dans le chapitre 5.

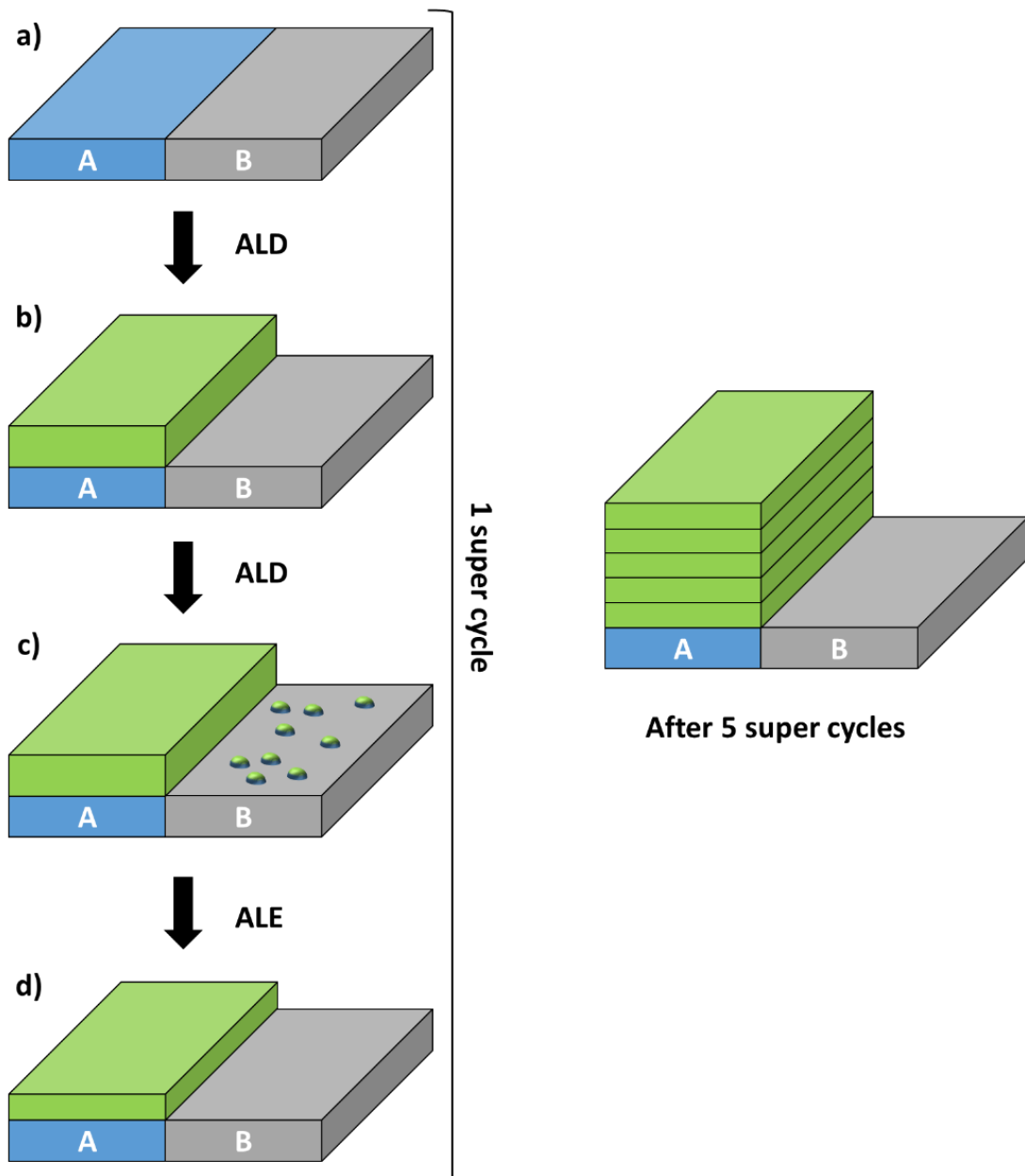


Figure 1.10 – Illustration d'un « super cycle » ASD composé de x cycles ALD suivi d'un cycle ALE.

III.3. Avantages de la gravure ALE isotrope vs. anisotrope sur des structures 3D.

Les schémas d'intégration peuvent être simplifiés en utilisant les procédés ALD et ALE en même temps au lieu de l'un après l'autre, comme proposé pour notre procédé de dépôt sélectif. Pour réaliser un dépôt sur un motif 3D, l'ALE anisotrope peut être limitée et alors l'ALE isotrope est un meilleur choix. En effet, l'ALE anisotrope utilise généralement un plasma et des ions pour la partie activation servant à retirer la monocouche de surface modifiée chimiquement. A cause du champ électrique perpendiculaire à la surface équipotentielle du substrat, les ions arrivent avec un angle de 90° sur la surface. Les espèces réactives du plasma ayant elles vocation à faire des réactions chimiques, comme les radicaux, elles arrivent donc avec un flux isotrope sur l'échantillon, permettant de graver dans toutes les directions, ce qui est souhaité pour une structure 3D. Donc, pour un dépôt sélectif sur une structure 3D, une ALE isotrope, basée sur des réactions purement chimiques, assistées thermiquement ou par plasma, devra être choisie comme illustré en Figure 1.11. Figure 1.11.a, les nanofils/piliers sont ici disposés en position horizontale. Le dépôt sélectif avec ALE isotrope permettrait de déposer une couche mince uniquement sur ces structures. La différence que l'on observerait par rapport au type d'ALE choisie est présentée Figure 1.11.b avec des vue en section des nanofils/piliers après un procédé ASD. Si une étape ALE utilisant des ions était choisie sur ce type de structure, alors, un surplus de matière serait observé sous les structures (dans toute la longueur des nanofils/piliers), et donc le recouvrement des structures ne serait plus homogène, contrairement à l'ALE isotrope.

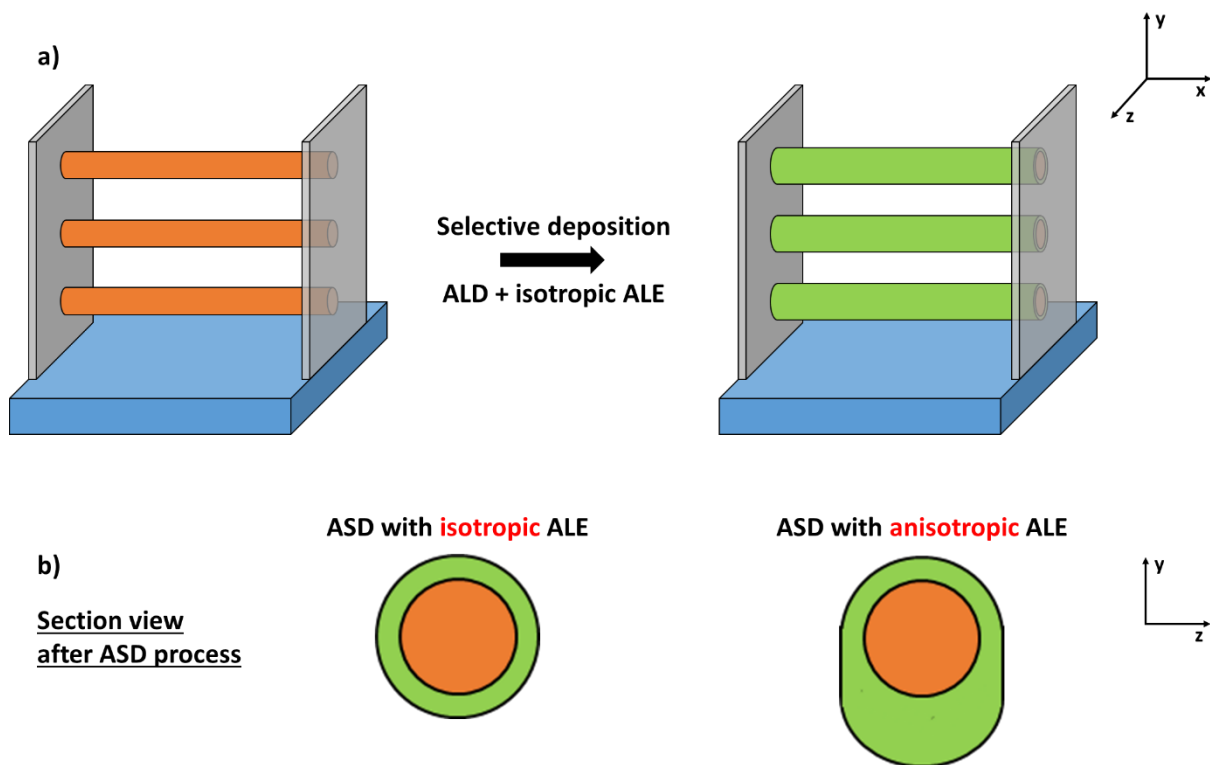


Figure 1.11 – (a) Procédé ASD combinant ALD et ALE isotrope pour recouvrir uniquement des nanofils/piliers et (b) vue en section des nanofils/piliers avec une étape ALE isotrope ou anisotrope.

IV. Développement d'un nouveau procédé de dépôt sélectif pour une application aux mémoires résistives

IV.1. Des mémoires Flashs vers les ReRAMs

Depuis une vingtaine d'année, de très nombreuses publications au sujet du développement de nouvelles mémoires non volatiles sont parues.⁵⁷⁻⁵⁹ Les raisons d'un tel engouement pour le développement de nouvelles NVM (Non Volatile Memory) s'expliquent par la nécessité de remplacer la technologie FLASH actuellement utilisée pour le stockage de données.

La technologie de la mémoire FLASH repose sur la technologie des transistors MOS. Le stockage de l'information s'effectue par le piégeage de charges dans une grille dite « flottante » d'un transistor MOS (Figure 1.12).⁶⁰ Cette grille flottante se trouve entre deux matériaux diélectriques : le premier diélectrique appelé oxyde tunnel sépare la grille flottante du substrat, le second est appelé oxyde de contrôle et sépare la grille flottante d'une grille de contrôle. L'application d'une tension positive sur la grille de contrôle entraîne l'injection d'électrons du substrat vers la grille flottante. En effet, la faible épaisseur de l'oxyde tunnel permet le passage des électrons du substrat silicium vers la grille flottante par effet tunnel. En l'absence de tension appliquée sur la grille de contrôle, les électrons restent stockés dans la grille flottante, établissant un « 1 » logique. Par l'application d'une tension négative sur la grille de contrôle, les électrons stockés se redirigent vers le substrat silicium, la grille flottante est alors vidée de ses électrons permettant l'établissement d'un « 0 » logique.

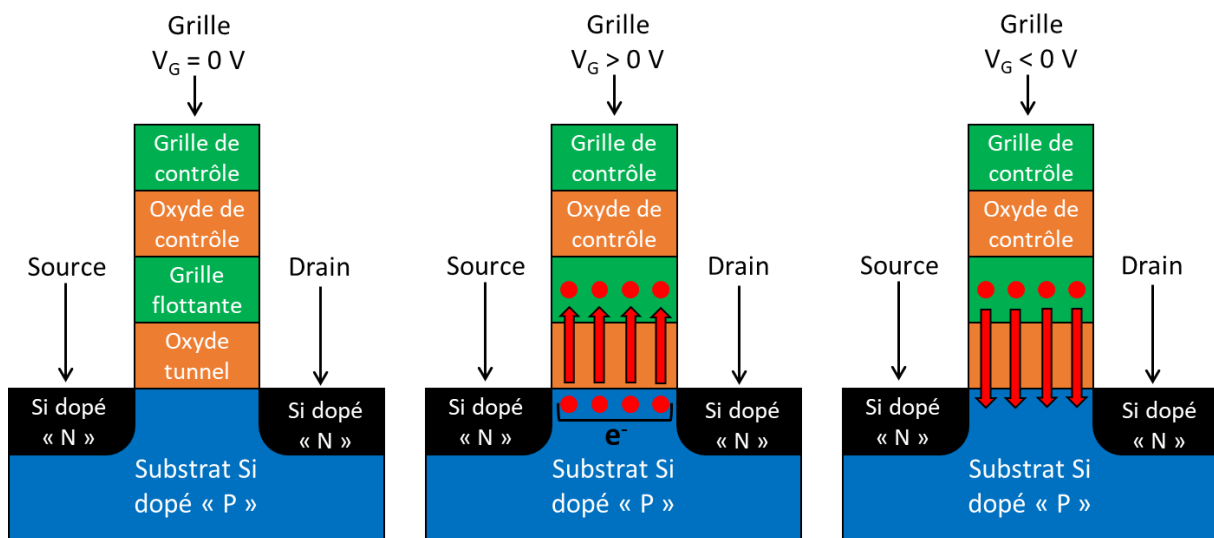


Figure 1.12 – Illustration d'une mémoire FLASH (a) sans polarisation, (b) en phase d'écriture, application d'une tension positive sur la grille et (c) en phase d'effacement, inversion de la tension (tension négative sur la grille).

La réduction des dimensions des MOS entraîne de nouvelles contraintes pour la technologie des mémoires FLASH aux nœuds technologiques actuels et futurs. En effet, les applications embarquant ce type de composants sont toujours plus performantes, ce qui implique d'augmenter la quantité surfacique

de données à stocker pour les mémoires. Cependant, la réduction des dimensions des structures MOS s'approche de limites physiques suivantes.

- La première, et la plus critique, est l'épaisseur minimale du diélectrique utilisé comme oxyde tunnel. En effet, ce dernier doit permettre le passage des électrons sous l'effet de l'application d'une tension sur la grille de contrôle par abaissement de l'épaisseur de la barrière de potentiel que représente l'oxyde tunnel pour les électrons issus du substrat en silicium, mais aussi de garantir la rétention de ces derniers dans la grille flottante en l'absence de contrainte électrique appliquée. En conséquence, la réduction de l'épaisseur de l'oxyde tunnel amène à réduire l'épaisseur de la barrière de potentiel augmentant aussi la perméabilité des électrons piégés dans la grille flottante. L'utilisation de diélectriques présentant une plus grande constante diélectrique, comme HfO_2 , est proposée pour réduire ce phénomène.⁶¹

- Ensuite, la réduction des tailles des différents empilements implique une diminution de la charge stockée dans la grille flottante et donc du nombre d'électrons. Si le nombre de charges stockées (électrons) est trop faible, alors il n'y a plus d'effet mémoire.

- Enfin, la réduction des dimensions induit certes une augmentation du nombre de composants sur une même surface, mais réduit aussi l'espace entre chaque dispositif. Des interactions de nature électrostatique peuvent avoir lieu entre les dispositifs, du fait au faible écart entre les structures, et ainsi limiter leurs performances.

IV.2. L'OxRAM, une mémoire résistive

Une solution proposée pour dépasser ces difficultés et continuer la réduction de taille des composants (et nécessitant un changement de matériau diélectrique) est celle d'une intégration 3D des mémoires FLASH. Cette méthode implique une complexification des procédés de fabrication et de l'intégration, et donc impact le coût final du dispositif.

C'est pour cela qu'aujourd'hui un nouveau type de mémoire appelé mémoires résistives ReRAM (Resistive Random Access Memory) est développé. Les ReRAM, contrairement à l'intégration 3D des FLASH, apportent une solution plus simple et plus facile à intégrer (notamment grâce à l'intégration de ces dernières au niveau des interconnexions Back End et pas seulement au niveau du substrat où sont définis les MOS). Les ReRAM sont citées comme technologie émergente par la « International Technology Roadmap for Semiconductors » (ITRS) (groupement d'industriels de la microélectronique) pour le remplacement des FLASH.⁶²

Les mémoires résistives ReRAM sont basées sur la modification des propriétés d'isolation (résistance) d'un diélectrique dans un dispositif de type Métal Isolant Métal (MIM) par l'application

d'une rampe de tension entre les deux électrodes. La mémoire étudiée ici est l'OxRAM pour Oxide Random Access Memory.⁶³⁻⁶⁸

Deux états existent dans un dispositif OxRAM : le « High Resistive State » (HRS) ou état de haute résistance qui correspond à l'état OFF et donc à 0 en réponse binaire et le « Low Resistive State » (LRS) ou état de faible résistance qui correspond à l'état ON et à 1 en réponse binaire. Le phénomène de commutation de l'état HRS à l'état LRS est appelé le processus de « set ». Inversement, le phénomène de commutation de LRS vers HRS est appelé le processus de « reset ». Un des modes de fonctionnement est basé sur l'hypothèse des lacunes d'oxygènes. On peut aussi avoir un filament métallique qui se propage dans le cas des CBRAM. Dans notre cas, l'écriture et l'effacement d'une cellule mémoire serait dû à la formation/dissolution d'un filament de lacunes d'oxygène V_{O}^{2+} dans l'oxyde lorsqu'une rampe de tension positive ou négative est appliquée entre les deux électrodes de la structure MIM.^{69,70} Une illustration du principe de fonctionnement d'une mémoire OxRAM est présentée en Figure 1.13 et une courbe I(V) caractéristique de cette mémoire est montrée en Figure 1.14. Lorsque les lacunes d'oxygène

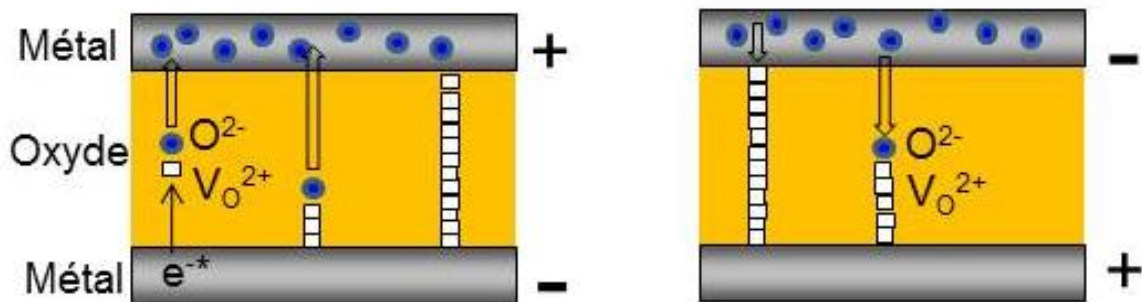


Figure 1.13 – Illustration d'un mémoire OxRAM (a) en phase d'écriture par injection d'électrons par la bottom électrode permettant la création d'un filament de lacune d'oxygène conducteur et (b) en phase d'effacement, la polarisation est inversée et des ions oxygènes viennent combler les lacunes.

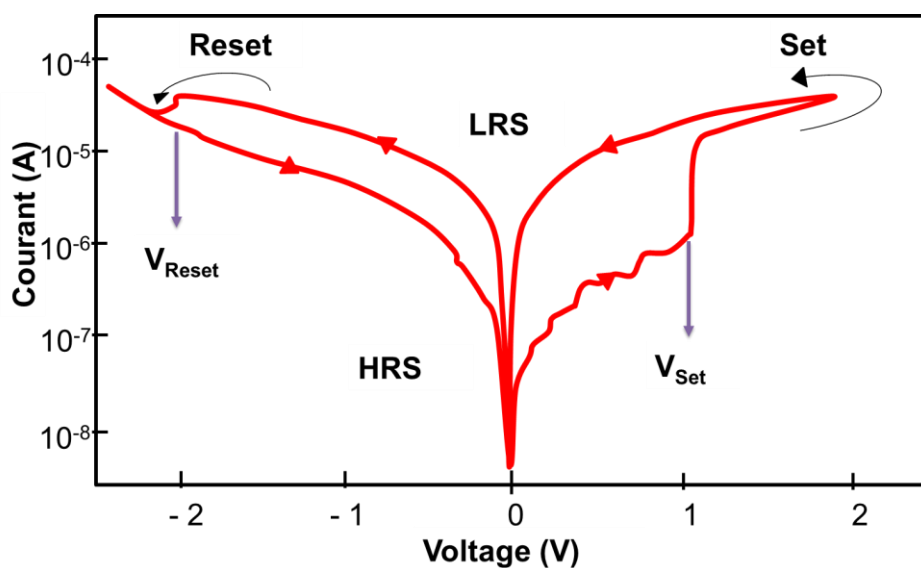


Figure 1.14 – Illustration d'un cycle I(V) d'une mémoire OxRAM en phases d'écriture (set) et d'effacement (reset).⁶⁷

forment un filament conducteur entre les deux électrodes métalliques, dispositif MIM bascule d'un état HRS à LRS et le diélectrique agit alors comme un fil conducteur. Durant le phénomène de « set » (écriture) et de création de lacune en oxygène, les ions oxygènes O^{2-} diffusent vers l'interface anodique et l'interface isolant/métal se comporte alors comme un « réservoir d'oxygène ». Des charges sont injectées dans l'isolant par la cathode. Pour le « reset » (effacement), la polarisation est inversée entre les électrodes, et les ions d'oxygène sont réintroduits dans l'isolant pour se recombinaison avec les lacunes d'oxygène et rompre la conductivité du fil conducteur. En conséquence, l'oxyde retourne à sa phase d'isolant et la structure MIM est dans l'état HRS. Les mémoires non volatiles (NVM) sont étudiées pour réaliser des architectures hautes densités, rapides et à faibles coûts.

La fiabilité est le principal verrou qui limite le développement de ces mémoires. Pour être acceptées comme alternative aux Flash, les mémoires OxRAM doivent être robustes et atteindre un nombre de cycle important par cellule de l'ordre d'environ 10^8 cycles minimum. Sous l'application d'un stress en tension, les matériaux se dégradent, et notamment leur caractère d'isolant.^{69,71-73} Par ailleurs, on note aussi un problème de variabilité d'un dispositif à un autre. En effet, d'une cellule à une autre, les états HRS et LRS ne se trouveront pas nécessairement à la même valeur de courant pour une tension égale (Figure 1.15).⁷⁴ C'est-à-dire qu'il peut exister une cellule mémoire dans un état indéterminé, ce qui impacte le fonctionnement de l'ensemble du dispositif. Aujourd'hui, de nombreux travaux sont en cours pour améliorer la variabilité, notamment à travers des solutions d'intégration alternatives incluant les VRAM (Vertical RAM).

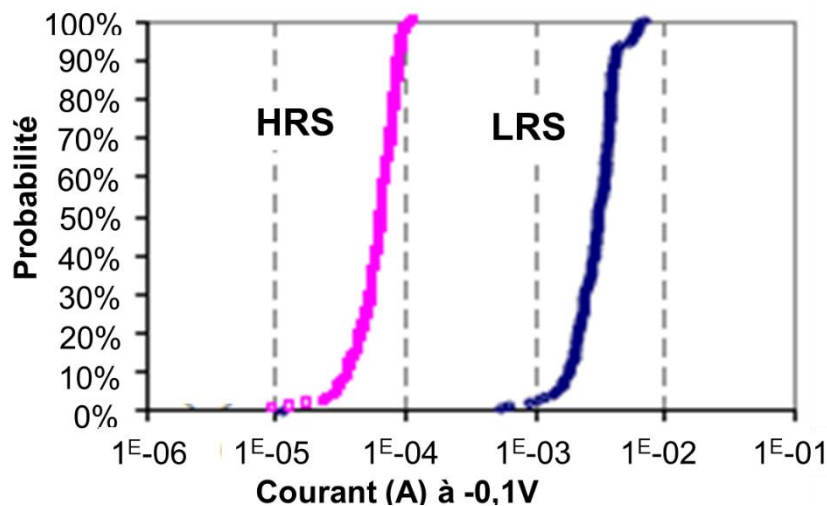


Figure 1.15 – Variabilité des états HRS et LRS de plusieurs mêmes cellules mémoires OxRAMs.⁷⁴

IV.3. Un procédé de dépôt sélectif permettant une intégration mémoire Vertical RAM

Le procédé ASD qui sera développé dans la suite de ce manuscrit a pour but de simplifier le schéma d'intégration des mémoires 3D Vertical ReRAM (VRRAM) qui permettent d'obtenir une densité de stockage élevée. L'architecture 3D ReRAM apparaît comme nécessaire pour concurrencer les

mémoires Flash à haute densité. Des architectures Vertical ReRAM sont déjà proposées dans la littérature.⁷⁵⁻⁷⁸ La première architecture proposée est une matrice de plusieurs couches croisées de structures MIM (ReRAM), basée sur l'empilement couche par couche 2D de ReRAMs, que l'on peut appeler couche 3D Horizontal ReRAM (Figure 1.16).^{79,80} Ici, la couche isolante se retrouve sur les flancs verticaux de chaque structure et elle crée des points mémoires à chaque niveau où une couche métallique est présente. La seconde structure 3D VRRAM proposée est la cellule ReRAM intercalée entre une électrode pilier et des électrodes planes multicouches (Figure 1.17).^{81,82} Dans ces architectures, le nombre d'étapes de lithographie est limité ainsi que le coût final du dispositif.

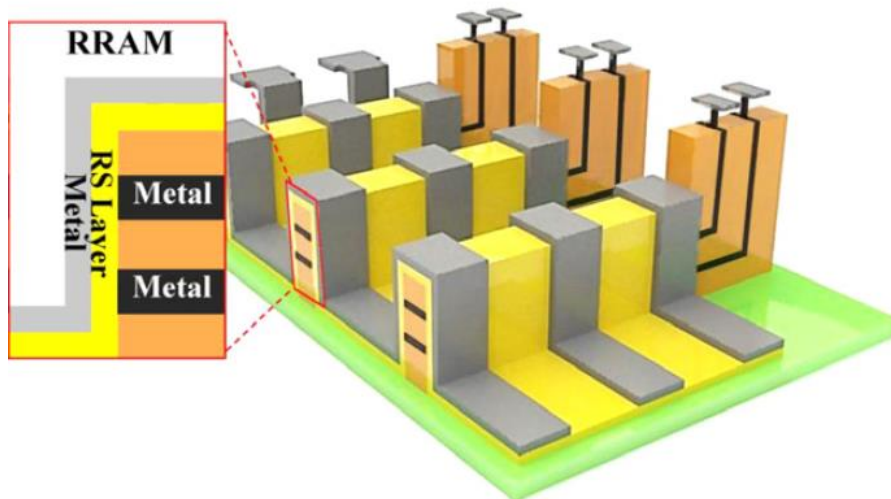


Figure 1.16 – Illustration des Vertical ReRAMs par empilement standard 2D de structure MIM.⁸⁰

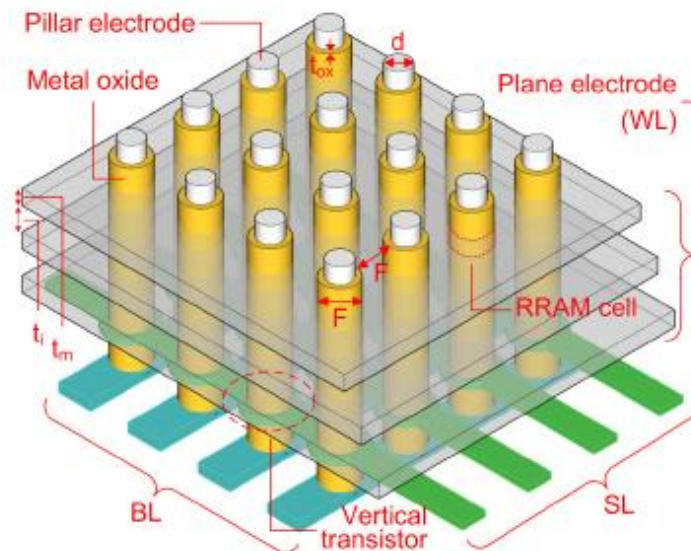


Figure 1.17 – Illustration des Vertical ReRAMs par cellules mémoires intercalées entre une électrode pilier et des électrodes planes.⁸¹

Le procédé ASD qui sera développé dans ce manuscrit de thèse peut avoir un intérêt dans la création d'un nouveau type d'architecture VRRAM. En effet, si on retient le premier type de structure

VRRAM présenté qui est basé sur l'empilement 2D de ReRAMs, on peut imaginer déposer l'isolant (oxyde) uniquement au bord des lignes métalliques, comme montré Figure 1.18. L'intérêt principal ici est de travailler sur la localisation du filament, base de fonctionnement des OxRAMs, afin d'améliorer leur variabilité. Avec un procédé ASD qui créerait des points mémoires localisés uniquement au niveau des lignes métalliques, la cellule mémoire ferait uniquement la largeur de la hauteur de cette ligne (soit quelques nm), ce qui permettrait potentiellement une localisation plus précise du filament au niveau chaque cellule, et donc un meilleur fonctionnement chaque mémoire. L'utilisation d'un procédé ASD combinant ALD et ALE isotrope permettrait d'obtenir une haute capacité de stockage mémoire et une meilleure localisation du filament en ayant besoin uniquement d'une seule étape de photolithographie.

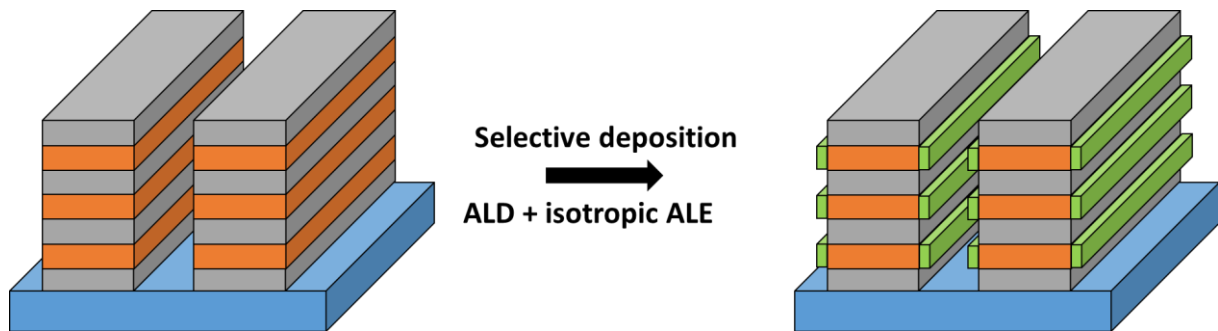


Figure 1.18 – Illustration de la structure de type VRRAM proposé dans ce manuscrit permettant une haute capacité de stockage mémoires en utilisant un procédé ASD combinant ALD et ALE isotrope.

V. Objectifs de la thèse

Les objectifs de ces travaux de thèse sont séparés en cinq parties distinctes :

- Dans un premier temps, il sera nécessaire d'appréhender l'équipement de dépôt utilisé, notamment en optimisant ses paramètres d'utilisation. Cet équipement est une AltaCVD300 et sera présentée chapitre 2.
- Le développement des dépôts des oxydes de titane TiO_2 et de tantale Ta_2O_5 sera ensuite réalisé. Ces deux oxydes sont étudiés pour être intégrés dans des cellules mémoires de type OxRAMs. Des caractérisations physico-chimiques et électriques seront réalisées afin de se mettre au niveau de l'état de l'art. Enfin, une étude par XPS *quasi in situ* sera réalisée afin d'étudier précisément la croissance du TiO_2 .
- Ensuite, un procédé de gravure à l'échelle atomique sera développé. Ce procédé de gravure sera réalisé dans le même équipement que les procédés de dépôts. Les paramètres de la gravure seront étudiés afin de mieux appréhender les mécanismes chimiques mis en jeu au cours du

procédé. Une fois le procédé validé, il sera testé sur les oxydes de TiO_2 et de Ta_2O_5 afin de déterminer leurs vitesses de gravure.

- Puis le procédé ASD combinant ALD et gravure à l'échelle atomique sera développé pour TiO_2 et Ta_2O_5 . Les trois conditions nécessaires à sa mise en place seront détaillées pour les deux oxydes. Ces conditions sont (1) une sélectivité inhérente entre deux substrats de natures différentes, (2) une étape de gravure contrôlée à l'échelle atomique et (3) une étape de passivation, dans l'idéal apportée par la gravure. Ici aussi, une compréhension des mécanismes chimiques mis en jeu sera faite avec l'aide de mesures XPS *quasi in situ*. Aussi, les caractérisations physico-chimiques et électriques seront réalisées sur les oxydes déposés sélectivement et comparées à celles effectuées pour les oxydes standard.
- Enfin, le procédé ASD sera testé sur des structures 3D simplifiées afin de vérifier son potentiel dans le développement de VRRAMs à haute capacité de stockage.

VI. Références bibliographiques du chapitre 1

- ¹ Jack Kilby. "for his part in the invention of the integrated circuit". Nobel Prize Official Web Site, 2000
- ² Gordon E. Moore "Cramming more components onto integrated circuits." *Proceedings of the IEEE* **86.1** (1998): 82-85.
- ³ Cornelis Disco, and Barend van der Meulen, eds. *Getting new technologies together: Studies in making sociotechnical order*. Vol. **82**. Walter de Gruyter, 1998.
- ⁴ W. Brattain J. Bardeen and W. Schockley. "for their researches on semiconductors and their discovery of the transistor effect". Nobel Prize Official Web Site, 1956.
- ⁵ Paolo Spirito, Giovanni Vito Persiano, and Antonio GM Strollo. "The bipolar mode FET: A new power device combining FET with BJT operation." *Microelectronics journal* **24.1-2** (1993): 61-74.
- ⁶ Neil Weste, David Harris, and Ayan Banerjee. "Cmos vlsi design." *A circuits and systems perspective* **11** (2005): 739.
- ⁷ Kosmas Galatsis, et al. "Patterning and templating for nanoelectronics." *Advanced Materials* **22.6** (2010): 769-778.
- ⁸ Wendell P. Noble, and Leonard Forbes. "Ultra high density flash memory." U.S. Patent No. **5,973,356**. 26 Oct. 1999.
- ⁹ P. Batude, et al. "Advances in 3D CMOS sequential integration." *Electron Devices Meeting (IEDM), 2009 IEEE International*. IEEE, 2009.
- ¹⁰ P. Batude, et al. "Advances, challenges and opportunities in 3D CMOS sequential integration." *Electron Devices Meeting (IEDM), 2011 IEEE International*. IEEE, 2011.
- ¹¹ Koichi Nakayama, et al. "Self-aligned double and quadruple patterning layout principle." *Design for Manufacturability through Design-Process Integration VI*. Vol. **8327**. International Society for Optics and Photonics, 2012.
- ¹² Riikka L. Puurunen "A short history of atomic layer deposition: Tuomo Suntola's atomic layer epitaxy." *Chemical Vapor Deposition* **20.10-11-12** (2014): 332-344.
- ¹³ Steven M. George "Atomic layer deposition: an overview." *Chemical reviews* **110.1** (2009): 111-131.
- ¹⁴ Keren J. Kanarik, et al. "Overview of atomic layer etching in the semiconductor industry." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **33.2** (2015): 020802.

- ¹⁵ Vincent M. Donnelly, and Avinoam Kornblit. "Plasma etching: Yesterday, today, and tomorrow." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **31.5** (2013): 050825.
- ¹⁶ Kazuo Nojiri. *Dry etching technology for semiconductors*. Springer, 2016.
- ¹⁷ A. J. M. Mackus, A. A. Bol, and W. M. M. Kessels. "The use of atomic layer deposition in advanced nanopatterning." *Nanoscale* **6.19** (2014): 10941-10960.
- ¹⁸ G. J. Dolan. "Offset masks for lift-off photoprocessing." *Applied Physics Letters* **31.5** (1977): 337-339.
- ¹⁹ M. J. Biercuk, et al. "Low-temperature atomic-layer-deposition lift-off method for microelectronic and nanoelectronic applications." *Applied Physics Letters* **83.12** (2003): 2405-2407.
- ²⁰ M. A. Alam, and M. L. Green. "Mathematical description of atomic layer deposition and its application to the nucleation and growth of HfO₂ gate dielectric layers." *Journal of applied physics* **94.5** (2003): 3403-3413.
- ²¹ Kevin J. Hughes, and James R. Engstrom. "Nucleation delay in atomic layer deposition on a thin organic layer and the role of reaction thermochemistry." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **30.1** (2012): 01A102.
- ²² Ashwini Sinha, Dennis W. Hess, and Clifford L. Henderson. "Area selective atomic layer deposition of titanium dioxide: Effect of precursor chemistry." *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* **24.6** (2006): 2523-2532.
- ²³ Sarah E. Atanasov, Berç Kalanyan, and Gregory N. Parsons. "Inherent substrate-dependent growth initiation and selective-area atomic layer deposition of TiO₂ using "water-free" metal-halide/metal alkoxide reactants." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **34.1** (2016): 01A148.
- ²⁴ Rohan P. Chaukulkar, and Sumit Agarwal. "Atomic layer deposition of titanium dioxide using titanium tetrachloride and titanium tetraisopropoxide as precursors." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **31.3** (2013): 031509.
- ²⁵ Virginia R. Anderson, et al. "Waterless TiO₂ atomic layer deposition using titanium tetrachloride and titanium tetraisopropoxide." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **32.1** (2014): 01A114.
- ²⁶ A. J. M. Mackus, et al. "Local deposition of high-purity Pt nanostructures by combining electron beam induced deposition and atomic layer deposition." *Journal of Applied Physics* **107** (2010): 116102.

- ²⁷ Ivo Utke, Patrik Hoffmann, and John Melngailis. "Gas-assisted focused electron beam and ion beam processing and fabrication." *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* **26.4** (2008): 1197-1276.
- ²⁸ W. F. Van Dorp, and Cornelis W. Hagen. "A critical literature review of focused electron beam induced deposition." *Journal of Applied Physics* **104.8** (2008): 10.
- ²⁹ Leon van Kouwen, Aurelien Botman, and Cornelis W. Hagen. "Focused electron-beam-induced deposition of 3 nm dots in a scanning electron microscope." *Nano letters* **9.5** (2009): 2149-2152.
- ³⁰ M. Yan, et al. "Selective-area atomic layer epitaxy growth of ZnO features on soft lithography-patterned substrates." *Applied Physics Letters* **79.11** (2001): 1709-1711.
- ³¹ Mi H. Park, et al. "Selective atomic layer deposition of titanium oxide on patterned self-assembled monolayers formed by microcontact printing." *Langmuir* **20.6** (2004): 2257-2260.
- ³² Rong Chen, et al. "Self-assembled monolayer resist for atomic layer deposition of HfO₂ and ZrO₂ high-κ gate dielectrics." *Applied physics letters* **84.20** (2004): 4017-4019.
- ³³ Rong Chen, et al. "Achieving area-selective atomic layer deposition on patterned substrates by selective surface modification." *Applied Physics Letters* **86.19** (2005): 191910.
- ³⁴ K. J. Park, et al. "Microcontact patterning of ruthenium gate electrodes by selective area atomic layer deposition." *Applied Physics Letters* **86.5** (2005): 051903.
- ³⁵ Elina Färm, et al. "Self- Assembled Octadecyltrimethoxysilane Monolayers Enabling Selective-Area Atomic Layer Deposition of Iridium." *Chemical Vapor Deposition* **12.7** (2006): 415-417.
- ³⁶ Ron Chen and Stacey F. Bent. "Chemistry for Positive Pattern Transfer Using Area- Selective Atomic Layer Deposition." *Advanced Materials* **18.8** (2006): 1086-1090.
- ³⁷ Ali Haider, et al. "Area-Selective Atomic Layer Deposition Using an Inductively Coupled Plasma Polymerized Fluorocarbon Layer: A Case Study for Metal Oxides." *The Journal of Physical Chemistry C* **120.46** (2016): 26393-26401.
- ³⁸ Woo-Hee Kim, et al. "A process for topographically selective deposition on 3D nanostructures by ion implantation." *ACS nano* **10.4** (2016): 4451-4458.
- ³⁹ Rong Chen, et al. "Investigation of self-assembled monolayer resists for hafnium dioxide atomic layer deposition." *Chemistry of materials* **17.3** (2005): 536-544.
- ⁴⁰ F. S. Minaye Hashemi, C. Prasittichai, and S. F. Bent. *ACS Nano* **9**, 8710 (2015).
- ⁴¹ Han- Bo- Ram Lee, and Stacey F. Bent. "Nanopatterning by Area- Selective Atomic Layer Deposition." *Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials* (2011): 193-225.

- ⁴² Xirong Jiang, and Stacey F. Bent. "Area-selective atomic layer deposition of platinum on YSZ substrates using microcontact printed SAMs." *Journal of The Electrochemical Society* **154.12** (2007): D648-D656.
- ⁴³ Elina Färm, et al. "Passivation of copper surfaces for selective-area ALD using a thiol self-assembled monolayer." *Semiconductor Science and Technology* **27.7** (2012): 074004.
- ⁴⁴ Elina Färm, et al. "Microcontact Printed RuO_x Film as an Activation Layer for Selective-Area Atomic Layer Deposition of Ruthenium." *Chemistry of Materials* **24.2** (2012): 275-278.
- ⁴⁵ Han-Bo-Ram Lee, et al. "Nucleation-controlled growth of nanoparticles by atomic layer deposition." *Chemistry of Materials* **24.21** (2012): 4051-4059.
- ⁴⁶ Wenjing Dong, et al. "Application of three-dimensionally area-selective atomic layer deposition for selectively coating the vertical surfaces of standing nanopillars." *Scientific reports* **4** (2014): 4458.
- ⁴⁷ S. J. F. Herregods, L. Lecordier, S. Vyas, B. T. Chan, T. Delande, I. Hetel, Z. Tokei, H. Struyf, and S. Armini, "Vapour phase self-assembled monolayers for ALD blocking on 300 wafer scale" *ECVD 21th and BALD 15th*, 2017.
- ⁴⁸ Mullings, Marja N. Mullings, et al. "Area selective atomic layer deposition by microcontact printing with a water-soluble polymer." *Journal of The Electrochemical Society* **157.12** (2010): D600-D604.
- ⁴⁹ G. Gay, et al. "CMOS compatible strategy based on selective atomic layer deposition of a hard mask for transferring block copolymer lithography patterns." *Nanotechnology* **21.43** (2010): 435301.
- ⁵⁰ Ming Fang, and Johnny C. Ho. "Area-Selective Atomic Layer Deposition: Conformal Coating, Subnanometer Thickness Control, and Smart Positioning." *ACS nano* **9.9** (2015): 8651-8654.
- ⁵¹ Michael Reinke, Yury Kuzminykh, and Patrik Hoffmann. "Selective Growth of Titanium Dioxide by Low-Temperature Chemical Vapor Deposition." *ACS applied materials & interfaces* **7.18** (2015): 9736-9743.
- ⁵² Robin HA Ras, et al. "Blocking the lateral film growth at the nanoscale in area-selective atomic layer deposition." *Journal of the American Chemical Society* **130.34** (2008): 11252-11253.
- ⁵³ P. R. Chalker, et al. "Vacuum ultraviolet photochemical selective area atomic layer deposition of Al₂O₃ dielectrics." *AIP Advances* **5.1** (2015): 017115.
- ⁵⁴ Junling Lu, and Peter C. Stair. "Low- Temperature ABC- Type Atomic Layer Deposition: Synthesis of Highly Uniform Ultrafine Supported Metal Nanoparticles." *Angewandte Chemie International Edition* **49.14** (2010): 2547-2551.
- ⁵⁵ Alfredo Mameli, et al. "Area-Selective Atomic Layer Deposition of SiO₂ Using Acetylacetone as a Chemoselective Inhibitor in an ABC-Type Cycle." *ACS nano* **11.9** (2017): 9303-9311.

- ⁵⁶ Hiromasa Mochiki. "Evolution of Dielectric Etchers" *AVS 64th Tampa, Florida*, 2017.
- ⁵⁷ A. Beck, et al. "Reproducible switching effect in thin oxide films for memory applications." *Applied Physics Letters* **77.1** (2000): 139-141.
- ⁵⁸ W. W. Zhuang, et al. "Novel colossal magnetoresistive thin film nonvolatile resistance random access memory (RRAM)." *Electron Devices Meeting, 2002. IEDM'02. International*. IEEE, 2002.
- ⁵⁹ I. G. Baek, et al. "Highly scalable nonvolatile resistive memory using simple binary oxide driven by asymmetric unipolar voltage pulses." *Electron Devices Meeting, 2004. IEDM Technical Digest. IEEE International*. IEEE, 2004.
- ⁶⁰ Cédric Mannequin. *Etude des commutations de résistance de l'oxyde d'hafnium*. Diss. Grenoble, 2014.
- ⁶¹ Stefan Lai. "Tunnel oxide and ETOX/sup TM/flash scaling limitation." *Nonvolatile Memory Technology Conference, 1998. 1998 Proceedings. Seventh Biennial IEEE*. IEEE, 1998.
- ⁶² International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS), 2011 Edition, "Emerging Research Devices" chapter, p.9, (2011).
- ⁶³ H-S. Philip Wong, et al. "Metal-oxide RRAM." *Proceedings of the IEEE* **100.6** (2012): 1951-1970.
- ⁶⁴ C. Mannequin, et al. "Dielectric relaxation in hafnium oxide: A study of transient currents and admittance spectroscopy in HfO₂ metal-insulator-metal devices." *Journal of Applied Physics* **110.10** (2011): 104108.
- ⁶⁵ Chengqing Hu, et al. "Highly controllable and stable quantized conductance and resistive switching mechanism in single-crystal TiO₂ resistive memory on silicon." *Nano letters* **14.8** (2014): 4360-4367.
- ⁶⁶ Hassen Aziza, et al. "A built-in self-test structure (BIST) for resistive RAMs characterization: Application to bipolar OxRRAM." *Solid-State Electronics* **103** (2015): 73-78.
- ⁶⁷ Myoung-Jae Lee, et al. "A fast, high-endurance and scalable non-volatile memory device made from asymmetric Ta₂O_{5-x}/TaO_{2-x} bilayer structures." *Nature materials* **10.8** (2011): 625.
- ⁶⁸ Shyh-Shyuan Sheu, et al. "A 5ns fast write multi-level non-volatile 1 K bits RRAM memory with advance write scheme." *VLSI Circuits, 2009 Symposium on*. IEEE, 2009.
- ⁶⁹ G. Bersuker, et al. "Metal oxide resistive memory switching mechanism based on conductive filament properties." *Journal of Applied Physics* **110.12** (2011): 124518.
- ⁷⁰ C. Mannequin, et al. "Stress-induced leakage current and trap generation in HfO₂ thin films." *Journal of Applied Physics* **112.7** (2012): 074103.

- ⁷¹ Salvatore Lombardo, et al. "Dielectric breakdown mechanisms in gate oxides." *Journal of Applied Physics* **98.12** (2005): 12.
- ⁷² D. J. DiMaria, and E. Cartier. "Mechanism for stress- induced leakage currents in thin silicon dioxide films." *Journal of Applied Physics* **78.6** (1995): 3883-3894.
- ⁷³ Zhen Xu, et al. "Constant voltage stress induced degradation in HfO₂/SiO₂ gate dielectric stacks." *Journal of applied physics* **91.12** (2002): 10127-10129.
- ⁷⁴ G. Bersuker, et al. "Metal oxide RRAM switching mechanism based on conductive filament microscopic properties." *Electron Devices Meeting (IEDM), 2010 IEEE International*. IEEE, 2010.
- ⁷⁵ I. G. Baek, et al. "Multi-layer cross-point binary oxide resistive memory (OxRRAM) for post-NAND storage application." *Electron Devices Meeting, 2005. IEDM Technical Digest. IEEE International*. IEEE, 2005.
- ⁷⁶ Myoung- Jae Lee, et al. "Low- temperature- grown transition metal oxide based storage materials and oxide transistors for high- density non- volatile memory." *Advanced Functional Materials* **19.10** (2009): 1587-1593.
- ⁷⁷ Shimeng Yu, et al. "HfOx-based vertical resistive switching random access memory suitable for bit-cost-effective three-dimensional cross-point architecture." *ACS nano* **7.3** (2013): 2320-2325.
- ⁷⁸ Yexin Deng, et al. "Design and optimization methodology for 3D RRAM arrays." *Electron Devices Meeting (IEDM), 2013 IEEE International*. IEEE, 2013.
- ⁷⁹ Muxi Yu, et al. "Novel vertical 3D structure of TaOx-based RRAM with self-localized switching region by sidewall electrode oxidation." *Scientific reports* **6** (2016): 21020.
- ⁸⁰ Chung-Wei Hsu, et al. "Homogeneous barrier modulation of TaOx/TiO₂ bilayers for ultra-high endurance three-dimensional storage-class memory." *Nanotechnology* **25.16** (2014): 165202.
- ⁸¹ Pai-Yu Chen, and Shimeng Yu. "Impact of vertical RRAM device characteristics on 3D cross-point array design." *Memory Workshop (IMW), 2014 IEEE 6th International*. IEEE, 2014.
- ⁸² Jinfeng Kang, et al. "3D RRAM: Design and optimization." *Solid-State and Integrated Circuit Technology (ICSICT), 2014 12th IEEE International Conference on*. IEEE, 2014.

Chapitre 2 – Equipements de dépôt et de caractérisation

I. Introduction

Depuis l'introduction des circuits intégrés dans la production de masse à la fin des années 1960, de nouvelles méthodes de dépôt ont été développées pour répondre aux besoins spécifiques de cette industrie exigeante. Dans le même temps, pour comprendre les phénomènes qui se déroulent lors du dépôt, l'amélioration des outils de caractérisation a été réalisée. Aujourd'hui, le couple dépôt/caractérisation permet de créer, contrôler et caractériser des couches à l'échelle atomique. Un nouveau monde de possibilités et de compréhension est maintenant accessible.

Dans ce chapitre sont présentés les outils utilisés pour le dépôt et la caractérisation des oxydes étudiés et des interactions avec le substrat qui se déroule pendant le dépôt. Pour chaque outil, le principe physico-chimique est décrit et une discussion est donnée sur les avantages, limites et contraintes de chaque technique. L'accent est mis sur le dépôt de couches minces atomiques à base d'oxyde et la spectroscopie de photoélectrons à rayons X, les méthodes de dépôt et de caractérisation les plus utilisées dans ce travail.

II. Les techniques de dépôt

II.1. Dépôt chimique en phase vapeur aux organométalliques MOCVD

II.1.1. Principe

La MOCVD est une méthode de dépôt de films minces polyvalente et flexible, qui permet le dépôt d'une grande variété de matériaux.¹⁻³ La MOCVD comporte un certain nombre d'étapes successives, allant de la phase vapeur jusqu'au réacteur, progressant à travers une série de sous-phénomènes de quasi-stabilité se produisant à la surface du substrat, et se terminant par la formation d'un film mince solide. La séquence du dépôt MOCVD est illustrée schématiquement dans la Figure 2.1 et les différents mécanismes mis en jeu sont décrits individuellement ci-dessous.

a. Introduction d'un précurseur : le précurseur est introduit dans le réacteur en phase vapeur. Le précurseur sous forme gazeuse est transporté dans la chambre de réaction par des gaz inertes tels que l'hélium ou l'argon.

b. Réactions se produisant dans la phase gazeuse : les molécules gazeuses de précurseur présentes dans le réacteur peuvent interagir entre elles et/ou avec un gaz réactif avant le dépôt, ce qui entraîne une nucléation hétérogène et parfois même une formation de poudre. La formation de particules dans la

phase gazeuse met en danger la répétabilité, la « propreté » et la qualité des films déposés et, par conséquent, les réactions en phase gazeuse doivent être évitées au maximum.

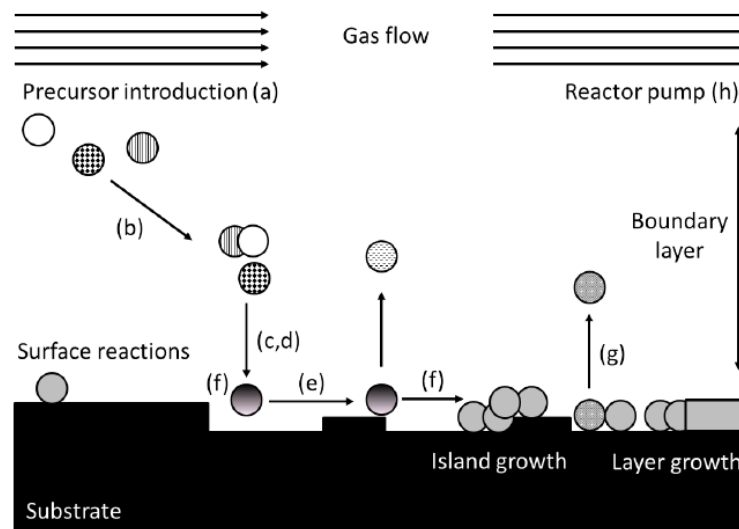


Figure 2.1 – Mécanismes réactionnels d'un procédé MOCVD.³

c. Diffusion des molécules de précurseur à la surface : quand le précurseur gazeux se trouve à proximité de la surface du substrat, le mécanisme de diffusion est observé. La diffusion de la matière, ou diffusion chimique, désigne la tendance naturelle d'un système à rendre uniforme le potentiel chimique de chacune des espèces chimiques qu'il comporte. Le potentiel chimique correspond à la variation d'énergie d'un système thermodynamique liée à la variation de la quantité (nombre de moles) de cette espèce dans ce système. C'est un phénomène de transport irréversible qui se traduit par la migration d'espèces chimiques dans un milieu. Sous l'effet de l'agitation thermique, on observe un déplacement des constituants lié aux gradients de concentration, de température et de pression.

d. Adsorption des molécules précurseurs à la surface : les molécules du précurseur, après diffusion, sont absorbées sur la surface du substrat. Habituellement, les réactifs adsorbés sont supposés être en équilibre avec les réactifs présents dans la phase gazeuse.

e. Migration (diffusion de surface) des espèces adsorbées : les espèces adsorbées subissent un phénomène de diffusion de surface et migrent avant la réaction. Ce phénomène de migration n'a pas été prouvé jusqu'à présent, mais c'est l'hypothèse principale pour l'explication de la croissance des îlots.⁴

f. Décomposition du précurseur à la surface et croissance du film : les molécules du précurseur adsorbé réagissent avec leurs molécules voisines, avec le substrat, ou avec les molécules présentes dans la phase gazeuse pour former un film.

g. Désorption et diffusion des sous-produits de réaction : les sous-produits de réaction formés à la suite des réactions de surface et qui ne contribuent pas à la formation du film, désorbent de la surface. Cette

étape définit le choix du précurseur, de sorte que seuls des sous-produits volatils sont formés au cours du mécanisme réactionnel. Les molécules de précurseur n'ayant pas réagi désorbent également.

h. Élimination des sous-produits : les sous-produits volatils et les molécules de précurseur n'ayant pas réagi sont expulsés du réacteur par le puit de pompage présent dans tout réacteur.

En général, pour un procédé CVD, trois régimes de croissance différents sont visibles. Ils sont présentés en Figure 2.2. A partir du graphique d'Arrhenius, qui est la représentation du taux de croissance en fonction de l'inverse de la température, les trois régimes déterminant la vitesse de croissance en fonction de la température du substrat peuvent être clairement compris.

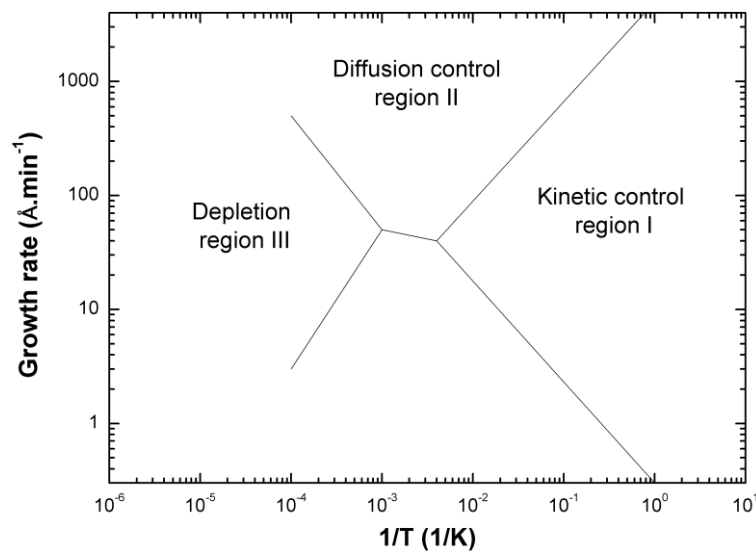


Figure 2.2 – Les trois régimes de croissance pour un procédé CVD.³

En d'autres termes, la vitesse de croissance est déterminée par :

- L'alimentation en précurseur de la zone de croissance du réacteur : lorsque l'étape a ou h, précédemment introduite, est l'étape la plus lente, alors le procédé MOCVD est dit être dans la région d'appauvrissement (ou « depletion region »). Le transport de masse est responsable de l'apport de précurseur dans la zone du réacteur et de l'élimination des sous-produits de réaction ainsi que des réactifs n'ayant pas réagi provenant du réacteur.

- La diffusion des molécules de précurseur : lorsque l'étape c ou g est le procédé le plus lent, on dit que la réaction MOCVD est dans la région de contrôle de la diffusion (ou « diffusion control region »). Ce régime est généralement observé à des températures de dépôt (et donc de substrat) élevées. En effet, à des températures de dépôt faibles, les molécules de précurseur à fort taux de diffusion ne se décomposent pas quantitativement. Puisque la croissance contrôlée par diffusion commence à des températures élevées, où presque toutes les molécules de précurseur qui touchent la surface du substrat réagissent pour former le film, une augmentation supplémentaire de la température de dépôt ne montre pas d'effet significatif sur la vitesse de croissance. Ainsi, on peut dire que la région contrôlée par la diffusion est

indépendante de la température du substrat, mais la surface des films obtenus sont généralement non uniformes et rugueuses, en raison de la dynamique des flux des gaz.

- Les phénomène de surface : quand l'une des étapes d, e ou f est le procédé le plus lent, on dit que la croissance du film est dans une région contrôlée cinétiquement (ou « kinetic control region »). Les mécanismes tels que l'adsorption des précurseurs, les réactions de surface et la désorption des sous-produits sont des procédés cinétiques. La vitesse de croissance limitée par la cinétique chimique se produit à basse température et la croissance augmente exponentiellement avec l'augmentation de la température suivant l'équation d'Arrhenius (équation qui sera présentée en détail Chapitre 3).⁵ Comme les réactions sont lentes par rapport aux phénomènes de diffusion, l'adsorption de la molécule de précurseur est longue. Ceci permet d'obtenir la croissance de films homogènes avec des rugosité faibles. La croissance est alors conforme sur des substrats 200 et 300 mm.

II.1.2. Avantages, limites et contraintes

Le dépôt par MOCVD a l'avantage d'être un dépôt de réactif de surface, c'est-à-dire que le dépôt est conforme sur toutes les structures (ou motifs) présentes sur un substrat. Aussi, la MOCVD présente l'avantage de pouvoir avoir une vitesse de croissance qui peut varier de quelques nanomètres jusqu'à plusieurs microns par minutes en fonction du matériau déposé et du mécanisme de réaction dominant.

En revanche, la MOCVD présente l'inconvénient d'apporter une contamination carbonée dans le film déposé. Afin de limiter cette contamination, il est important d'étudier l'efficacité de la réaction de dépôt et de l'évacuation des sous-produits. L'autre limitation de la MOCVD est la dépendance du dépôt à un mécanisme de réaction thermodynamique, c'est un procédé basé sur des réactions chimiques et il n'est donc pas possible de déposer tous les composés ou alliages voulus. L'utilisation d'un plasma dans un procédé appelé Plasma Enhanced CVD (PECVD) peut être une solution pour remédier à cette lacune. Une autre façon peut passer par le développement de nouveaux précurseurs avec différents mécanismes de réaction ou des températures d'activation plus faibles.⁶

II.2. Dépôt de couches minces atomiques ALD

II.2.1. Principe

L'ALD est une technique de dépôt qui est une variante de la CVD. Au contraire de la CVD, les précurseurs (et/ou réactifs) sont introduits séquentiellement dans la chambre de réaction. L'ALD est une technique CVD qui repose sur des réactions gaz-solide saturées, auto limitantes et séparées.⁷⁻⁹

L'ALD est donc une technique de dépôt qui repose sur des réactions de surface. Les interactions entre une espèce gazeuse ou solide et un substrat sont de deux types, la physisorption et la chimisorption.

La physisorption (ou adsorption physique) met en jeu des liaisons faibles ($< 20 \text{ KJ.mol}^{-1}$), de types forces de van der Waals entre les espèces chimiques adsorbées et le substrat (adsorbant). Tous les gaz sont physisorbés sur des surfaces en une ou plusieurs mono couches en fonction de paramètres tels que la nature de la surface et du gaz, la pression ou encore la température. Ce phénomène de physisorption peut être gênant pour des procédés ayant lieu à température ambiante, mais pour des procédés ALD typiques qui sont réalisés à plus hautes températures, ces interactions étant faiblement énergétiques, l'énergie thermique suffit à désorber les espèces physisorbées. La chimisorption (ou adsorption chimique) met en jeu des liaisons beaucoup plus fortes ($60\text{-}120 \text{ KJ.mol}^{-1}$), du type liaisons covalente, ionique ou métallique entre les espèces chimiques adsorbées et le substrat. Comme pour la physisorption, l'énergie mise en jeu est liée à la nature des espèces et de la surface. La chimisorption implique une énergie d'activation qui va permettre, dans la plupart des cas, la dissociation de la molécule gazeuse injectée dans le réacteur. Comme elle nécessite la formation d'interactions de forte énergie, la surface ne peut accueillir qu'une seule couche moléculaire. Les réactions de chimisorption sont le plus souvent irréversibles.

Un dépôt ALD repose sur quatre étapes qui constituent le cycle ALD. Ensuite, on réalise un nombre n de cycles pour atteindre l'épaisseur voulue pour un dépôt donné. Une illustration d'un cycle ALD est donnée Figure 2.3. Avec un procédé ALD, l'épaisseur est contrôlée à la couche atomique. Ces quatre étapes sont :

- Etape 1 : Le pulse d'un réactif A sur un substrat, c'est la première réaction gaz-solide de type chimisorption.
- Etape 2 : La purge du réactif A afin qu'il n'y ait plus de gaz A et ses sous-produits gazeux dans le réacteur au cours de l'étape suivante.
- Etape 3 : Le pulse d'un réactif B qui donne lieu à la seconde réaction gaz-solide entre A et B.
- Etape 4 : La purge du réactif B pour les mêmes raisons que la purge du réactif A.

On voit donc qu'un procédé de type ALD est caractérisé par des réactions irréversibles et saturées. Lors de chaque pulse, on dépose une monocouche auto saturée. Cela permet le dépôt de films uniformes et couvrants sur l'ensemble d'un substrat (jusqu'à 300mm dans l'industrie de la microélectronique).

En ALD, on ne parle pas de vitesse de croissance (nm/s) comme en CVD. Ici, on dit « growth per cycle » (GPC) ou croissance par cycle en français. C'est l'épaisseur qui est déposée au cours d'un cycle ALD. La GPC s'exprime en Å/cycle car on dépose des couches de dimension atomique et donc de quelques Angström. Celle-ci varie en fonction des films déposés évidemment, et donc en fonction des précurseurs et réactifs utilisés. Il est fréquent d'attribuer une croissance monocouche atomique de matériau/cycle pour un procédé ALD, alors qu'elle correspond à un procédé monocouche

d'adsorbat/cycle. En effet, la GPC est inférieure à une monocouche atomique du matériau/cycle. Cela est dû à l'encombrement stérique des précurseurs utilisés dans le procédé ALD.

Les températures et pressions utilisées en ALD sont relativement « douces ». En général, les températures de dépôts sont comprises entre 25°C et 600°C et les pressions entre une dizaine de mTorr et 5 Torr. Cela permet d'utiliser le dépôt ALD sur des substrats dits fragiles comme des polymères ou des systèmes biologiques.

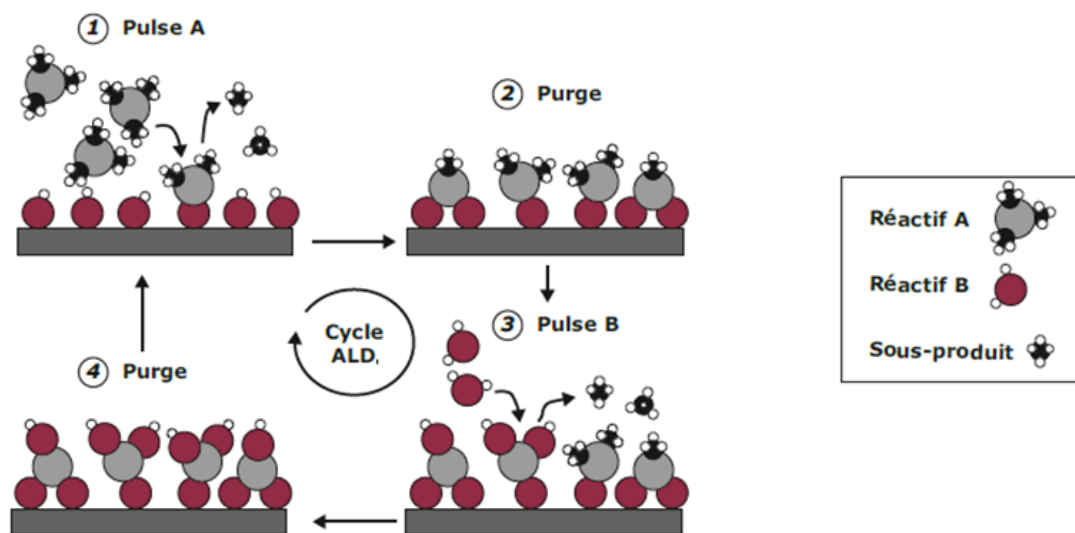


Figure 2.3 – Illustration d'un cycle ALD.⁷

Les caractéristiques clés d'un procédé ALD sont maintenant listées¹⁰⁻¹² :

- Les précurseurs ALD : dans un procédé ALD, des réactifs souvent appelés précurseurs et contenant chacun un des éléments nécessaires à la création du film désiré sont utilisés. Une molécule peut être utilisée comme un précurseur ALD si elle a les caractéristiques thermogravimétriques appropriées. C'est-à-dire, que la molécule constituant le précurseur doit être gazeuse ou vaporisable à une température inférieure à la température de dépôt. De plus, elle ne doit pas se décomposer durant son stockage, lors de sa vaporisation et bien évidemment à la température de dépôt. La molécule doit également avoir une réactivité adaptée, soit favoriser la réaction de surface voulue (pour rappel saturée et irréversible) avec une cinétique rapide. Elle doit être adaptée à l'adsorption du réactif (importance du couple de réactants utilisé) et générer des sous-produits ne réagissant pas avec le film déposé. Les propriétés d'un précurseur sont apportées par les ligands constituant la molécule.

- L'influence de la température de dépôt appelée fenêtre ALD : la température de dépôt T_{dep} influe sur la vitesse de dépôt comme présenté Figure 2.4 où cinq régimes sont observés. A température élevée, la GPC est soit croissante, du fait de la décomposition du précurseur, soit décroissante, du fait de la désorption du précurseur, de la réduction du nombre d'espèces de surface ou encore de la sublimation du matériau déposé. A température basse, ici encore la GPC est soit croissante, ce qui indique que la

vitesse de réaction est lente car limitée par son énergie d'activation (E_a) et que le temps de réaction est trop important comparé au temps du cycle, soit décroissante, indiquant que plus d'une monocouche est adsorbée ou que de la condensation a lieu. Une plage de température où la GPC est constante est appelée « fenêtre ALD ». Dans cette fenêtre ALD, la vitesse de dépôt ne dépend plus de la température du procédé mais uniquement de la densité de sites réactifs disponibles à la surface et de la saturation de surface par le précurseur adsorbé.

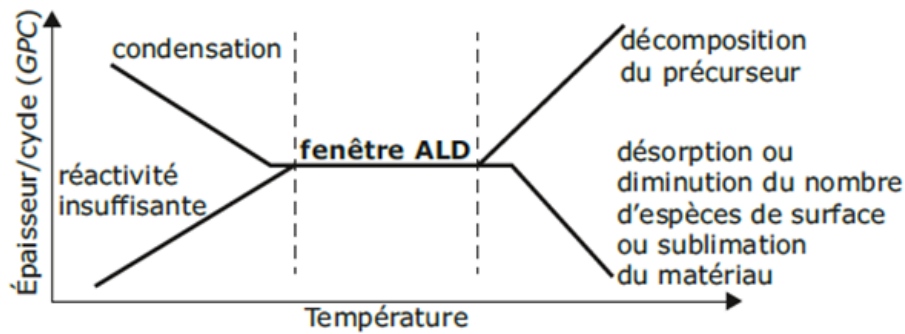


Figure 2.4 – Relation entre la GPC et la température de dépôt.⁷

- Les temps de pulse et de purge : ces deux temps doivent être suffisamment longs pour permettre à la fois une saturation de la surface (temps de pulse) et éviter un mélange des réactifs dans la phase gazeuse (temps de purge). Cependant, ils doivent être optimaux afin que la durée du cycle ALD soit la plus courte possible.

- La chimie de surface : elle permet de mieux appréhender les phénomènes d'adsorption ainsi que les mécanismes de chimisorption.^{13,14} Il y a principalement quatre types de mécanisme. Le premier est la substitution (ou échange) de ligands où un précurseur ML_n réagit avec la surface \parallel -a et génère le sous-produit a-L. Ce type de réaction peut également avoir lieu avec plus d'un ligand et donc plus d'un site d'adsorption. Le second mécanisme est celui de dissociation, quand le réactif réagit avec la surface en perdant un ligand mais sans générer de sous-produit. Pour ces deux mécanismes, le nombre de coordination du centre métallique reste constant. Le troisième est l'association, où l'adsorption du réactif ne génère aucun sous-produit et où le nombre de coordination du centre métallique augmente. Enfin, le quatrième mécanisme est celui de réduction ou d'oxydation du centre métallique.

- L'effet du nombre de cycles, de la surface du substrat (nucléation) et du mode de croissance : La composition chimique de la surface d'un échantillon est modifiée avec le nombre de cycles ALD, pouvant donc faire varier la GPC au cours d'un dépôt. Trois principaux régimes existent : le linéaire avec une GPC constante, le régime assisté par le substrat avec une GPC plus importante en début de procédé ALD et le régime inhibé par le substrat quand la GPC est moins importante en début de procédé. Ces différents régimes seront présentés plus en détail dans le chapitre 5. La nucléation décrit les premiers cycles de la croissance d'un film en ALD qui dépendent de la nature chimique de la surface d'un substrat.

L'effet du substrat sur la nucléation permet la réalisation de dépôts sélectifs. Aussi, le matériau peut s'arranger sur la surface durant la croissance de trois façons différentes.¹⁵ Il y a la croissance en deux dimensions (couche par couche, Franck van der Merwe), quand le matériau se dépose toujours préférentiellement sur les parties non remplies d'une couche, la croissance par îlots (Volmer-Weber), quand le matériau se dépose préférentiellement sur lui-même, et la croissance aléatoire, où seule la probabilité détermine les sites d'adsorption choisis par le réactif. Un procédé ALD peut impliquer une succession de modes de croissance.

La nature auto-limitante de l'ALD permet le dépôt sur de grandes surfaces. Ainsi, un procédé ALD est seulement limité par la taille de la chambre de réaction. Une très grande variété de réacteurs et de configurations existent. Traditionnellement, un réacteur ALD est composé d'une chambre de réaction, d'un système de chauffage et d'un système d'injection des précurseurs.¹⁶

On retrouve des procédés ALD dans beaucoup de domaines différents par sa capacité à déposer des couches d'épaisseur contrôlée, denses, couvrantes, avec un contrôle précis de la stœchiométrie sur tout type de substrat (lisse, rugueux, nanostructuré, 3D, polymère...). Ces domaines d'application sont notamment la microélectronique, le photovoltaïque, le stockage de l'énergie ou encore les applications émergentes comme la catalyse, la thermoélectricité, les fibres/textile, les bijoux, le médical, les nanobiotechnologies, ...

Dans ce manuscrit, le procédé de dépôt qui sera majoritairement utilisé est un dérivé de l'ALD thermique appelé Plasma Enhanced ALD (PEALD). C'est un procédé ALD assisté par une étape d'activation plasma. Comme pour l'industrie de la CVD, qui a utilisé des plasmas froids afin de dissocier les précurseurs et diminuer le bilan thermique du procédé, la communauté ALD a voulu tester l'impact d'un plasma dans un procédé. Dans un procédé PEALD, le plasma est utilisé en remplacement d'une étape d'oxydation ou de réduction d'un procédé ALD thermique, et ne sert nullement à dissocier le précurseur contrairement à la PECVD.¹⁷ Les procédés ALD et PEALD sont illustrés Figure 2.5.

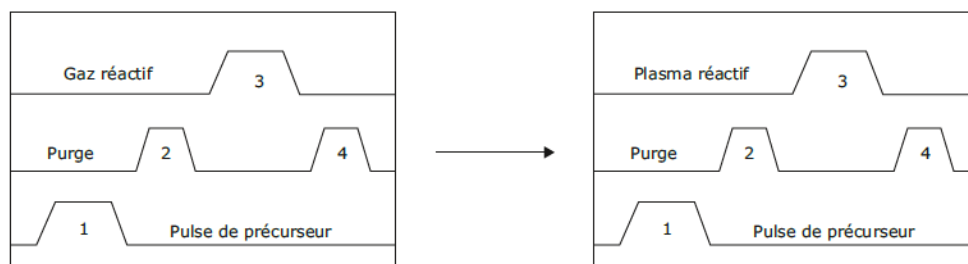


Figure 2.5 – De l'ALD (à gauche) à la PEALD (à droite).¹⁷

De nombreux avantages sont rapportés pour la PEALD comparée à l'ALD (facilement comparable car de nombreux réacteurs disposent des deux modes de fonctionnement). Ces avantages sont une réduction de la température de dépôt, un plus grand choix de précurseurs, une vitesse de dépôt GPC plus grande, un meilleur contrôle du procédé et donc un meilleur contrôle de la stœchiométrie des

couches déposées. Aussi, on peut noter qu'il est possible d'utiliser un plasma pour réaliser un traitement de surface avant le dépôt mais aussi post-dépôt afin d'améliorer la qualité du film déposé ou encore pour modifier les propriétés du film. Enfin, l'utilisation d'un plasma peut être faite pour nettoyer la chambre *in situ*. Il existe également des inconvénients à l'utilisation d'un procédé ALD avec assistance plasma comme des réactions chimiques plus compliquées (compréhension plus complexe des phénomènes), des dommages induits par les ions du plasma (le bombardement est limité au maximum mais des ions arrivent toujours en surface de l'échantillon), un dépôt moins conforme et enfin une chambre de réaction au design plus complexe et donc au coût plus important.

II.2.2. Avantages, limites et contraintes

L'ALD a l'avantage d'être encore plus conforme que le MOCVD, grâce au dépôt par monocouche auto-saturé, avec un rapport d'aspect très élevé, supérieur à 100/1.¹⁸

Comme la MOCVD, l'ALD a l'avantage d'être un procédé de dépôt « doux », qui peut être utilisé sur des substrats sensibles (polymères, ...). Cela est dû au fait que les molécules de précurseur atteignent le substrat sans énergie et qu'aucune réaction parasitaire n'est supposée se produire si le précurseur est bien choisi en fonction des qualités et des faiblesses du substrat. Cependant, dans certains cas, la température de dépôt peut être un inconvénient. La réaction de dépôt étant activée uniquement thermodynamiquement, il n'est pas possible de réduire cette température, ce qui a un impact sur les substrats, par exemple dans le cas d'un dépôt sur des polymères. Aussi, on comprend que certains procédés ne sont pas réalisables en ALD thermique si le couple précurseur/réactif n'est pas bien choisi car il nécessitera un apport énergétique important, énergie donnée uniquement par une température très élevée. C'est alors que le dépôt ALD assisté par plasma est utile car le plasma apporte un gain en énergie au système réactionnel, ce qui permet de réaliser des procédés de dépôts à plus basse température.

La limitation principale de l'ALD est la vitesse de dépôt relativement faible, comprise entre 0,5 et 1,5 Å par cycle, avec un cycle qui est réalisé entre 1 seconde (réacteur optimisé) et une minute. Ce point est particulièrement étudié par les équipementiers afin d'augmenter le nombre de chambres ALD utilisées dans le monde industriel.¹⁸⁻²⁰ Une solution est d'avoir des réacteurs qui peuvent accepter le dépôt sur plusieurs substrats en même temps.²¹

III. Le plasma

III.1. Généralités

Le plasma est considéré comme le 4ème état de la matière, c'est un gaz partiellement ou totalement ionisé.²² Il a pour principales propriétés d'être un conducteur électrique tout en restant

électriquement neutre, il dégage un rayonnement lumineux et, surtout, il contient une très forte quantité d'énergie. Pour créer un plasma capacitif RF, il faut :

- Des gaz
- Une enceinte (chambre de procédé)
- Un générateur de tension RF 13,56 MHz (tension alternative Radio Fréquence)
- Deux électrodes
- Un système de pompage

L'énergie est apportée par le générateur de tension RF. Les gaz sont amenés et contenus entre les deux électrodes du générateur. Lorsque l'on applique la tension RF entre les 2 électrodes, les électrons libres contenus dans le gaz vont être soumis aux changements de signe de la tension et ainsi effectuer des allers-retours entre les deux électrodes. Ce mouvement va entraîner des collisions entre les électrons, les atomes et les molécules constituant le gaz et plusieurs phénomènes vont avoir lieu :

- Des chocs élastiques : l'électron rebondit et est dévié
- Des chocs inélastiques :
 - Excitation : l'atome ou la molécule est excité par le gain d'énergie apporté par le choc, et pour retourner à une situation stable, va rendre cette énergie sous forme de lumière (désexcitation)
 - Dissociation : l'électron rompt une liaison dans une molécule, générant des espèces réactives ou dissociées appelées aussi radicaux libres, qui sont électriquement neutres.
 - Ionisation : l'électron arrache un électron à un atome formant une paire électron-ion.

Les ions, quant à eux trop lourds, n'arrivent pas à suivre les rapides changements de signe de la tension. Ainsi dans le plasma nous retrouvons des espèces neutres, des électrons, des ions, des radicaux libres et une émission de lumière caractéristique des espèces excitées.

III.2. Caractéristiques d'un plasma

Un plasma est caractérisé par six différentes grandeurs qui lui donneront ses spécificités.^{6,16} Ces six grandeurs sont :

- La densité plasma : c'est le nombre de particules par unité de volume. C'est une densité de particules neutres n_0 , ioniques n_i (ions positifs) et n_- (ions négatifs), et électroniques n_e . La neutralité du plasma impose $n_i = n_e + n_- = n$ et n est appelé la densité plasma. La plupart des procédés plasmas reposent sur des réactions en volume (dans le plasma) et à l'interface plasma/substrat, dont le taux de production dépend directement de la densité de particules chargées. Les électrons sont les particules les plus légères du plasma ; ils sont plus facilement accélérés et donc absorbent la majeure partie de l'énergie du champ RF. Ils vont ensuite transférer cette énergie lors de leurs collisions avec les molécules du gaz, créant

ainsi leur dissociation et ionisation, mais aussi l'émission de photons. L'efficacité de ces processus augmente avec l'augmentation de la densité électronique.

- Le degré d'ionisation α : ce paramètre permet de définir la proportion d'espèces chargées dans le plasma. Il dépend de la nature des constituants du plasma. Dans notre cas, $\alpha = n_i / (n_i + n_0)$.

- Les températures électronique (T_e) et ionique (T_i) : la température d'un gaz neutre en équilibre thermodynamique caractérise l'état cinétique des différentes espèces constituant le gaz. Donc, chaque population du plasma peut être caractérisée par une température (T_e (électrons), T_i (ions) et T_0 (neutres)). Dans notre cas, les plasmas sont dits « basse pression » et sont hors équilibre thermodynamique ($T_e \neq T_i$). Dans ces plasmas, la décharge est faiblement ionisée et est entretenue électriquement. La puissance injectée est donc surtout transférée aux électrons qui perdent leur énergie lors de collisions inélastiques et élastiques. Les ions ou particules lourdes perdent de l'énergie par radiation ou transfert de chaleur vers les parois du réacteur (ou enceinte) contenant le plasma.

- La longueur de Debye λ_D : dans un plasma, un ion va attirer autour de lui des charges de signe opposé (les électrons) qui vont écranter son potentiel. La sphère d'électrons qui se forme autour de l'ion est appelée la sphère de Debye et son rayon est appelé la longueur de Debye. Cela signifie que la neutralité électrique n'existe que sur une échelle d'observation supérieure à la longueur de Debye. La longueur de Debye permet de calculer l'épaisseur de la gaine ionique d'un plasma.

- La pulsation plasma ω_p ou fréquence plasma f_p : elle caractérise la fréquence d'oscillation des constituants ionisés du plasma. Elle dépend de la densité, masse et température de la particule chargée. Dans un plasma basse pression, les électrons ont une fréquence plasma électronique supérieure au GHz, alors que les ions eux ont une fréquence plasma allant de quelques centaines de kHz à quelques dizaines de MHz selon leur masse. La fréquence plasma doit être comparée à la fréquence d'excitation utilisée (ici 13,56 MHz) pour prédire le comportement des espèces ionisées dans le plasma.

- Un potentiel plasma V_p : le plasma, assimilable à un matériau conducteur électriquement, est caractérisé par une densité totale de charges nulle en volume, et donc par un potentiel électrique constant. Ce potentiel électrique, appelé potentiel plasma V_p , dépend de plusieurs paramètres tels que le type de réacteur plasma (capacitif ou inductif).

- Une gaine ionique : c'est la zone de charge d'espace séparant le plasma au potentiel V_p et toute surface au contact du plasma développant un potentiel différent de V_p . Si des ions provenant du plasma traversent la gaine sans faire de collisions, la gaine est appelée non collisionnelle, et les ions peuvent prendre dans la gaine une énergie égale à la différence des potentiels.

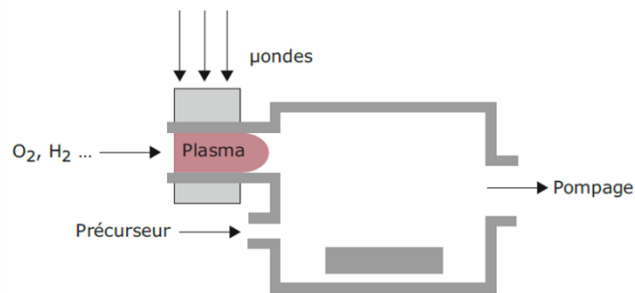
Dans ce manuscrit, le plasma est utilisé pour réaliser des procédés PEALD. En PEALD, on ne veut pas avoir de bombardement ionique. Pour cela, il faut donc limiter le flux d'ions arrivant en bordure de gaine, avoir un potentiel à la surface du substrat proche du potentiel plasma, et enfin il faut la présence

d'une gaine collisionnelle. Pour obtenir une gaine collisionnelle, il suffit que la pression dans le réacteur ALD soit assez élevée pour que le libre parcours moyen des ions soit beaucoup plus faible que l'épaisseur de la gaine ionique.

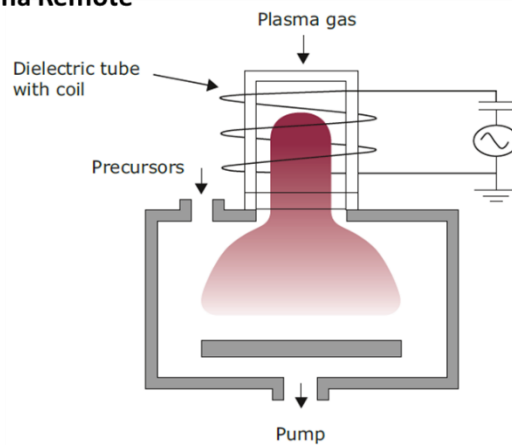
III.3. Les réacteurs plasmas

Pour réaliser un procédé PEALD, il faut donc que la chambre de réaction soit associée avec un système permettant la création d'un plasma dans l'enceinte.^{16,23} Trois types de réacteurs existent et sont listés et brièvement décrits ci-dessous (voir Figure 2.6) :

a) Radical Enhanced ALD



b) Plasma Remote



c) Direct Plasma

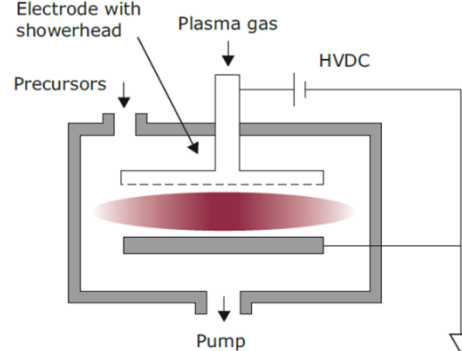


Figure 2.6 – Exemples de réacteurs (a) Radical Enhanced ALD, (b) PEALD avec source inductive et (c) PEALD avec source capacitive.²³

- (a) « Radical Enhanced ALD » : dans ces réacteurs, la source plasma est déportée afin d'éviter tout contact direct entre le plasma et le substrat. Le principe de ce type de réacteur est l'utilisation des libres parcours moyens des espèces chargées et des radicaux. En effet, celui des radicaux est plus long que celui des espèces chargées, ce qui permet d'éviter d'avoir des défauts en surface dus aux espèces ioniques (libre parcours moyen faible donc pas présentes dans la chambre) tout en ayant des radicaux qui survivront assez longtemps (libre parcours moyen important) pour être encore actifs quand ils arrivent sur le substrat. Les sources utilisées sont en générale soit une source inductive (13,56 MHz) ou soit une source micro-onde (2,45 GHz).
- (b) « Plasma Remote » : une source plasma inductive est le plus souvent utilisée dans ce type de système. Ici, le potentiel plasma est en général assez faible, de l'ordre de quelques dizaines de Volt, ce qui permet de limiter le bombardement au niveau du substrat. Ces sources peuvent aussi être appelées « haute densité – basse pression » car le taux de radicaux actifs issus de la dissociation des molécules est important. Ces sources peuvent être isolée de la chambre de dépôt, permettant ainsi l'utilisation à la fois de procédés ALD thermique et PEALD dans le même réacteur.
- (c) « Direct Plasma » : ici l'utilisation d'une décharge de type capacitive permet la création du plasma. Le potentiel plasma de cette source est élevé, ce qui peut induire un bombardement ionique important sur l'échantillon. Cependant, ce bombardement est limité par l'augmentation de la pression (supérieur à 1 Torr) rendant alors la gaine ionique du plasma collisionnelle ce qui réduit l'énergie des ions arrivant à la surface. Généralement, ce type de réacteur est pourvu d'une « showerhead » (ou système de grilles se situant entre l'électrode polarisée et le substrat) qui permet d'éliminer les espèces ioniques avant leurs arrivées au niveau du substrat.

IV. Description de l'équipement de dépôt AltaCVD300

IV.1. Réacteurs de dépôts

Tous les dépôts réalisés dans ce travail ont été faits dans un réacteur AltaCVD300 produit par Kobus, anciennement AltaTech. Cet outil est un modèle préindustriel, avec une uniformité des couches déposées qui est comprise entre 5 et 10% sur des substrats de 300 mm, et avec moins de 50 particules ajoutées ayant une taille comprise entre 90 nm et 250 nm. Ces spécifications le rendent approprié pour l'industrie microélectronique. Cet équipement est montré Figure 2.7.

Ce réacteur permet le dépôt en mode (PE)MOCVD et (PE)ALD sur des substrats de 200 et 300 mm. La chambre de dépôt a été spécialement conçue pour le dépôt de précurseurs liquides organométalliques (LIMOCVD) avec et sans assistance plasma. Il comprend également un outil de caractérisation *in situ*, la spectroscopie d'émission optique (OES), et un outil permettant la sortie des

substrats sous vide afin de les caractériser *quasi in situ*. Ce système de transfert sous vide sera présenté plus tard dans ce chapitre. Une représentation schématique de la chambre de dépôt et des gaz introduits est donnée en Figure 2.8.

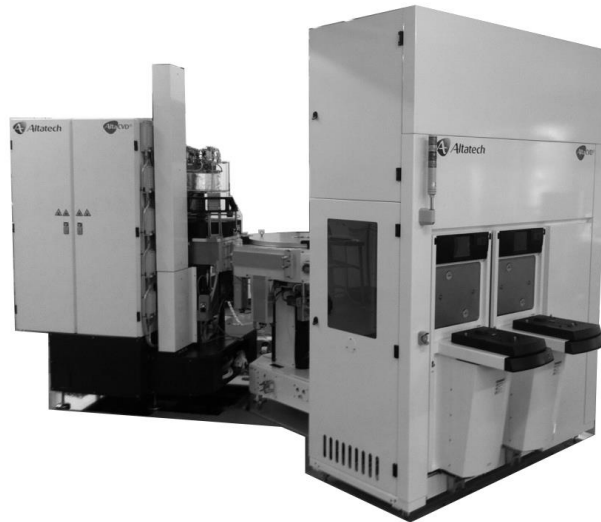


Figure 2.7 – Photo de l'équipement AltaCVD300 utilisé durant ce travail de thèse.

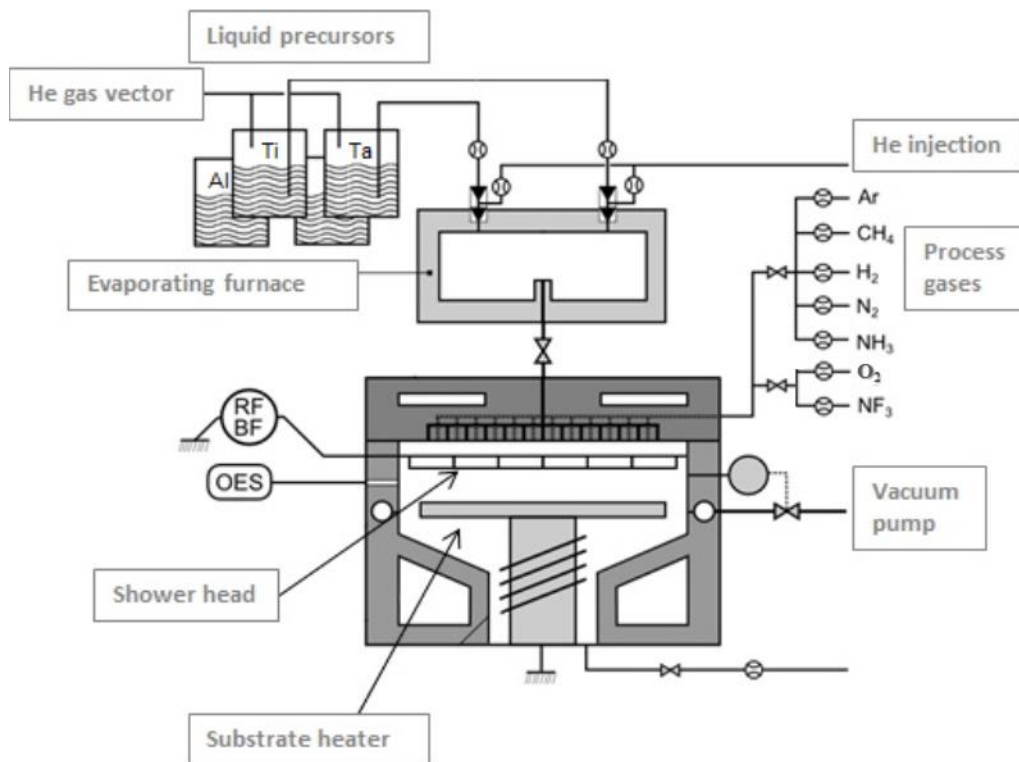


Figure 2.8 – Représentation schématique du réacteur de dépôt de l'AltaCVD300.

Ici, il est important de noter que les lignes de gaz de O₂ et de NF₃ sont partagées. Cela pourrait éventuellement avoir un impact sur les procédés développés par la suite. Ce point précis sera discuté dans le chapitre 5.

Pour entrer dans la chambre de dépôt, le mélange précurseur traverse une douche à double passage, aussi appelée « showerhead ». C'est-à-dire que la moitié des ouvertures est dédiée au passage du précurseur vaporisé tandis que la seconde moitié est dédiée au réactif. Cette séparation permet de retarder l'activation de la réaction entre le précurseur et le gaz réactif.

IV.2. Système d'injection des précurseurs liquides

Les précurseurs utilisés sont sous forme liquide. Le précurseur liquide est poussé par un gaz vecteur, qui est l'hélium, et amené jusqu'à un système d'injection qui est chauffé, et où la fréquence, le temps d'ouverture de l'injecteur et la pression permettent de contrôler la quantité de liquide injectée.

Le système d'injection est constitué de trois parties importantes : d'un injecteur liquide (« liquid injector »), d'un injecteur gaz (« mixture injector ») et d'une chambre de mélange (« mixing chamber »). Après l'injection par le premier injecteur (injecteur liquide) du précurseur liquide dans la chambre de mélange, du gaz est introduit dans la chambre de mélange de sorte que tout le liquide puisse être poussé dans le four d'évaporation (« vaporizer »). Le four d'évaporation est à la même pression que la chambre de dépôt, quelques Torr, environ 10^6 fois plus bas que la pression d'injection. En conséquence, le mélange liquide/gaz est pulvérisé dans le four d'évaporation sous forme de gouttelettes de quelques nanomètres à micromètres par l'injecteur 2 (injecteur gaz). Le chauffage du four d'évaporation évite la condensation de ces gouttelettes sur les parois et permet le transfert du précurseur vers la chambre de dépôt. Ce système d'injection, dont une illustration est donnée en Figure 2.9, est fourni par la société Kemstream.

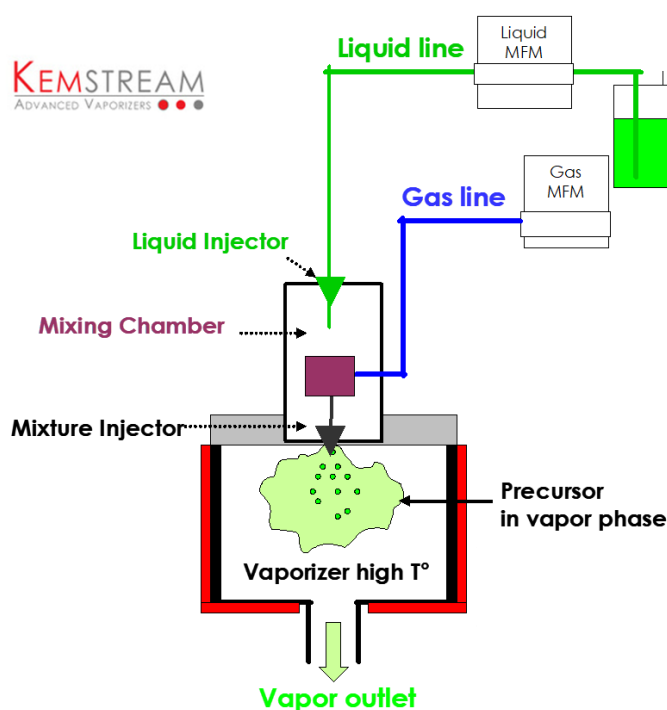


Figure 2.9 – Système d'injection double tête utilisé pour vaporiser des précurseurs liquides dans l'équipement de dépôt AltaCVD300.

IV.3. Système plasma de l'équipement

Le réacteur plasma présent sur cet équipement est de type capacitif. Le plasma se trouve directement dans la chambre de réaction. La « showerhead » est polarisée, tandis que le porte substrat est relié à la masse, ceci afin de limiter l'énergie des ions bombardant la surface des échantillons et donc limiter la création de défauts dans les couches déposées.

Les deux générateurs plasmas disponibles sont un générateur Basse Fréquence BF (400 kHz) et un générateur Radiofréquence RF (13,56 MHz). L'intérêt d'avoir deux générateurs est de pouvoir comparer directement la variation des fréquences d'excitations de dissociation des espèces en phase gazeuse au cours d'un procédé de dépôt. Cependant dans ce travail de thèse, seul le générateur RF a été utilisé.

V. Equipements de caractérisation

V.1. Réflectivité des Rayons-X XRR

V.1.1. Description

La réflectivité des rayons X (XRR) est une technique analytique sans contact, non destructive et sensible à la surface.²⁴ L'analyse des courbes d'intensité de réflexion des rayons X provenant d'un faisceau de rayons X incident rasant est utilisée pour déterminer les paramètres des couches minces, notamment l'épaisseur, la densité et la rugosité de surface ou d'interface d'une couche ou d'un empilement de couches. Lorsque les rayons X irradient l'échantillon à des angles très faibles, il y a une réflexion totale des rayons X de la surface de l'échantillon. Lorsque l'angle d'irradiation augmente graduellement au-delà d'un certain angle appelé angle critique, qui dépend du matériau, les rayons X sont réfléchis par les interfaces de l'échantillon et provoquent des franges d'interférence. La Figure 2.10 illustre simplement le principe de l'XRR. La variation des spectres obtenus est présentée Figure 2.11. La périodicité des franges est proportionnelle à l'épaisseur du film (a), la chute de l'intensité est proportionnelle à la rugosité du film et (b) l'amplitude des franges est proportionnelle à la différence de densité entre les couches supérieure et inférieure.

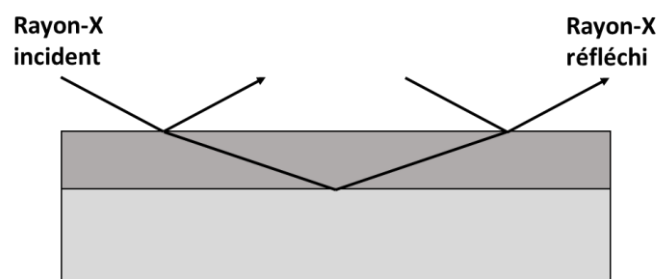


Figure 2.10 – Illustration du principe de la réflectométrie des rayons X (XRR).

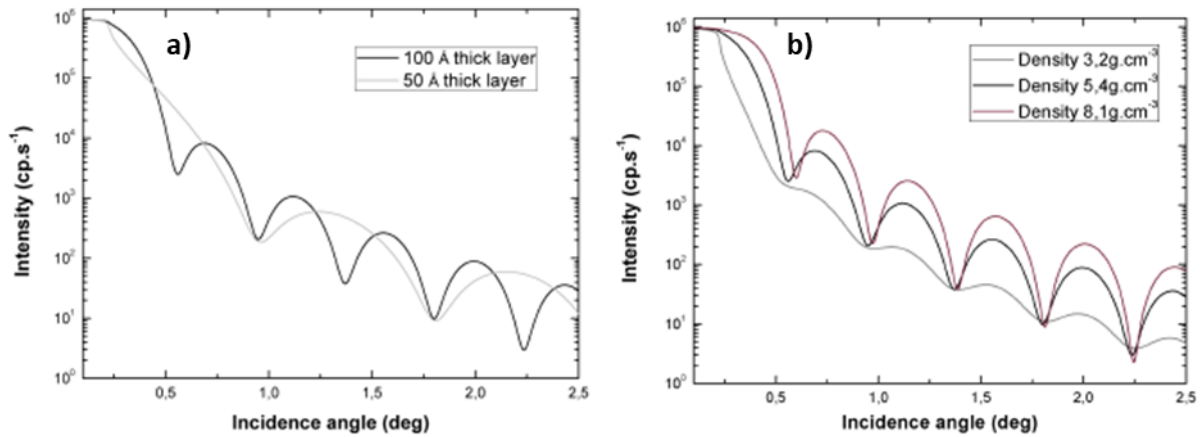


Figure 2.11 – Evolution des spectres XRR en fonction (a) de la variation d'épaisseur et (b) de la variation en densité.³

V.1.2. Avantages, limites et contraintes

L'avantage de l'XRR par rapport à d'autres techniques de mesure d'épaisseur (comme l'ellipsométrie), en plus de la possibilité de mesurer des échantillons non transparents, est qu'il n'est pas nécessaire de connaître certaines propriétés du film pour analyser les spectres obtenus. Néanmoins, il est limité à des échantillons d'une épaisseur maximale de 300 nm, en raison de l'absorption des rayons X par le matériau, ce qui n'est pas une contrainte dans cette étude.

La réduction du rapport bruit/signal pour les échantillons multicouches est essentielle pour obtenir un spectre permettant d'interpréter la rugosité et les interactions interfaciales (comme la création d'un oxyde) et ne peut être obtenu que par une acquisition plus longue du signal.

Comparé à d'autres méthodes de mesure d'épaisseur, comme l'ellipsométrie, l'XRR est une mesure absolue qui n'a pas besoin d'étalonnage pour accéder aux informations sur les couches. Cet avantage est important pour le développement de nouveaux matériaux.

L'XRR a une limite qui ne peut pas être surmontée en fonction de la capacité de l'équipement utilisé, ce qui est notre cas. Ici, une limite est due au principe de l'XRR et correspond à la corrélation entre la taille des arches et l'épaisseur de l'échantillon. Lors de la mesure d'échantillons d'épaisseur inférieure à 1 nm, les arches sont si grandes qu'elles ne sont pas visibles avec la plage d'angle disponible.

V.2. Diffraction des Rayons-X DRX

V.2.1. Description

L'XRD est une technique de caractérisation qui est très sensible à la structure cristalline. L'XRD permet une analyse qualitative et quantitative rapide, non destructive des matériaux.^{25,26}

Une longueur d'onde des rayons X, de quelques Å, est comparable aux distances interatomiques et ainsi, un faisceau de rayons X incident est diffusé par chaque atome dans toutes les directions. Dans un matériau amorphe, les atomes sont distribués aléatoirement, les rayons dispersés auront donc une relation de phase aléatoire les uns par rapport aux autres et aucune interférence constructive complète, ni destructive, ne se produira. Dans un cristal, où les atomes sont disposés périodiquement dans des mailles, les faisceaux diffusés auront des relations de phase définies. Ces relations de phase sont telles que, dans la plupart des directions, une interférence destructive se produit donnant une intensité presque nulle. Pour certaines directions, les faisceaux diffusés seront complètement en phase et interféreront donc constructivement pour former des faisceaux diffractés, comme le montre la Figure 2.12.

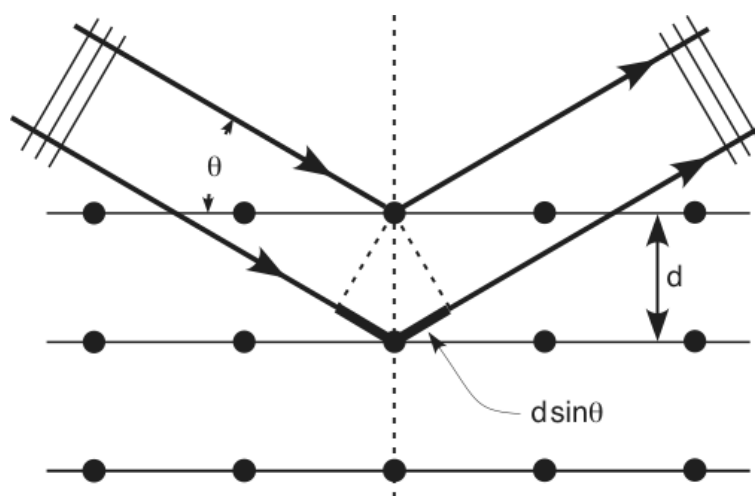


Figure 2.12 – Représentation des interactions résultant d'un faisceau de rayons X sur un échantillon.³

Les directions correspondantes aux faisceaux diffractés sont celles qui satisfont la loi de Bragg (équation 2.1). Cette loi peut être comprise en considérant des plans cristallins entiers comme l'entité de diffusion, plutôt que les centres de diffusion individuels dans le plan. Une diffraction se produit lorsque :

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.1)$$

où n est un entier représentant l'ordre de diffraction, λ est la longueur d'onde des rayons X, d est l'espace entre les plans atomiques et θ est l'angle de diffusion dans le plan de la source et du détecteur.

La loi de Bragg est simplement une conséquence de la périodicité des mailles et ne fait aucune référence à l'arrangement des atomes en chaque point de réseau. De cette façon, la loi de Bragg représente simplement la condition minimale qui permet la diffraction des rayons X par un ensemble de plans parallèles.

V.2.2. Avantages, limites et contraintes

La principale limitation de l’XRD est l’obligation d’utiliser des couches épaisses pour avoir un signal diffracté visible. En outre, la cristallographie est influencée par l’épaisseur de la couche, une couche mince peut être amorphe aux premiers instants d’un dépôt et, pour une certaine épaisseur, elle peut devenir cristalline. En conséquence, pour les couches minces, si aucun signal n’est acquis, cela ne signifie pas que la couche est totalement amorphe, cela peut traduire une limitation de l’équipement résultant en un faible rapport signal/bruit.

Avec des couches épaisses, l’XRD est un outil puissant et rapide (<30 min) pour l’identification des phases cristallines dans un matériau. De plus, l’identification des phases est claire avec des bases de données importantes disponibles. La détermination des pics présents dans les spectres est relativement simple, il n’y a pas de déconvolution nécessaire ou de mise en place mathématique. Cependant, les matériaux homogènes et monophasés sont les meilleurs pour l’identification d’une cristallinité. La superposition de pics peut conduire à une mauvaise interprétation des phases dans la couche. Enfin, pour réduire le rapport signal/bruit et obtenir un meilleur signal, le temps de mesure nécessaire est exponentiel.

V.3. Ellipsométrie

V.3.1. Description

L’ellipsométrie est une technique optique de caractérisation des matériaux basée sur la mesure du changement de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane.²⁷ C’est une mesure non-destructive, avec une large gamme d’utilisation (mesure d’épaisseur d’une fraction de couche monoatomique jusqu’à plusieurs micromètres). Il faut en distinguer deux sortes : l’ellipsométrie à une longueur d’onde et l’ellipsométrie spectroscopique qui balaie tout le spectre de longueurs d’ondes. Cette dernière a l’avantage de pouvoir interpréter des structures complexes avec des multicouches ou de la rugosité d’interface par exemple.

Une onde électromagnétique va être émise, généralement polarisée linéairement, et envoyée à la surface d’une plaque de silicium. L’onde va alors être réfléchi et la polarisation va changer (orientation elliptique). Le principe de fonctionnement d’un ellipsomètre est présenté Figure 2.13.

L’ellipsométrie est une technique de mesure qui permet de déterminer les propriétés optiques d’un échantillon. L’ellipsométrie est utilisée, par exemple, pour mesurer l’épaisseur, la rugosité et la bande interdite (E_g) optique des films minces. Comme la technique utilise un changement de polarisation, elle ne souffre pas de la contrainte habituelle où la longueur d’onde de la lumière est un

facteur limitant pour mesurer l'épaisseur du film. Par conséquent, l'ellipsométrie peut être utilisée pour mesurer les propriétés optiques des couches minces jusqu'à l'épaisseur d'une couche atomique.

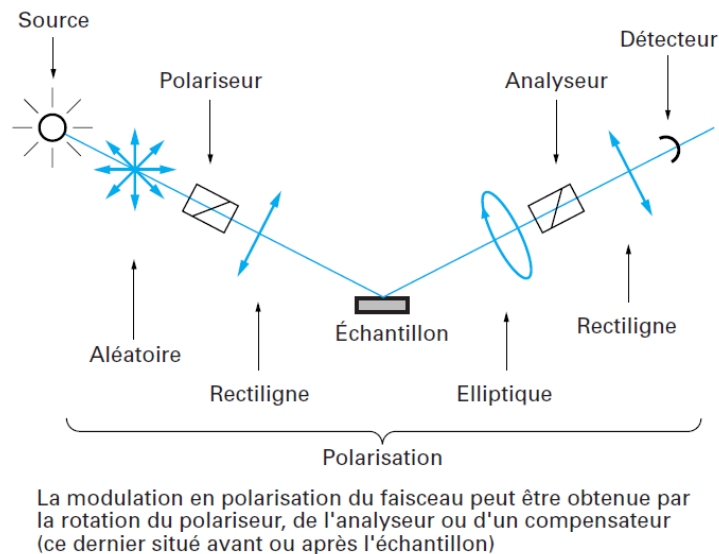


Figure 2.13 – Illustration d'un ellipsomètre à modulation par élément tournant.²⁷

V.3.2. Avantages, limites et contraintes

L'avantage de l'ellipsométrie est qu'elle est très facile, rapide, sans contact et c'est une technique de mesure non destructive. Cependant, bien que le procédé de mesure soit assez simple (et rapide), l'analyse des données mesurées peut être très complexe. Par conséquent, un modèle de référence doit être construit afin de pouvoir utiliser de manière fiable cette technique. Aussi, seul des matériaux transparents (ou transparents sur une partie de la plage de λ) peuvent être analysés avec cette technique de caractérisation si on souhaite obtenir des informations sur leur épaisseur.

V.4. Microscopie par Force Atomique AFM

V.4.1. Description

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique de microscopie qui permet de caractériser les variations de topologie des surfaces analysées.²⁸ Le principe est basé sur le balayage d'une surface avec une sonde AFM qui consiste en une pointe supportée par un « cantilever », et présenté en Figure 2.14. En raison des interactions entre la surface du matériau et la sonde AFM, il est possible de déterminer la distance entre les deux en chaque point analysé et donc de former une image. Dans ce travail, pour limiter la dégradation de sonde et la modification de la surface analysée (c'est-à-dire pour des couches minces), les mesures AFM ont été réalisées en utilisant le "Mode Tapping". Dans cette condition, le « cantilever » subit une oscillation forcée à haute fréquence (300 kHz). L'amplitude de l'oscillation est ajustée afin d'avoir un contact intermittent entre la surface de l'échantillon et la sonde

AFM. La mesure de l'amplitude et de la phase d'oscillation permet la reconstruction de la topographie de surface et de la composition chimique de la surface avec une résolution d'échelle atomique.

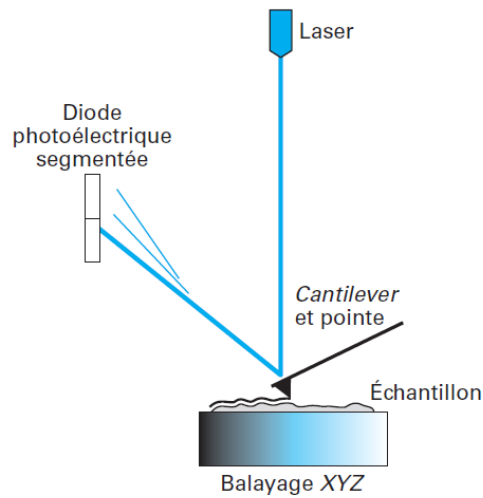


Figure 2.14 – Principe de la microscopie par force atomique AFM.²⁸

V.4.2. Avantages, limites et contraintes

La technique d'imagerie par force atomique AFM permet de descendre à une échelle d'observation très faible. Cette technique comporte plusieurs avantages. L'AFM permet la visualisation en 3D de l'échantillon, notamment de sa surface, ce qui donne des valeurs de rugosités précises des couches étudiées. Elle permet l'observation d'échantillons conducteurs ou non du courant électrique ainsi que celle de surfaces dites molles (en mode tapping). Les conditions d'utilisation ne nécessitent pas un important temps de préparation, notamment les mesures AFM peuvent être réalisées à l'air.

Un inconvénient majeur de l'AFM est que l'échantillon peut parfois être dégradé par la pointe d'analyse. Les hauteurs déduites de l'analyse par le système de balayage peuvent parfois être faussées (surtout en mode tapping) en fonction du type de pointe utilisée. Enfin, l'AFM, permet de descendre à très basse échelle, mais nécessite un temps d'analyse relativement long, non négligeable par rapport aux autres techniques de microscopie.

V.5. Microscopie électronique à balayage MEB

V.5.1. Description

Dans les microscopes électroniques, les échantillons sont imagés par des faisceaux d'électrons qui sont utilisés comme "sources d'éclairage".²⁹

C'est-à-dire qu'un faisceau d'électrons à une longueur d'onde de plusieurs ordres de grandeur plus courte que celle de la lumière, ce qui donne une résolution spatiale beaucoup plus élevée que celle

des microscopes optiques. Au lieu de lentilles optiques, les microscopes électroniques reposent sur des champs magnétiques et électrostatiques qui agissent comme des lentilles électroniques pour focaliser le faisceau d'électrons et former des images. Lorsqu'un faisceau d'électrons de haute énergie frappe un échantillon, diverses interactions entre les électrons et les atomes se produisent, comme on peut le voir à partir de la Figure 2.15. Ces interactions donnent des informations importantes sur la structure de la matière.

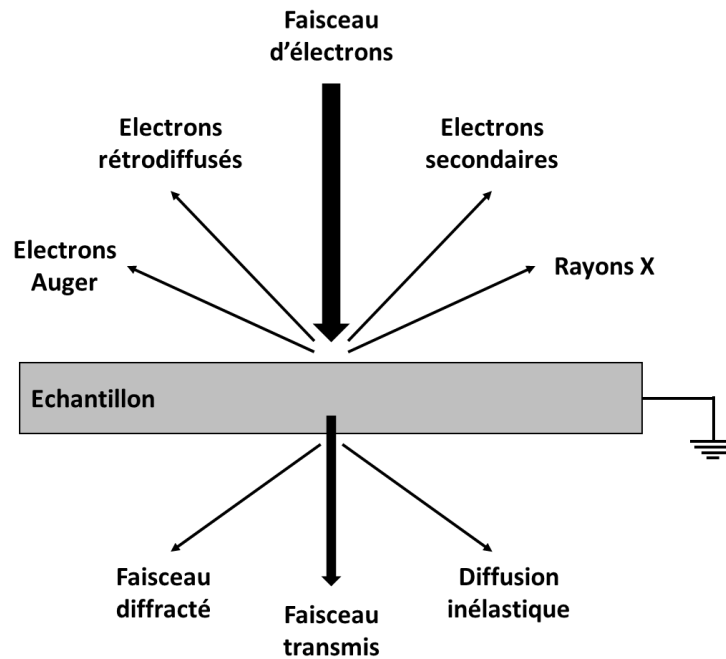


Figure 2.15 – Représentation des interactions résultant de l'application d'un faisceau électronique sur un échantillon.

Le principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage (MEB) est de construire une image point par point par déplacement d'un très fin faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon et par visualisation sur un écran d'un spot dont l'intensité est modulée par la grandeur d'un signal résultant de l'interaction des électrons avec l'échantillon. Un MEB est constitué de 3 parties principales : une source d'électrons, une optique électronique et une chambre d'observation ; à quoi il faut ajouter un système de détection des électrons et de formation de l'image.

Lorsque les électrons primaires rencontrent l'échantillon, ils subissent des chocs élastiques et inélastiques. Ce sont les électrons rétrodiffusés (chocs élastiques), Auger et secondaires (chocs inélastiques). Dans la microscopie électronique à balayage, on étudie les électrons rétrodiffusés et secondaires. Les électrons rétrodiffusés sont de fortes énergies contrairement aux électrons secondaires.

V.5.2. Avantages, limites et contraintes

Selon le grossissement voulu, l'imagerie par MEB est un outil facile à utiliser avec une acquisition rapide (moins de 5 min).

L'analyse MEB est réalisée en ultravide (Ultra-High Vacuum pour UHV) pour limiter les interactions entre les électrons et l'atmosphère de la chambre. Et pour atteindre plus rapidement l'ultravide, de petites chambres d'acquisition sont utilisées, ce qui oblige à couper les plaquettes avant l'observation. Cette technique est donc considérée comme une observation destructive.

Les couches minces peuvent être difficiles à observer par MEB en raison d'un effet de charge apparaissant lorsque l'échantillon n'est pas conducteur, ou pour une couche inférieure à 2 nm en raison du faible volume de matériau conducteur, notamment lorsqu'il est déposé sur une couche isolante. Enfin, le MEB ne peut donner qu'une approximation des dimensions car il n'est pas calibré.

V.6. Mesures électriques

V.6.1. Description

Dans le chapitre 1, les objectifs de ce travail de thèse ont été présentés : le développement de procédés de dépôt de couches d'oxydes. Ces oxydes seront utilisés dans des applications mémoires de type OxRAM, et seront donc caractérisés électriquement.

Deux caractérisations différentes ont été effectuées : l'évolution du courant sous l'application d'une rampe de tension nommée $I(V)$, et la capacité en fonction de la fréquence appelée $C(f)$ permettant de remonter à la permittivité (constante diélectrique) des isolants déposés. Pour réaliser ces mesures électriques, il est nécessaire d'avoir deux électrodes métalliques. La première est l'électrode inférieure (Bottom electrode) qui, dans toutes les mesures présentées dans ce manuscrit, est une couche de TiN d'une épaisseur de 35 nm (déposée par PVD ou « Physical Vapor Deposition »). Pour l'électrode supérieure (Top electrode), de l'or est évaporé à travers un masque constitué de plusieurs ouvertures d'un diamètre de 1,5 mm, sauf pour l'étude des courants de fuite de Ta₂O₅ PEALD/sélectif présentée dans le chapitre 5 où l'or est remplacé par le platine. Cette électrode a une épaisseur de quelques dizaines de nm (50 – 60 nm environ). La prise de contact est faite à l'aide de deux pointes, la première est mise en contact avec l'électrode inférieure et la seconde avec l'électrode supérieure. Un schéma illustrant le dispositif de caractérisation électrique des couches mince est montré Figure 2.16.

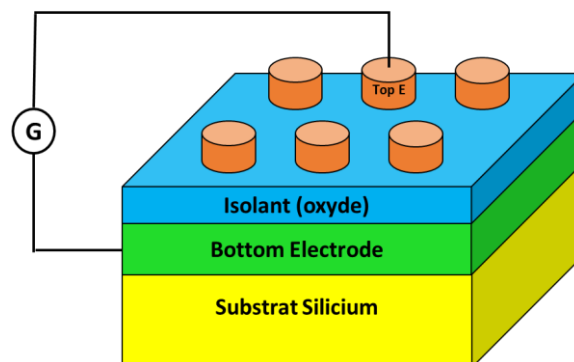


Figure 2.16 – Illustration de la prise des contacts sur l'électrode inférieure et l'électrode supérieure pour permettre la caractérisation des couches minces isolantes déposées.

V.6.2. Avantages, limites et contraintes

Le principal avantage de ce mode de prise de contact est qu'il permet une caractérisation électrique simple et rapide des isolants étudiés. En effet, il n'est pas nécessaire d'avoir des oxydes intégrés dans des structures connues (substrats structurés) qui nécessitent 2 à 3 semaines de fabrication. Ici, la caractérisation est réalisable juste après le dépôt. Aussi, le fait d'évaporer l'électrode supérieure à travers un masque permet de tester l'oxyde en plusieurs points, afin d'extraire une statistique.

Cependant, un inconvénient est la prise de contact de l'électrode inférieure. Pour poser la pointe sur cette électrode, l'oxyde est « gratté » en un point pour permettre de prendre le contact sur la couche inférieure servant d'électrode. Si cette électrode a une épaisseur trop petite, on aura également tendance à la retirer avec l'oxyde et le contact sera pris sur le substrat de silicium. C'est pour cela que la couche de TiN a une épaisseur de 35 nm, car elle limite ce risque contrairement à des couches TiN de 10 nm qui sont trop fines et dont la prise de contact est quasi impossible.

V.7. Spectroscopie des Photoélectrons-X XPS

La spectroscopie des photoélectrons par rayons X (XPS) ou la spectroscopie électronique pour l'analyse chimique (ESCA) est une méthode de spectroscopie électronique qui utilise des rayons X pour éjecter des électrons de leur niveau de cœur. C'est une technique d'analyse de surface (profondeur maximale d'environ 10 nm) qui peut être utilisée pour tous les solides, non destructive pour les matériaux et permettant la détection de tous les éléments excepter l'hydrogène et l'hélium.³⁰⁻³³ Cette technique est quantitative et permet la détermination de la composition chimique de l'échantillon analysé.

V.7.1. Principe

Le principe de la spectroscopie des photoélectrons est basé sur l'interaction entre une onde électromagnétique (rayons X) et un matériau (atomes). Comme un spectre XPS reflète directement la structure électronique d'un matériau, il fournit des informations sur la configuration électronique et sur les niveaux d'énergie des atomes. Le procédé d'émission des photoélectrons d'un solide est divisé en trois étapes :

1. Premièrement, les rayons X sont absorbés par les atomes et des photoélectrons sont émis (procédé d'émission de photoélectrons) ;
2. Ensuite, une partie des photoélectrons générés dans le solide se déplace vers la surface (longueur d'atténuation des électrons (profondeur d'échappement)) ;
3. Enfin, les photoélectrons qui ont atteint la surface sont émis dans le vide (fonction de travail).

Pour limiter toute interaction entre les photoélectrons émis et l'atmosphère de la chambre d'analyse, un vide poussé (UHV) de 10^{-8} Torr minimum est nécessaire. Ainsi, la profondeur d'analyse est définie par la deuxième étape d'atténuation des électrons, car plus le photoélectron est émis dans le matériau, plus il y aura de collisions et de pertes d'énergie.

Procédé d'émission des photoélectrons et fonction de travail

La surface de l'échantillon est irradiée par un faisceau de photons X. Des niveaux de cœur ayant une énergie plus faible que l'énergie des rayons X peuvent être excités et émettre un électron par effet photoélectrique, à une énergie donnée. La mesure de cette énergie cinétique donne des informations sur l'énergie de liaison des niveaux électroniques principaux de chaque élément comme le montre l'équation suivante :

$$E_k = h\nu - E_l - \Phi_{det} \quad (2.2)$$

où E_k est l'énergie cinétique de l'électron entrant dans le capteur (mesurée), $h\nu$ l'énergie des photons X (connue), E_l l'énergie de liaison de l'électron du niveau du cœur (référéncé en relation avec le niveau de Fermi de l'échantillon) et Φ_{det} fonction de travail du spectromètre (constante et connue).

L'analyse XPS permet d'accéder, avec une grande précision, à tous les niveaux d'énergie pour chaque élément présent à la surface de l'échantillon analysé. Les énergies de liaison sont spécifiques pour chaque élément et sont influencées par l'environnement chimique, c'est-à-dire par les liaisons chimiques de l'élément avec ses voisins.

Ainsi, l'XPS donne accès à des informations sur :

- L'identification qualitative et quantitative de tous les éléments présents à la surface de l'échantillon ;
- L'identification de l'environnement chimique pour chaque élément par l'analyse des changements de niveaux électroniques par rapport aux niveaux référencés.

Mais avant d'arriver à ces deux informations, trois notions doivent être introduites.

Libre parcours moyen des électrons

Les photoélectrons générés à l'intérieur d'un solide interagissent avec d'autres électrons, plasmons, phonons et perdent progressivement leur énergie. Ainsi, seuls les photoélectrons générés à proximité de la surface du solide peuvent s'échapper de l'échantillon dans le vide. Le libre parcours moyen des électrons (ou longueur d'atténuation des photoélectrons) est définie comme la distance moyenne à laquelle le nombre d'électrons s'échappant sans perte d'énergie due à la diffusion inélastique diminue jusqu'à $1/e$ (36,8%) de la valeur d'origine.³⁴ La longueur d'atténuation détermine physiquement

la région analysée en profondeur et varie de 4 à 10 nm en XPS, en fonction de la densité du matériau, de la conductivité et du coefficient d'atténuation de masse.

En pratique, la longueur d'atténuation est le libre parcours moyen inélastique empiriquement obtenu par la méthode dite de la couche supérieure, mais les résultats de la mesure varient considérablement en raison de l'influence de la diffusion élastique. Le libre parcours moyen inélastique, théoriquement calculé à partir de la fonction de perte d'énergie, peut également être utilisé à la place de la longueur d'atténuation.

Composition d'un spectre XPS

Les spectres obtenus en XPS sont composés de :

- Les pics de photoélectrons : ils correspondent aux photoélectrons émis par le niveau de cœur. De haute intensité, étroit et généralement symétrique, ces pics sont ceux utilisés pour l'analyse XPS. Ils sont référencés dans la littérature avec des énergies données en fonction de leurs voisins.³¹
- Les pics Auger : ils sont un produit de l'émission d'électrons Auger quand un électron du matériau supérieur prend la place d'un électron de cœur éjecté par photoémission. Grâce aux tables de référence, ils sont facilement identifiables et peuvent être utilisés pour la spectroscopie Auger. Leur énergie cinétique est indépendante de l'énergie de la source.
- Les pics satellites « shake up » et « shake off » : des phénomènes de « shake up » se produisent lorsque des transitions supplémentaires du niveau d'énergie des électrons ont lieu pendant le procédé d'émission de photoélectrons. Le « shake off » est un changement soudain du potentiel coulombien lorsque l'électron photo-éjecté traverse la bande de valence.
- Les pics de type Plasmon : ils proviennent d'excitations collectives de la bande de valence. Les plasmons extrinsèques sont excités car les photoélectrons énergétiques se propagent à travers le solide après le procédé photoélectrique. Le plasmon intrinsèque correspond lui à la réponse du solide à la création soudaine d'un trou dans le niveau de cœur dans l'un des atomes.
- Le « Background » : Les électrons émis dans l'échantillon peuvent subir des collisions inélastiques modifiant ainsi l'énergie de l'électron enregistré par le système de détection. Ces procédés de perte d'énergie se traduisent par un « background » provenant d'états électroniques autres que les énergies caractéristiques pour les lignes photoélectriques, mais le « background » prend en outre un caractère déterminé par la distribution de probabilité pour les électrons avec une énergie cinétique donnée subissant une modification de leur

valeur initiale. Seuls des modèles empiriques peuvent être utilisés pour soustraire le « background » dans un spectre.³⁵

Les effets de charge

Il est à noter que l'analyse XPS d'un échantillon isolant conduit à des effets de charge à la surface. Cette charge est provoquée par des charges résiduelles positives, provenant de l'émission de photoélectrons, qui ne peuvent pas se décharger en raison des propriétés isolantes du matériau. Les charges créent un potentiel de surface qui peut ralentir le photoélectron et ainsi déplacer les énergies de liaison mesurées vers des énergies plus élevées. Il est possible de réduire cet effet en utilisant un « flood gun » qui neutralise la surface de l'échantillon ou en soustrayant un facteur de correction de charge de toute l'énergie de liaison en utilisant des pics de référence.³⁰

V.7.2. Analyse standard

Analyse quantitative

L'intensité maximale dans un spectre de photoélectrons due à un élément est généralement déterminée par trois facteurs principaux : la (les) section(s) de photoionisation (σ), le libre parcours moyen électronique (λ) et la transmission de l'analyseur (T). L'intensité maximale (I_i) de l'élément i dans un échantillon uniforme est exprimée dans l'équation suivante :

$$I_i = C_i \sigma(\sigma_0, \alpha, \beta) \lambda(s E_i) T(E_i) \quad (2.3)$$

où C_i est la concentration de l'élément i , σ_0 la section transversale de photoionisation totale, α l'angle entre les directions d'incidence des photons (X-Ray) et l'émission de photoélectrons, β le paramètre d'asymétrie indiquant la dépendance angulaire du photoélectron émis, et E_i l'énergie cinétique des électrons de l'élément i . Le libre parcours moyen des électrons mentionné ici est le libre parcours moyen inélastique déterminé par l'énergie cinétique des électrons et la nature de la surface. La transmission de l'analyseur varie en fonction de l'énergie cinétique des électrons analysés.

Il y a deux méthodes principales pour l'analyse quantitative par XPS. L'une utilise des échantillons standards et les autres facteurs de sensibilité relative. En raison de l'impossibilité d'utiliser un échantillon standard pour l'analyse de nouveaux matériaux, des facteurs de sensibilité relatifs ont été utilisés dans cette étude. Si R_i est le facteur de sensibilité relative de l'élément i , la concentration C_i est exprimée dans l'équation suivante :

$$C_i = (I_i/R_i) / \sum_j (I_j/R_j) \quad (2.4)$$

où j parcourt tous les éléments présents. R_i est donné par $R_i = \sigma \lambda(s, E_i) T(E_i)$.

L'équation indique que la méthode du facteur de sensibilité relative nécessite la section efficace de photoionisation et la transmission de l'analyseur, en plus du libre parcours moyen électronique. La sensibilité de détection de l'XPS, bien qu'elle varie avec le type d'éléments et d'échantillon, est inférieure à 1 % at..

Analyse qualitative

Un examen plus détaillé de la forme des pics peut fournir des informations concernant les environnements chimiques des atomes.

Les atomes, dans différents environnements chimiques, éprouvent différents effets de « screening » et de relaxation, et en tant que tels, présentent des énergies de liaison légèrement différentes. Un pic XPS peut donc être vu comme un nombre de pics superposés.

Chaque environnement crée une forme de pic simulant l'élargissement expérimental et instrumental des niveaux d'énergie. L'ajustement du pic implique de tenter de raccorder les spectres obtenus expérimentalement avec un certain nombre de ces pics, sous des contraintes appropriées. Typiquement, la largeur maximale à mi-hauteur (FWHM) et les formes de ligne faites de Lorentzienne et Gaussienne sont constantes pour tous les pics, les changements d'énergie de liaison entre les pics sont renseignés par la littérature³¹ et les bases de données.³⁶

La pertinence d'un élément simulé peut être jugée manuellement en s'assurant que la caractéristique principale du spectre est présente ou en minimisant une valeur de R^2 calculée par des programmes informatiques. En pratique, un mélange des deux est généralement utilisé.

V.7.3. Analyse angulaire (PARXPS)

La profondeur à laquelle l'échantillon est sondé en XPS dépend d'un certain nombre de facteurs, y compris la matrice de l'échantillon, la composition et l'énergie cinétique des photoélectrons, et se situe généralement entre 4 et 10 nm. Si l'échantillon n'est pas homogène, l'analyse XPS échantillonnera une gamme de compositions et renverra une moyenne pondérée. Idéalement, par conséquent, toute analyse XPS devrait consister à déterminer un profil en profondeur de concentration complet dans le volume analysé. Dans de nombreux échantillons, cela peut être accompli au moyen d'une gravure ionique. Cependant il y a des cas où la gravure ionique est inappropriée, par exemple quand l'échantillon est très mince ou contient des composés migrants facilement (O ou N), et que donc l'échantillon pourrait alors subir une dégradation chimique par la gravure. Dans ce cas, il est possible d'utiliser un XPS à angle résolu (PARXPS) dans lequel l'échantillon ou le capteur est incliné de manière à faire varier l'angle entre l'axe de l'analyseur de photoélectrons et la normale à la surface de l'échantillon.

La base de la méthode d'analyse dépendante de l'angle peut être vue dans le $\cos \Phi$ dépendance du signal électronique. Pour une énergie d'électrons donnée, la variation de l'angle de décollement modifie la profondeur d'évacuation moyenne effective entre sa pleine valeur à $\Phi = 0^\circ$ et un minimum aux angles de prise de vue en perspective. La profondeur de sondage totale est limitée à environ trois fois le libre parcours inélastique (typiquement <10 nm) tandis que la résolution de profondeur est généralement limitée par l'erreur expérimentale dans la mesure de l'intensité. Pour l'exemple d'une couche homogène lisse de l'élément A d'épaisseur d sur un substrat B, les intensités normalisées sont données par :

$$I_A/I_A^0 = 1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{A,A}^0 \cos\Phi}\right) \quad (2.5)$$

$$I_B/I_B^0 = 1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{B,A}^0 \cos\Phi}\right) \quad (2.6)$$

où $\lambda_{A,A}^0$ est le libre parcours moyen inélastique des électrons A dans A et $\lambda_{B,A}^0$ est celui des électrons B dans A.

V.7.4. Avantages, limites et contraintes

Le temps d'acquisition nécessaire pour obtenir un rapport signal / bruit élevé en PARXPS est augmenté d'un facteur dix environ par rapport à une mesure standard car l'intensité qui arrive sur les huit capteurs (huit angles de mesures) correspond à moins d'un huitième du signal total émis

La pénétration des rayons X dans le matériau suit une loi de Monte Carlo, ce qui entraîne une réponse non linéaire du matériau en fonction de la profondeur. L'information du milieu de la profondeur de pénétration est la plus intense. De plus, le signal du matériau volumique est réduit par l'absorption des couches supérieures (cf paragraphe longueur d'atténuation).

Tout cela conduit à une extraction difficile des informations de profondeur et ne le rend possible qu'avec un logiciel dédié.

V.8. Transfert sous vide par valise « Pfeiffer »

V.8.1. Description

Depuis quelques années, il est possible de réaliser des caractérisation *quasi in situ* en salle blanche du LETI avec l'utilisation de la valise « Pfeiffer » qui permet le transfert sous vide d'un substrat après un procédé de dépôt ou de gravure vers un équipement de caractérisation.

Pour permettre ce transfert, l'équipement de dépôt et celui de caractérisation doivent chacun être équipés du module permettant l'entrée/sortie d'un substrat sous vide dans une valise.³⁷ L'équipement de

dépôt AlatCVD300 est équipé de ce module ainsi que plusieurs outils de caractérisations qui sont regroupé dans une plateforme nommée Impact. Cette plateforme permet des analyses physico-chimiques, d'interfaces, de stœchiométrie, de profils chimiques, des mesures d'épaisseurs, des propriétés optiques ou encore des analyses de défauts ou de contraintes. Pour cela, un XPS, un ellipsomètre, un Raman et un module de photoluminescence sont dotés du module « Pfeiffer ». Une illustration du transfert sous vide via une valise d'un équipement A vers B est montrée Figure 2.17.

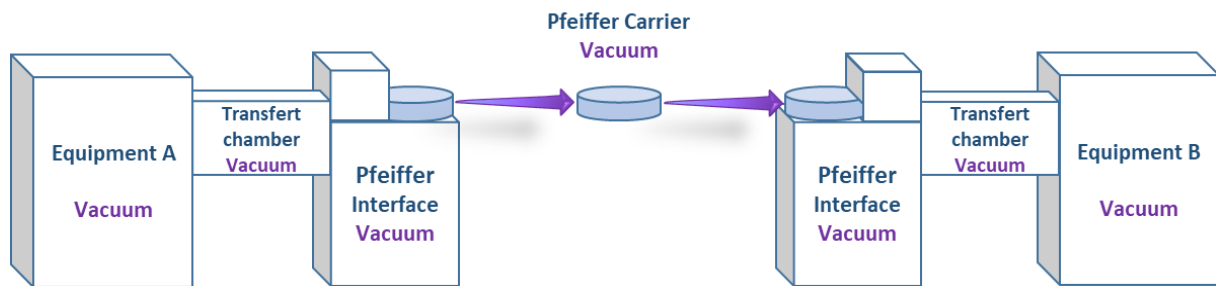


Figure 2.17 – Illustration du transfert d'un substrat sous vide de l'équipement de dépôt AltaCVD (A) à l'outil de caractérisation (B) en utilisant une valise sous vide.

V.8.2. Avantages, limites et contraintes

L'avantage évident du transfert sous vide des substrats est qu'il permet la caractérisation *quasi in situ* de couches minces déposées dans l'AltaCVD300 sans aucune contamination extérieure, notamment celle de la remise à l'atmosphère des substrats, à condition que l'équipement de caractérisation puisse accepter cette valise « Pfeiffer ».

En salle blanche, chaque équipement (dépôt/gravure/lithographie/caractérisation...) a un niveau de contamination. Il est alors important de noter que les équipements de caractérisation de la plateforme impact ont le degré de contamination maximum, car de nombreuses études y sont réalisées (oxydes, métaux, résines, polymères, copolymères, graphène, III-V, ...). L'AltaCVD300 a un niveau moins élevé de contamination. Cela veut dire, qu'un substrat ayant été analysé avec un outil de la plateforme Impact ne pourra pas être redirigé vers notre équipement de dépôt.

Enfin, une dernière limitation est le fait que le transfert d'un équipement A vers B ne doit pas dépasser 30 minutes. En effet, si il dépasse 30 minutes, une légère contamination carbone sera détectée.

VI. Références bibliographiques du chapitre 2

- ¹ Hugh O. Pierson, *Handbook of chemical vapor deposition: principles, technology and applications*. William Andrew, 1999.
- ² Daniel Mark Dobkin, and Michael K. Zuraw. *Principles of chemical vapor deposition*. Springer Science & Business Media, 2013.
- ³ Fabien Piallat. *Plasma assisted chemical deposition (CVD/ALD) and integration of Ti(Al)N and Ta(Al)N for sub-20 nm metal gate*. Diss. Grenoble, 2014.
- ⁴ D. P. Adams, et al. "Island structure evolution during chemical vapor deposition." *Surface science* **371.2-3** (1997): 445-454.
- ⁵ Svante Arrhenius. "Über die Änderung der Stärke schwacher Säuren durch Salzzusatz." *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **31.1** (1899): 197-229.
- ⁶ A. V. Eletsii., and B. M. Smirnov. "Dissociation of molecules in plasma and gas: the energy." *Pure and Applied Chemistry* **57.9** (1985): 1235-1244.
- ⁷ N. Schneider and F. Donsanti, "Atomic Layer Deposition (ALD)", *Techniques de l'ingénieur* **RE253** (2016).
- ⁸ Riikka L. Puurunen "A short history of atomic layer deposition: Tuomo Suntola's atomic layer epitaxy." *Chemical Vapor Deposition* **20.10-11-12** (2014): 332-344.
- ⁹ Steven M. George "Atomic layer deposition: an overview." *Chemical reviews* **110.1** (2009): 111-131.
- ¹⁰ Riikka L. Puurunen. "Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process." *Journal of applied physics* **97.12** (2005): 9.
- ¹¹ Ville Miikkulainen, et al. "Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends." *Journal of Applied Physics* **113.2** (2013): 2.
- ¹² Richard W. Johnson, Adam Hultqvist, and Stacey F. Bent. "A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications." *Materials today* **17.5** (2014): 236-246.
- ¹³ Francisco Zaera. "Mechanisms of surface reactions in thin solid film chemical deposition processes." *Coordination Chemistry Reviews* **257.23-24** (2013): 3177-3191.
- ¹⁴ Francisco Zaera. "The surface chemistry of atomic layer depositions of solid thin films." *The journal of physical chemistry letters* **3.10** (2012): 1301-1309.
- ¹⁵ Riikka L. Puurunen, and Wilfried Vandervorst. "Island growth as a growth mode in atomic layer deposition: A phenomenological model." *Journal of Applied Physics* **96.12** (2004): 7686-7695.

- ¹⁶ J. Kools. "Réacteurs ALD", *Techniques de l'ingénieur*, **RE254** (2016).
- ¹⁷ C. Vallée. "ALD assistée par plasma (PEALD)", *Techniques de l'ingénieur* **RE260** (2016).
- ¹⁸ Timo Hatanpää, Mikko Ritala, and Markku Leskelä. "Precursors as enablers of ALD technology: Contributions from University of Helsinki." *Coordination Chemistry Reviews* **257.23-24** (2013): 3297-3322.
- ¹⁹ Markku Leskelä, and Mikko Ritala. "Atomic layer deposition chemistry: recent developments and future challenges." *Angewandte Chemie International Edition* **42.45** (2003): 5548-5554.
- ²⁰ Mikko Ritala, et al. *Chemical vapour deposition: precursors, processes and applications*. Royal Society of Chemistry, 2008.
- ²¹ Ernst Granneman, et al. "Batch ALD: Characteristics, comparison with single wafer ALD, and examples." *Surface and coatings technology* **201.22-23** (2007): 8899-8907.
- ²² Jean-Marcel Rax. *Physique des plasmas: cours et applications*. Dunod, 2005.
- ²³ H. B. Profijt, et al. "Plasma-assisted atomic layer deposition: basics, opportunities, and challenges." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **29.5** (2011): 050801.
- ²⁴ F. De Bergevin. "X-ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications ed J Daillant and A Gibaud." (1999): 3-59.
- ²⁵ N. Broll. "Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X", *Techniques de l'ingénieur* **P1080 V2** (1996).
- ²⁶ Duane M. Moore, and Robert C. Reynolds. *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Vol. **332**. New York: Oxford university press, 1989.
- ²⁷ F. Bernoux. "Ellipsométrie - Théorie", *Techniques de l'ingénieur* **R6490** (2003).
- ²⁸ J.C. Rivoal and C.Frétigny, "Microscopie à force atomique (AFM)", *Techniques de l'ingénieur* **R1394** (2005).
- ²⁹ Sirona Valdueza-Felip. *Characterization techniques*. UJF, 2013.
- ³⁰ D. Briggs and M. P. Seah. *Practical surface analysis by Auger and X-Ray photoelectron spectroscopy*. John Wiley and Sons, 1983.
- ³¹ J. Moulder. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Eds. Jill Chastain, and Roger C. King. Eden Prairie, Minnesota: Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992.

³² Tran Minh Duc. "Analyse de surface par ESCA: Analyse élémentaire et applications." *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation* **P2626** (1998).

³³ Tran Minh Duc. "Analyse de surface par ESCA. Principe et instrumentation." *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation* **P2625** (1998).

³⁴ Aleksander Jablonski, and Cedric J. Powell. "Relationships between electron inelastic mean free paths, effective attenuation lengths, and mean escape depths." *Journal of electron spectroscopy and related phenomena* **100.1-3** (1999): 137-160.

³⁵ Dominik Jaeger, and Jörg Patscheider. "A complete and self-consistent evaluation of XPS spectra of TiN." *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **185.11** (2012): 523-534.

³⁶ National Institute of Standards and Technology. NIST XPS. *Database*, 2012.

³⁷ B. Pelissier, et al. "XPS analysis with an ultra clean vacuum substrate carrier for oxidation and airborne molecular contamination prevention." *Microelectronic engineering* **85.1** (2008): 151-155.

Chapitre 3 – Développement de dépôts d’oxydes par ALD – Compréhension des paramètres et des mécanismes de croissance

I. Introduction

Nous étudions ici les mécanismes de croissance des dépôts d’oxydes de titane et de tantale. Ces oxydes sont étudiés pour des applications de mémoires résistives ReRAM comme alternative à la technologie standard flash. Le principe de fonctionnement est basé sur un changement de résistivité d’un matériau, qui est un oxyde dans notre cas, d’un état hautement résistif (0 en binaire) à faiblement résistif (1 en binaire) via un champ électrique appliqué à ses bornes.^{1,2}

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons particulièrement au développement des procédés de dépôts, notamment en étudiant tous les paramètres qui entrent en jeu, ceux liés à l’équipement lui-même et ceux liés à la technique de dépôt utilisée. Il est nécessaire de faire ce travail de référence avant de faire évoluer le procédé en ajoutant une étape de gravure pour la réalisation de dépôts sélectifs. Il s’agit donc de qualifier les oxydes déposés, c’est-à-dire qu’ils aient les propriétés attendues telles que rapportées dans la littérature.

Dans un premier temps, les paramètres liés à l’équipement et notamment à son système d’injection seront étudiés avant de développer les procédés PEALD des deux oxydes TiO_2 et Ta_2O_5 .

II. Dépôt de l’oxyde de titane TiO_2 par voie chimique MOCVD pour l’étude de l’influence des paramètres du système d’injection

II.1. Contexte / Méthodologie

Dans cette partie, nous développons un procédé de dépôt de type MOCVD thermique afin d’extraire les paramètres d’injection des précurseurs liquides. Dans cette technique de dépôt, les deux réactifs sont introduits simultanément dans la chambre de réaction. La vitesse de croissance du dépôt est définie en épaisseur déposée par unité de temps ($\text{\AA}\cdot\text{min}^{-1}$ dans notre cas).

Nous utilisons le mode CVD, plus simple et plus rapide que l’ALD, pour obtenir les conditions d’injections optimales des précurseurs liquides. La simplicité relative du mode CVD nous permet de mieux observer et appréhender les variations sur nos couches induites par les conditions d’injection.

L’étude porte sur le dépôt d’oxyde de titane TiO_2 . Tous les dépôts réalisés dans cette partie sont faits sur des substrats de silicium 300 mm avec la présence d’un oxyde natif en surface. Aucun pré traitement n’est réalisé. Les résultats présentés (épaisseur et densité) sont déduits de mesures XRR

II.2. Précurseur de titane TDEAT

Plusieurs précurseurs de titane de type métal-organique existent dans le commerce. Cependant, cinq précurseurs sont majoritairement utilisés pour le dépôt d'alliages de titane. Il s'agit du Tetrakis (DiEthyl Amino) Titanium, du Tetrakis (DiMethyl Amino) Titanium, du Tetrakis (Ethyl Mehtyl Amido) Titanium, de l'isopropoxyde Titanium et du tétrachlorure Titanium.³⁻⁵

Sur l'équipement AltaCVD300, c'est le TDEAT qui a été choisi. En effet, avant ce travail de thèse, l'équipement était utilisé pour déposer des nitrures métalliques tels que le TiN. Pour ce type de dépôt, le TDEAT était le meilleur choix car il présente une bonne décomposition à basse température et les films obtenus ont une résistivité plus faible que ceux obtenus avec du TDMAT.⁶ La molécule de TDEAT est donc utilisée dans ces travaux pour développer la croissance de l'oxyde de titane TiO₂ et est présentée en Figure 3.1. Ce précurseur est constitué d'un atome central de titane qui est lié quatre fois à un ligand amine de type N-(C₂H₅)₂.

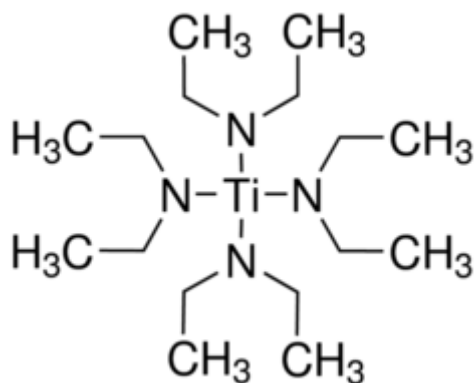


Figure 3.1 – Formule chimique de la molécule de précurseur titane TDEAT.

II.3. Température du substrat et détermination de la fenêtre CVD du dépôt de TiO₂

Pour tous les procédés de dépôt par voie chimique, un des paramètres clé est la température à laquelle la réaction a lieu. En effet, la température est le paramètre qui permet d'apporter l'énergie nécessaire pour activer la décomposition du précurseur et les sites de nucléation en surface d'un substrat.

La gamme de température d'un dépôt CVD dépend principalement des propriétés du précurseur et du gaz réactif utilisé. Pour déposer une couche, la température doit être suffisamment haute pour activer le mécanisme de dépôt. Cependant, cette température ne doit pas être trop importante, afin de ne pas se retrouver sur un plateau qui correspondrait à une région d'appauvrissement du dépôt en précurseur.^{7,8}

Pour déterminer le régime de croissance, nous réalisons cinq dépôts à cinq températures différentes (250°C, 325°C, 375°C, 400°C et 450°C). Le dépôt de type MOCVD est ici réalisé en utilisant

du TDEAT en précurseur de titane et du dioxygène O₂ comme gaz oxydant. L'oxygène est dilué dans de l'argon (O₂/Ar 250sccm/2500sccm) et la pression dans la chambre est fixée à 2 Torr.

Les vitesses de dépôt obtenues ainsi que les densités mesurées sont présentées Figure 3.2, en échelle logarithmique pour la vitesse de dépôt en fonction de l'inverse de la température afin d'illustrer son évolution suivant une loi d'Arrhenius. Cette loi permet de décrire la variation de la vitesse de dépôt ou vitesse de la réaction chimique, en fonction de la température (équation 3.1).⁹

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (3.1)$$

Dans cette formule, k est une variable apparentée à la vitesse de réaction, A un facteur pré exponentiel, E_a l'énergie d'activation (J.mol⁻¹), T la température en Kelvin et R la constante des gaz parfaits (8,31 J.mol⁻¹.K⁻¹).

Comme attendu, la vitesse de dépôt augmente avec la température en suivant la loi d'Arrhenius. En considérant la pente a (équation 3.2) de la droite obtenue entre 250°C et 450°C, on trouve l'énergie d'activation E_a qui vaut ici 0,724 eV.

$$pente = a = T \times \ln \frac{A}{k} \quad (3.2)$$

En sachant que 1 KJ.mol⁻¹ équivaut à 1,04×10⁻² eV.

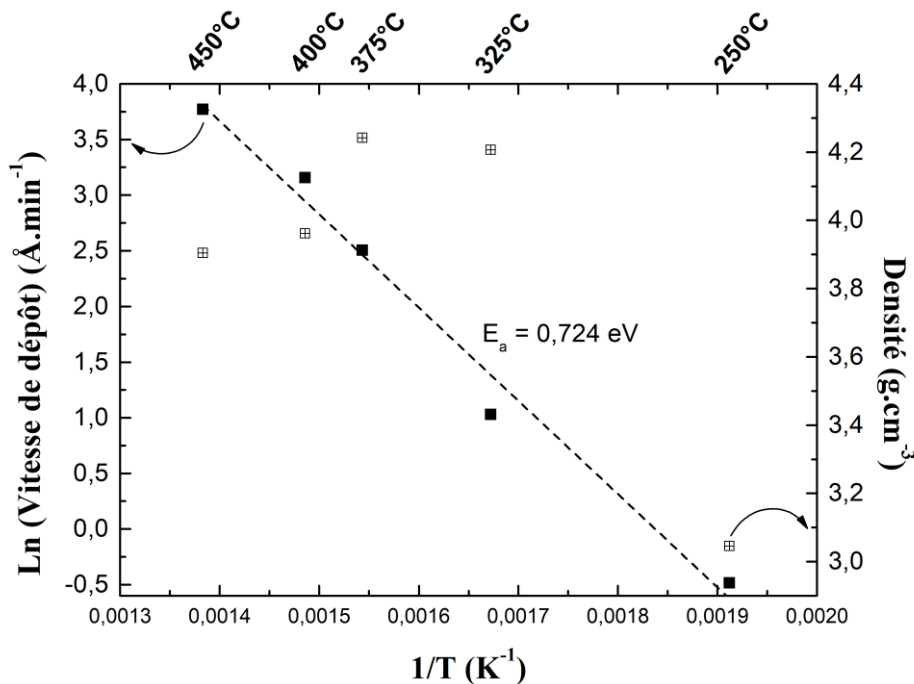


Figure 3.2 – Etude de l'évolution de la vitesse de croissance et de la densité du TiO₂ déposé en mode CVD en fonction de la température du substrat.

Le dépôt de TiN en MOCVD dans l'AltaCVD300, utilisant la même molécule de précurseur TDEAT, et en présence de NH₃ en remplacement de O₂, a une énergie d'activation E_a de 0,480 eV.¹⁰

Cela veut donc dire que O_2 utilisé pour déposer TiO_2 est un gaz moins réactif que NH_3 , utilisé lui pour déposer des films de TiN .

Dans la suite de cette étude, les dépôts CVD seront réalisés à une température de $400^\circ C$. A cette température, le dépôt est gouverné par la thermique (mode CVD) et la densité mesurée du TiO_2 est celle attendue autour de $3,9 \text{ g.cm}^{-3}$.¹¹ Cette température de dépôt est haute par rapport à celle utilisée en générale pour un procédé ALD. Cela est dû au gaz réactif O_2 utilisé. Ce gaz est très stable et n'est donc pas le meilleur choix pour des dépôts d'oxyde en mode CVD car il nécessite un apport en énergie très important pour le rendre réactif (d'où une température haute de $400^\circ C$).¹² Des gaz plus adéquats sont l'ozone O_3 ou l'eau H_2O par exemple.¹³ Cependant dans cette partie, nous étudions simplement les conditions d'injection et ne cherchons pas encore les conditions optimales de croissance du TiO_2 .

II.4. Etude et influence des paramètres de claquage des injecteurs sur le procédé MOCVD

Comme expliqué et illustré dans le chapitre 2, nous utilisons un système d'injection comportant deux injecteurs. Ce système d'injecteurs permet d'introduire de façon pulsé un précurseur (ici TDEAT) dans la chambre de dépôt. Le précurseur liquide, contenu dans un « canister », est amené jusqu'au système d'injection par un gaz vecteur qui est de l'hélium. Le système d'injection nous permet d'injecter le précurseur liquide sous forme de gaz dans le réacteur.

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte quand on réalise un pulse de précurseur :

- La fréquence d'injection en Hertz
- Le temps d'ouverture du premier injecteur, appelé injecteur liquide
- Le temps d'ouverture du second injecteur, appelé injecteur gaz ou injecteur de mélange
- La température à laquelle se trouve le système d'injection.

Enfin, un paramètre important à prendre en compte, et qui est principalement dépendant de la fréquence d'injection et du temps d'ouverture du premier injecteur, est la quantité de précurseur utilisé pour réaliser un dépôt. En effet, les précurseurs utilisés en ALD/CVD sont en général coûteux, ce coût étant porté par le rendement de synthèse de la molécule et la pureté du produit. Il est donc important d'avoir le meilleur ratio possible entre la quantité de précurseur injecté au cours du procédé et la quantité de précurseur non consommé par la réaction sur le substrat. Il faut avoir suffisamment de précurseur pour permettre la croissance d'une couche avec la qualité et les propriétés voulues dans la chambre tout en envoyant le moins possible de précurseur au puits de pompage. Dans nos dépôts plusieurs conditions ont été testées. La condition avec le moins de précurseur injecté (fréquence à 0,5 Hz et ouverture de l'injecteur liquide de 2 ms) a apporté les meilleurs résultats, ainsi qu'une très bonne homogénéité du dépôt sur l'ensemble d'un substrat 300 mm.

Il est important de noter que le temps d'ouverture du second injecteur est supérieur à celui du premier afin de s'assurer que tout le précurseur présent dans la partie appelée chambre de mélange (ou « mixing chamber »), soit bien évacué. On a donc tendance à fixer l'ouverture du second injecteur au temps maximal, mais cela n'est pas souhaitable en réalité car un problème de pression apparaît alors dans la chambre de dépôt. Pour vaporiser le précurseur présent dans la chambre de mélange, on utilise un gaz vecteur (hélium) à 2,5 bars. Si le temps d'ouverture du second injecteur est trop important, alors la vanne (« throttle valve ») gérant la pression de travail dans la chambre, fixée à 2 Torrs pour tous nos procédés, arrive à la limite de sa capacité. Elle ne peut alors plus assurer le contrôle de la pression. Dans nos développements de procédé, le temps d'ouverture maximal de l'injecteur gaz, sans influencer la pression de la chambre, est de 300 ms. Au-dessus de cette valeur, la « throttle valve » n'arrive plus à réguler correctement la pression dans la chambre de dépôt.

II.5. Influence de la température du système d'injection sur le dépôt CVD de TiO_2

Le dernier paramètre à prendre en compte au niveau du système d'injection est la température du pot d'injection, qui par défaut est fixée à 90°C . On prend en référence un dépôt durant 300 secondes à 400°C . Nous avons testé deux températures, 50°C et 90°C . Les résultats XRR sont présentés en Figure 3.3. En réalisant le dépôt référence à 50°C , nous n'avons plus que 3,0 nm d'oxyde déposé en 300 secondes, comparé au 11,7 nm de TiO_2 obtenue à 90°C . On peut supposer qu'à la température de 50°C , le précurseur a du mal à se vaporiser. Après la remise de la température du pot d'injection à 90°C , nous avons noté un dépôt très épais pour le procédé référence (épaisseur supérieure à 70 nm !). Après le passage de plusieurs plaques, on retrouve les conditions initiales où l'on déposait 11,7 nm de TiO_2 .

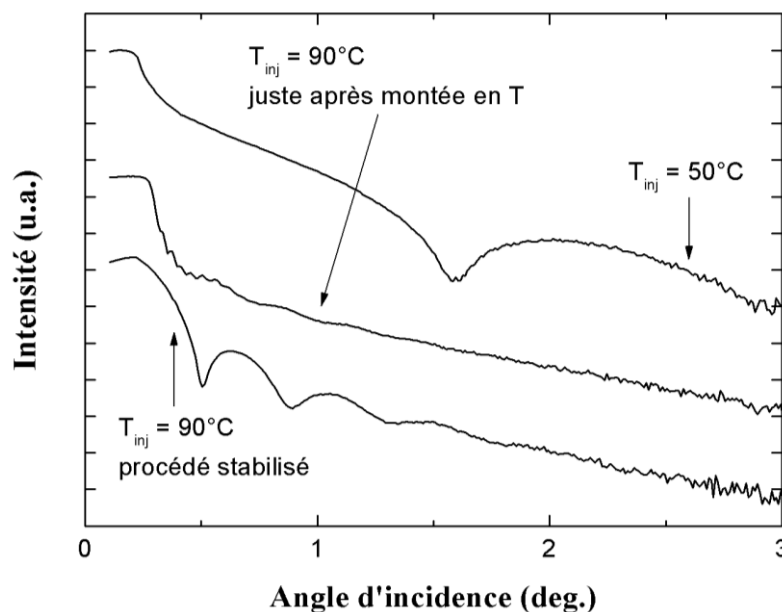


Figure 3.3 – Mesures XRR permettant l'étude de l'influence de la température du système d'injection sur la vitesse de dépôt du procédé MOCVD développé.

L'hypothèse que l'on émet ici, c'est qu'à une température de 50°C, le précurseur n'est pas totalement vaporisé et a tendance à se condenser sur les murs du pot de vaporisation. Quand on remet la consigne à 90°C, alors le dépôt est très important car le précurseur condensé dans le pot de vaporisation s'évapore et s'ajoute au précurseur injecté durant le procédé. Après plusieurs procédés réalisés avec un système d'injection à 90°C, il n'y a plus de précurseur stocké dans la chambre de vaporisation et l'on retrouve notre point de procédé standard. Pour la suite de ce travail, les injecteurs sont donc réglés à 90°C.

II.6. Conclusion

Dans cette partie, l'influence des paramètres d'injection sur le dépôt d'oxyde de titane par MOCVD a été étudiée et discutée. Les conditions d'injections optimales ont été déterminées et seront utilisées par la suite pour le développement des dépôts de TiO_2 et Ta_2O_5 en mode PEALD. Ces conditions sont une fréquence d'injection de 0,5 Hz, avec un temps d'ouverture de 2 ms pour l'injecteur 1 (liquide) et de 300 ms pour l'injecteur 2 (gaz). Enfin, la température du système d'injection sera définitivement fixée à 90°C.

Aussi, nous avons pu noter que l'utilisation du dioxygène O_2 n'est pas très favorable à la croissance de TiO_2 car il implique une température de procédé élevée afin de le rendre réactif. L'utilisation d'un plasma semble alors être nécessaire pour permettre la croissance d'oxydes en ALD afin de diminuer la température de dépôt.

III. Dépôts de l'oxyde de titane TiO_2 en mode ALD avec assistance plasma

III.1. Contexte / Méthodologie

Le développement du dépôt de TiO_2 en mode PEALD dans l'équipement AltaCVD300 est décrit dans cette partie. En ALD, l'activation des sites de nucléation est réalisée par exposition successive à un réactif chimique après saturation du précurseur à la surface du substrat. Plusieurs paramètres sont à prendre en compte en ALD :

- La température du substrat : pour permettre le dépôt d'une monocouche de précurseur, on doit être dans une fenêtre de température bien précise. La saturation de surface permet d'avoir une croissance linéaire.
- La quantité de précurseur injectée : on doit injecter suffisamment de précurseur dans la chambre pour permettre la saturation de surface du substrat et sans excès pour limiter sa consommation.

- Le temps de purge : l'étape de purge permet de retirer l'excès de précurseur présent dans la chambre suite à son injection. Après cette étape, le précurseur est présent uniquement à la surface du substrat.
- Le flux de gaz réactif : comme pour l'injection du précurseur, le flux de gaz réactif a été adapté afin d'obtenir une réaction complète avec le précurseur présent à la surface du substrat.

Il est à noter que d'autres paramètres sont importants dans un procédé de dépôt, comme la pression de la chambre de dépôt, ce qui peut notamment influencer l'homogénéité du dépôt.

L'étape durant laquelle un gaz réactif est introduit dans la chambre de dépôt peut être complétée par une étape d'activation plasma. Dans ce cas, la méthode de dépôt est appelée Plasma Enhanced ALD (PEALD) ou ALD assistée plasma.

La méthode PEALD est celle développée ici pour le dépôt d'oxyde de titane TiO_2 en utilisant un plasma O_2 réactif. Le plasma permet la dissociation de O_2 en radicaux O^* réactifs. Tous les dépôts réalisés dans le développement du procédé sont faits sur des substrats de silicium avec la présence d'oxyde natif. Les couches déposées sont caractérisées par XRR, XPS, XRD et ellipsométrie.

III.2. Composition du plasma et impact sur le substrat de Silicium

Le plasma utilisé dans nos dépôts doit être oxydant pour permettre la croissance des oxydes souhaités. Dans notre équipement, nous n'avons qu'un seul gaz réactif qui peut jouer le rôle d'oxydant, c'est le dioxygène O_2 .

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte dans un plasma. La puissance RF du générateur, la pression de la chambre, le(s) gaz utilisé(s) et éventuellement leur ratio si on utilise un mélange de gaz. La combinaison optimale de tous ces paramètres permet d'obtenir un plasma à la fois stable et uniforme.

Dans notre cas, le plasma utilisé est un mélange de gaz O_2/Ar de 250sccm/2500sccm (ratio 1/10), à une pression de 2 Torr. La puissance RF du générateur plasma est fixée à la plus basse valeur possible pour allumer le plasma, soit 75W. En effet, notre réacteur plasma étant de type capacitif, directement au contact du substrat dans la chambre, la puissance doit être la plus faible possible pour limiter les défauts induits par ce dernier, notamment le bombardement ionique à la surface du substrat. Avec ces conditions d'utilisation, le plasma est stable et suffisamment oxydant. L'impact des ions est limité par le fait que la gaine plasma soit collisionnelle.

Il faut noter que nous utilisons une croissance par assistance plasma pour plusieurs raisons. Premièrement, car il est difficile de croître du TiO_2 et/ou Ta_2O_5 avec O_2 comme gaz réactif en ALD thermique, O_2 étant très stable aux températures de dépôts par ALD du TiO_2 et du Ta_2O_5 (températures inférieures à 350°C).^{12,14} Ensuite, dans le cas du Ta_2O_5 , le plasma va permettre de rompre la double

liaison Ta=N présente dans le précurseur de tantale (voir plus loin TBTDET, Fig 3.17). Enfin, l’utilisation d’un plasma peut augmenter le rendement du procédé (diminuer le temps total d’un cycle ALD) en utilisant le gaz O₂ comme gaz de purge car ce dernier ne réagit pas en phase gazeuse avec le précurseur métallique.

Le plasma O₂/Ar étant oxydant, il va avoir tendance à oxyder l’interface entre le substrat de silicium et le film déposé. L’impact de la durée de ce plasma sur la croissance d’oxyde de silicium à l’interface a été étudié. Pour cela, un plasma est allumé avec cinq temps t différents (t = 0, 5, 30, 100 et 300 secondes) sur cinq substrats de silicium avec oxyde natif. Les mesures d’épaisseur du SiO₂ formé après exposition au plasma sont réalisées avec un ellipsomètre automatique qui nous permet également d’extraire l’uniformité 1σ du SiO₂ (1σ correspond à l’écart type calculé pour les 49 points de mesure faits sur le substrat). A noter que le temps plasma indiqué dans ce chapitre représente le temps une fois le plasma stabilisé. Le temps de stabilisation du plasma dans l’AltaCVD300 est de 2 secondes.

La Figure 3.4, qui présente l’épaisseur de SiO₂ en fonction du temps d’exposition au plasma, montre que le plasma a bien un impact sur l’épaisseur de SiO₂ présent à la surface du silicium. Cet impact est très important au départ, avec un oxyde natif passant de 10 Å au départ à plus de 20 Å après 30 secondes. Au-delà de 100 secondes de plasma, l’épaisseur a tendance à se stabiliser. En effet, de 27 Å à 100 secondes, elle ne croît que de 7 Å en 200 secondes. Aussi, on note que le plasma est homogène sur l’ensemble du substrat car nous n’observons pas de variation significative du 1σ avec le temps d’exposition. Le 1σ est constant à une valeur d’environ 3%.

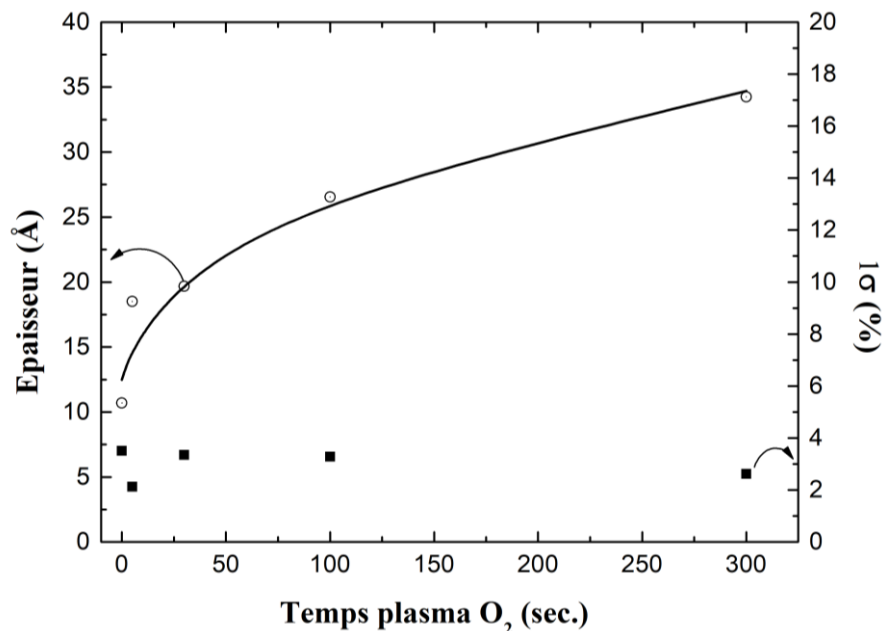


Figure 3.4 – Impact du temps d’un plasma O₂/Ar sur l’oxyde présent à la surface d’un substrat de silicium.

On peut dire que le plasma a un impact sur le substrat de silicium très important au départ du procédé. Cependant, dans un procédé PEALD, une fois que la surface du substrat est recouverte par les

premiers cycles de dépôt, le plasma a un impact minimisé sur l'oxydation du substrat par effet d'écrantage, puisque pour oxyder le substrat les atomes d'oxygène monoatomique doivent diffuser à travers la couche mince ainsi formée.

III.3. Energie d'activation du dépôt / Fenêtre PEALD

Le précurseur TDEAT et le gaz réactif O_2 sont pulsés séparément dans la chambre de dépôt. Le pulse de TDEAT dure 4 secondes et le plasma O_2 2 secondes avec une puissance RF de 75W. Le gaz O_2 est dilué avec un rapport de 1/10 dans de l'argon Ar (rapport O_2/Ar est 250/2500sccm). La pression est fixée à 2 Torr.

Comme mentionné dans le chapitre 2, on détermine dans un premier temps la fenêtre PEALD, c'est-à-dire la gamme de température où la croissance par cycle est indépendante de la température du dépôt. Dans la bonne gamme de température en ALD, nous sommes dans un mode de chimisorption ; la croissance est auto-limitée et elle ne dépend pas de la température. La chimisorption est un phénomène d'adsorption dont le mécanisme s'interprète par des interactions chimiques. La température à laquelle le dépôt est réalisé est un paramètre important d'un procédé de type PEALD. En effet, la température apporte l'énergie nécessaire pour activer la décomposition du précurseur et les sites de nucléation. La fenêtre de dépôt en PEALD dépend des propriétés de décomposition du précurseur et des gaz réactifs utilisés. Cela veut dire que chaque précurseur a sa propre fenêtre de dépôt en température. Aussi, un précurseur et un mélange de gaz réactifs ont un mécanisme réactionnel préférentiel.

Pour déterminer la fenêtre PEALD de notre procédé de dépôt de TiO_2 , nous avons réalisé sept dépôts à 110°C, 150°C, 200°C, 250°C, 300°C, 325°C et 350°C. Ces dépôts sont réalisés sur des substrats de silicium avec oxyde natif et comportent chacun 41 cycles. La croissance par cycle, ou GPC pour « Growth per cycle », en fonction de la température de dépôt est présentée en Figure 3.5. Le plateau PEALD (dépôt limité par les réactions de surface) correspond à une température de dépôt inférieure à 300°C. A partir de 300°C, l'épaisseur d'oxyde augmente fortement avec la température, ce qui traduit le passage d'un mode ALD vers un mode CVD, mode de dépôt où l'épaisseur déposée est directement liée à la température.

La GPC moyenne du dépôt de TiO_2 en mode PEALD est de 0,44 Å/cycle. Cette valeur correspond à celle trouvée dans la littérature avec TDEAT comme précurseur.^{3,11} A partir des mesures XRR, nous avons également déterminé la densité du film déposé. Celle-ci est entre 3,8 et 3,9 g.cm⁻³ et correspond à la densité de TiO_2 en phase anatase.¹² Pour la suite de l'étude, la température de dépôt du TiO_2 en mode PEALD est choisie dans la fenêtre ALD et est fixée à 250°C.

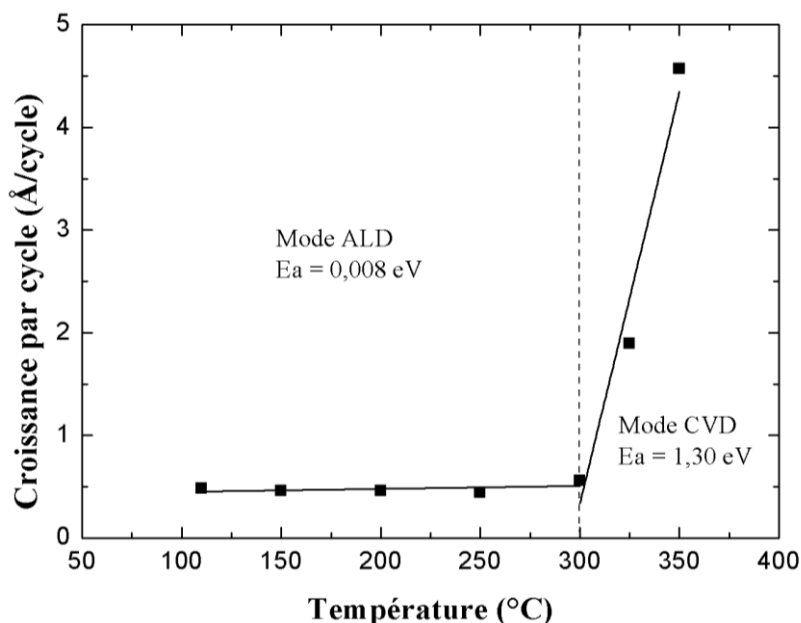


Figure 3.5 – Fenêtre PEALD du dépôt de TiO_2 avec TDEAT (précurseur) et un plasma O_2/Ar .

III.4. Composition chimique du film déposé par XPS

Pour valider la qualité de notre dépôt, en termes de degré d'oxydation et de contamination, nous avons réalisé des mesures XPS du film déposé. Ces analyses permettent de connaître la nature chimique des liaisons présentes dans la couche sondée en déterminant les contributions qui constituent le signal mesuré dans une région énergétique précise. Ces contributions nous permettront ensuite de déterminer la stœchiométrie de l'oxyde étudié. L'échantillon étudié ici est un dépôt de TiO_2 en mode PEALD comportant 41 cycles. Le dépôt est réalisé sur substrat de silicium avec la présence d'oxyde natif. Ce film de TiO_2 a une épaisseur de 1,9 nm avec une densité de $3,9 \text{ g.cm}^{-3}$, données obtenues par XRR.

Après un scan sur une large gamme en énergie (appelé « survey »), cinq éléments chimiques sont identifiés comme présents dans et en surface du film, et donc scannés plus précisément. Les régions d'énergie correspondantes à ces éléments et finement analysées sont les niveaux de cœur $\text{C}1s$, $\text{N}1s$, $\text{Ti}2p$, $\text{Si}2p$, et $\text{O}1s$. Ces données sont présentées avec les contributions correspondantes en Figure 3.6. La région $\text{N}1s$ n'est pas représentée car le signal reste extrêmement faible et nous pouvons donc en première approximation négliger la présence d'azote dans le film. Le fait que le pic $\text{N}1s$ soit très faible est révélateur de la bonne dissociation de la molécule de précurseur TDEAT et de la désorption des ligands amine $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Sur le pic $\text{C}1s$ (a), trois contributions sont représentées : liaisons C-C, C-O et enfin C=O.¹⁵ Ces trois contributions ne sont pas liées aux mécanismes réactionnels mis en jeu durant le dépôt. En effet, bien qu'une mauvaise décomposition du précurseur pourrait induire la présence de groupements carbonés dans la couche mince déposée, cela est peu probable car très peu d'azote est observé. Ces contributions observées par XPS proviennent majoritairement de la contamination carbonée de surface liée à la remise à l'air de l'échantillon après le procédé PEALD et avant l'analyse

XPS.¹⁶ Ceci a également été confirmé par des analyses angulaires, non présentées dans ce manuscrit. Ensuite, le signal et les contributions de la région *O1s* (b) sont représentés. Bien qu'en général délicat dans le cas de *O1s*, nous pouvons décomposer ce signal en trois contributions correspondant aux liaisons O-C (et O=C), O-Si et O-Ti.¹⁷⁻¹⁹ En revanche, sur le pic *Ti2p* (c), nous avons clairement la présence de deux doublets, l'un étant attribué à la liaison Ti-O et l'autre à N-Ti-O. La quantité de liaisons N-Ti-O détectée ici correspond à l'intensité du *N1s*. Pour ce pic, l'écart de position en énergie entre le pic $Ti2p^{1/2}$ et le pic $Ti2p^{3/2}$ a été fixé à 5,72 eV (aussi appelé SOS pour « Spin Orbit Splitting »).^{20,21} Enfin, pour le pic *Si2p* (d), quatre contributions sont extraites, le doublet correspondant au substrat silicium Si^0 , et deux contributions Si^{2+} et Si^{4+} à plus haute énergie. Pour le doublet Si^0 , on a fixé l'écart d'énergie entre les contributions $Si2p^{1/2}$ et $Si2p^{3/2}$ à 0,6 eV ($\pm 0,1$).^{17,22} La contribution Si^{4+} correspond au SiO_2 et Si^{2+} est un sous-oxyde de type SiO_x .

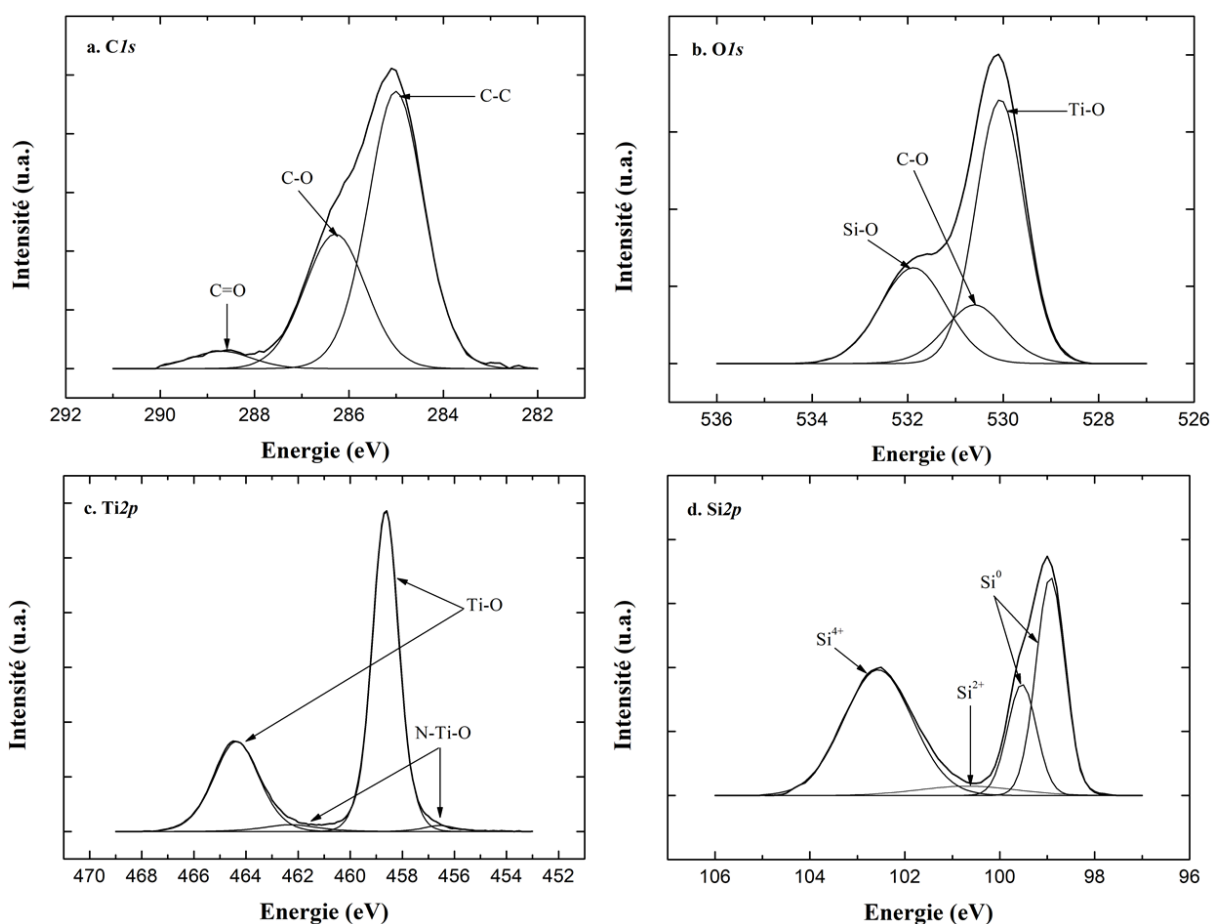


Figure 3.6 – Spectres XPS du TiO_2 déposé par mode PEALD sur un substrat de silicium, (a) pic *C1s*, (b) pic *O1s*, (c) pic *Ti2p* et (d) pic *Si2p*.

Le Tableau 3.1 rassemble les résultats obtenus après analyse des contributions de la couche de TiO_2 analysée par XPS. Dans ce tableau, on retrouve l'ensemble des contributions déterminées, leur position ainsi que leur pourcentage atomique. A partir des contributions trouvées pour chacun des pics analysés, on peut remonter à la composition chimique de la couche sondée connaissant les facteurs de

Scofield des éléments considérés.²³ Nous déterminons alors en pourcentage atomique la contribution de chaque liaison présente dans la couche étudiée. On peut alors déterminer la stœchiométrie de l'oxyde de titane ainsi déposé. Pour cela, on fait le rapport du % atomique pour la liaison Ti-O de sa contribution dans $O1s$ par celle dans $Ti2p^{3/2}$ (soit 27,81% et 13,53%). On trouve un rapport de 2,05 proche de 2, ce qui indique que le matériau déposé par PEALD est bien de type TiO_2 .

Liaison	Energie (eV)	% atomique
$C1s^{(*)}$ C-C	285	12,33
$C1s$ C-O	286,3	6,52
$C1s$ C=O	288,7	0,84
$N1s$ N-C	400,1	0,9
$N1s$ N-O	401,9	0,42
$Si2p^{3/2}$ Si^0	98,9	8,08
$Si2p^{1/2}$ Si^0	99,5	-
$Si2p$ Si^{2+}	100,7	0,77
$Si2p$ Si^{4+}	102,6	7,32
$Ti2p^{3/2}$ Ti-O	458,6	13,53
$Ti2p^{3/2}$ N-Ti-O	456,6	0,32
$Ti2p^{1/2}$ Ti-O	464,4	-
$Ti2p^{1/2}$ N-Ti-O	462,3	-
$O1s$ Ti-O	530	27,81
$O1s$ C-O	530,6	7,56
$O1s$ Si-O	531,9	13,61

Tableau 3.1 – Contributions chimiques et leurs % atomiques dans un film de TiO_2 déposé en PEALD sur un substrat de silicium avec la présence d'un oxyde natif.
(*) pic référence.

III.5. Propriétés optiques du film de TiO_2 déposé

L'oxyde de titane est un matériau transparent dans le spectre de lumière visible.²⁴ L'ellipsométrie est donc une méthode de caractérisation bien adaptée pour la mesure d'épaisseur et d'indice optique de ces films. La fonction diélectrique traduit la réponse d'un matériau à une excitation électromagnétique. Elle est reliée aux propriétés optiques des couches minces et permet d'avoir accès aux grandeurs n (indice de réfraction) et k (coefficient d'extinction).²⁵ La relation entre la fonction diélectrique d'un matériau et ses indices optiques est donnée par l'équation 3.3.

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = (n + ik)^2 \quad (3.3)$$

Néanmoins cela nécessite de connaître précisément la réponse diélectrique (partie réelle et imaginaire) en fonction de la longueur d'onde et donc l'utilisation de modèles dits diélectriques.

L'approche standard pour créer des modèles en ellipsométrie est de considérer l'empilement de plusieurs couches ayant chacune, individuellement, sa propre réponse optique. Dans notre cas, nous avons donc trois couches à considérer. Une couche de silicium (substrat), une fine couche de SiO_2

(oxyde natif), qui sera fixée à 10 Å, et enfin la couche de TiO₂, qui est la couche dont on veut avoir les propriétés optiques et l'épaisseur. Pour valider le modèle, nous devons trouver le meilleur ajustement possible entre la mesure et la simulation de la fonction diélectrique du TiO₂,

Le modèle de Tauc-Lorentz est en général utilisé pour des matériaux amorphes et polycristallins notamment. C'est un modèle qui est bien adapté aux couches fines d'oxyde de titane.²⁶ Dans ce modèle, qui a été proposé par Jellison et Modine en 1996, la partie imaginaire de la fonction diélectrique est obtenue par la multiplication de l'équation de la densité d'état jointe de Tauc (équation 3.4) et de l'oscillateur classique de Lorentz (équation 3.5).^{27,28}

$$\varepsilon_{2,T}(E > E_g) = A_T \cdot \left(\frac{E - E_g}{E} \right)^2 \quad (3.4)$$

$$\varepsilon_{2,L}(E) = \frac{A_L \cdot E_0 \cdot C \cdot E}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2 \cdot E^2} \quad (3.5)$$

où E est l'énergie de photon, E_g l'énergie du gap optique, E₀ l'énergie centrale du pic, A_T représente le coefficient de Tauc, A_L l'intensité du pic ε_{2,L}(E) et C est le terme d'élargissement du pic.

La partie imaginaire du modèle de Tauc-Lorentz est présentée équation 3.6.

$$\varepsilon_{2,TL}(E) = \varepsilon_{2,L} \times \varepsilon_{2,T} = \begin{cases} \frac{1}{E} \cdot \frac{A \cdot E_0 \cdot C \cdot (E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2 \cdot E^2}, & E > E_g \\ 0, & E \leq E_g \end{cases} \quad (3.6)$$

où A vaut A_T x A_L et représente un facteur d'amplitude, proportionnel à l'élément de matrice de transition, il renseigne sur la densité du matériau.

Ce modèle de Tauc-Lorentz peut être appliqué à N oscillateurs (avec N = 1, 2 ou 3). Pour des couches de TiO₂, deux oscillateurs sont utilisés pour permettre une analyse optimale (N = 2).²⁹ Les parties imaginaires (équation 3.7) et réelles (équation 3.8, non développée dans ce manuscrit, voir les travaux de Jellison et Modison) de Tauc-Lorentz sont donc :

$$\varepsilon_{2,TL}(E) = \begin{cases} \sum_{i=1}^2 \frac{1}{E} \cdot \frac{A_i \cdot E_i \cdot C_i \cdot (E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C_i^2 \cdot E^2}, & E > E_g \\ 0, & E \leq E_g \end{cases} \quad (3.7)$$

$$\varepsilon_1(E) = \varepsilon_r(\infty) + \sum_{i=1}^2 \frac{2}{\pi} \cdot P \cdot \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \cdot \varepsilon_i(\xi)}{\xi^2 - E^2} \cdot d\xi \quad (3.8)$$

où P désigne la partie principale de l'intégrale de Cauchy (voir références).

Avec ce modèle comportant deux oscillateurs, 8 paramètres sont pris en compte. Un seul de ces paramètres est lié à la partie réelle de la fonction diélectrique, c'est ε_r(∞) qui correspond à la constante diélectrique haute fréquence. Pour les 7 autres paramètres, dépendant donc de la partie imaginaire, il y a l'énergie du gap optique E_g (eV), A_i (eV), C_i (eV) et E_i (eV), avec i=1 et 2.

Maintenant que nous avons choisi le modèle pour obtenir l'indice de réfraction n et le gap optique E_g de la couche de TiO_2 déposée (même échantillon que celui utilisé précédemment section III.4. comprenant 41 cycles PEALD), nous réalisons la mesure ellipsométrique entre 1,5 eV et 6 eV. La Figure 3.7 a) montre les intensités mesurées (I_s et I_c) et calculées (fit) de l'appareil en fonction de l'énergie des photons. La Figure 3.7 b) représente l'évolution de l'indice de réfraction n et du coefficient d'extinction k en fonction de l'énergie ; ces valeurs ayant été obtenues à partir du modèle de Tauc-lorentz. A partir des mesures, nous obtenons une épaisseur de 29 Å d'oxyde de titane. Cette valeur est plus importante que celle obtenue par XRR (19 Å). Cette différence de 1 nm entre les épaisseurs déterminées par ellipsométrie et XRR est retrouvée dans quasi toutes nos comparaisons entre ces deux techniques de caractérisation. Cela est certainement dû à l'approximation faite sur le SiO_2 mais nécessaire pour permettre l'analyse des films pour des épaisseurs très petites (empilement inférieur à 3 nm). Pour ces faibles épaisseurs, et cet empilement, l'XRR est plus précis car le contraste en densité est notable ($2,1 \text{ g.cm}^{-3}$ pour SiO_2 contre $3,9 \text{ g.cm}^{-3}$ pour TiO_2). L'indice optique n est de 2,2 à une énergie de 2 eV, ce qui est très proche des valeurs trouvées dans la littérature de 2,4 pour cette énergie.³⁰ L'énergie de gap obtenue est de 3,27 eV, comparable au 3,2 eV attendu.³¹

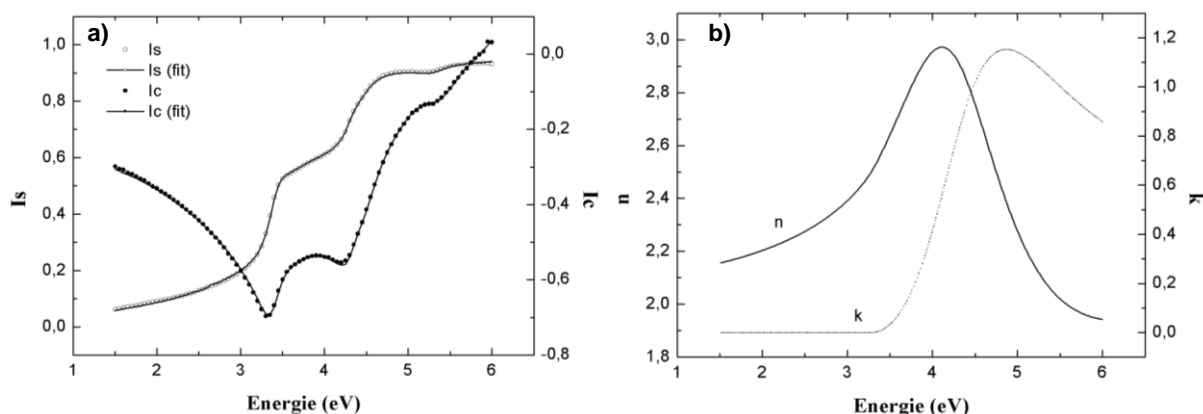


Figure 3.7 – Mesures ellipsométriques du TiO_2 PEALD a) signal et fit et b) extraction du n et E_g .

III.6. Structure cristalline

La structure cristalline du TiO_2 déposé a été étudiée par diffraction des rayons X (XRD). Comme nous travaillons sur des couches minces, nous utilisons l'XRD en incidence rasante ou GAXRD (« Grazing Angle XRD »). La Figure 3.8 montre le diffractogramme XRD de la couche mince de TiO_2 déposée à l'aide de notre procédé PEALD. Ce dépôt comporte 240 cycles et est réalisé sur un substrat de TiN épais (30 nm déposé par PVD) pour permettre, par la suite, sa caractérisation électrique. Ce dépôt a une épaisseur de 11,1 nm pour une densité de $3,8 \text{ g.cm}^{-3}$ (données déterminées par XRR). Le diffractogramme met en évidence une structure de type anatase avec la présence majoritaire de plans (101) à $25,4^\circ$.³² Par ailleurs, un autre pic important est visible à $42,8^\circ$ et correspond au plan (200) du

TiN.³³ On peut en conclure qu'à 250°C, dans nos conditions de dépôt PEALD, on fait croître du TiO₂ anatase.

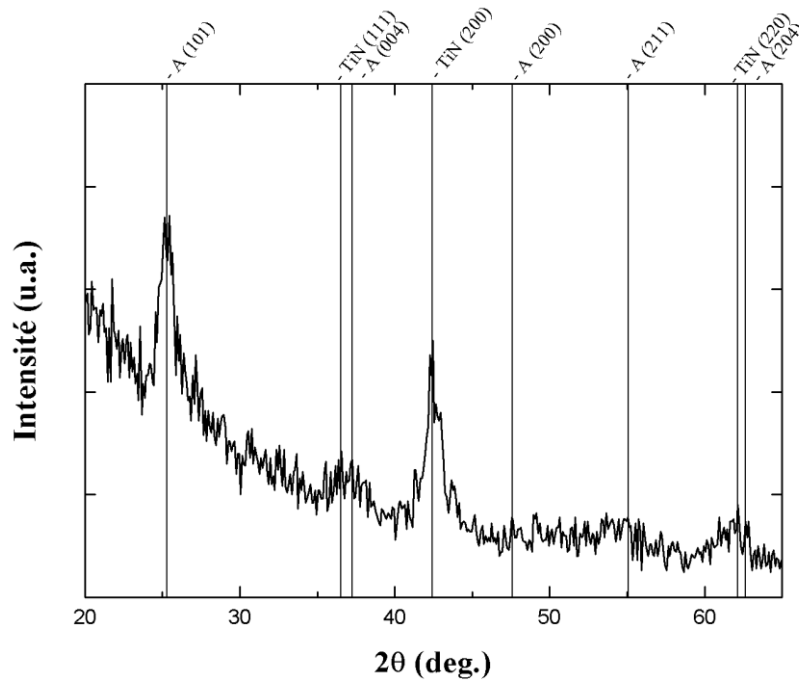


Figure 3.8 – Diffractogramme en incidence rasante d'un dépôt de TiO₂ en mode PEALD sur TiN.

III.7. Impact d'un flux continu en O₂ sur la qualité des films obtenus

Dans cette partie, nous étudions deux types de procédés PEALD différents. Le premier procédé est celui étudié jusqu'à présent, c'est-à-dire que l'O₂ est introduit dans la chambre séquentiellement et uniquement au moment où le plasma est allumé, avec de l'argon en continu tout au long du procédé. Cependant, si aucune réaction chimique n'a lieu entre le précurseur (TDEAT) et le gaz réactif (O₂ dilué dans Ar) à la température du procédé de dépôt (250°C), alors il est imaginable d'injecter le gaz réactif en continu tout le long du procédé PEALD. L'avantage de cette solution est de diminuer le nombre d'étapes d'un cycle PEALD standard (dont les étapes de stabilisation en pression), ce qui apporte un gain de temps sur le procédé, point important pour une industrialisation du procédé.¹⁴

Dans le procédé avec oxygène en continu, un flux de O₂ de 250 sccm est injecté en continu dans la chambre pendant toute la durée du dépôt (Figure 3.9). L'oxygène est toujours dilué dans l'argon avec un ratio 1/10 (O₂/Ar est 250/2500 sccm). Tous les autres paramètres sont conservés, soit une pression de 2 Torr et une température de 250°C. Le temps d'injection du précurseur de TDEAT ainsi que les paramètres du plasma (puissance et durée) restent également inchangés.

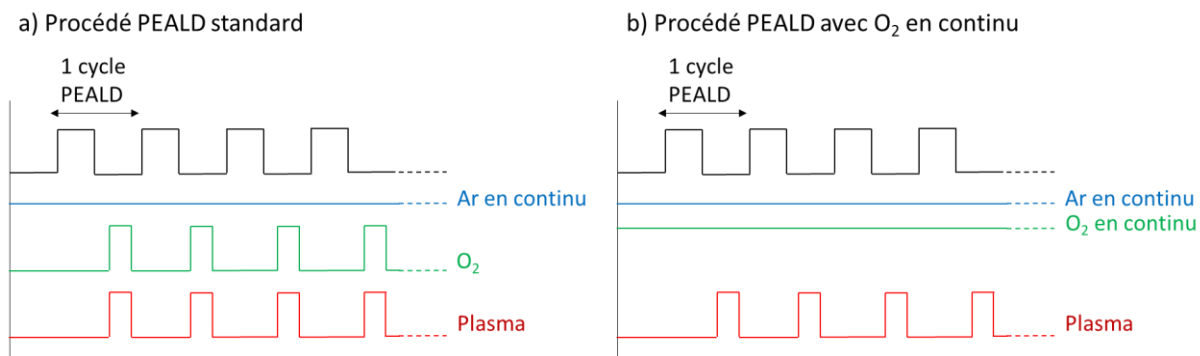


Figure 3.9 – Illustration des procédés de dépôts de TiO_2 (a) avec un procédé PEALD standard et (b) avec un procédé PEALD avec O_2 en continu.

Afin de valider la méthode et évaluer l'interaction éventuelle du O_2 avec le TDEAT dans la phase gazeuse, nous avons réalisé pour chaque cas un dépôt comprenant 41 cycles ALD. Les mesures XRR obtenues pour les deux conditions de dépôt sont présentées Figure 3.10. On peut remarquer (a) que le procédé réalisé avec un flux continu de O_2 permet de déposer plus rapidement l'oxyde de titane, que le procédé PEALD standard. En effet, pour le dépôt en mode PEALD standard, après 41 cycles une couche de 18\AA a été mesurée par XRR, ce qui correspond à une GPC de $0,44\text{ \AA/cycle}$. Avec un flux continu d'oxygène, l'épaisseur mesurée est de 25\AA pour 41 cycles, ce qui équivaut à une GPC de $0,61\text{ \AA/cycle}$. On peut donc supposer qu'il existe une réaction entre le gaz réactif oxydant (O_2) et le précurseur lorsque celui-ci est introduit dans la chambre de dépôt. Il est important (b) de noter que l'on n'observe pas de différence de densité entre ces deux modes de dépôt. En effet, on peut voir que l'angle critique pour les deux procédés est similaire. Cela est confirmé après modélisation des mesures XRR des deux films, on trouve que la densité varie très peu et est d'environ $3,9\text{ g.cm}^{-3}$.

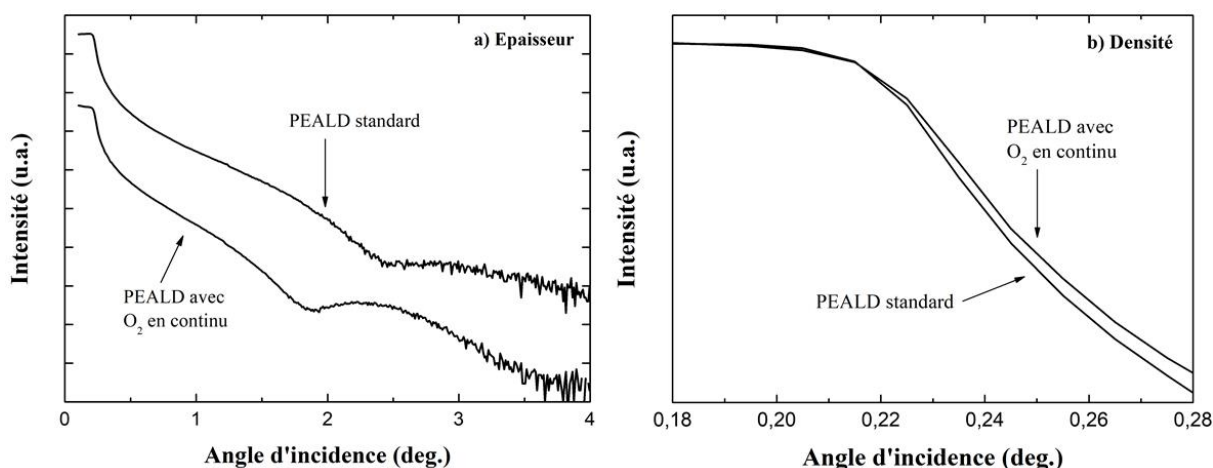


Figure 3.10 – Mesures XRR du dépôt de TiO_2 après 41 cycles avec un procédé PEALD standard et un procédé où le flux de O_2 est continu pour permettre la comparaison (a) des épaisseurs déposées et (b) des densités.

Pour comprendre la différence observée sur la vitesse de croissance de TiO_2 entre les deux modes PEALD, nous avons réalisé une étude XPS *quasi in situ*. Nous réalisons donc la même expérience que précédemment, 41 cycles PEALD avec ou sans O_2 en flux continu, et post dépôt nous utilisons la

valise permettant le transfert sous vide pour analyser de façon *quasi in situ* par XPS les deux couches déposées, ceci afin de mettre en évidence une éventuelle différence en termes de composition chimique sans avoir de contaminations de surface induite par une remise à l'air.¹⁶ Les pics étudiés sont *Cl1s*, *O1s*, *Ti2p*, *Si2p* et *N1s* (Figure 3.11). Ces analyses confirment les résultats XRR. En effet, les intensités relatives des pics (b) *Ti2p* et (c) *O1s* sont plus importantes alors que celle du pic (d) *Si2p* est moins importante. Cela traduit donc que le film déposé est plus épais avec le procédé où le flux de O_2 est continu. Cependant, on observe que la différence en intensité entre les deux procédés est beaucoup plus

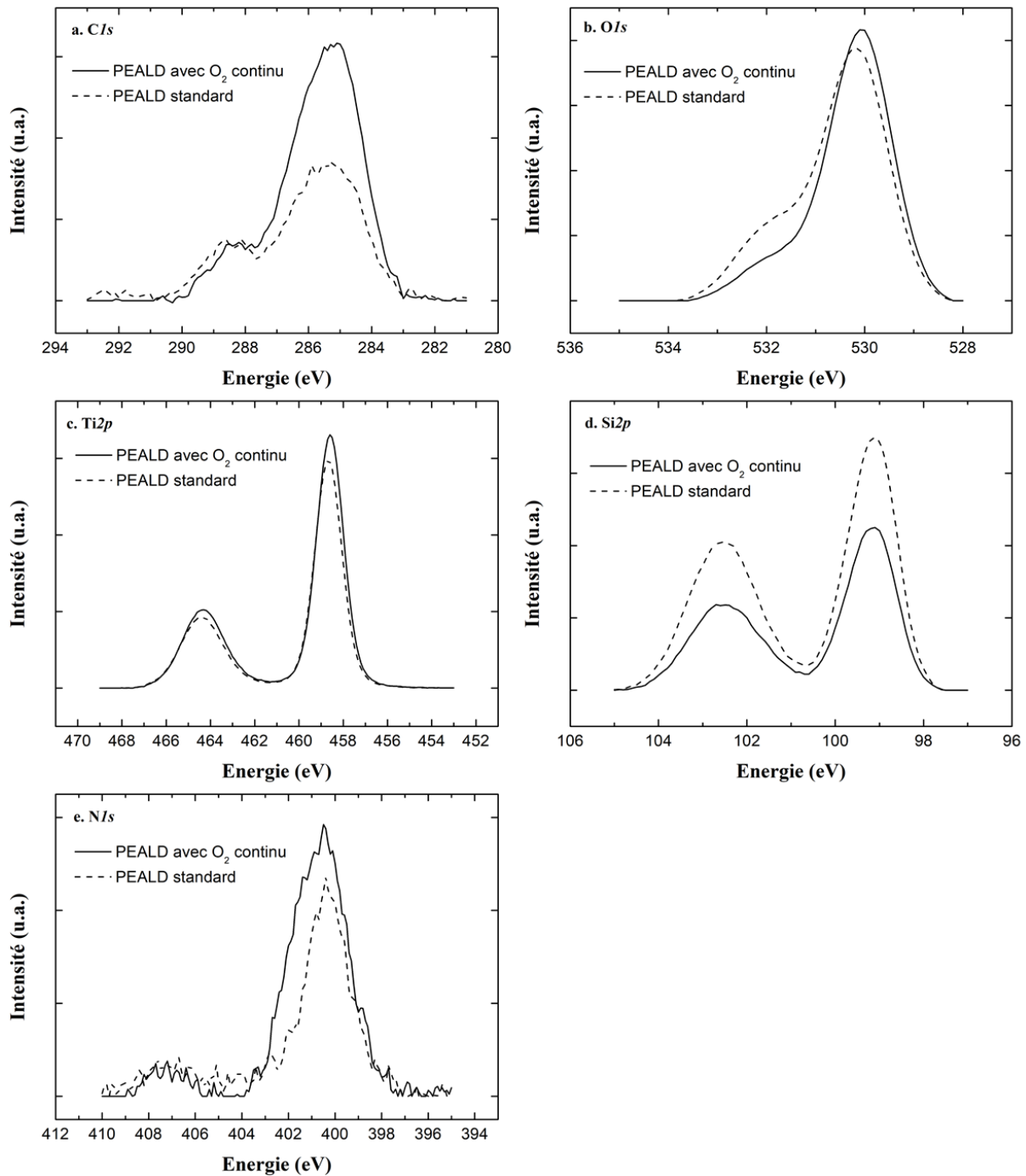


Figure 3.11 – Comparaison par mesures XPS *quasi in situ* de 2 procédés de type PEALD.

nette sur $Si2p$ comparé à $Ti2p$ et $O1s$. Cela traduit donc un nombre de liaisons Ti-O légèrement plus importante pour le procédé où O_2 est continu, mais surtout que l'augmentation en épaisseur du film avec ce procédé est plutôt liée à la présence de fragments de la molécule de TDEAT qui fait épaissir le film. Ainsi, il y a une réaction en phase vapeur entre TDEAT et O_2 qui emprisonne de l'azote et du carbone dans le film. Cela est confirmé par l'étude des régions (a) $C1s$ et (b) $N1s$, régions où les intensités sont plus importantes pour le procédé avec O_2 en flux constant que pour le procédé standard. Les contributions correspondantes aux liaisons C-C à 285 eV, C-O à 286,3 eV et N-O à 401,9 eV y sont plus importantes.³⁴ Cela explique donc principalement l'épaisseur du film plus élevée obtenue pour O_2 en continu.

Maintenant, on s'intéresse au pourcentage atomique de chaque contribution pour les deux échantillons. Tout d'abord, on note que la stœchiométrie des deux films obtenus est exactement la même (le rapport de Ti-O $O1s/Ti2p^{3/2}$ étant de 1,9). On observe également que le nombre de liaisons Ti-O est légèrement plus important avec O_2 en continu (21% contre 18%). Cependant cela ne suffit pas à expliquer les deux épaisseurs différentes de 7 Å trouvées en XRR. En effet, une présence plus importante de carbone et d'azote dans le film déposé avec l'oxygène en continu par rapport à celui en PEALD standard est trouvée. On a deux fois plus de liaisons de type C-C et C-O et cinq fois plus de liaisons N-O pour les couches avec O_2 en continu. Ainsi, on peut dire que les deux films déposés sont stœchiométriques (O/Ti proche de 2). Cependant, on note la présence d'une plus grande contamination en carbone et en azote avec le procédé dans lequel O_2 est injecté en continu. Le carbone et l'azote supplémentaire proviennent certainement d'une réaction de type CVD entre le précurseur de TDEAT lorsqu'il est injecté et le gaz de O_2 à 250°C. En effet, lors de notre étude en début de chapitre 3 partie II.3., nous avons observé un léger dépôt à 250°C en mode CVD. Le mode PEALD avec O_2 continu est donc majoritairement contrôlé par une réaction de type (PE)ALD. Mais quand la molécule de précurseur TDEAT est injectée dans la chambre de dépôt, une réaction a lieu entre cette molécule et le gaz O_2 . Cependant, cette réaction est limitée car le procédé est réalisé à 250°C, et que pour être en régime CVD pour avoir une réaction nette entre TDEAT et O_2 , la réaction doit avoir lieu à une température supérieure à 350°C.

Ces deux dépôts ont également été analysés par ellipsométrie (Figure 3.12). On trouve alors une différence d'épaisseur, entre les deux procédés, moins importante qu'à partir des mesures XRR. Ici, 29 Å contre 33 Å d'oxydes sont trouvés pour, respectivement, le procédé PEALD et le procédé avec O_2 continu (contre 18 Å et 25 Å en XRR). Mais si la différence est moins importante qu'en XRR, nous retrouvons néanmoins que la vitesse de dépôt avec oxygène en continu est plus rapide. A partir des analyses ellipsométriques, il semble que l'indice de réfraction n soit plus important avec l'oxygène en continu. A l'inverse, le gap E_g de cette couche est plus faible (3,22 eV contre 3,27 eV en PEALD standard). Cependant, dû à l'épaisseur des couches qui est faible et l'erreur relative des analyses de ces

signaux ellipsométrique, il est difficile de réellement conclure sur l’impact du procédé utilisé sur la qualité des films déposés.

TiO ₂ PEALD			TiO ₂ PEALD avec O ₂ continu	
Liaison	Energie (eV)	% atomique	Energie (eV)	% atomique
CI _s (*) C-C	285,0	2,93	285,0	5,3
CI _s C-O	286,3	1,52	286,3	3,04
CI _s C=O	288,5	1,37	288,5	1,1
NI _s N-C	400,3	1,08	400,2	1,36
NI _s N-O	401,9	0,14	401,7	0,53
Si2p ^{3/2} Si ⁰	99,0	10,74	99,0	7,44
Si2p ^{1/2} Si ⁰	99,6	-	99,6	-
Si2p Si ⁴⁺	102,5	9,2	102,5	5,77
Ti2p ^{3/2} Ti-O	458,7	17,85	458,6	20,88
Ti2p ^{1/2} Ti-O	464,4	-	464,3	-
OI _s Ti-O	530,0	33,74	530,0	40,17
OI _s C-O	530,7	4,25	530,7	4,92
OI _s Si-O	531,8	17,18	531,8	9,48

Tableau 3.2 – Comparaison des contributions et % atomiques par mesures XPS quasi in situ de 2 procédés de types PEALD.
(*) pic référence.

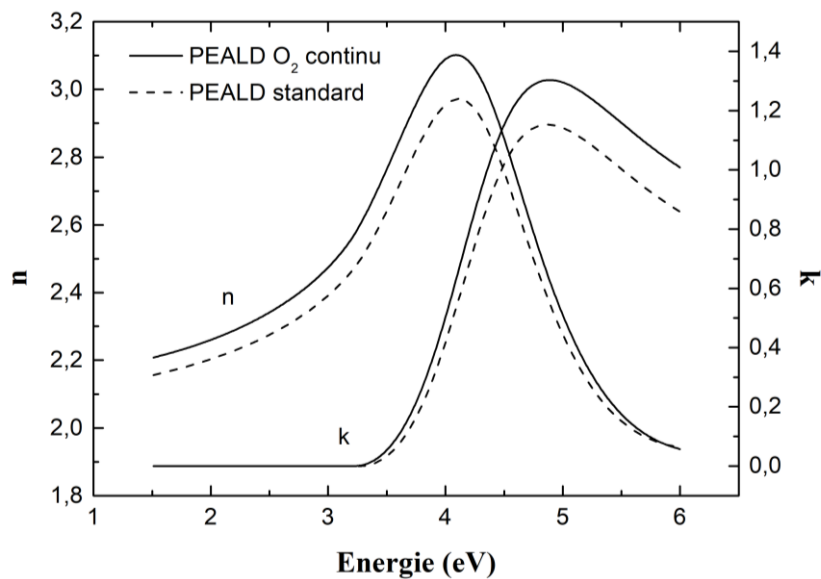


Figure 3.12 – Comparaison par ellipsométrie des propriétés optiques des films déposés par 2 procédés de types PEALD.

III.8. Conclusion

Le procédé de dépôt en mode PEALD de l'oxyde de titane TiO_2 a été étudié. Ce dépôt est réalisé en utilisant le TDEAT et un plasma O_2 . Les propriétés du film obtenu ont été discutées ainsi que le type de procédé utilisé. Un dépôt de type PEALD standard (le précurseur et le réactant sont introduits séparément dans la chambre) est choisi car le dépôt PEALD avec un flux constant de O_2 conduit à une croissance qui n'est pas purement (PE)ALD. En effet, il existe une réaction résiduelle en phase vapeur entre le précurseur et le flux de O_2 . Le TiO_2 obtenu sous forme anatase présente une stœchiométrie conforme à celle attendue autour de 2.

IV. Etude XPS *quasi in-situ* de la croissance de TiO_2 sur substrat de silicium en mode PEALD

IV.1. Contexte /Méthodologie

Afin de déterminer un chemin réactionnel de décomposition du précurseur de TDEAT, on réalise une analyse *quasi in situ* par XPS de la croissance de TiO_2 PEALD étape par étape. Pour cela, un substrat de silicium, avec la présence d'un oxyde natif en surface, est introduit dans la chambre de dépôt. C'est alors que nous décomposons le procédé PEALD du dépôt de TiO_2 . Un procédé PEALD est composé de plusieurs cycles, chaque cycle comportant 2 étapes bien distinctes : la première étape est celle du pulse du précurseur (TDEAT dans notre cas), la seconde est celle de l'activation plasma (plasma oxydant). Nous décomposons donc le cycle PEALD en deux temps, le premier est l'étape du pulse de TDEAT et le second est constitué du pulse de TDEAT suivi de l'étape d'activation plasma. Nous répétons cette démarche, et analysons par XPS *quasi in situ* les 1, 2, 3, 4, 5 et 10 premiers cycles, soit finalement 20 étapes de dépôt différentes. Pour ce faire, après chaque dépôt, le substrat est sorti de l'équipement par le module de transfert sous vide, qui permet de relier sous vide l'AltaCVD300 et l'XPS de la plateforme Impact. Le dépôt est ainsi analysé par XPS sans remise à l'air. Les pics étudiés pour cette étude sont les niveaux de cœur $\text{Cl}s$, $\text{O}1s$, $\text{N}1s$, $\text{Ti}2p$ et $\text{Si}2p$. Le pic $\text{Si}2p^{3/2}$ (Si^0) est le pic référence fixé à 98,9 eV.

IV.2. Décomposition de la croissance de TiO_2 sur substrat de silicium pour les 3 premiers cycles PEALD par analyses XPS *quasi in situ*

Dans cette partie, les 3 premiers cycles PEALD sont décomposés étape par étape. Pour rappel, un cycle PEALD comporte 2 réactions distinctes, l'introduction du précurseur TDEAT dans la chambre de dépôt et l'étape d'activation plasma. Ici, 6 analyses XPS *quasi in situ* sont donc réalisées :

- 1^{ère} analyse → un pulse de TDEAT
- 2^{nde} analyse → un pulse de TDEAT suivi d'un plasma O₂/Ar ce qui correspond à un cycle PEALD complet
- 3^{ème} analyse → un cycle PEALD suivi d'un pulse de TDEAT
- 4^{ème} analyse → deux cycles PEALD
- 5^{ème} analyse → deux cycles PEALD suivi d'un pulse de TDEAT
- 6^{ème} analyse → trois cycles PEALD

Les résultats de ces expériences sont présentés Figure 3.13. Le pic *N1s* n'est pas présenté car le signal est très faible pour les premiers cycles et il est difficile de définir une tendance notamment sur l'évolution des liaisons Ti-N issues des ligands du précurseur.

Dans un premier temps, on s'intéresse au pic *C1s* (a). On remarque que le premier pulse de TDEAT est l'étape présentant la plus grande quantité de carbone en surface. En réalité, ce carbone provient en grande partie de la contamination venue de l'atmosphère (et/ou de la valise de transfert) sur le substrat de silicium qui n'a vu aucun pré traitement avant le premier pulse de précurseur. Cela est confirmé par le fait qu'après un cycle PEALD suivi d'un second pulse de TDEAT (test 3), la quantité de carbone résiduelle est moins importante qu'après le pulse initial de TDEAT. Par ailleurs, on note une chute notable de ce signal de carbone initial après l'exposition au plasma O₂, qui, tel qu'un gaz de « stripping » (retrait de résine par traitement plasma), élimine les liaisons de carbones résiduelles de la surface après la finalisation du premier cycle. On observe ensuite une alternance de la quantité de carbone entre un pulse de précurseur et après un pulse en plasma oxydant. Un pulse de précurseur amène des ligands carbonés à la surface (ligands de type N-(C₂H₅)₂), qui sont ensuite remplacés par des atomes d'oxygène au cours de l'étape d'activation plasma. Cependant, on peut quand même noter qu'il y a un léger décalage vers les basses énergies après l'étape de plasma O₂ (pic majoritaire centré à ~284,2 eV) si on compare à une analyse réalisée après un pulse de TDEAT (pic centré à ~285 eV).

Maintenant, nous nous intéressons à l'évolution des pics *O1s* (b), *Ti2p* (c) et *Si2p* (d). Les évolutions des intensités dans ces trois régions sont directement liées au procédé de croissance de l'oxyde de titane. Si l'on s'intéresse au premier pulse de TDEAT (test 1), on voit que le titane se greffe facilement à la surface car l'intensité du pic est déjà significative. Quand on réalise un cycle complet, on n'a aucune modification du pic *Ti2p*. Aussi, on note une augmentation importante du signal de *O1s* centré vers 532 eV et de la région autour de 103 eV pour *Si2p* après la réalisation de l'étape d'oxydation plasma. Sur ce dernier spectre, on remarque également une diminution de l'intensité de Si⁰ (Si bulk vers 99 eV) correspondant bien à la présence d'une couche en surface. On peut conclure que la première étape plasma qui suit le premier pulse de précurseur modifie principalement le substrat avec une augmentation de l'oxyde silicium SiO₂ présent en surface du substrat.

Quand on pulse à nouveau TDEAT (test 3), une augmentation de l'intensité du pic présent dans la région de $Ti2p$ est observée ainsi qu'une légère diminution de la région correspondant à Si^0 sur $Si2p$. On continue donc de greffer des molécules comprenant des atomes de titane sur l'échantillon. Dans la suite de la décomposition du mécanisme de croissance, une nouvelle étape de plasma est réalisée (test 4). Ici nous avons une très légère oxydation du silicium, avec une augmentation de l'intensité du pic $O1s$ centré à 532 eV. Cette augmentation est due à l'oxydation du silicium. En revanche, le décalage vers une énergie plus basse est directement lié à la formation de liaisons Ti-O sur la surface de l'échantillon (contribution Ti-O à 530 eV). Ce décalage vers des énergies plus basses est également observé sur le pic $Ti2p$ avec un décalage du pic vers 459 eV, valeur en énergie à laquelle la contribution Ti-O d'un film de TiO_2 est reportée dans la littérature.

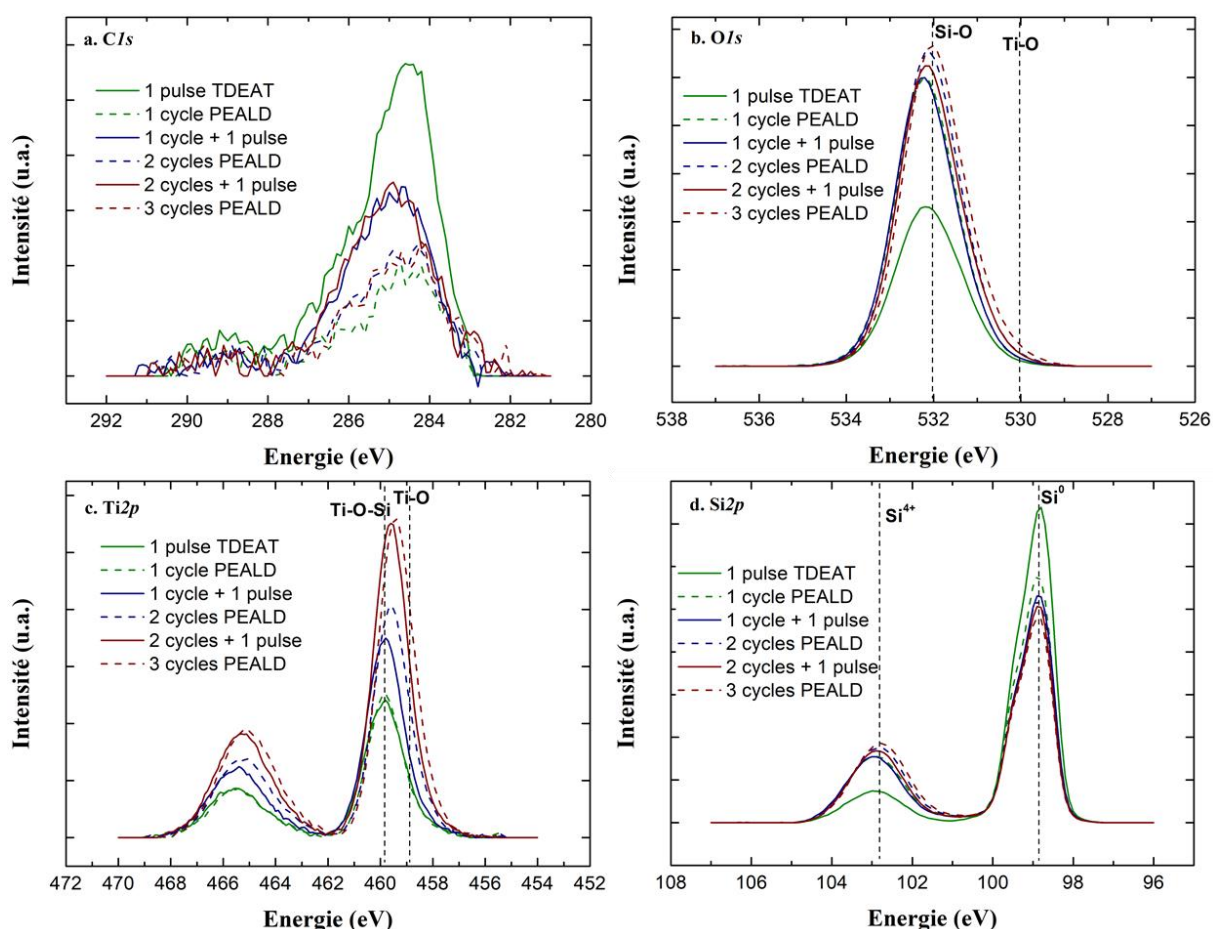


Figure 3.13 – Analyses XPS quasi in situ étape par étape du procédé PEALD développé pour le dépôt d'un film de TiO_2 sur substrat de silicium pour les 3 premiers cycles. Les pics présentés sont (a) $C1s$, (b) $O1s$, (c) $Ti2p$ et (d) $Si2p$.

Si l'on étudie maintenant le troisième cycle PEALD, quand le pulse de TDEAT est réalisé (test 5), l'intensité du pic $Ti2p$ augmente avec un léger décalage vers les hautes énergies. Cela correspond au greffage de l'atome Ti du TDEAT à l'oxygène de la dernière couche déposée. Cet atome de titane est lié à l'oxygène et à de l'azote par des ligands de type $N(C_2H_5)_2$. Le pic comporte deux contributions qui sont celles de TiO_2 et d'atomes de titane liés à la fois à de l'oxygène et à des ligands. Quand l'étape

plasma est faite (test 6), le pic $Ti2p$ se décale à nouveau vers 459 eV (contributions du TiO_2). Aussi, le signal du pic $O1s$ est plus intense et continue de se déplacer vers une énergie plus basse, preuve de l'augmentation de la contribution des liaisons de type Ti-O. Sur $Si2p$, on peut observer que l'intensité de la contribution Si^0 diminue, preuve que l'on dépose une couche sur le substrat. On peut également observer que le plasma oxyde toujours le substrat après 3 cycles PEALD puisque la contribution issue de SiO_2 continue légèrement à croître.

Ainsi, après le premier cycle PEALD, on peut émettre l'hypothèse que tous les sites de nucléation sont déjà activés à la surface d'un substrat de silicium. Le greffage de molécules contenant l'atome de titane semble instantané, sans temps de nucléation. Plus le nombre de cycles PEALD réalisé est grand, et plus l'intensité du signal correspondant aux contributions Ti-O est importante. Cependant, un décalage en énergie est observé. En effet, pour un pulse de TDEAT le pic est centré vers 460 eV. Après 3 cycles, le pic se décale vers 459 eV. Ceci s'explique par l'environnement proche des liaisons Ti-O. Après un cycle, des liaisons de type Ti-O-Si sont sondées, ce qui explique la haute énergie à laquelle le pic est observé (Si étant plus électronégatif que Ti). Après 3 cycles PEALD, l'environnement chimique est maintenant $Si-(O-Ti)_3-OH$. La contribution Si-O-Ti diminue au profit de liaisons Ti-O qui se répètent et qui atténuent la contribution à haute énergie.

IV.3. Etude XPS *quasi in situ* de la croissance du TiO_2 pour les 10 premiers cycles PEALD

Dans cette partie, on considère chaque cycle PEALD complet. C'est-à-dire l'étape de pulse du TDEAT suivi de l'étape d'activation plasma. On suit cycle par cycle la croissance en mode PEALD du TiO_2 sur un substrat de silicium avec la présence d'un oxyde natif. Nous effectuons les mesures XPS après 1, 2, 3, 4, 5 et 10 cycles PEALD, résultats présentés Figure 3.14.

Sur la Figure 3.14, on peut notamment suivre l'évolution du pic $C1s$ (a) avec le nombre de cycle(s) PEALD. On peut voir que jusqu'à 4 cycles, la quantité de carbone mesurée est stable. Pour 5 cycles et 10 cycles, l'intensité du signal enregistré augmente. Du carbone est donc présent dans les couches de TiO_2 déposées, carbone provenant certainement des ligands du précurseur TDEAT. Sur les pics $O1s$ (b), on note l'augmentation du signal autour de 532 eV jusqu'au 5^{ème} cycle ainsi qu'un décalage vers une plus basse énergie de la base du pic. Cela est expliqué par l'augmentation des contributions de type Si-O ainsi que l'apparition de la contribution Ti-O vers 530 eV, d'où l'élargissement du pic. Quand on regarde le signal du 10^{ème} cycle PEALD, le nombre de liaisons Ti-O a considérablement augmenté, la contribution apparaît alors nettement. A contrario, la contribution Si-O diminue fortement. Pour la région $Ti2p$ (c), on observe une augmentation progressive du signal avec un décalage régulier en fonction du nombre de cycles vers 459 eV. Comme précédemment discuté, cette énergie correspond à la contribution Ti-O dans TiO_2 , qui augmente au profit de Si-O-Ti. Enfin, pour le pic $Si2p$ (d.), deux contributions distinctes sont observées, la contribution de Si^0 à 99 eV (Si bulk) et la contribution de Si^{4+}

vers 102,8 eV (oxyde en surface du substrat). Si l’on considère la contribution Si^0 , l’intensité du signal diminue avec l’augmentation du nombre de cycles PEALD réalisés. Cela est dû au fait qu’une couche d’oxyde de titane est déposée, le silicium du substrat est donc de moins en moins sondé avec l’augmentation du nombre de cycles PEALD. Mais cela est aussi dû à l’augmentation de la contribution Si-O (zone Si^{4+}), car le plasma a un impact sur l’épaisseur du SiO_2 jusqu’au 5^{ème} cycle.

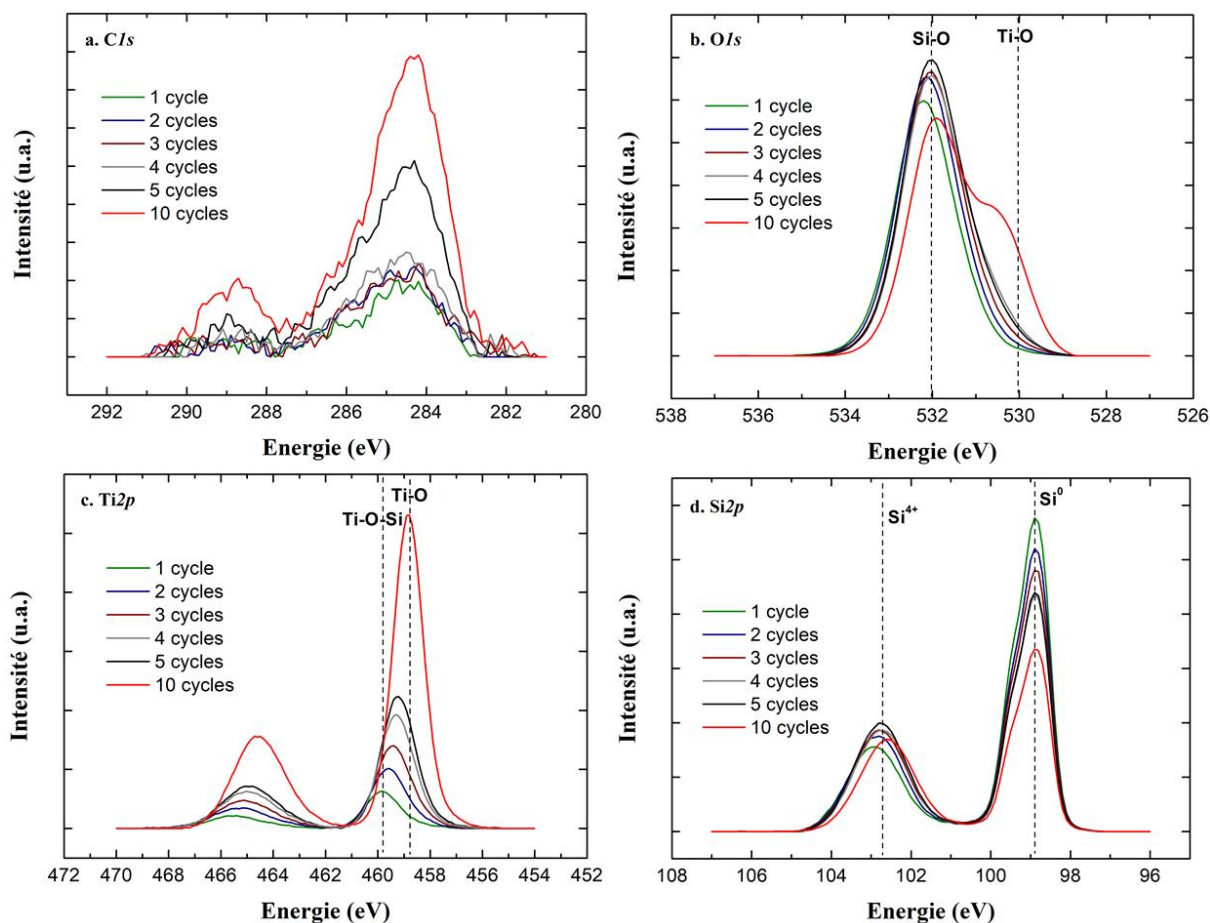


Figure 3.14 – Analyses XPS quasi in situ cycle par cycle du procédé PEALD développé pour le dépôt de TiO_2 sur substrat de silicium. Les pics présentés sont (a) $\text{C}1s$, (b) $\text{O}1s$, (c) $\text{Ti}2p$ et (d) $\text{Si}2p$.

Maintenant, après traitement de toutes les analyses XPS effectuées (pulse de précurseur et plasma réactif), on calcule les aires sous les pics des régions $\text{C}1s$, $\text{O}1s$ (avec le suivi des liaisons O-Si et O-Ti), $\text{Ti}2p$ et $\text{Si}2p$ (avec le suivi de Si^0 et Si^{4+}). Cela permet de tracer les aires de ces pics en fonction du nombre de cycles, et donc d’étudier l’évolution demi-cycle par demi-cycle des propriétés chimiques et des mécanismes mis en jeu au cours de la formation du film de TiO_2 pour 10 cycles PEALD. Ces résultats sont présentés Figure 3.15. On s’intéresse dans un premier temps à l’évolution du signal de carbone (a). On peut observer que la quantité de carbone dans le film augmente avec le nombre de cycle. Aussi, le signal est plus important après un pulse de TDEAT qu’après une étape de plasma O_2 . Quand on pulse la molécule de précurseur, des liaisons C-C et C-N sont apportées par les ligands $\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Après l’étape de plasma oxydant, une grande quantité des ligands est retirée de la surface, ce qui explique la diminution de signal. Cependant, comme dit précédemment, le pic se décale vers 284,2 eV, ce qui

traduit la formation de liaisons C-(Ti,N).³⁵ Il est important de noter que l'intensité de ce signal est faible et qu'une grande quantité de carbone est retiré par l'étape oxydante comme souhaité. L'évolution du pic $O1s$ (b) permet de distinguer deux tendances. D'abord, on observe une augmentation cycle après cycles du signal Ti-O (530 eV), ce qui indique que le mécanisme de dépôt de TiO_2 a bien lieu. Aussi, on a une augmentation des liaisons Si-O pour les 4 premiers cycles, ce qui témoigne de l'impact du plasma O_2 sur le silicium malgré le dépôt d'un film au-dessus (augmentation très importante après la première étape plasma). Pour $Ti2p$ (c), on observe qu'après les pulses en TDEAT, l'intensité du signal est systématiquement plus grande. Cela est attendu car il y a formation de liaisons Ti-O ainsi que l'apport de liaisons Ti-N provenant des ligands de la molécule de précurseur. Après les étapes de plasma, on note une légère diminution en intensité due au remplacement des ligands provenant du précurseur par des liaisons Ti-O. Le dernier signal étudié est $Si2p$ (d), où une diminution du signal Si^0 provenant du substrat est observée cycle après cycle, confirmant le dépôt d'un film au-dessus. Concernant l'évolution de la contribution Si^{4+} , après 4 cycles, le signal est globalement stable et le plasma n'a donc presque plus d'impact sur l'interface SiO_2 . Si on s'intéresse, dans un dernier temps, à l'évolution de l'aire globale de la région $Si2p$ ($Si^0 + Si^{4+}$), on note une diminution cycle après cycle de son intensité, ce qui confirme le dépôt d'un film de TiO_2 sur substrat silicium.

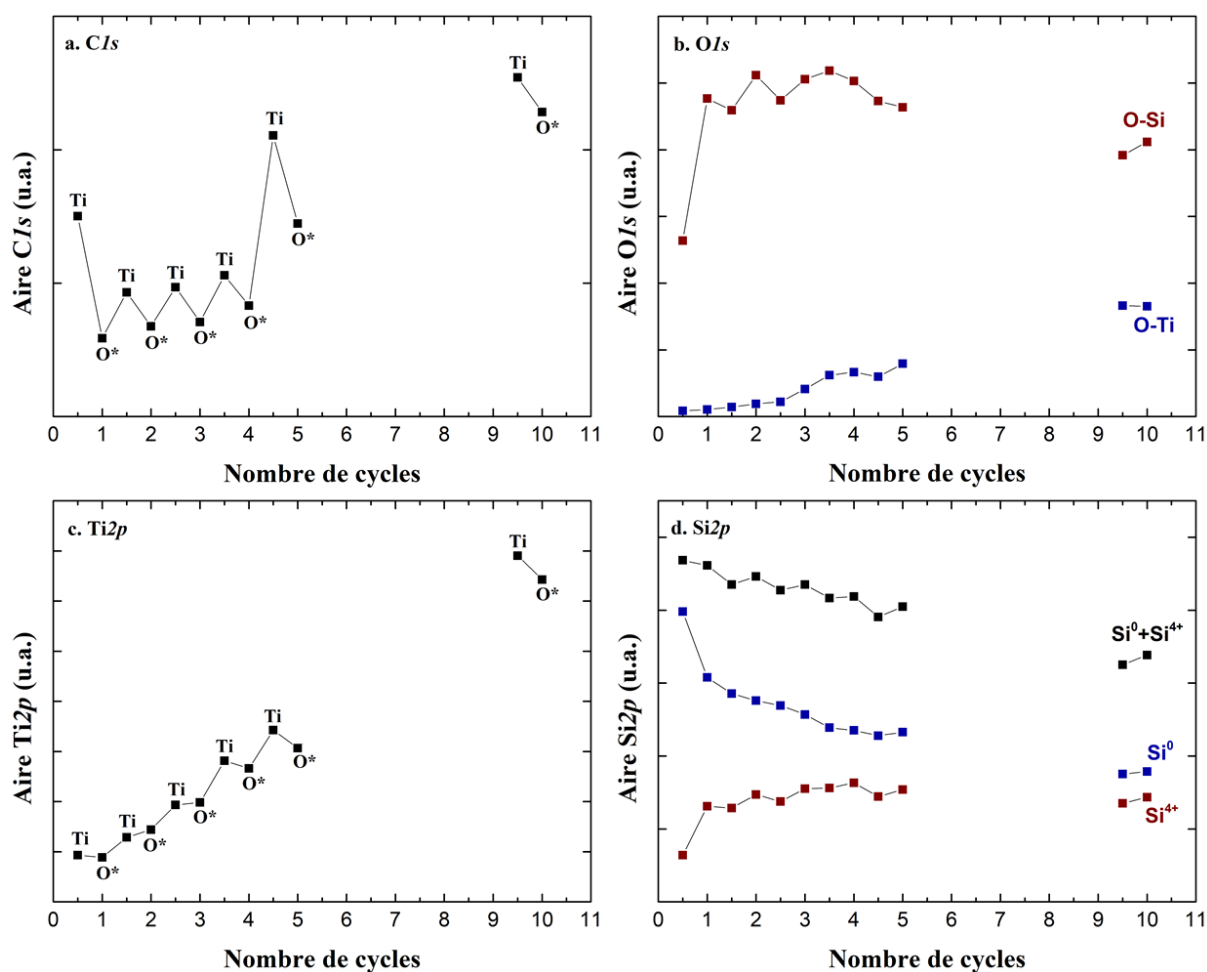


Figure 3.15 – Aires des pics (a) $C1s$, (b) $O1s$, (c) $Ti2p$ et (d) $Si2p$ extraites du traitement des mesures XPS quasi *in situ*.

IV.4. Impact de l'étape d'activation plasma sur les ligands présents dans la molécule de précurseur titane TDEAT

L'étude de l'évolution du pic $N1s$ n'a pas été montrée jusqu'à présent car son intensité est très faible et il n'est pas évident de dégager des tendances nettes des mesures réalisées pour les premiers cycles. Cependant à partir du 10^{ème} cycle de dépôt, un signal plus intense est observé. Nous proposons donc ici d'analyser par XPS et de comparer le signal $N1s$ obtenu pour le 10^{ème} cycle PEALD à celui obtenu après 9 cycles PEALD suivi d'un pulse de TDEAT. Les spectres XPS obtenus sont présentés Figure 3.16.

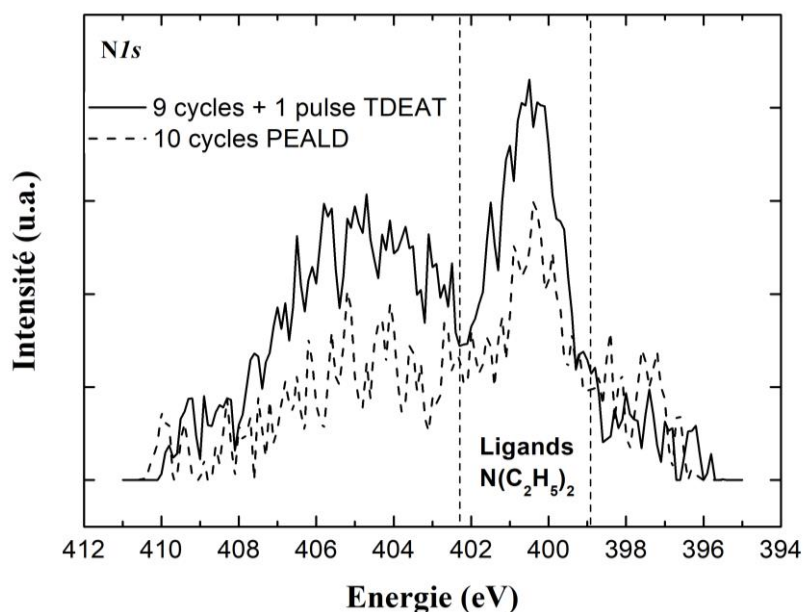


Figure 3.16 – Analyse XPS quasi in situ de la région $N1s$ au cours du 10^{ème} cycle PEALD

On peut observer que l'intensité du signal de la région $N1s$ est plus importante après le pulse de précurseur que pour le cycle PEALD complet. On note la présence de deux pics, un premier dont le maximum est positionné entre 399 eV et 402 eV, et un second centré vers 405 eV. Pour le second pic (haute énergie), il s'agit du pic $Ta4p3$.³⁶ Ce pic est dû au résiduel présent dans le pot qui se trouve entre le système d'injection et la chambre de dépôt. Ce résiduel est très faible et n'a pas d'impact sur la qualité des couches déposées pour TiO_2 . Le premier pic, aux alentours de 400 eV, peut provenir des ligands $N(C_2H_5)_2$ présents dans la molécule du précurseur de titane. Il est donc normal d'avoir une intensité plus faible une fois que l'étape d'activation plasma a eu lieu, étape au cours de laquelle les ligands de la molécule du précurseur de titane sont remplacés par l'oxygène.

IV.5. Proposition d'un mécanisme de dépôt

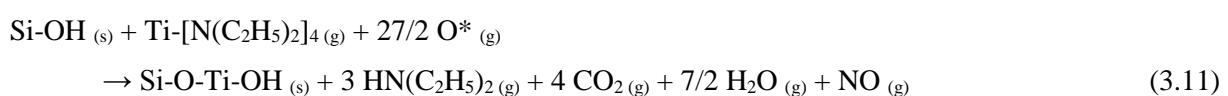
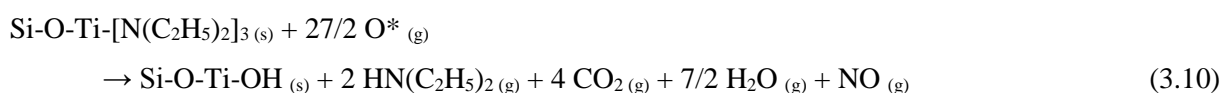
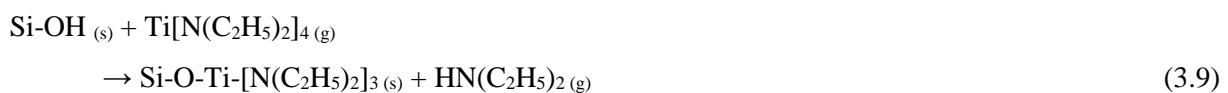
A partir de toutes les données enregistrées grâce au système de transferts sous vide et aux analyses XPS *quasi in situ*, nous pouvons proposer des mécanismes réactionnels pour le procédé PEALD.

Dans la proposition de mécanisme de croissance de TiO₂ en PEALD, nous allons nous affranchir de la contamination carbone de surface présente sur le substrat de silicium lors de son introduction dans la chambre de réaction. En effet, les analyses réalisées montrent qu'environ 10% de carbone est présent à la surface d'un substrat avant son introduction dans la chambre de dépôt, et qu'il y en a moins de 1% après le premier pulse de précurseur (1^{er} demi cycle). Cela est certainement dû à une combustion de ce carbone de contamination dans la chambre à 250°C. Ce carbone a certainement un rôle très mineur dans le chemin réactionnel et ne bloque pas les sites de nucléation du substrat car il ne semble pas avoir d'influence sur le greffage de la molécule de précurseur à la surface des échantillons pour le premier pulse, comme vu précédemment.

Les études trouvées dans la littérature sur les mécanismes de croissance en mode (PE)ALD dans un milieu oxydant montrent que l'on repasse après chaque fin de cycle par des terminaisons -OH en surface.^{21,37} Aussi, l'étape de plasma O₂ retire les ligands à la surface, mais est aussi une étape de combustion de ces mêmes ligands.³⁸ C'est-à-dire, qu'en plus des espèces volatiles de type HN(C₂H₅)₂ obtenues comme produits de réactions, des espèces NO, H₂O ou encore CO₂ peuvent être formées.^{39,40} D'autres recombinaisons pourraient avoir lieu et des espèces de types HN(CH₃)₂ et/ou CH₄ pourraient également être des produits de la réaction, mais n'ayant pas de spectromètre de masse relié de façon *in situ* à l'équipement de dépôt il n'est pas possible de le vérifier. Etant donc dans un milieu oxydant, on prend l'option que les produits réactionnels soient, en plus des ligands de TDEAT recombinaison avec -H, de type NO, H₂O et CO₂.

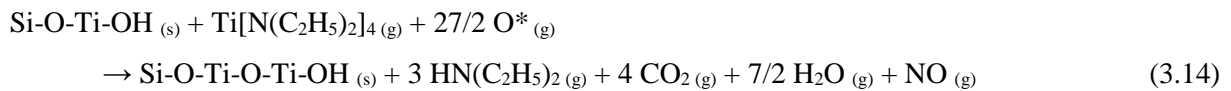
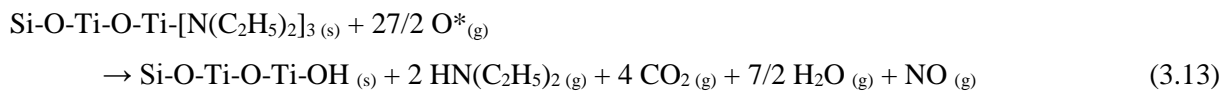
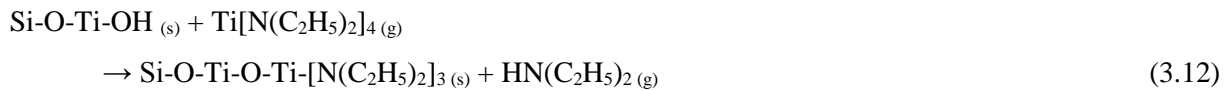
Tout d'abord, le premier cycle PEALD doit être différent des suivants. En effet, le précurseur TDEAT va réagir dans un premier temps avec la surface du substrat utilisé (équation 3.9) puis le produit de la première demi réaction va réagir avec le plasma oxygène (équation 3.10). La réaction complète du 1^{er} cycle est montrée équation 3.11.

1^{er} cycle PEALD :



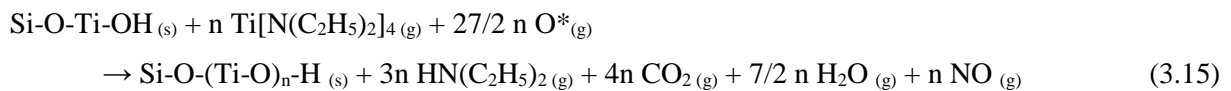
Une fois le 1^{er} cycle complété, l'ensemble des cycles suivants sont semblables. Ils se décomposent ici aussi en deux réactions distinctes, la première la réaction avec le TDEAT (équation 3.12) et la seconde avec l'activation du plasma oxydant (équation 3.13). La réaction globale est montrée équation 3.14.

2nd cycle PEALD :



La réaction complète comprenant l'ensemble des cycles PEALD du procédé peut alors être écrit comme l'équation 3.15.

Réaction complète du procédé PEALD pour TiO₂ :



Avec n qui correspond au nombre de cycles du procédé PEALD réalisé, le 1^{er} cycle en moins.

IV.6. Conclusion

L'étude de la croissance PEALD du film de TiO₂ a été faite par analyses XPS *quasi in situ*. L'atome de titane lié à des ligands de type N-(C₂H₅)₂, provenant de la molécule de précurseur TDEAT, se greffe dès le premier pulse du procédé PEALD sur à la surface d'un substrat de silicium (présence d'un oxyde natif en surface). La croissance de TiO₂ semble donc débuter dès le premier cycle PEALD. Il n'y a pas d'existence d'un temps d'incubation sur silicium, suffisamment de sites de nucléation sont déjà actifs. En parallèle, on note la formation d'une couche interfaciale de type SiO₂, due à l'étape de plasma O₂. Ces analyses nous ont permis de mieux appréhender les mécanismes mis en jeu et de déterminer un chemin réactionnel aux premiers cycles de croissance. Cette étude de référence nous sera utile à la compréhension des mécanismes réactionnels pour le développement des procédés sélectifs dans le chapitre 5.

V. Dépôts de l'oxyde de tantale Ta₂O₅ en mode ALD avec assistance plasma

V.1. Contexte / Méthodologie

Connaissant le comportement du réacteur de l'AltaCVD300 en mode PEALD, nous détaillons ici, plus succinctement, la méthode de dépôt de l'oxyde de tantale Ta₂O₅ par voie PEALD. Le plasma de dioxygène est utilisé comme réactif et nous allons utiliser le TBTDET comme précurseur de tantale. Nous allons nous intéresser en particulier à deux autres paramètres, non étudiés pour la croissance du TiO₂, qui sont le temps d'exposition du précurseur et la puissance du plasma.

Le dépôt PEALD de l'oxyde de tantale est réalisé dans l'AltaCVD300 sur des substrats de silicium 300 mm avec la présence d'une couche d'oxyde natif en surface. Les épaisseurs, les densités et les rugosités qui seront présentées dans cette partie sont extraites des mesures XRR réalisées.

V.2. Précurseur de Tantale TBTDET

Le TertiaryButylimido,Tris(DiEthylamino)Tantalum (TBTDET) est le précurseur qui avait précédemment été choisi pour réaliser des dépôts de TaN dans cet équipement. Ce précurseur peut également être utilisé pour le dépôt de Ta₂O₅, ce qui est notre cas ici. L'autre molécule souvent utilisée dans la littérature pour le dépôt de Ta₂O₅ est Pentakis(DiMethylAmido)Tantalum (PDMAT).^{38,41} La molécule de précurseur est schématisée en Figure 3.17. Cette molécule est constituée d'un atome central de tantale lié par une simple liaison de valence à trois ligands de type N-(C₂H₅)₂ et par une double liaison à l'azote à un ligand butylimido N-C-(CH₃)₃. On verra par la suite que cette double liaison aura un rôle important dans le mécanisme de croissance de l'oxyde de tantale Ta₂O₅.

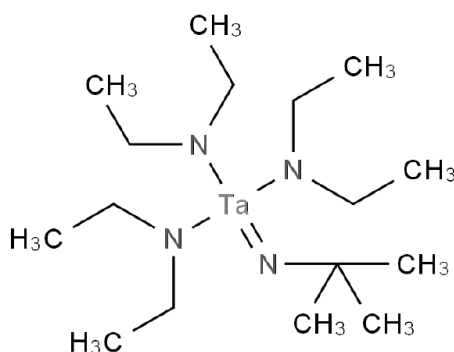


Figure 3.17 – Formule chimique de la molécule de précurseur tantale TBTDET.

V.3. Energie d'activation du dépôt / Fenêtre PEALD

Le choix a été fait ici d'introduire en continu le gaz O_2 dans la chambre, car, contrairement au TDEAT utilisé pour déposer TiO_2 , il ne réagit pas avec le précurseur TBTDET (pas de dépôt ALD thermique), ceci est probablement dû à la présence de la liaison Ta=N qui rend la molécule non symétrique par rapport à son atome central et qui la rend moins physisorbante.¹⁴ Nous avons ainsi pu supprimer le cycle de purge O_2 à la fin de l'étape plasma et donc réduire le temps d'un cycle PEALD. Le pulse de TBTDET dure 4 secondes et le plasma O_2 2 secondes avec une puissance RF de 75W. Le gaz O_2 est toujours dilué avec un rapport de 1/10 dans de l'argon Ar (rapport O_2/Ar est 250/2500sccm). La pression à laquelle le procédé se déroule est de 2 Torr.

Pour déterminer la fenêtre PEALD de Ta_2O_5 , nous avons effectué des dépôts de 11 cycles à différentes températures, i.e. 250°C, 300°C, 325°C, 350°C, 375°C et 400°C. La GPC est calculée à partir des mesures XRR. Les GPC tracées sur la Figure 3.18 montrent l'existence d'un plateau ALD entre 250°C et 350°C, avec une vitesse moyenne relativement constante aux alentours de 0,9 Å/cycle, correspondant aux valeurs de GPC trouvées dans la littérature.¹⁴ La densité de ces films est celle attendue et est d'environ $7,9 \text{ g.cm}^{-3}$.^{42,43} A partir de ces résultats, nous avons fixé pour la suite de cette étude la température de dépôt PEALD à 325°C. L'augmentation de la vitesse de dépôt observée au-delà de 350°C est la signature d'une transition d'un mode ALD vers un mode CVD avec une décomposition du précurseur.

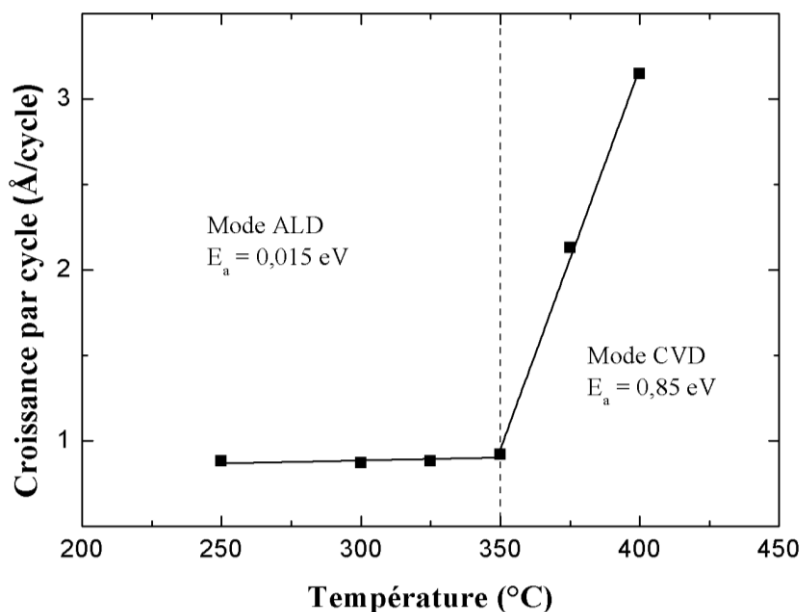


Figure 3.18 – Fenêtre PEALD du dépôt de Ta_2O_5 avec TBTDET (précurseur) et un plasma O_2/Ar .

V.4. Influence du temps d'exposition précurseur

Pour étudier la décomposition du précurseur et savoir si le temps de pulse du précurseur de 4 secondes est suffisant pour entièrement saturer les sites de nucléation, nous avons fait varier ce

paramètre (2, 4(référence), 8 et 16 s) en fixant le nombre de cycles PEALD à 41. Ceci correspond à un temps total d'exposition en précurseur du substrat de 82, 164, 328 et 656 secondes, respectivement. La Figure 3.19 montre les vitesses de croissance par cycle, ainsi que les densités des oxydes obtenus, en fonction du temps total d'exposition à TBTDET. Pour des temps de pulse en TBTDET supérieurs à 4 s, la GPC est constante avec une valeur de 0,9 Å/cycle. Dans ces conditions, les oxydes déposés ont aussi une densité quasi identique comprise entre 7,85 g.cm⁻³ et 7,9 g.cm⁻³. En-dessous d'une certaine valeur seuil (qui reste à déterminer plus précisément), on observe une diminution de la GPC et conjointement de la densité du film, avec des valeurs de 0,7 Å/cycle et 7,75 g.cm⁻³, respectivement, pour un temps de pulse de 2 s. A partir de ces résultats on peut estimer que pour saturer complètement l'ensemble des sites de nucléation du substrat, il faut un temps d'injection du précurseur de tantale d'au minimum 4 secondes. Augmenter cette valeur n'a pas d'effet sur la GPC et la densité, en revanche cela induit une consommation excessive de précurseur. Cette courbe de saturation, ainsi que celle de la fenêtre ALD (Figure 3.17), confirme le comportement autolimité de la croissance du mode PEALD lorsque tous les sites de nucléation sont saturés. Dans la suite de ce travail, nous avons fixé le temps de pulse du précurseur à 4 s.

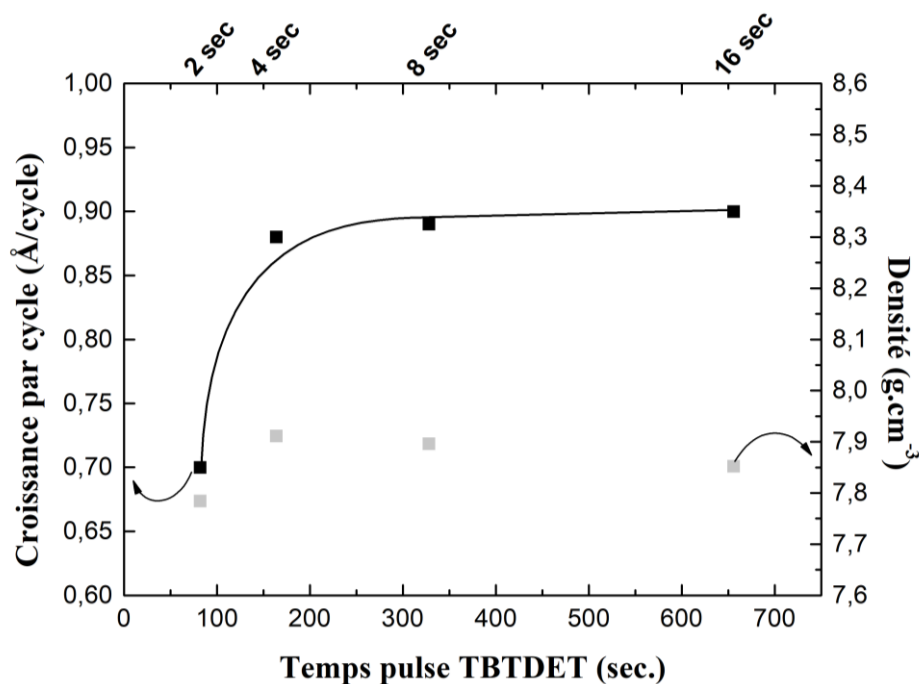


Figure 3.19 – Influence de la durée du plasma O₂/Ar par cycle sur la vitesse de croissance et la densité de Ta₂O₅ déposé.

V.5. Influence de la puissance plasma

Une fois la température et le temps de pulse du précurseur fixés, il ne nous reste plus qu'à optimiser l'étape plasma. Nous allons donc maintenant étudier l'influence de la puissance RF du plasma sur la croissance par cycle et la densité des couches élaborées. Trois conditions différentes sont étudiées, avec à chaque fois une durée plasma de 2 sec : 75 W (référence), 150 W et 300 W. Les résultats sont

présentés sur la Figure 3.20 où sont tracées les GPC et densités mesurées en fonction de la puissance plasma. Il apparaît que dans cette gamme de puissance RF, comprise entre 75 et 300 W, la puissance délivrée par le générateur RF n'influe pas sur la GPC, qui reste sensiblement constante avec une valeur de 0,9 Å/cycle. De même, dans cette gamme de puissance RF, il ne semble pas y avoir d'effet positif ou négatif sur la densité qui reste aussi sensiblement constante avec une valeur comprise entre 7,85 g.cm⁻³ et 7,9 g.cm⁻³. Nous avons donc choisi de travailler par la suite à la plus faible des puissances, soit 75 W afin de limiter l'impact oxydant du plasma sur le substrat. La durée du plasma ne sera pas non plus modifiée et sera gardée à 2 sec. En effet, si la durée plasma de 2 sec à 75 W était trop courte pour activer tous les sites de nucléation (les réactions étant alors limitées par le flux d'atomes d'oxygène arrivant sur la surface), un effet sur la GPC induit par l'augmentation de la puissance RF aurait alors été observé (et donc un effet de la densité du plasma et du flux de neutres réactifs arrivant sur la surface). Des temps plus courts ne sont pas envisagés par soucis de reproductibilité du plasma (nous sommes ici limités par l'équipement, en particulier par la reproductibilité de la boîte d'accord).

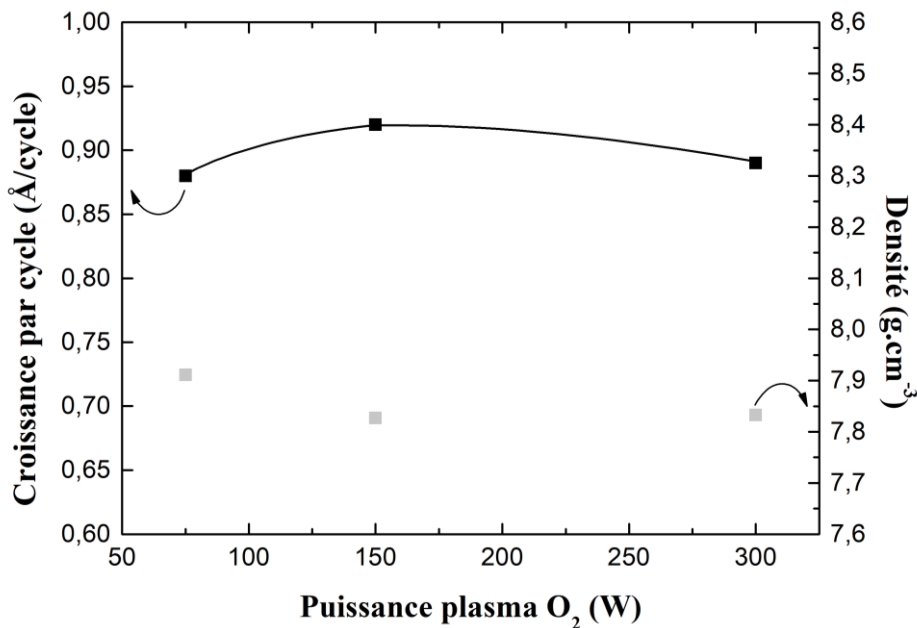


Figure 3.20 – Influence de la puissance RF du plasma O₂/Ar sur la vitesse de croissance et la densité de Ta₂O₅ déposé.

V.6. Composition chimique

Une étude XPS *ex situ* a été réalisée sur le film d'oxyde de tantale déposé avec le procédé PEALD optimisé précédemment. Cette étude nous permet de déterminer l'ensemble des contributions présentes dans le film déposé ainsi que de remonter à la stœchiométrie de l'oxyde à l'aide des pourcentages atomiques calculer à partir des facteurs de Scofield. L'analyse est réalisée sur un film Ta₂O₅ déposé sur un substrat de silicium (oxyde natif présent en surface) avec un procédé PEALD de 41 cycles. Ce film de Ta₂O₅ a une épaisseur de 3,6 nm avec une densité de 8,1 g.cm⁻³, données obtenues par XRR.

Cinq éléments principaux sont détectés sur les spectres larges énergies. Ces cinq éléments sont C, N, O, Si et Ta. Les spectres XPS correspondant aux régions $C1s$, $O1s$, $Si2p$ et $Ta4f$ sont présentés Figure 3.21 ; seule la région $N1s$ n’est pas représentée car son intensité reste extrêmement faible. De plus, on a dans cette région une contribution supplémentaire de $Ta4p^3$ qui rend difficile l’analyse quantitative de $N1s$. Sur le pic $C1s$ (a), trois contributions sont extraites (C-C, C-O et C=O). Celles-ci proviennent majoritairement de la contamination surfacique induite par la remise à l’air de l’échantillon entre le dépôt et l’analyse XPS. Trois contributions sont également observées sur le spectre $O1s$ (b), avec la présence de liaisons Ta-O, Si-O et C-O.^{44,45} L’analyse du pic $Ta4f$ (c) met en évidence la présence d’un doublet ($Ta4f^{5/2}$ et $Ta4f^{7/2}$) correspondant à la liaison Ta-O. L’écart en énergie entre $Ta4f^{5/2}$ et $Ta4f^{7/2}$ a été fixé à 1,9 eV ($\pm 0,1$).⁴⁶ Enfin, dans la région du silicium $Si2p$ (d), nous observons quatre contributions correspondant au doublet de Si^0 , Si^{2+} et Si^{4+} .

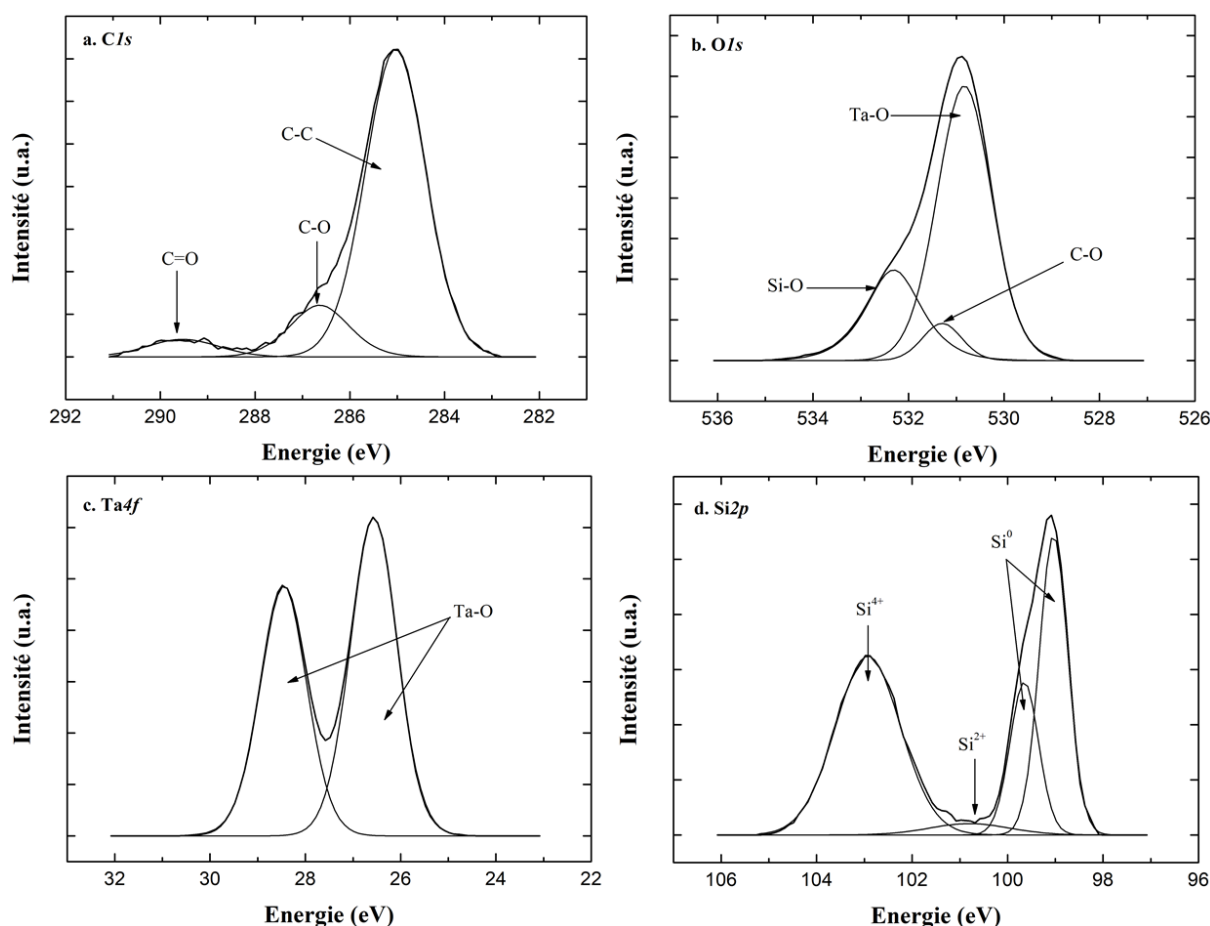


Figure 3.21 – Spectres XPS du Ta_2O_5 déposé par mode PEALD sur un substrat de silicium, (a) pic $C1s$, (b) pic $O1s$, (c) pic $Ta4f$ et (d) pic $Si2p$.

Si on s’intéresse maintenant au pourcentage atomique des liaisons, et notamment celles qui mettent en jeu la liaison Ta-O, on peut remonter à la stœchiométrie de l’oxyde déposé (Tableau 3.3). En prenant en compte les contributions Ta-O des pics $O1s$ et $Ta4f^{7/2}$, on trouve un rapport de 2,4 (36.13/15.37). Ce rapport est proche de celui attendu ($5/2 = 2,5$), on peut donc estimer que notre procédé PEALD permet de déposer un Ta_2O_5 stœchiométrique.

Liaison	Energie (eV)	% atomique
CI _s ^(*) C-C	285	11,8
CI _s C-O	286,6	1,95
CI _s C=O	289,5	0,79
NI _s N-C	400	1,73
NI _s N-O	401,8	1,41
Si2p ^{3/2} Si ⁰	99	7,4
Si2p ^{1/2} Si ⁰	99,6	-
Si2p Si ²⁺	100,8	0,52
Si2p Si ⁴⁺	102,9	6,66
Ta4f ^{7/2} Ta-O	26,5	15,37
Ta4f ^{5/2} Ta-O	28,4	-
OI _s Ta-O	530,8	36,13
OI _s C-O	531,3	3,49
OI _s Si-O	532,3	12,75

Tableau 3.3 – Contributions chimiques et leurs % atomiques dans un film de Ta₂O₅ déposé en PEALD sur un substrat de silicium avec la présence d'un oxyde natif.
(*) pic référence.

V.7. Caractérisations électriques

Enfin, la caractérisation électrique des films de Ta₂O₅ a été réalisée. Pour cela, du Ta₂O₅ a été déposé sur du TiN (35 nm par PVD), qui sert d'électrode inférieure. Le procédé est constitué de 90 cycles PEALD, ce qui nous donne une couche d'oxyde de 10,7 nm avec une densité de 8,0 g.cm⁻³. En électrode supérieure, de l'or a été évaporé à travers un masque comportant des trous de 2 mm de diamètre.

Nous avons ensuite caractérisé électriquement les structures MIM (Métal-Isolant-Métal) ainsi réalisées par I(V) (courant-tension) et C(V) (capacité-tension) et C(f) (capacité-fréquence). Les résultats obtenus lors de la caractérisation I(V) sont présentés Figure 3.22. La tension positive est appliquée soit

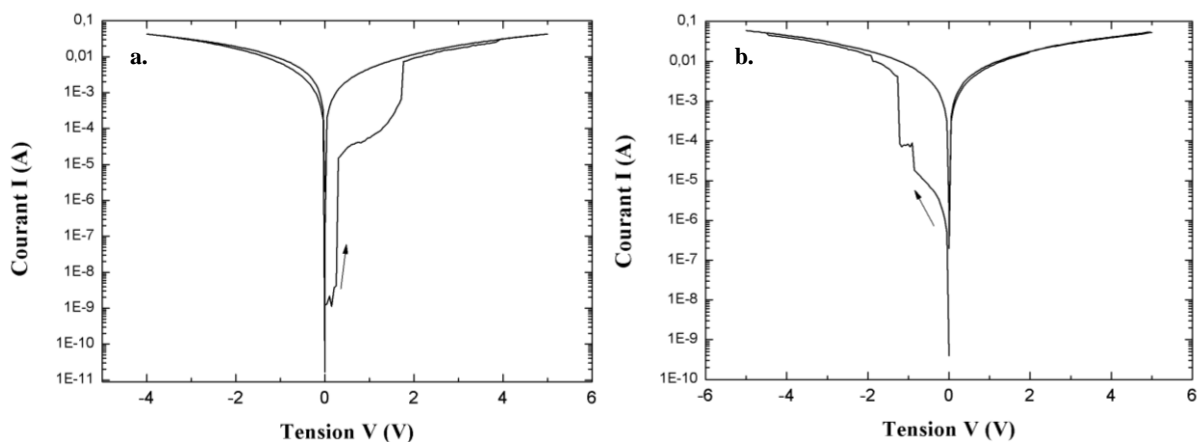


Figure 3.22 – Caractérisation I(V) d'une couche de Ta₂O₅ PEALD déposé sur TiN (électrode inférieure) avec des plots d'or flashé au-dessus (électrode supérieure) (a) injection des électrons par l'électrode supérieure et (b) injection des électrons par l'électrode inférieure.

sur l’électrode inférieure, ce qui correspond à une injection d’électrons par (a) l’électrode supérieure lors de la rampe positive de tension (ici l’or), soit elle est appliquée sur l’électrode supérieure, ce qui correspond à une injection d’électrons par (b) l’électrode inférieure (ici TiN) lors d’une rampe positive. Dans les deux cas, le courant de fuite est de l’ordre de 1.10^{-5} A à 1 V. L’oxyde claque pour des tensions comprises entre 1,7 et 1,3 V ce qui correspond à des champs de claquage relativement faibles, compris entre 1,2 et 1,5 MV/cm.

Nous avons réalisé sur ces échantillons des mesures de type C(f) afin de déterminer la constante diélectrique (ou permittivité relative) de l’oxyde de tantale. Les variations de la capacité, ainsi que celle de la permittivité relative, en fonction de la fréquence sont représentées Figure 3.23. La capacité mesurée est relativement constante sur cette gamme de fréquence, avec l’observation d’un plateau autour de la valeur de 45 nF. A partir de cette valeur de capacité, on remonte à la constante diélectrique grâce à l’équation 3.16.⁴⁷

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{S}{d} \quad (3.16)$$

Avec S la surface de l’électrode, d la distance entre les 2 électrodes métalliques (soit l’épaisseur de l’oxyde de tantale), ϵ_0 la permittivité du vide ($8,854.10^{-12}$ F.m⁻¹) et ϵ_r la constante diélectrique.

On trouve alors une permittivité relative du Ta₂O₅ autour de 18, ce qui est légèrement inférieur à celle rapportée dans la littérature, de l’ordre de 22 pour un Ta₂O₅ amorphe déposé par PEALD.⁴⁸

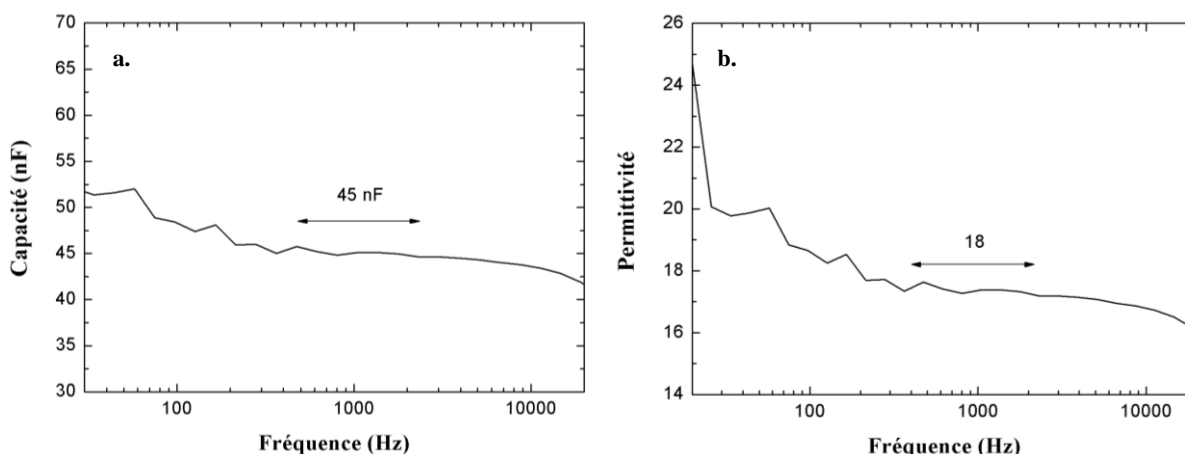


Figure 3.23 – Caractérisation a. C(F) du Ta₂O₅ PEALD et b. détermination de sa constante diélectrique.

V.8. Conclusion

Un dépôt de type PEALD pour l’oxyde de tantale Ta₂O₅ a été développé. Plusieurs paramètres ont été étudiés, notamment l’influence sur la GPC et la densité des films déposés, de la température de la chambre de dépôt, le temps d’exposition du précurseur de TBTDET et la puissance RF du plasma. On a pu observer que ce procédé avait bien la propriété d’être autolimité, c’est-à-dire que ces paramètres

sont choisis de telle sorte que la croissance soit réalisée couche atomique par couche atomique. Celui-ci a été mis en place, avec un flux d'oxygène en continu, et les caractérisations du film obtenu ont validé la qualité des propriétés de la couche déposée. La densité des couches de Ta₂O₅ est conforme, ainsi que la stoechiométrie obtenue. Cependant, les propriétés électriques restent insuffisantes, notamment la constante diélectrique qui est un peu faible, et nécessitent très certainement des traitements post dépôts pour permettre des applications futures, notamment des applications de type ReRAM.

VI. Conclusions du chapitre 3

Dans ce chapitre, la compréhension du système d'injection et des paramètres mis en jeu a été réalisée. Cela a permis de déterminer les paramètres optimaux d'injection des précurseurs liquides utilisés, TDEAT pour des dépôts de TiO₂ et TBTDET pour des dépôts de Ta₂O₅.

Ensuite, on a développé les procédés de dépôt de type PEALD de ces deux oxydes. Les films déposés ont été caractérisés afin de déterminer leurs propriétés structurales et chimiques notamment. Ces propriétés ont été comparées à celles rapportées dans la littérature afin de valider ces deux procédés de dépôt qui seront utilisés dans la suite de ce travail de thèse.

Aussi, une étude par analyses XPS *quasi in situ* du procédé PEALD de TiO₂ a été faite afin de mieux appréhender les mécanismes réactionnels qui ont lieu pendant les premiers cycles de cette croissance. Cette étude a permis de proposer un chemin réactionnel.

Nous allons maintenant développer dans la même chambre de réaction un procédé permettant la gravure plasma de ces deux oxydes avec un contrôle à l'échelle nanométrique, étape nécessaire au développement de notre procédé de dépôt sélectif.

VII. Références bibliographiques du chapitre 3

- ¹ Yoshihisa Fujisaki. "Current status of nonvolatile semiconductor memory technology." *Japanese Journal of Applied Physics* **49.10R** (2010): 100001.
- ² C. Vallée, et al. "Resistive switching in metal-oxide-metal devices: fundamental understanding in relation to material characterization." *Bipolar/BiCMOS Circuits and Technology Meeting (BCTM), 2013 IEEE*. IEEE, 2013.
- ³ Rajesh Katamreddy, et al. "Ti source precursors for atomic layer deposition of TiO₂, STO and BST." *ECS Transactions* **16.4** (2008): 113-122.
- ⁴ Mikko Ritala, et al. "Titanium isopropoxide as a precursor in atomic layer epitaxy of titanium dioxide thin films." *Chemistry of materials* **5.8** (1993): 1174-1181.
- ⁵ Jaan Aarik, et al. "Anomalous effect of temperature on atomic layer deposition of titanium dioxide." *Journal of Crystal Growth* **220.4** (2000): 531-537.
- ⁶ Ju Youn Kim, et al. "Comparison of TiN films deposited using tetrakisdimethylaminotitanium and tetrakisdiethylaminotitanium by the atomic layer deposition method." *Japanese journal of applied physics* **42.7R** (2003): 4245.
- ⁷ Daniel M. Dobkin, and Michael K. Zuraw. *Principles of Chemical Vapor Deposition*. Springer Netherlands, 2003.
- ⁸ C.E. Moroşanu. *Thin films by chemical vapour deposition*. Vol. 7. Elsevier Science Ltd, 1990.
- ⁹ Svante Arrhenius. "Über die Änderung der Stärke schwacher Säuren durch Salzzusatz." *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **31.1** (1899): 197-229.
- ¹⁰ Fabien Pierrat. *Plasma assisted chemical deposition (CVD/ALD) and integration of Ti(Al)N and Ta(Al)N for sub-20 nm metal gate*. Diss. Grenoble, 2014.
- ¹¹ Amy L. Linsebigler, Guangquan Lu, and John T. Yates Jr. "Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results." *Chemical reviews* **95.3** (1995): 735-758.
- ¹² N. Rausch, and E. P. Burte. "Thin TiO₂ films prepared by low pressure chemical vapor deposition." *Journal of the Electrochemical Society* **140.1** (1993): 145-149.
- ¹³ John E. Crowell. "Chemical methods of thin film deposition: Chemical vapor deposition, atomic layer deposition, and related technologies." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **21.5** (2003): S88-S95.

- ¹⁴ Mickaël Gros-Jean. *Etude des procédés de dépôt et caractérisation de couches minces d'oxydes à forte permittivité diélectrique. Optimisation des performances électriques et de la productivité des circuits microélectroniques*. HDR Grenoble, 2012.
- ¹⁵ J. Moulder. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Eds. Jill Chastain, and Roger C. King. Eden Prairie, Minnesota: Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- ¹⁶ B. Pelissier, et al. "XPS analysis with an ultra-clean vacuum substrate carrier for oxidation and airborne molecular contamination prevention." *Microelectronic engineering* **85.1** (2008): 151-155.
- ¹⁷ S ; S ; Chao, et al. "Chemical states study of Si in SiO_x films grown by PECVD." *Applied Surface Science* **26.4** (1986): 575-583.
- ¹⁸ Börje Folkesson, and Peter Sundberg. "A reinvestigation of the binding energy versus atomic charge relation for oxygen from X-ray photoelectron spectroscopy." *Spectroscopy letters* **20.3** (1987): 193-200.
- ¹⁹ Maki Takagi-Kawai, et al. "The adsorption and the reaction of NH₃ and NO_x on supported V₂O₅ catalysts: effect of supporting materials." *Canadian Journal of Chemistry* **58.20** (1980): 2132-2137.
- ²⁰ Mark C. Biesinger, et al. "Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn." *Applied Surface Science* **257.3** (2010): 887-898.
- ²¹ A. Chaker, et al. "Understanding the mechanisms of interfacial reactions during TiO₂ layer growth on RuO₂ by atomic layer deposition with O₂ plasma or H₂O as oxygen source." *Journal of Applied Physics* **120.8** (2016): 085315.
- ²² Hiroki Ogawa, et al. "Dry cleaning technology for removal of silicon native oxide employing hot NH₃/NF₃ exposure." *Japanese journal of applied physics* **41.8R** (2002): 5349.
- ²³ J. H. Scofield. "Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV." *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **8.2** (1976): 129-137.
- ²⁴ H. Tang, et al. "Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films." *Journal of applied physics* **75.4** (1994): 2042-2047.
- ²⁵ Fadila Larci. *Traitement de couches minces et de dispositifs à base de a-Si: H par un plasma d'hydrogène: Etude in situ par ellipsométrie spectroscopique*. Diss. Reims, 2014.
- ²⁶ Bernhard von Blanckenhagen, Diana Tonova, and Jens Ullmann. "Application of the Tauc-Lorentz formulation to the interband absorption of optical coating materials." *Applied optics* **41.16** (2002): 3137-3141.

- ²⁷ G. E. Jellison, and F. A. Modine. "Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region." *Applied Physics Letters* **69.3** (1996): 371-373.
- ²⁸ G. E. Jellison, and F. A. Modine. "Erratum: "Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region" [Appl. Phys. Lett. **69**, 371 (1996)]." *Applied Physics Letters* **69.14** (1996): 2137-2137.
- ²⁹ *Tauc-Lorentz Dispersion Formula*, Technical note disponible sur www.horiba.com.
- ³⁰ Thomas Siefke, et al. "Materials pushing the application limits of wire grid polarizers further into the deep ultraviolet spectral range." *Advanced Optical Materials* **4.11** (2016): 1780-1786.
- ³¹ H. Tang, et al. "Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films." *Journal of applied physics* **75.4** (1994): 2042-2047.
- ³² Fiche JCPDS TiO₂ 01-089-4921.
- ³³ Fiche JCPDS TiN 01-087-0630.
- ³⁴ Zhuang Shuxian, et al. "X-ray photoemission study of oxygen and nitric oxide adsorption on MoS₂." *Journal of Catalysis* **100.1** (1986): 167-175.
- ³⁵ R. Chen, et al. "Microstructure, mechanical and tribological properties of TiCN nanocomposite films deposited by DC magnetron sputtering." *Surface and coatings technology* **205.21-22** (2011): 5228-5234.
- ³⁶ D. D. Sarma, and C. N. R. Rao. "XPS studies of oxides of second-and third-row transition metals including rare earths." *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **20.1** (1980): 25-45.
- ³⁷ Qi Xie, et al. "Atomic layer deposition of TiO₂ from tetrakis-dimethyl-amido titanium or Ti isopropoxide precursors and H₂O." *Journal of applied physics* **102.8** (2007): 083521.
- ³⁸ S. B. S. Heil, et al. "Plasma-assisted atomic layer deposition of Ta₂O₅ from alkylamide precursor and remote O₂ plasma." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **26.3** (2008): 472-480.
- ³⁹ Kjell Knapas, and Mikko Ritala. "In situ studies on reaction mechanisms in atomic layer deposition." *Critical reviews in solid state and materials sciences* **38.3** (2013): 167-202.
- ⁴⁰ Yoann Tomczak, et al. "In Situ Reaction Mechanism Studies on the New tBuN= M (NEt₂)₃-Water and tBuN= M (NEt₂)₃-Ozone (M= Nb, Ta) Atomic Layer Deposition Processes." *Chemistry of Materials* **24.9** (2012): 1555-1561.
- ⁴¹ Timothee Blanquart, et al. "High-performance imido-amido precursor for the atomic layer deposition of Ta₂O₅." *Semiconductor Science and Technology* **27.7** (2012): 074003.

⁴² P. M. Natishan, et al. "Ion beam assisted deposited tantalum oxide coatings on aluminum." *Corrosion science* **38.7** (1996): 1043-1049.

⁴³ P. S. Wilcox, and W. D. Westwood. "Anodic oxidation of tantalum." *Canadian Journal of Physics* **49.12** (1971): 1543-1548.

⁴⁴ Yue Kuo. "Reactive ion etching of sputter deposited tantalum oxide and its etch selectivity to tantalum." *Journal of The Electrochemical Society* **139.2** (1992): 579-583.

⁴⁵ E. Atanassova, and D. Spassov. "X-ray photoelectron spectroscopy of thermal thin Ta₂O₅ films on Si." *Applied surface science* 135.1-4 (1998): 71-82.

⁴⁶ V. J. Tu, et al. "Tantalum etching with a nonthermal atmospheric-pressure plasma." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **18.6** (2000): 2799-2805.

⁴⁷ Cédric Mannequin. *Etude des commutations de résistance de l'oxyde d'hafnium*. Diss. Grenoble, 2014.

⁴⁸ Stéphane Bécu. *Etude des non-linéarités de permittivité de diélectriques utilisés en microélectronique. Application aux capacités MIM*. Diss. Université de Provence-Aix-Marseille I, 2006.

Chapitre 4 – Développement d'un procédé de gravure contrôlé à l'échelle atomique pour les oxydes de TiO_2 et Ta_2O_5

I. Introduction

Notre but étant de développer un procédé de dépôt sélectif par ajout d'une étape de gravure plasma dans un cycle de dépôt ALD, nous allons dans ce chapitre étudier spécifiquement la gravure du TiO_2 et du Ta_2O_5 . Comme expliqué dans le descriptif de l'équipement chapitre 2, la chambre de réaction comporte un réacteur plasma de type capacitif. De manière générale dans un équipement de dépôt, il est possible de réaliser des plasmas de gravure, notamment pour nettoyer les parois de la chambre de réaction via l'utilisation d'un gaz dit de nettoyage (« clean ») comme le NF_3 . Généralement, le procédé de nettoyage du réacteur utilise une forte puissance RF afin de créer une forte densité de radicaux fluorés, ceci afin de retirer plusieurs microns de matériaux déposés sur les murs du réacteur. Une modification des paramètres du plasma doit donc être réalisée afin d'accéder à un contrôle plus précis du procédé de gravure. Notre objectif est d'obtenir in fine un contrôle de la gravure à l'échelle nanométrique des oxydes de titane et tantale.

Dans ce chapitre, une présentation générale de la gravure sèche plasma sera faite, nous permettant ainsi de sélectionner la meilleure option de gravure pour contrôler un procédé à l'échelle nanométrique, en fonction des caractéristiques du réacteur plasma de l'AltaCVD300. Pour avoir un bon contrôle des épaisseurs de matériau à retirer, une étude de la gravure de SiO_2 sera réalisée afin d'optimiser les paramètres du plasma. Une discussion sur le rôle de l'oxygène nous permettra de mieux appréhender les mécanismes réactionnels mis en jeu au cours de notre procédé de gravure. Enfin, on appliquera le procédé de gravure optimisé sur SiO_2 pour les oxydes métalliques de TiO_2 et Ta_2O_5 .

II. Principe de la gravure sèche

II.1. Introduction

La gravure, ou « etching » en anglais, est un procédé très répandu dans l'industrie de la microélectronique. La gravure est une étape critique dans la fabrication d'un circuit imprimé, ou d'une puce électronique. La plus grande partie du temps, une étape de gravure suit une étape de photolithographie. L'enchaînement de ces deux étapes permet la structuration (étape de « patterning ») des circuits intégrés. En effet, les motifs voulus sont imprimés dans une résine photosensible puis la gravure doit permettre de transférer le motif de la résine sur le substrat. Cela est vrai pour une gravure sèche ou humide. L'avantage de la gravure sèche, ou plasma, est qu'elle permet des gravures purement

chimiques et/ou des gravures chimiques assistées par les ions (composante physique) contrairement à la gravure humide (en phase liquide ou sous forme de spray) qui est limitée à des gravure de type chimique.¹ Cette possibilité de combiner la chimie et les ions permet d’obtenir des gravures anisotropes, ce qui explique l’importance de la gravure plasma en microélectronique. Ces points sont discutés dans les paragraphes qui suivent

II.2. Intérêts de la gravure sèche

Il existe deux types de gravure, la gravure dite humide et la gravure dite sèche. Ces deux types de gravure ont leurs caractéristiques propres.²

Pendant longtemps, la gravure humide été utilisée comme étape de gravure pour transférer des motifs après une étape de photolithographie. Ce type de gravure était très bien adaptée, car rapide et simple à mettre en place pour les motifs à l’échelle du micron. Cependant, depuis une trentaine d’années, les transistors sont passés à une taille inférieure au micron (développement du nœud 7 nm actuellement en cours). La gravure sèche par plasma est alors devenue inévitable et prépondérante.

La gravure humide va utiliser des chimies liquides. Ces chimies gravent de façon identique dans toutes les directions de l’espace, c’est donc une gravure qui est isotrope. Les paramètres du procédé (types de chimie, concentration ou encore la température) peuvent permettre de ne consommer que le matériau à graver et non les autres (substrat, masque,...). C’est une gravure qui est dite sélective.

En ce qui concerne la gravure sèche, c’est un procédé qui utilise un plasma dit « froid ». A la base, le plasma peut être utilisé afin de graver de façon physique les motifs, c’est-à-dire de faire une gravure purement ionique. C’est une gravure qui aura tendance à être anisotrope (gravure dans une seule

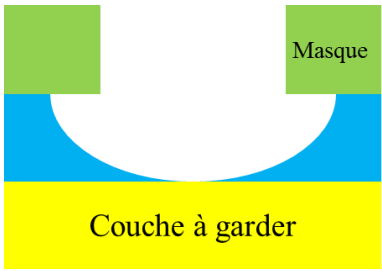

	Gravure Humide	Gravure sèche ionique
<u>Profil de la gravure</u>		
<u>Avantage (s)</u>	Sélectivité	Anisotropie
<u>Inconvénient (s)</u>	Isotropie	Sélectivité pas optimisée

Figure 4.1 – Présentation des propriétés de la gravure humide et de la gravure sèche.

direction de l'espace car les ions sont dirigés perpendiculairement sur la surface équipotentielle) mais peu sélective. Nous allons voir par la suite que la modification des paramètres du procédé, et donc du plasma, permettent d'optimiser la sélectivité mais aussi l'anisotropie de la gravure sèche. Les propriétés de ces deux gravures sont présentées en Figure 4.1.

II.3. Les quatre types de gravure sèche

La gravure sèche dépend fortement des propriétés du plasma utilisé. Un plasma est un gaz ionisé électriquement neutre et lumineux, contenant une forte quantité de particules énergétiques (radicaux, métastables, photons, ions...).

Pour créer un plasma plusieurs éléments sont nécessaires. Il faut des gaz, une enceinte (qui est la chambre de dépôt dans notre cas), un générateur de tension RF, deux électrodes et un système de pompage. Comme expliqué chapitre 2, l'application d'une puissance RF entre deux électrodes nous permet de créer et de stabiliser le plasma. Il est important de noter qu'un plasma est constitué d'espèces neutres, d'électrons, d'ions positifs (et négatifs pour certains gaz), d'espèces réactives et qu'on a une émission de lumière qui est la signature des espèces présentes dans la phase plasma via leurs désexcitations radiatives.

Quatre familles de gravure sèche existent et sont présentées en Figure 4.2, avec pour chacune son mécanisme de réaction qui lui est propre. Chaque famille de gravure sèche se distingue l'une de l'autre principalement par des propriétés de plasma bien différentes.^{3,4}

La première famille présentée est la gravure sèche purement chimique. Dans ce mécanisme, on veut principalement créer des espèces réactives dans le plasma et favoriser des actions de gravure par réaction chimique. Les espèces réactives créées doivent réagir avec la couche à graver et former des produits de réactions volatiles qui seront évacués de la chambre sous vide par le puits de pompage. Cette gravure est sélective puisqu'elle met en jeu des réactions chimiques. Cette gravure est isotrope car les réactions peuvent avoir lieu dans toutes les directions de l'espace. Ici, on retrouve sensiblement les mêmes propriétés que celles d'une gravure humide classique.

La seconde famille connue est la gravure sèche physique. Dans ce cas, on veut avoir principalement une action de pulvérisation physique du matériau via les ions du plasma. Ces ions sont amenés et dirigés vers l'échantillon grâce à une polarisation électrique du porte substrat (ou « chuck »). La surface du matériau à graver est ainsi portée à un potentiel constant négatif par rapport au potentiel du plasma. Les ions vont arriver perpendiculairement à cette surface avec une énergie proportionnelle aux différences de potentiels dans le cas d'une gaine non collisionnelle. La matière est ainsi retirée par pulvérisation physique. Cette gravure est donc anisotrope car la matière est enlevée selon la direction du bombardement ionique. Le gaz plasma utilisé est de type gaz rare afin d'éviter les réactions

chimiques. C'est une méthode peu sélective car tous les matériaux sont soumis au même bombardement énergétique.

La troisième famille est une gravure sèche physique et chimique et c'est la gravure plasma telle que souhaitée idéalement puisqu'elle permet d'associer les avantages des deux familles exposées précédemment, c'est-à-dire une gravure sèche qui serait à la fois anisotrope et sélective. C'est aussi la définition d'une gravure plasma idéale : gravure chimique assistée par les ions. Dans ce type de procédé, on combine donc les principes de la gravure sèche chimique et de la gravure sèche physique, soit un plasma constitué d'ions et d'espèces réactives. Les ions vont bombarder la surface de l'échantillon et casser les liaisons en surface. Alors, ces surfaces modifiées vont réagir plus facilement avec les espèces réactives du plasma. Les ions vont encore amener de l'énergie en surface favorisant la formation finale d'un groupement chimique volatile. Cela permet d'obtenir une gravure préférentielle qui suit la direction du bombardement ionique. Cette famille de gravure sèche est donc anisotrope et sélective, mais le haut du motif, qui voit plus longtemps des espèces réactives, est plus gravé que le bas, ce qui donne un profil en V.

La dernière famille est la gravure sèche physique et chimique avec l'utilisation d'une couche de passivation de type polymère. Les polymères sont utilisés afin d'améliorer encore l'anisotropie et la sélectivité de la gravure physique et chimique (famille de gravure 3). Les polymères, qui sont de longues molécules carbonées non-volatiles, vont se déposer sur tout l'échantillon. C'est-à-dire qu'ils seront sur la résine, sur la couche à graver mais aussi sur les flancs du motif qui est gravé. Les polymères se forment





	Gravure chimique	Gravure physique	Gravure physique et chimique	Gravure phys&chim avec polymères
<u>Profil de la gravure</u>				
<u>Avantage (s)</u>	Sélectivité	Anisotropie	Plutôt sélective	Anisotropie et sélectivité
<u>Inconvénient (s)</u>	Isotropie	Sélectivité pas optimisée	Partiellement anisotrope	Polymères sur les flancs
<u>Espèces dans le plasma</u>	Espèces réactives	Ions	Espèces réactives et ions	Espèces réactives, ions et polymères

Figure 4.2 – Présentations des propriétés des 4 types de gravure sèches.

par dissociation d'un gaz, appelé gaz polymérisant comme CF₄, ou par réaction des gaz de gravure avec le carbone présent dans la résine. Le principe de cette gravure sèche est donc le suivant : le bombardement ionique casse et retire les polymères présents sur les surfaces horizontales de l'échantillon (haut et fond de motif). La gravure chimique peut donc avoir lieu, comme dans la gravure sèche physique et chimique. Cependant, la gravure chimique sera ralentie sur les flancs des motifs, car le bombardement ionique est vertical et son impact sur les flancs se trouve donc limité. On a donc ici une gravure qui est encore plus anisotrope et sélective que la famille précédente. L'inconvénient majeur de cette méthode est qu'il reste des polymères sur les flancs qu'il faudra retirer lors des étapes dites de « stripping » (Wet et Dry).

Une dernière technique de gravure peut également être citée, c'est l'ALE (Atomic Layer Etching). L'ALE existe depuis les années 1990 et l'intérêt porté à cette technique est grandissant depuis le début des années 2010.⁵ Cette technique a pour objectif de retirer uniquement une monocouche atomique après un cycle ALE. Le principe de l'ALE est équivalent à celui de l'ALD, à la différence que dans un cas on grave et dans l'autre on dépose. Cette technique repose sur deux étapes : la première étape modifie la surface de l'échantillon à graver et la seconde étape retire la couche modifiée en surface (Figure 4.3). Cela permet de graver couche atomique par couche atomique lorsque les conditions de procédé sont ajustées. Un exemple est présenté Figure 4.3 pour la gravure ALE du silicium. Cette technique semble être parfaitement adaptée pour le développement de dépôts sélectifs. En effet, le but étant de retirer simplement une couche provenant d'un début de croissance, elle permet idéalement une gravure précise à l'échelle de la couche atomique avec un impact minimum sur la zone où l'on veut déposer. Cependant, cela nécessite une chambre de réaction spécifique que nous n'avons pas sur l'équipement AltaCVD300.

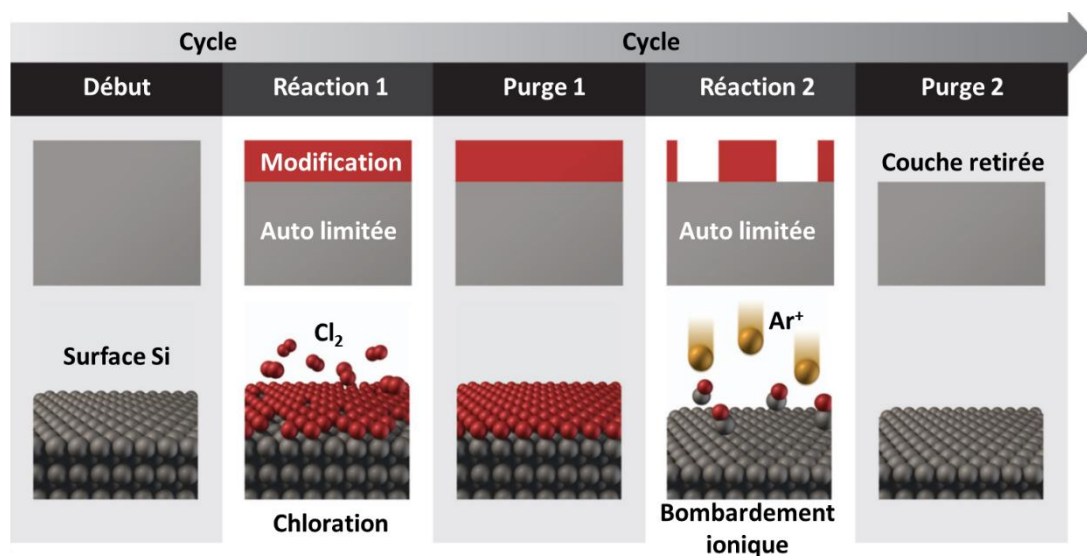


Figure 4.3 – Présentation du principe de l'ALE et d'un exemple d'ALE réalisé sur une surface de silicium.⁵

II.4. Les paramètres de la gravure sèche

En général, dans une étape de gravure standard, on cherche à optimiser les paramètres du plasma afin d'obtenir le bon équilibre entre le caractère physique et le caractère chimique, donc avoir une bonne sélectivité tout en ayant une bonne anisotropie. Les paramètres importants dans une étape de gravure sont la nature des gaz utilisés, la puissance du (ou des) générateur(s) RF, la pression et la température du substrat.⁶

Pour favoriser une gravure chimique, et donc une gravure sélective, il est nécessaire que le plasma soit majoritairement constitué d'espèces réactives. Pour cela, on doit choisir des gaz réactifs favorisant des produits de réaction volatils avec le matériau à graver. Le procédé peut avoir lieu à haute pression car cela permet de former un grand nombre d'espèces réactives dans le plasma et d'avoir des gaines collisionnelles. Dans le cas d'une source capacitive, la puissance RF appliquée doit être basse pour limiter le bombardement ionique sur l'échantillon. Enfin, la température doit être relativement élevée, afin de favoriser les réactions chimiques la formation de produits de réactions volatils.^{3,7}

Si on veut maintenant favoriser une gravure physique, et donc avoir une gravure anisotrope, les paramètres du plasma doivent être inverses à ceux de la gravure chimique. C'est-à-dire qu'il est préférable d'utiliser des gaz non réactifs, gaz générant des ions lourds dans le plasma. Il est conseillé que la pression dans la chambre de réaction soit basse afin de limiter les collisions dans la gaine du plasma entre les ions, collisions qui entraînent une perte d'énergie des ions. Aussi, la puissance RF dans ce type de gravure aura tendance à être élevée pour donner une grande énergie aux ions. On peut également noter qu'une température basse aura pour effet de limiter les réactions chimiques qui pourraient éventuellement avoir lieu même si les gaz sont choisis pour ne pas être réactifs.^{8,9}

Il est maintenant important de parler plus précisément des réacteurs de gravure (ou dépôt dans notre cas). Comme discuté chapitre 2, il existe deux types de réacteurs plasma, le capacitif et l'inductif. Le réacteur plasma présent dans l'équipement AltaCVD300 est un réacteur de type capacitif, le substrat est placé à la masse pour limiter l'impact des ions sur l'échantillon (au contraire d'un réacteur capacitif dans une chambre de gravure). Dans notre étude qui porte sur les dépôts sélectifs, on doit développer un procédé de gravure dans une chambre de dépôt qui est constituée d'un réacteur plasma de type capacitif. Ce procédé de dépôt doit être contrôlé à l'échelle nanométrique. C'est pour cela que la gravure sèche de type chimique est la plus adaptée, à défaut d'ALE, car dans les bonnes conditions plasma on pourra retirer l'oxyde déposé avec l'utilisation d'espèces réactives et de façon sélective.

Pour contrôler une gravure, dans le cas des dépôts sélectifs, il sera important de déterminer la vitesse de gravure (ou « etch rate »), les sélectivités et l'uniformité de la gravure.

II.5. Conclusion

Dans cette courte présentation de la gravure, on s'est principalement intéressé aux gravures sèches, avec la gravure sèche chimique qui semble être la mieux adaptée pour développer le procédé de dépôt sélectif.

III. Etude de la gravure chimique par assistance plasma avec l'utilisation du gaz fluoré NF₃

III.1. Contexte / Méthodologie

Le but de cette partie est de développer un procédé de gravure à l'échelle du nanomètre du SiO₂. Ce sera un procédé de gravure plasma par voie chimique. Le NF₃ est étudié comme gaz de gravure. Les paramètres pouvant impacter la gravure, que ce soit la vitesse ou l'uniformité, ainsi que l'impact des ratios des gaz (NF₃/O₂/Ar), sont étudiés ici.

Ici, des plaques avec 300 nm de SiO₂ thermique ont été utilisées. Pour chaque essai de gravure, trois mesures ellipsométriques ont été faites, une avant la gravure, une à la fin de la gravure, et une au milieu. Un ellipsomètre automatique est utilisé pour ces mesures, ce qui permet également d'obtenir l'uniformité de la gravure en épaisseur sur le substrat de 300 mm de diamètre. Ces tests ont été réalisés à une température de 325°C, température qui correspond à celle du dépôt PEALD de Ta₂O₅. Les produits de gravure attendus sont SiF₄, le tétrafluorure de silicium étant volatil à température ambiante.¹⁰

III.2. Paramètres de gravure

Il est important de discuter des paramètres entrant en jeu dans l'étape de gravure en fonction de la théorie et de la réalité imposée par le bâti de dépôt. En effet, l'équipement utilisé étant dédié initialement pour des procédés de dépôts, toutes les configurations pour optimiser une étape de gravure ne sont pas nécessairement possibles.

Ici, on veut développer un procédé de gravure plasma de type chimique dans un réacteur capacitif. Pour rappel, pour avoir une gravure chimique, et donc sélective et isotrope, les gaz utilisés doivent réagir avec le matériau à graver et les espèces volatiles du produit sont ensuite évacuées par le système de pompage. La pression doit être relativement haute et la puissance RF basse, respectivement pour avoir beaucoup d'espèces réactives et aussi limiter le bombardement ionique du plasma.

En ce qui concerne le gaz de gravure, les gaz fluorés sont souvent utilisés comme gaz réactifs car ils créent des produits volatils avec le matériau à graver à des températures qui sont dans la fenêtre de température fixée pour les dépôts PEALD développés dans le chapitre 3. Un seul gaz fluoré est

disponible sur l'AltaCVD300, il s'agit du NF₃. Le NF₃, a néanmoins l'avantage par rapport à un gaz fluorocarboné comme le CF₄ de ne pas induire une pollution de la chambre de dépôt avec une contamination carbonée, ce qui n'est évidemment pas souhaité.

Pour la pression, la littérature nous indique que la pression d'utilisation d'un réacteur de type capacitif est comprise entre 100 mTorr et quelques Torr. Notre objectif étant de développer un procédé de dépôt sélectif simple, la pression sera fixée à 2 Torr, pression à laquelle nos dépôts PEALD d'oxyde de titane et de tantale sont réalisés, ceci afin de simplifier le procédé final en évitant les étapes de stabilisation de pression, ce qui permet un gain de temps important sur la durée totale du procédé.

Le dernier paramètre à discuter est la valeur de la puissance RF qui sera appliquée pour allumer et stabiliser le plasma de gravure entre le substrat (masse) et la douche d'introduction des gaz (ou « showerhead »). Notre but étant de limiter au maximum le bombardement ionique, bombardement qui impacterait les surfaces, il est nécessaire d'appliquer une puissance RF faible. C'est d'ailleurs le même objectif qu'on a cherché à atteindre quand on a choisi les paramètres du plasma oxydant pour la croissance des oxydes en mode PEALD. La puissance RF la plus faible que l'on peut appliquer tout en ayant un plasma stable est de 75 W.

III.3. Vitesse de gravure d'un substrat de SiO₂ thermique en fonction de la constitution du mélange de gaz de gravure

Pour les procédés de dépôts PEALD développés dans le chapitre 3, le mélange de gaz utilisé est O₂/Ar avec un ratio de 1/10. Les flux de ces gaz sont de 250 sccm pour l'oxygène et 2500 sccm pour l'argon. Le gaz choisi pour la gravure des oxydes déposés est le NF₃. Dans cette partie, on va étudier l'influence des ratios de ces trois gaz, afin de trouver le meilleur compromis pour atteindre un régime de gravure contrôlé au niveau atomique et uniforme sur l'ensemble d'une plaque de silicium 300 mm.

L'oxygène va permettre de retirer la contamination carbonée éventuelle qui est issue des précurseurs organométalliques utilisés pour les dépôts PEALD, et aussi avoir un rôle dans les mécanismes de décomposition des espèces dans le plasma. Aussi, une discussion sur le rôle que joue l'oxygène dans un plasma de gravure à base de fluor sera réalisée en détail dans la partie suivante.

Dans ce manuscrit, quatre tests de gravure différents sont présentés avec une variation des ratios du mélange des trois gaz utilisés. Ces quatre tests sont visibles en Figure 4.4. En (a) et (b), seul le flux de NF₃ varie. En effet, les flux de O₂ et de Ar sont fixés et correspondent au ratio utilisé dans les procédés PEALD de TiO₂ et Ta₂O₅, respectivement 250 sccm et 2500 sccm. Le flux de NF₃ testé est ici de 5 sccm en (a) et de 10 sccm en (b). Pour un flux de gaz fluoré de 5 sccm, la vitesse de gravure de SiO₂ est de 1,1 Å.s⁻¹. Si l'on double ce flux de NF₃ à 10 sccm, la vitesse de gravure double identiquement avec une valeur de 2,2 Å.s⁻¹. En (c), on garde les mêmes flux de NF₃ et d'argon que pour (b), mais on n'introduit

pas d'oxygène dans le plasma de gravure (son flux est donc de 0 sccm). On note alors une augmentation de la vitesse de gravure qui est maintenant de $3,3 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$. De ces trois premiers tests, on peut dire qu'une augmentation relative du flux de NF_3 augmente la vitesse de gravure de SiO_2 . La présence d'oxygène O_2 dans le plasma permet de limiter la vitesse de gravure. La présence d' O_2 augmente également l'uniformité de la gravure. Cela est montré par le calcul de l'écart à la moyenne en pourcentage 1σ pour 49 points de mesure sur l'échantillon. Enfin, dans le dernier test présenté en (d), le flux de NF_3 est gardé à 10 sccm. Cependant, par rapport au test b, les flux d' O_2 et d'Ar sont inversés, c'est-à-dire que le flux de O_2 est fixé à 2500 sccm et celui de Ar à 250 sccm. Dans ce cas la vitesse de gravure est de $0,7 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$. Ce résultat valide deux observations précédentes ; premièrement plus le flux de O_2 est important, et moins la gravure est rapide, ce qui permet de mieux contrôler les épaisseurs de matériau à retirer, deuxièmement quand de l'oxygène est présent dans le plasma de gravure, celle-ci devient homogène et uniforme sur l'ensemble de la plaque de SiO_2 . En effet, on a vu dans le test c, que lorsqu'il n'y pas de O_2 dans le plasma de gravure, alors l'uniformité, et par conséquent, l'homogénéité se détériore avec le temps de procédé.

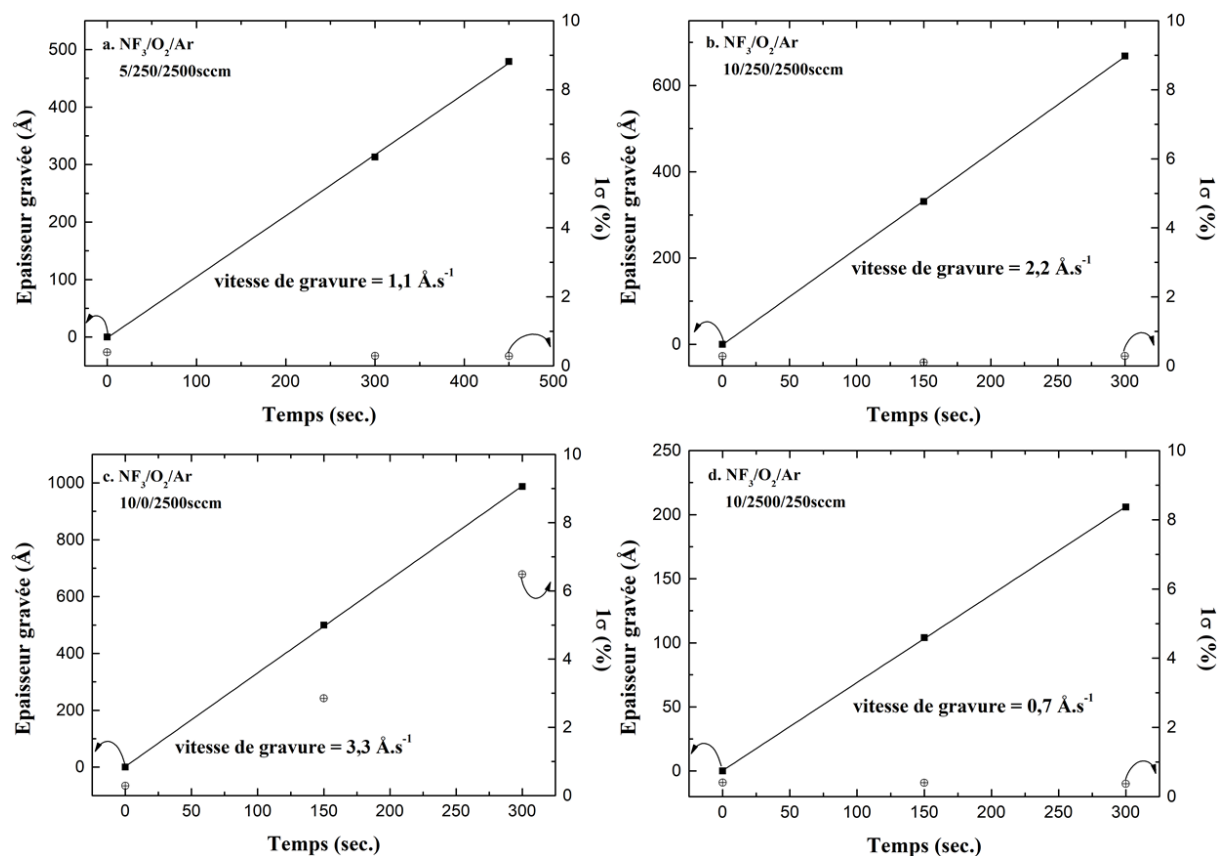


Figure 4.4 – Etude de l'influence des ratios de $\text{NF}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ sur la vitesse de gravure de SiO_2 thermique et l'uniformité de cette dernière sur des substrats 300mm.

La première gravure, qui garde les mêmes paramètres de flux d'oxygène et d'argon que les procédés PEALD développés précédemment, semble la mieux adaptée pour développer un procédé de dépôt sélectif simple. En effet, seul l'ajout d'une petite quantité de NF_3 dans nos conditions standards

de plasma, soit 5 sccm, nous permet d'obtenir une gravure suffisamment lente pour un contrôle à l'échelle atomique (vitesse de 1,1 Å.s⁻¹) ainsi qu'une bonne uniformité sur l'ensemble d'une plaque 300 mm.

III.4. Compréhension des mécanismes mis en jeu au cours de la gravure plasma à base d'un mélange de gaz NF₃/O₂/Ar

III.4.1. Contexte

Dans la littérature, la gravure de matériaux à base de silicium, soit le silicium, le nitrure de silicium ou encore l'oxyde de silicium, a été largement étudiée et rapportée. La gravure est réalisée en utilisant des gaz fluorés, le plus souvent avec CF₄, SF₆ ou XeF₂ mais aussi avec NF₃. Plusieurs mécanismes sont proposés pour expliquer l'influence des différents paramètres (pression, puissance RF, ...), des flux de gaz utilisés et leurs ratios sur la vitesse de gravure. Cependant, la compréhension des nombreux mécanismes fondamentaux impliqués dans la gravure plasma reste toujours complexe à étudier. Plusieurs de ces mécanismes ont été étudiés avec succès, mais les paramètres impliqués interagissent de façon complexe pendant une gravure plasma.¹¹⁻¹⁴

Couramment, les plasmas de gaz fluorés sont dilués dans des gaz inertes comme l'hélium et l'argon. Ces gaz rares peuvent être utilisés pour stabiliser la décharge plasma, pour améliorer la dissociation des gaz fluorés ou encore améliorer l'uniformité du plasma.¹⁵ En fonction de la nature de la gravure plasma voulue, l'argon peut également être utilisé pour augmenter le bombardement ionique, ce qui permet d'obtenir des vitesses de gravure plus importantes.¹⁰ Ce dernier effet n'est pas souhaité dans notre cas, notre objectif étant d'obtenir une gravure plasma de type chimique. Ici, l'argon est simplement utilisé pour stabiliser la décharge plasma. De plus, dans la plupart des plasmas de gravure fluorés (CF₄, SF₆, ...), des gaz comme O₂ ou N₂O peuvent être ajoutés afin de favoriser la production d'atomes de fluor et pour empêcher l'accumulation de polymères contenant du fluor sur les surfaces exposées.^{14, 16} Dans notre cas, nous allons étudier l'impact du O₂ dans le plasma de gravure à base de NF₃.

III.4.2. Dissociation des espèces dans le plasma

L'addition d'oxygène dans les plasmas de gravure à base de CF₄ est connue pour augmenter la vitesse de gravure chimique par l'augmentation de la concentration de fluor atomique dans la décharge et la diminution en agents polymérisant CF_x via les réactions suivantes résultant sur la formation de CO₂ et de fluor (monoatomique et F₂)¹⁷ :





Dans notre cas, où un mélange NF₃/O₂ est utilisé pour réaliser le plasma de gravure, les mécanismes réactionnels mis en jeu sont les suivants^{18,19} :



Des gaz fluorés mélangés avec des gaz diluants de type gaz rare et/ou moléculaire sont couramment utilisés dans la gravure du silicium. Il y a eu un certain nombre d'études réalisées sur la gravure de matériaux à base de silicium par des plasmas utilisant NF₃ et un ou plusieurs diluants. L'oxygène a été le plus largement étudié comme diluant de NF₃. L'impact de l'oxygène sur la gravure de matériaux à base de silicium avec NF₃ dépend beaucoup des conditions du plasma (puissance RF, pression, ratio des gaz dans le plasma, ...) et bien sûr des matériaux à graver. Les différentes études ont mis en évidence que l'ajout d'oxygène sous diverses conditions peut soit augmenter la vitesse de gravure,²⁰⁻²² soit ne pas avoir d'influence,²³ soit la ralentir.^{24,25} Nous allons donc discuter de cela dans la suite de cette partie.

III.4.3. Impact de l'oxygène sur l'émission de fluor atomique dans le plasma

Dans le cas de la gravure d'un substrat de silicium avec comme gaz de gravure un mélange CF₄/O₂, il a été observé que la vitesse de gravure maximale est obtenue pour une certaine concentration d'oxygène. Cependant, cette vitesse maximale ne correspond pas avec l'intensité maximale d'émission de fluor atomique dans le spectre d'émission optique. La vitesse de gravure optimale est observée à une concentration d'oxygène supérieure à celle qui correspond à un maximum dans l'émission du fluor atomique. Pour des concentrations élevées en oxygène, la vitesse de gravure et l'émission du fluor atomique diminuent. La diminution de la concentration en fluor atomique, cependant, ne peut pas être expliquée par la seule dilution des gaz. La diminution observée de la vitesse de gravure du silicium devrait entraîner une consommation moindre de fluor atomique. Cet effet devrait conduire à une augmentation de la concentration de fluor atomique dans le plasma.^{17,26}

L'effet inverse a aussi été rapporté dans la littérature. C'est-à-dire qu'un ajout d'oxygène dans un plasma à base de gaz fluorés peut entraîner une diminution de la production de fluor atomique pour des concentrations élevées en oxygène. Ainsi, l'ajout d'oxygène affecte la production de fluor atomique dans le plasma de différentes manières (mécanismes réactionnels, modification de la densité plasma, modification de la température électronique...) en fonction de la concentration relative en oxygène dans le gaz fluoré. Ceci indique donc qu'il existe plusieurs mécanismes importants qui sont impliqués durant une gravure plasma.²⁷

L'addition d'oxygène à NF_3 a également été étudiée dans la littérature, tout comme celui dans CF_4 et SF_6 . Cet ajout d'une petite quantité d'oxygène dans ces gaz entraîne habituellement une augmentation de l'émission de fluor atomique dans les spectres d'émission optique de ces plasmas. Ceci indique que l'ajout d'oxygène favorise la production de fluor atomique par des réactions d'oxydation en phase gazeuse. L'augmentation de la quantité de fluor atomique, que l'on pense être le principal acteur de la gravure, serait alors responsable de l'augmentation de la vitesse de gravure.

Dans leurs travaux, Blom *et al.* étudient la vitesse de gravure d'un échantillon de silicium en fonction de la quantité d'oxygène ajoutée dans un plasma CF_4 et NF_3 avec décharge DC (Figure 4.5).²⁴ Pour une gravure plasma utilisant un mélange CF_4/O_2 , ils observent (a) une vitesse de gravure maximum quand la concentration en oxygène dans le plasma est entre 5 et 10%. La vitesse de gravure augmente pour de faibles quantités d'oxygène avant de diminuer une fois que la concentration en oxygène dans le plasma dépasse les 10%. Quand de l'oxygène est ajouté à NF_3 , ils observent cette fois-ci une diminution continue de la vitesse de gravure avec l'augmentation de la concentration en oxygène. Cette différence de comportement dans la gravure en fonction du gaz utilisé, CF_4 ou NF_3 , indique que le carbone peut jouer un rôle dans le mécanisme de gravure. Aussi, au contraire des études précédentes réalisées en décharge RF, ils montrent ici que dans le cas d'une décharge DC (b) que l'émission de fluor atomique diminue dès que de l'oxygène est ajouté dans un plasma gravant, que ce soit dans CF_4 ou NF_3 . Même si le générateur est différent, on peut en conclure que la vitesse maximale de gravure obtenue pour une concentration en oxygène légèrement supérieure à 5% n'est pas (uniquement) dépendante de la quantité de fluor atomique présent dans le plasma.

Dans notre cas, les spectres OES de trois plasmas différents sont présentés en Figure 4.6, et plus précisément la région spectrale où la raie du fluor atomique à 685,6 nm est observée. Les conditions de ces plasmas sont celles présentées Figure 4.4 pour les tests (a), (b) et (c). On peut observer que l'émission de fluor atomique diminue quand de l'oxygène est ajouté dans le plasma. Cette tendance est confirmée après normalisation des intensités de la raie de fluor atomique par rapport à la raie d'argon atomique à 419,8 nm : on obtient (a) 0,72, (b) 0,56 et (c) 0,41. Comme dans l'étude de Blom *et al.*, l'ajout d'oxygène augmente la densité de fluor atomique dans le plasma C'est-à-dire que le maximum d'émission normalisée de fluor atomique est obtenu pour la condition où la vitesse de gravure de SiO_2 est la plus

importante. En effet, quand il n'y a pas de O_2 dans le plasma, alors l'émission normalisée de fluor (0,72) et la vitesse de gravure (de $3,3 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$) sont maximales. Quand un flux de 250 sccm de O_2 est ajouté dans ce plasma, l'émission normalisée de fluor diminue ainsi que la vitesse de gravure (elle ne vaut plus que $2,2 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$). Si on baisse maintenant le flux de NF_3 à 5 sccm, l'émission optique normalisée de la raie de fluor atomique diminue, entraînant la diminution de la vitesse de gravure à une valeur de $1,1 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$. Cela veut dire que dans nos conditions, la vitesse de gravure peut être liée à la quantité de fluor atomique présent dans le plasma.

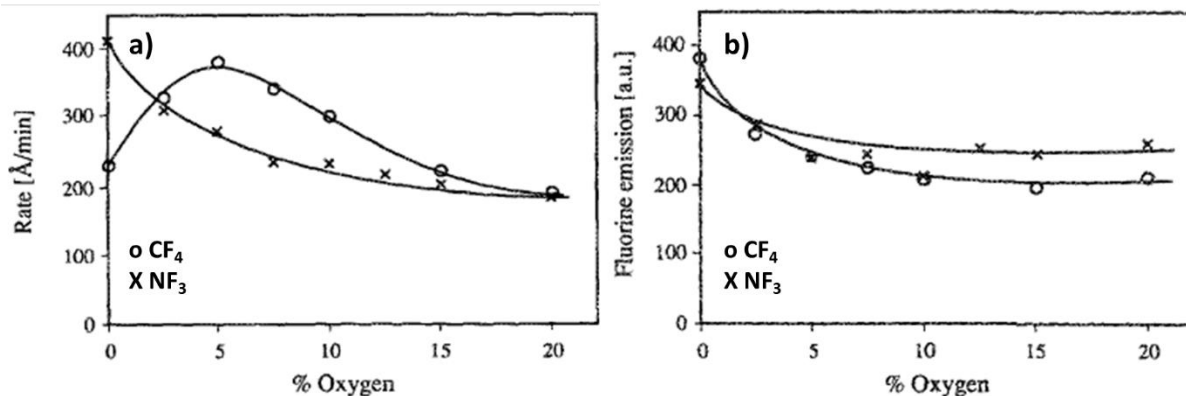


Figure 4.5 – (a) Vitesse de gravure d'un substrat de silicium en fonction de la concentration en oxygène dans CF_4 et NF_3 . (b) Emission optique du fluor atomique à $685,6 \text{ nm}$ en fonction de la concentration en oxygène dans CF_4 et NF_3 .²⁴

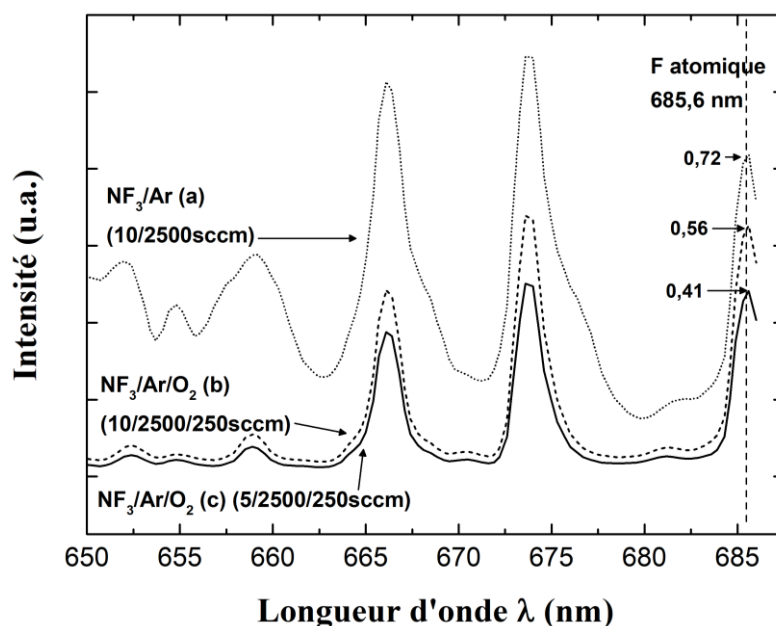


Figure 4.6 – Spectres OES de 3 plasmas de gravure à base de NF_3 afin d'observer l'évolution de la raie d'émission du fluor atomique à $685,6 \text{ nm}$ en fonction de la présence d' O_2 et de la dilution de NF_3 .

III.4.4. Rôle de l'oxygène sur la densité électronique du plasma

Cependant, il faut noter qu'un autre paramètre peut aussi faire varier la vitesse de gravure, c'est la densité électronique du plasma qui représente la densité de particules chargées dans le plasma,

notamment les électrons qui permettent la création des espèces réactives par collision. Une légère modification des conditions du plasma due à l'ajout d'oxygène peut changer la densité électronique du plasma. Blom a étudié l'impact de la concentration d'oxygène dans les deux plasmas, et il a noté pour les 2 gaz (NF_3 et CF_4) une augmentation de la densité électronique avec la concentration en oxygène, bien qu'une diminution des vitesses de gravure soit observée, notamment pour NF_3 .²⁴ Le changement de densité électronique seul ne peut donc pas expliquer les variations observées pour les vitesses de gravure. Connaissant la densité de courant et la vitesse de gravure, Blom étudie le rendement de la gravure, qui est défini comme le nombre d'atomes de silicium qui sont éliminés par des particules ionisées. Les deux courbes obtenues et présentées Figure 4.7 ont les mêmes tendances que celles qui rapportent la vitesse de gravure en fonction de la quantité d'oxygène ajouté (Figure 4.5 précédente). La conclusion qu'il fait est que les variations observées dans la vitesse de gravure sont attribuées aux variations du rendement de gravure des particules ionisées : l'augmentation de la densité électronique à des concentrations élevées en oxygène ne peut donc pas expliquer les variations observées dans la vitesse de gravure.

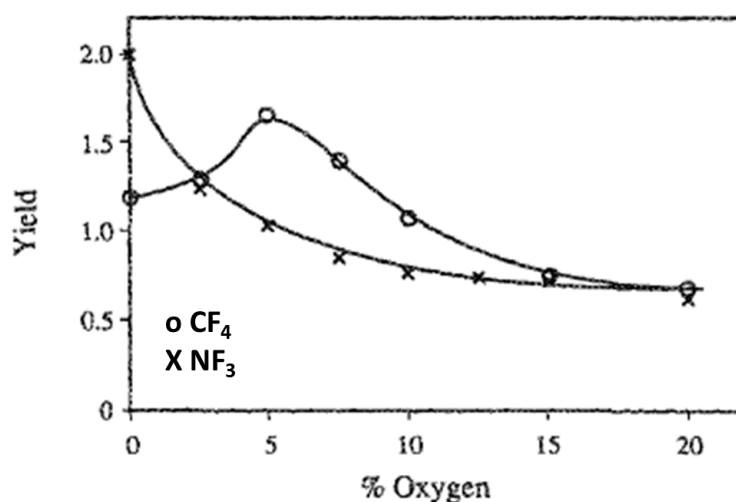


Figure 4.7 – Rendement de gravure d'un substrat de silicium en fonction de la concentration en oxygène dans CF_4 et NF_3 .²⁴

Comme dit précédemment, il a également été proposé que l'oxygène ajouté au CF_4 réagisse avec le carbone déposé à la surface du silicium et forme du CO , du CO_2 et du COF_2 .²⁸ Cela permet de retirer l'accumulation d'une couche superficielle de polymère. Une telle couche peut provoquer une diminution de la vitesse de gravure (les réactions à la surface sont plus lentes). Mogab *et al.* ont proposé que la diminution de la production de fluor, à forte concentration en oxygène, est due à une diminution du taux de dissociation des molécules de CF_4 .¹⁷ Cette diminution de la dissociation s'expliquerait par un abaissement de l'énergie des électrons causée par un excès d'oxygène. La caractéristique d'une décharge RF d'un mélange CF_4/O_2 a été étudiée par Kushner qui montre qu'une diminution à la fois de la densité électronique et de l'énergie des électrons a été observée lorsque de l'oxygène est ajouté dans un plasma de CF_4 .²⁹

Les spectres d'émission optique de 200 à 700 nm ont été enregistrés en fonction la nature chimique des plasmas. Les évolutions de deux pics sont principalement discutées dans des plasmas à base d'Ar ; la raie d'émission Ar^* à 419,8 nm, qui correspond à la transition de la raie d'émission Ar ($3p_5$) à Ar ($1s_4$), et la raie Ar^{+*} à 432,8 nm, qui correspond à de l'argon ionisé. La raie Ar^* s'est déjà révélée être une bonne référence pour déterminer la densité du plasma dans des sources de type CCP.³⁰ L'efficacité du plasma pour exciter les espèces dépend de la densité électronique et de la distribution en énergie des électrons (température, T_e). Dans ces conditions expérimentales, pour les plasmas étudiés ici, si la variation de température électronique est négligée, alors l'intensité du signal d'émission optique peut être directement corrélée à la densité électronique du plasma.

Dans un premier temps, Figure 4.8, on s'intéresse à un plasma d'argon pur (2500sccm) et à un plasma O_2/Ar (250/2500sccm), ce dernier étant le plasma que l'on utilise dans nos procédés PEALD pour les dépôts de TiO_2 et Ta_2O_5 . En effet, la pression est fixée à 2 Torr et la puissance RF à 75 W. Les spectres OES de ces deux plasmas sont enregistrés et montrent une très grande différence d'intensité. En effet, on peut observer que l'ajout d'oxygène dans un plasma Ar chute considérablement son intensité lumineuse et donc, probablement, la densité et la température électronique du plasma. Si la densité électronique est plus faible avec de l' O_2 dans le plasma, cela veut dire que la dissociation des espèces est moins importante avec notre ratio de gaz O_2/Ar .

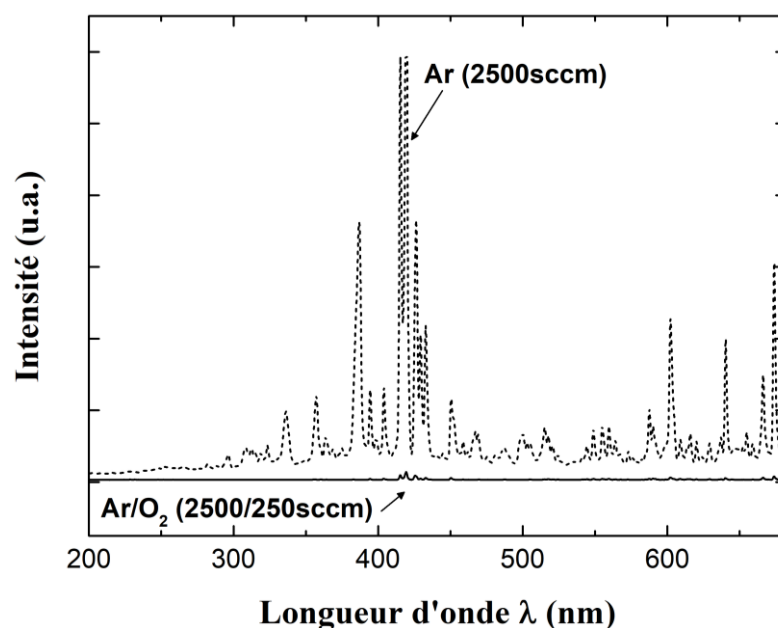


Figure 4.8 – Spectres OES d'un plasma purement Ar et d'un autre O_2/Ar (1/10) afin d'observer l'impact de l' O_2 sur la densité électronique des plasmas.

Aussi, on décide maintenant de comparer la densité électronique du plasma de dépôt avec celui de gravure (ajout d'un flux de 5 sccm de NF_3 dans le plasma O_2/Ar). Les résultats sont présentés Figure 4.9 pour la gamme spectrale allant de 410 nm à 440 nm, région où les raies d'émission de l'argon apparaissent. On peut voir que les intensités de ces deux plasmas sont du même ordre de grandeur et

sont donc comparable même si celui avec NF_3 semble avoir une densité électronique légèrement plus importante. Donc ajouter NF_3 dans un plasma utilisant un mélange Ar/O_2 augmente légèrement la densité et la température électronique. On voit donc dans notre cas et pour notre mélange que l'oxygène utilisé dans le plasma de gravure semble diminuer la densité électronique du plasma, ce qui va avoir tendance à ralentir la gravure.

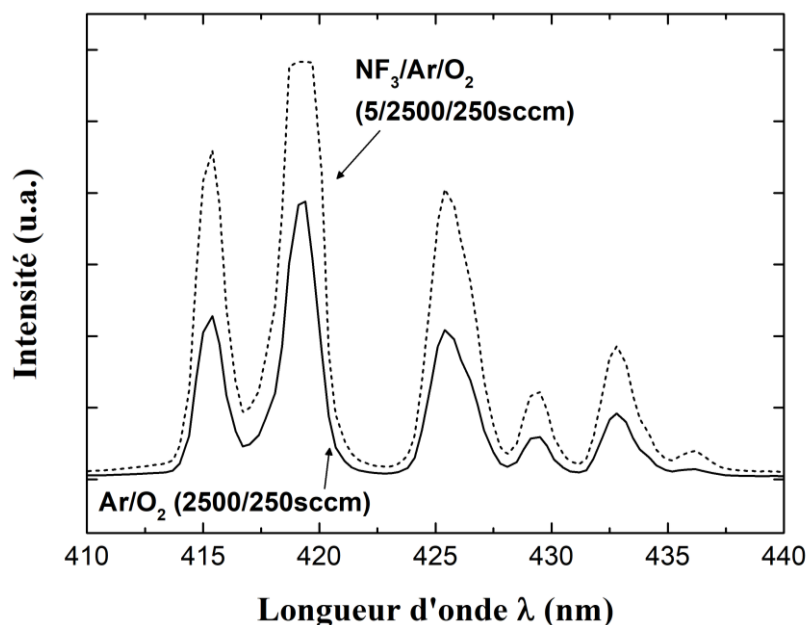


Figure 4.9 – OES des raies Ar dans la gamme spectrale 410 à 440 nm.

III.4.5. Effet de la pression de la chambre et de la puissance de la décharge plasma sur la vitesse de gravure

Dans une étude, Langan *et al.* étudient l'influence de la pression sur la vitesse de gravure de SiN en fonction de différents diluants, notamment l'argon et l'oxygène.¹⁹ Les résultats sont présentés en Figure 4.10. Dans cette étude, NF_3 est dilué à 25 mol % dans Ar ou O_2 et la puissance RF est de 60 W. Avec l'argon comme gaz diluant, une augmentation de la vitesse de gravure est observée jusqu'à environ 1 Torr, avant de chuter drastiquement. Cette chute de la vitesse de gravure avec l'argon à plus forte pression peut s'expliquer par la réduction importante d'ions Ar^+ formés. Quand NF_3 est dilué dans de l'oxygène (même ratio que dans Ar), une légère augmentation de la vitesse de gravure est observée à basse pression, puis cette vitesse diminue linéairement quand la pression augmente au-delà de 0,5 Torr. On reviendra plus loin sur ce dernier résultat. Aussi, Perrin *et al.* observent en Figure 4.11 que plus la puissance RF est importante, et plus la vitesse de gravure de Si est grande. Cela est certainement dû à une augmentation du bombardement ionique avec l'augmentation de la puissance RF ainsi qu'une augmentation de la dissociation de gaz fluoré. Il montre aussi que, à puissance RF fixée, la vitesse de gravure augmente avec la concentration de NF_3 dans la phase plasma.²⁵

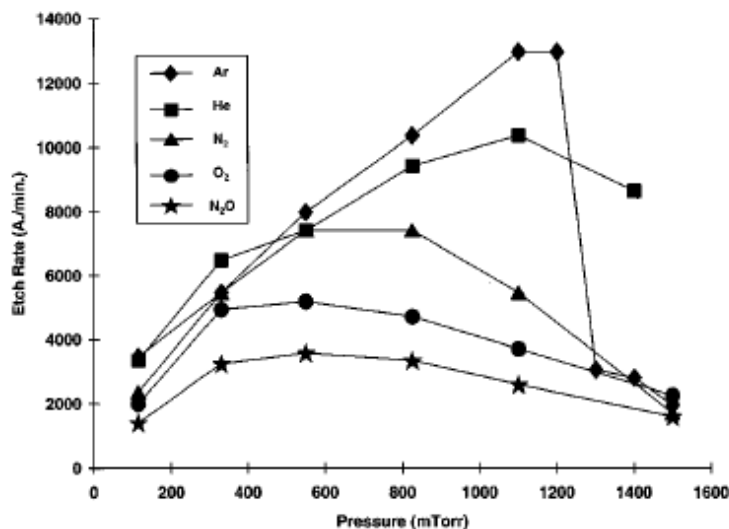


Figure 4.10 – Vitesse de gravure de SiN en diluant NF_3 dans différents gaz dont Ar et O_2 en fonction de la pression à puissance constante fixée à 60 W.¹⁹

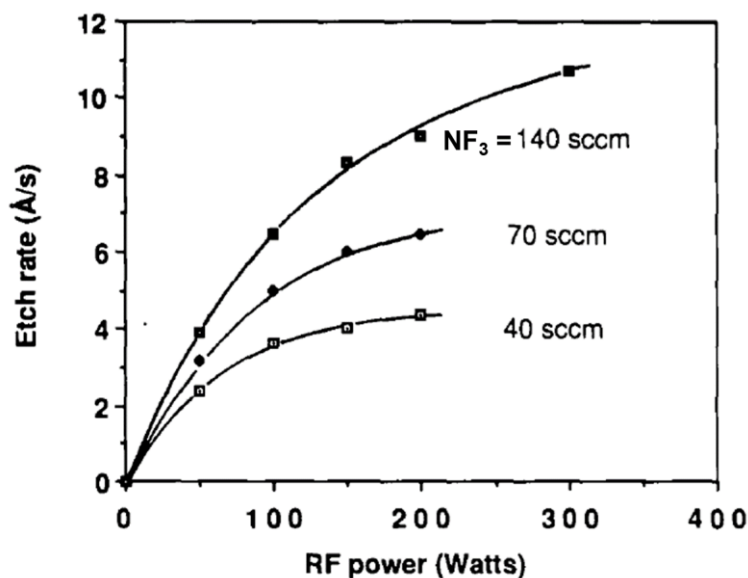


Figure 4.11 – Vitesse de gravure d'un substrat de silicium en fonction de la puissance RF du plasma pour 3 flux de NF_3 à pression constante fixée à 75 mTorr.²⁵

III.4.6. Discussion générale sur le rôle de O_2 dans le plasma de gravure à base de NF_3

On a observé que l'ajout d'oxygène dans un plasma NF_3/Ar diminue l'émission normalisée de la raie du fluor atomique à 685,5 nm, si bien que la quantité de fluor atomique dans le plasma peut donc expliquer la forte décroissance de la vitesse de gravure observée quand on ajoute O_2 au plasma Ar/NF_3 . On a aussi pu noter que l'ajout d'oxygène dans un plasma argon diminuait très fortement l'intensité lumineuse du plasma, et par conséquent probablement la densité électronique de celui-ci. Ces deux observations indiquent que l'oxygène permet de diminuer la vitesse de gravure par une diminution de la quantité de fluor présent en phase gazeuse mais aussi par une diminution de la densité électronique.

Dans notre étude de la gravure du SiO₂, où l'addition d'oxygène diminue la vitesse de gravure dans un plasma NF₃, il a été proposé que l'oxydation des sites actifs à la surface du substrat cause une diminution de la vitesse de gravure. A des concentrations d'oxygène élevées, la surface du silicium est donc susceptible d'être partiellement oxydée, ce qui entraîne une réduction supplémentaire de la vitesse de gravure. Cependant, les deux mécanismes, augmentation ou réduction de la vitesse de gravure, sont présents dans tous les plasmas de type NF₃/O₂, seulement un des deux mécanismes est dominant sur l'autre en fonction de la valeur de concentration en oxygène. Cette discordance explique pourquoi la vitesse de gravure maximale et la concentration maximale de fluor atomique ne coïncident pas pour une décharge RF.^{19,24,25}

Pour en revenir plus précisément aux mécanismes réactionnels présent dans le plasma, il a été rapporté dans la littérature que dans le cas où l'ajout d'oxygène dans un plasma à base de NF₃ ralentit la vitesse de gravure alors deux réactions sont majoritaires^{25,31} :



En effet, à notre concentration en oxygène, on va avoir tendance à limiter la dissociation de NF₃ en F car une réaction va créer des espèces OF et qu'une seule (au lieu de deux) créera des espèces F. On limite donc la production de fluor atomique, ce qui va permettre d'avoir un meilleur contrôle sur la gravure.

III.5. Conclusion

Historiquement, le développement des recettes de gravure et l'étude des paramètres ont été menés afin d'augmenter la vitesse de gravure. En effet, si la vitesse de gravure est plus importante, alors la durée d'utilisation de l'équipement est plus courte et donc le coût final de fabrication est moins important. Dans notre cas, nous développons volontairement une gravure chimique par plasma la plus lente possible, afin de permettre un contrôle de cette gravure à l'échelle nanométrique. Pour cela, la pression de la chambre est élevée (2 Torr) et la puissance RF la plus basse possible (75W dans notre cas) afin de réduire au maximum la densité et l'énergie des ions dans notre plasma. Aussi, nous n'ajoutons qu'une faible quantité de fluor (avec NF₃) dans le plasma de dépôt pour initier la gravure. Nous sommes donc dans les cas d'étude avec une forte dilution dans l'oxygène. Nous avons vu lors de l'étude précédente bibliographique que cela permet de ralentir la vitesse de gravure, surtout lorsque du NF₃ est utilisé. Ceci s'explique principalement par une oxydation des sites actifs de la surface (liaisons pendantes...) ralentissant ainsi la formation de produits volatiles tels que SiF₄. La gravure est donc ralentie grâce à la grande quantité d'oxygène ce qui permet un meilleur contrôle sur les épaisseurs

retirées, de l'ordre du nanomètre. Il est important de dire que Si se grave beaucoup plus facilement avec un plasma chimique comparé à SiO₂.

IV. Etude de la gravure des oxydes TiO₂ et Ta₂O₅ et son impact sur les substrats

IV.1. Contexte / Méthodologie

L'étude de la gravure du SiO₂ par un mélange NF₃/O₂ a été réalisée précédemment. Cette étude nous a permis de mieux appréhender les mécanismes présents dans le plasma. Elle va maintenant être utilisée pour graver les oxydes de titane et tantale, qui sont les deux oxydes étudiés dans cette thèse. Pour rappel, l'objectif de ce travail est de développer un procédé de dépôts sélectifs avec l'ajout d'une étape de gravure dans un procédé de type PEALD. C'est pour cela que nous faisons le choix de prendre comme recette de gravure celle où le ratio entre NF₃/O₂/Ar est 5/250/2500 sccm. En effet, l'intérêt de cette recette est qu'elle permet une gravure contrôlée du SiO₂ (1,1 Å.s⁻¹ pour rappel), et que le ratio O₂/Ar utilisé est le même que celui utilisé dans les procédés PEALD. Soit, un simple pulse de NF₃ dans un procédé PEALD pourrait nous permettre de graver sans avoir à modifier les flux des gaz, ce qui est un gain de temps sur le procédé final.

Pour cette étude, des échantillons de TiO₂ et de Ta₂O₅, déposés sur substrats de silicium, sont introduits dans la chambre de dépôt et sont gravés avec une chimie à base de NF₃. Ces échantillons, dont on connaît l'épaisseur avant gravure grâce à des mesures XRR réalisées au préalable, sont également analysés par XRR après une étape de gravure d'une durée fixée. On pourra alors déterminer les vitesses de gravure des deux oxydes.

Il est important de noter que les temps de gravure précisés dans cette partie prennent en compte les 2 secondes d'accord nécessaire à stabiliser le plasma lors de son allumage. C'est-à-dire que pour un temps de gravure donné à 5 secondes, on prend en compte 2 secondes de temps d'accord et 3 secondes de plasma stabilisé.

IV.2. Etude de la gravure du TiO₂

Tout d'abord, l'étude de la gravure de l'oxyde de titane TiO₂ est réalisée. Les espèces volatiles attendues sont du type TiF₄, volatiles à partir d'une température de 248°C.³² En général, TiF₄ peut être le produit volatil d'une réaction de gravure à partir d'une température de 150°C en fonction de sa pression de vapeur, indépendamment de la pression dans la chambre de réaction.³³ Le procédé PEALD

ayant lieu à 250°C , il semble donc possible de pouvoir créer ces espèces volatiles TiF_4 avec notre procédé de gravure à base NF_3 durant le procédé de dépôt sans modifier la température du substrat.

Pour réaliser cette étude, une plaque avec une couche de TiO_2 d'épaisseur $33,2 \text{ \AA}$ (81 cycles) a été choisie. Cette plaque a alors été clivée afin d'obtenir six échantillons. Chacun des six échantillons a alors été introduit séparément dans la chambre de réaction de l'AltaCVD300 et a été soumis à la recette de gravure développée précédemment, avec pour chacun une durée différente. Cette plaque avec un dépôt de TiO_2 a donc été gravée pendant 2, 3, 4, 5, 6 et 7 secondes. Les épaisseurs retirées par le plasma de gravure sont montrées Figure 4.12. La vitesse de gravure du TiO_2 avec le procédé développé est de $1,9 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$. Cette vitesse est suffisamment lente pour permettre un contrôle fin de la gravure et de l'épaisseur retirée, à l'échelle atomique, pour des procédés plasmas de quelques secondes.

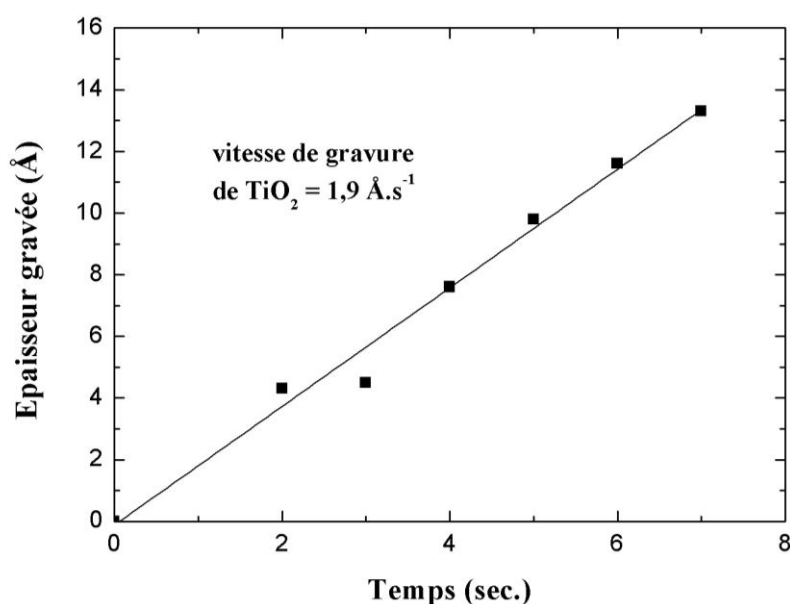


Figure 4.12 – Vitesse de gravure de l'oxyde de titane TiO_2 avec un procédé de gravure plasma à base de $\text{NF}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ (5/250/2500 sccm).

On peut également observer que cette vitesse de gravure de $1,9 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$ est plus importante que celle obtenue pour SiO_2 , pour rappel $1,1 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$. Cela veut dire que la recette de gravure développée est sélective pour l'oxyde que l'on veut retirer, ici TiO_2 , par rapport à un substrat SiO_2 . Cependant, cette sélectivité est relative (faible) avec un rapport de 1,7 ($1,9/1,1$).

Nous avons ensuite étudié les modifications chimiques induites sur la couche de TiO_2 et la surface de silicium (sur laquelle TiO_2 est présente) par la chimie de gravure avec NF_3 . Pour cela, on a réalisé une étude XPS *ex situ* en s'intéressant au pic $\text{Ti}2p$, $\text{F}1s$, $\text{Si}2p$ et $\text{O}1s$. Les pics $\text{C}1s$ et $\text{N}1s$ ne sont pas présentés ici. Le carbone provient majoritairement de la contamination due à la remise à l'air des échantillons après les procédés de gravure. Quant au signal $\text{N}1s$, il est très faible et il est difficile d'en ressortir des tendances fiables. Une couche de $18,1 \text{ \AA}$ de TiO_2 (41 cycles) est choisie. Comme pour l'étude de la vitesse de gravure, la plaque a été préalablement clivée et a été exposée aux mêmes temps

de gravure. Une référence XPS de cette plaque a aussi été effectuée afin de voir l'état de surface avant gravure (correspondant à 0 seconde de temps de gravure). Tous les pics ont été recentrés à partir de la contribution Si⁰ 2p^{3/2} fixée à 99 eV et sont présentés en Figure 4.13.

Dans un premier temps, on s'intéresse au pic Ti2p (a) et donc à l'évolution de la contribution Ti-O présente vers 458,7 eV.³⁴ On remarque que l'intensité du signal de la liaison Ti-O diminue avec le temps de gravure. Au bout de 7 secondes, on peut estimer que toute la couche de TiO₂ a été retirée et que l'on se retrouve uniquement en présence du substrat de silicium ; il n'y a plus de signal issu de la contribution Ti-O.

On regarde maintenant l'évolution des signaux enregistrés dans la région F1s (b). Avant le début de la gravure, il n'y a quasiment pas de fluor détecté (très faible signal vers 684 eV lié à une contamination résiduelle). Dès que la gravure débute, on note l'apparition d'un pic centré à 684,5 eV associé à la liaison Ti-F.³⁵ L'intensité de ce pic augmente jusqu'à 4 secondes de temps de gravure. A partir de ce temps, un autre pic apparaît vers 686,6 eV, révélant la présence de liaisons Si-F.³⁶ A partir de 4 secondes de temps de gravure, la contribution Ti-F diminue graduellement tandis que la contribution Si-F augmente. Après 7 secondes de gravure, lorsque l'ensemble du film de TiO₂ a été gravé, la contribution Ti-F a disparu. En revanche, on observe, en plus de la contribution Si-F, la présence d'une contribution O-F vers 687,5 eV.^{37,38} Cela indique certainement qu'en plus de liaisons Si-F en surface, quelques liaisons de type O-F sont également formées.

La région Si2p (c) est aussi étudiée. Dans un premier temps, si l'on s'intéresse simplement à l'ensemble du signal et à l'évolution de son intensité, on peut voir que l'intensité du signal augmente avec le temps de gravure. Cela est lié au fait qu'avec l'augmentation du temps de gravure, l'épaisseur de TiO₂ diminue et donc le signal XPS Si2p issu de l'interface TiO₂/SiO₂ et du substrat de Si augmente proportionnellement. Maintenant, si l'on regarde plus précisément les contributions présentes et leurs évolutions, on observe à 99 eV le doublet Si⁰, qui voit donc son intensité augmenter proportionnellement à la gravure du TiO₂. On observe aussi une modification des intensités et des pics entre 102 et 103,5 eV correspondant à différents états d'oxydation du silicium. Le pic présent et centré vers 102,5 eV avant le début de la gravure et se décale progressivement vers 103,5 eV au bout de 7 secondes de gravure. Avant la gravure, le pic présent à 102,5 eV correspond à la contribution Si-O du SiO₂ présent entre le substrat de silicium et la couche de TiO₂, couche due à l'oxyde présent sur le substrat post procédé PEALD, réalisé sur ce même substrat (cf. chapitre 3).³⁹ On peut noter que le pic reste centré vers 102,5 eV jusqu'à 4 secondes de temps de gravure. A partir de 4 secondes de gravure, le pic commence à se décaler vers les hautes énergies. Ce décalage augmente alors avec le temps de gravure jusqu'à atteindre 103,5 eV une fois la couche de TiO₂ complètement retirée (7 secondes). Ce décalage est expliqué par l'apparition de la contribution Si-F à 104 eV.⁴⁰ En effet le fluor étant plus électronégatif que l'oxygène, sa

contribution sort à plus haute énergie. On peut enfin dire que cette contribution Si-F apparaît au même moment, soit après 4 secondes de gravure, sur les régions $F1s$ et $\text{Si}2p$.

Enfin, la région $O1s$ (d) a été analysée. Au départ, on observe deux contributions, celle correspondant à Ti-O (530,2 eV) et celle correspondant à Si-O (532 eV).^{39,41} La contribution Ti-O diminue avec le temps de gravure, jusqu’à disparaître après 7 secondes de procédé, ce qui confirme les résultats observés sur le pic $\text{Ti}2p$. C’est-à-dire que l’ensemble du film de TiO_2 est gravé après 7 secondes de gravure. Concernant le signal Si-O, il augmente avec le temps de gravure. Enfin, le signal se décale vers les hautes énergies pour 7 secondes de gravure. Cela est la confirmation que l’on a des liaisons O-F qui sont formées en surfaces, liaisons déjà observées sur $F1s$.^{37,38}

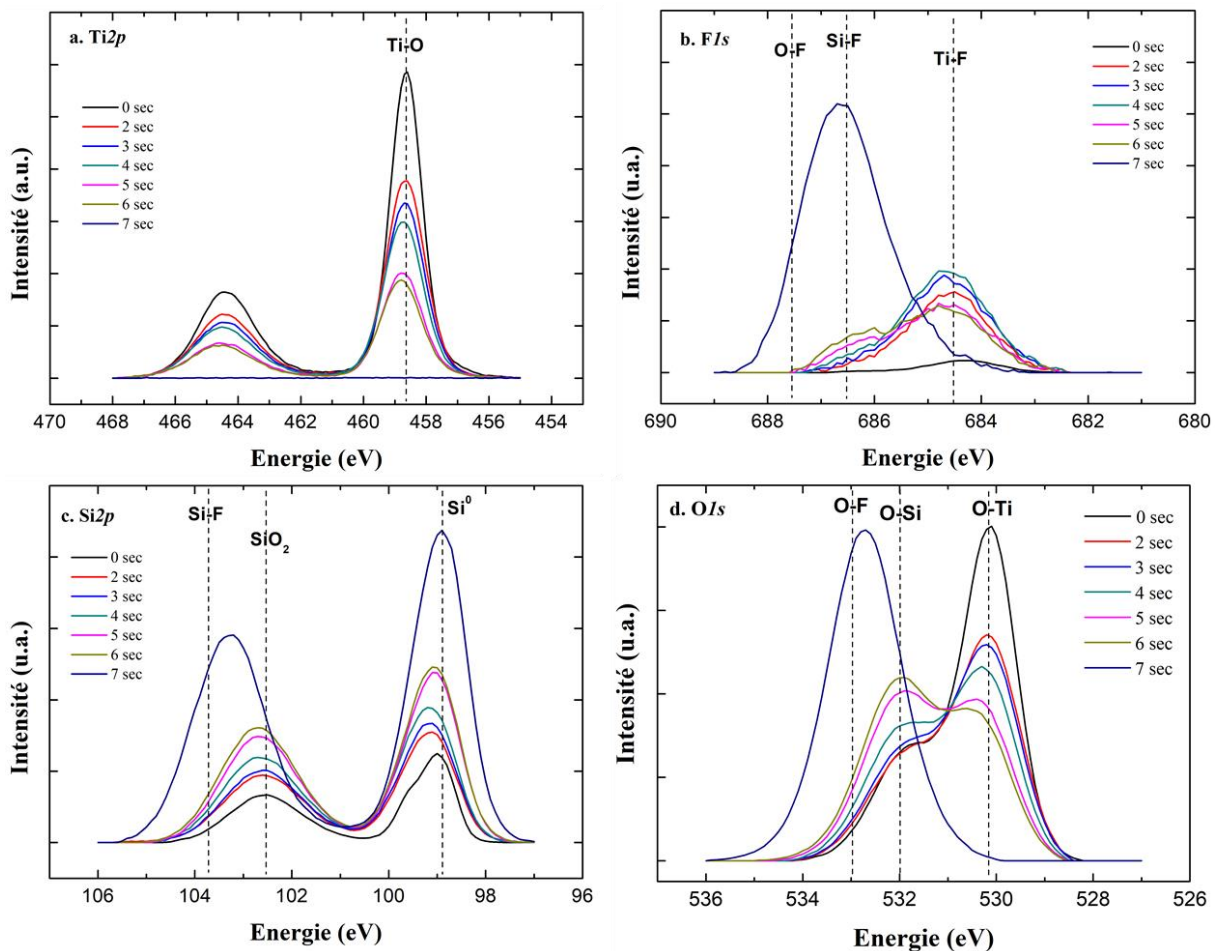


Figure 4.13 – Etude XPS de la gravure d’une couche d’oxyde de titane TiO_2 par un plasma de gravure à base de NF_3 , a) pic $\text{Ti}2p$, b) pic $F1s$, c) $\text{Si}2p$ et d) pic $O1s$.

Il est également important de noter que l’augmentation du signal de la liaison Si-O sur $O1s$ et $\text{Si}2p$ est la conséquence du plasma de gravure qui est par nature oxydant. Il induit l’oxydation de la surface car le signal Si^0 est toujours observé dans la région $\text{Si}2p$. En effet, si Si^0 n’était plus observé, on pourrait alors dire que le signal de Si-O augmente avec le temps de gravure car le film supérieur, ici TiO_2 , est retiré petit à petit et permet donc de plus sonder plus profondément la couche inférieure. Cependant, Si^0 étant toujours analysé, cela confirme que cette augmentation du signal Si-O, autant sur

$\text{O}1s$ que $\text{Si}2p$, est induite par notre plasma de gravure qui a un mécanisme majoritairement oxydant, et valide la discussion précédente où l'on a conclu que O_2 ralentissait la gravure dans notre cas car il était oxydant pour les sites actifs présents en surface de l'échantillon.

On peut donc conclure que l'étape de gravure induit la formation de liaisons Si-F à la surface du substrat de silicium une fois la couche de TiO_2 gravée, mais pas seulement. En effet, on note également la forte présence de liaisons O-F qui proviennent certainement d'un début de gravure du SiO_2 sous forme de Si-O-F.

IV.3. Etude de la gravure du Ta_2O_5

On s'intéresse maintenant à la gravure du second oxyde étudié dans ce manuscrit de thèse, l'oxyde de tantale Ta_2O_5 . Des espèces TaF_5 sont majoritairement formées lors de la gravure avec NF_3 et ces espèces sont volatiles à partir de 229°C , soit une température bien inférieure à celle du procédé de dépôt PEALD de Ta_2O_5 qui est fixée à 325°C .^{42,43}

Pour réaliser cette étude, 4 plaques comportant des couches de Ta_2O_5 (41 cycles) ont été utilisées. Les quatre plaques ont été soumises à 4 différents temps de gravure ; 2, 5, 7 et 10 secondes. Les résultats pour ces quatre temps de gravure sont présentés en Figure 4.14. On mesure alors une vitesse de gravure du Ta_2O_5 de $2,3 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$. Comme pour TiO_2 , on arrive à graver et à contrôler la gravure du Ta_2O_5 à une vitesse de quelques dixièmes de nanomètres par seconde.

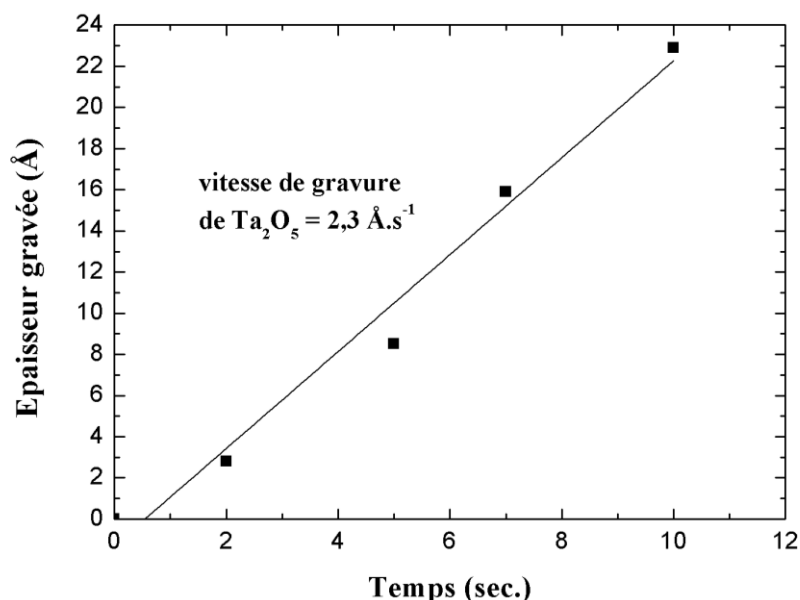


Figure 4.14 – Vitesse de gravure de l'oxyde de tantale Ta_2O_5 avec un procédé de gravure plasma à base de $\text{NF}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ (5/250/2500 sccm).

La vitesse de gravure de Ta₂O₅ obtenue (2,3 Å.s⁻¹) est plus élevée que celle de SiO₂ (1,1 Å.s⁻¹) ou encore celle de TiO₂ (1,9 Å.s⁻¹). Il est difficile de connaître la réelle cause de ces différences de vitesses observées. En effet, plusieurs paramètres peuvent avoir un rôle sur la vitesse de gravure comme par exemple la réactivité chimique ou la cristallinité du film à retirer.^{44,45} Le Ta₂O₅ gravé est amorphe, ce qui permet peut-être d'avoir un retrait plus rapide que TiO₂, lui cristallin de type anatase (voir chapitre 3), et qui a donc une organisation définie peut-être plus difficile à retirer. Il est également possible que la cinétique chimique en soit la cause. En effet, le TaF₅ est volatile à plus basse température que TiF₄ (229°C contre 248°C), et le procédé de gravure est réalisé lui à plus haute température (325°C contre 250°C). Cependant, ce ne sont que des hypothèses, et, encore une fois, il est difficile de connaître la cause réelle de cette vitesse de gravure plus importante obtenue pour Ta₂O₅. Aussi, la sélectivité de gravure entre Ta₂O₅ et SiO₂ est de 2,1, ce qui est légèrement supérieur à la sélectivité obtenue entre TiO₂ et SiO₂ qui est de 1,7.

IV.4. Conclusion

Ici, on a vérifié que le procédé de gravure développé pour SiO₂ thermique était applicable pour les deux oxydes TiO₂ et Ta₂O₅ étudiés dans ce manuscrit de thèse. On a vu que comme pour le SiO₂, la gravure des deux oxydes avec notre procédé est suffisamment lente, de l'ordre de quelques Angströms par seconde, pour être contrôlée à l'échelle nanométrique avec un temps de procédé de quelques secondes, ce qui est la condition préalable au développement du dépôt sélectif dans le chapitre 5.

On a également pu noter que ce procédé de gravure avait un impact sur les liaisons présentes en surface après gravure, avec une majorité de liaisons Si-F et O-F.

V. Conclusions du chapitre 4

Dans cette partie, un procédé de gravure plasma à base d'un mélange NF₃/O₂/Ar a été développé. Ce procédé permet d'obtenir une gravure contrôlée à l'échelle nanométrique pour les deux oxydes TiO₂ et Ta₂O₅ étudiés dans ces travaux. Une étude bibliographique a été faite afin de comprendre l'influence de l'oxygène, notamment à forte concentration, sur le contrôle de la vitesse de gravure. Une forte concentration d'oxygène dans un plasma de gravure à base de fluor permet d'atteindre un meilleur contrôle de la vitesse de gravure en permettant l'oxydation de la surface et donc ralentir la création de produits volatils de gravure à base de fluor. Un simple ajout d'une faible quantité de NF₃ (5 sccm) dans le plasma développé pour les procédés PEALD permet donc une gravure à l'échelle atomique. Ce procédé est développé dans la chambre de dépôt de l'AltaCVD300.

Maintenant que nous sommes capables de déposer et graver à l'échelle nanométrique les oxydes de titane TiO_2 et de tantale Ta_2O_5 dans le même équipement, nous allons développer dans le chapitre 5 un procédé de dépôts sélectifs permettant la croissance de ces deux oxydes sur une surface préférentiellement à une autre surface en cyclant dépôt et gravure.

VI. Références bibliographiques du chapitre 4

- ¹ Marc J. Madou. *Fundamentals of microfabrication: the science of miniaturization*. CRC press, 2002.
- ² Gerold W. Neudeck, and Robert F. Pierret. "Introduction to microelectronic fabrication." *Modular Series on Solid State Devices* **5** (2002).
- ³ Vincent M. Donnelly, and Avinoam Kornblit. "Plasma etching: Yesterday, today, and tomorrow." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **31.5** (2013): 050825.
- ⁴ Kazuo Nojiri. *Dry etching technology for semiconductors*. Springer, 2016.
- ⁵ Keren J. Kanarik, et al. "Overview of atomic layer etching in the semiconductor industry." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **33.2** (2015): 020802.
- ⁶ Kuo-Shen Chen, et al. "Effect of process parameters on the surface morphology and mechanical performance of silicon structures after deep reactive ion etching (DRIE)." *Journal of Microelectromechanical Systems* **11.3** (2002): 264-275.
- ⁷ Daniel L. Flamm, Vincent M. Donnelly, and Dale E. Ibbotson. "Basic chemistry and mechanisms of plasma etching." *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena* **1.1** (1983): 23-30.
- ⁸ A. A. Ayon, et al. "Deep reactive ion etching of silicon." *MRS Online Proceedings Library Archive* **546** (1998).
- ⁹ A. A. Ayon, et al. "Characterization of a time multiplexed inductively coupled plasma etcher." *Journal of the Electrochemical Society* **146.1** (1999): 339-349.
- ¹⁰ John W. Coburn, and Harold F. Winters. "Ion- and electron- assisted gas- surface chemistry—An important effect in plasma etching." *Journal of Applied physics* **50.5** (1979): 3189-3196.
- ¹¹ Vincent M. Donnelly. "Reactions of fluorine atoms with silicon, revisited, again." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **35.5** (2017): 05C202.
- ¹² T. J. Chuang, "Electron spectroscopy study of silicon surfaces exposed to XeF₂ and the chemisorption of SiF₄ on silicon." *Journal of Applied Physics* **51.5** (1980): 2614-2619.
- ¹³ Y. Tzeng,, and T. H. Lin. "Dry Etching of Silicon Materials in SF₆ Based Plasmas Roles of and Gas Additives." *Journal of The Electrochemical Society* **134.9** (1987): 2304-2309.
- ¹⁴ Riccardo d'Agostino, and Daniel L. Flamm. "Plasma etching of Si and SiO₂ in SF₆-O₂ mixtures." *Journal of Applied Physics* **52.1** (1981): 162-167.

- ¹⁵ Stephen M. Rossnagel, Jerome J. Cuomo, and William Dickson Westwood, eds. *Handbook of plasma processing technology: fundamentals, etching, deposition, and surface interactions*. William Andrew, 1990.
- ¹⁶ Riccardo d'Agostino, et al. "Spectroscopic diagnostics of CF₄- O₂ plasmas during Si and SiO₂ etching processes." *Journal of applied physics* **52.3** (1981): 1259-1265.
- ¹⁷ C. J. Mogab, A. C. Adams, and D. Li Flamm. "Plasma etching of Si and SiO₂—the effect of oxygen additions to CF₄ plasmas." *Journal of applied physics* **49.7** (1978): 3796-3803.
- ¹⁸ K. E. Greenberg, and J. T. Verdeyen. "Kinetic processes of NF₃ etchant gas discharges." *Journal of applied physics* **57.5** (1985): 1596-1601.
- ¹⁹ J. G. Langan, et al. "The role of diluents in electronegative fluorinated gas discharges." *Journal of applied physics* **79.8** (1996): 3886-3894.
- ²⁰ K. J. Nordheden, and J. T. Verdeyen. "The Effect of Oxygen on the Etch Rate of NF₃ Discharges." *Journal of The Electrochemical Society* **133.10** (1986): 2168-2171.
- ²¹ Akiyoshi Nagata, et al. "Downstream etching of Si and SiO₂ employing CF₄/O₂ or NF₃/O₂ at high temperature." *Japanese Journal of Applied Physics* **28.11R** (1989): 2368.
- ²² Harold M. Anderson, Bradley K. Smith, and Ron W. Light. "Plasma Etching of Si in SF₆/O₂ and NF₃/O₂ Mixtures: Computer Simulations And Experimental Results." *MRS Online Proceedings Library Archive* **68** (1986).
- ²³ T. Honda, and W. W. Brandt. "Mass spectrometric transient study of DC plasma etching of Si in NF₃ and NF₃/O₂ mixtures." *Journal of The Electrochemical Society* **131.11** (1984): 2667-2670.
- ²⁴ H-O Blom, et al. "Silicon etching in a direct current glow discharge of CF₄/O₂ and NF₃/O₂." *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena* **7.6** (1989): 1321-1324.
- ²⁵ Jérôme Perrin, et al. "Mass spectrometric study of NF₃ plasma etching of silicon." *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **10.4** (1990): 571-587.
- ²⁶ H. Kawata, et al. "A study of Si plasma etching in CF₄ + O₂ gas with a planar- type reactor." *Journal of Applied Physics* **54.5** (1983): 2720-2726.
- ²⁷ G. S. Oehrlein, Steve W. Robey, and J. Lennart Lindström. "Surface processes in CF₄/O₂ reactive etching of silicon." *Applied physics letters* **52.14** (1988): 1170-1172.
- ²⁸ M. J. Kushner. "A kinetic study of the plasma- etching process. I. A model for the etching of Si and SiO₂ in C_nF_m/H₂ and C_nF_m/O₂ plasmas." *Journal of Applied Physics* **53.4** (1982): 2923-2938.

- ²⁹ M. J. Kushner. "A kinetic study of the plasma- etching process. II. Probe measurements of electron properties in an rf plasma- etching reactor." *Journal of Applied Physics* **53.4** (1982): 2939-2946.
- ³⁰ T. Kitajima, et al. "Effects of frequency on the two-dimensional structure of capacitively coupled plasma in Ar." *Journal of applied physics* **84.11** (1998): 5928-5936.
- ³¹ B. E. E. Kastenmeier, et al. "Remote plasma etching of silicon nitride and silicon dioxide using NF₃/O₂ gas mixtures." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **16.4** (1998): 2047-2056.
- ³² Sung Ku Kwon, et al. "Characterization of via etching in CHF₃/CF₄ magnetically enhanced reactive ion etching using neural networks." *ETRI journal* **24.3** (2002): 211-220.
- ³³ Ronald Hellriegel, et al. "Remote plasma etching of titanium nitride using NF₃/argon and chlorine mixtures for chamber clean applications." *Microelectronic engineering* **84.1** (2007): 37-41.
- ³⁴ Mark C. Biesinger, et al. "Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn." *Applied Surface Science* **257.3** (2010): 887-898.
- ³⁵ Gang Liu, et al. "Nanosized anatase TiO₂ single crystals for enhanced photocatalytic activity." *Chemical Communications* **46.5** (2010): 755-757.
- ³⁶ T. J. Chuang, "Electron spectroscopy study of silicon surfaces exposed to XeF₂ and the chemisorption of SiF₄ on silicon." *Journal of Applied Physics* **51.5** (1980): 2614-2619.
- ³⁷ H. J. M. Bosman, A. P. Pijpers, and A. W. M. A. Jaspers. "An X-ray photoelectron spectroscopy study of the acidity of SiO₂-ZrO₂ Mixed oxides." *Journal of Catalysis* **161.2** (1996): 551-559.
- ³⁸ Ch. Cardinaud, et al. "Analyse XPS des surfaces de Si et SiO₂ exposées aux plasmas de CHF₃ et CHF₃-C₂F₆. Polymérisation et gravure." *Revue de Physique Appliquée* **24.3** (1989): 309-321.
- ³⁹ S. S. Chao, et al. "Chemical states study of Si in SiO_x films grown by PECVD." *Applied Surface Science* **26.4** (1986): 575-583.
- ⁴⁰ Hiroki Ogawa, et al. "Dry cleaning technology for removal of silicon native oxide employing hot NH₃/NF₃ exposure." *Japanese journal of applied physics* **41.8R** (2002): 5349.
- ⁴¹ Maki Takagi-Kawai, et al. "The adsorption and the reaction of NH₃ and NO_x on supported V₂O₅ catalysts: effect of supporting materials." *Canadian Journal of Chemistry* **58.20** (1980): 2132-2137.
- ⁴² B. Seki, Shunji. Tsujiyama, and T. Unagami. "Reactive ion etching of tantalum pentoxide." *J. Electrochem. Soc.:(United States)* **130.12** (1983).

⁴³ K. P. Lee, et al. "Comparison of plasma chemistries for dry etching of Ta₂O₅." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **18.4** (2000): 1169-1172.

⁴⁴ Min Koo. *Effets de température dans les procédés de gravure plasma: Aspects fondamentaux et applications*. Diss. Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2008.

⁴⁵ V. J. Tu, et al. "Tantalum etching with a nonthermal atmospheric-pressure plasma." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **18.6** (2000): 2799-2805.

Chapitre 5 – Développement d'un procédé de dépôt sélectif par ajout d'une étape de gravure plasma dans un procédé PEALD – Application de ce procédé pour les oxydes de TiO_2 et de Ta_2O_5

I. Introduction

Aux nœuds avancés, le coût des étapes de lithographie commence à dominer le coût de fabrication d'un wafer. Par conséquent, des techniques complémentaires sont nécessaires pour poursuivre la réduction des nœuds et étendre la loi de Moore. Les procédés de dépôt sélectif peuvent être utilisés pour augmenter et améliorer les capacités de structuration à faible coût. Le dépôt de couche atomique (ALD) est une technique de dépôt gouvernée par des réactions aux surfaces et reposant sur des réactions gaz-solide saturées, spontanément et séparées. Ainsi, l'ALD semble être un excellent candidat pour développer un procédé de dépôt sélectif (ASD pour Area Selective Deposition) afin de surmonter certaines limitations actuelles de la lithographie.

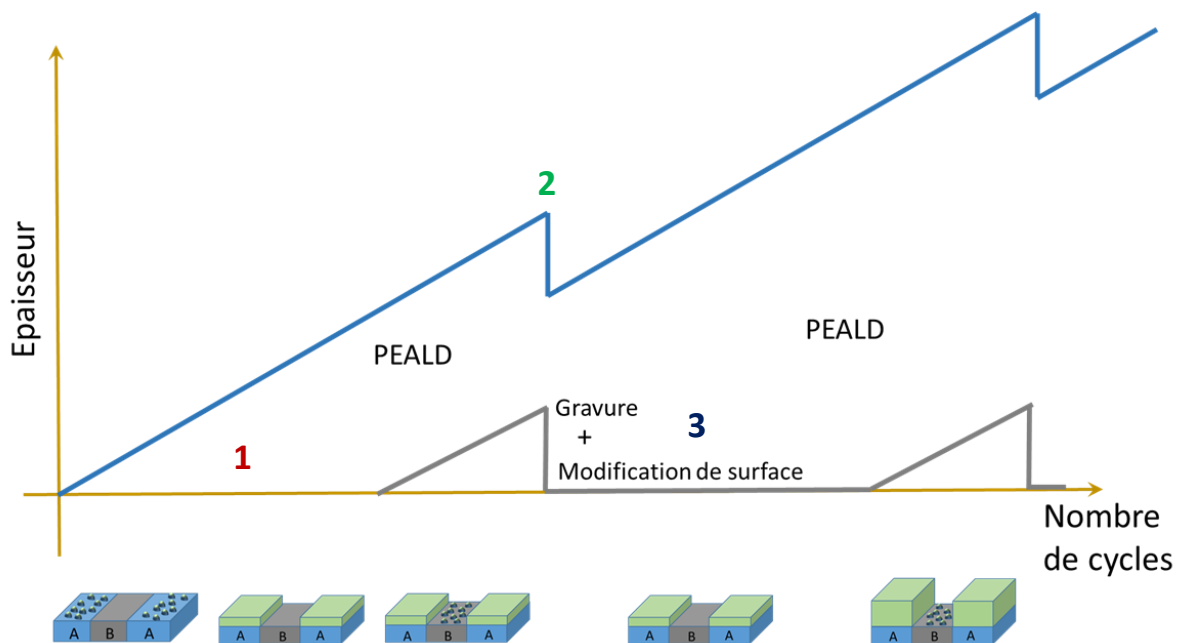
Trois types de croissance ASD ont été proposés ces dernières années comme déjà décrit dans l'introduction générale chapitre 1. La première méthode est d'activer une région spécifique de la surface. La seconde consiste à passiver une surface (ou désactiver une surface). La dernière méthode connue dans la littérature pour le dépôt sélectif utilise une sélectivité inhérente. Cette méthode est basée sur un retard de nucléation inhérent entre deux surfaces de chimies différentes.

L'objectif de ces travaux est de développer un nouveau procédé de dépôt sélectif. Pour cela nous utiliserons les procédés de dépôts PEALD et de gravure plasma développés dans les chapitres précédents. Le principe, qui sera expliqué dans la partie suivante, consiste à combiner la sélectivité inhérente et la passivation. Les dépôts sélectifs de l'oxyde de titane TiO_2 et de l'oxyde de tantale Ta_2O_5 seront ainsi étudiés dans ce chapitre.

II. Principe du procédé de dépôt sélectif

Le procédé présenté dans ce manuscrit est basé sur une réflexion globale sur les besoins cruciaux pour la fabrication de semi-conducteurs à des nœuds avancés avec des topologies complexes. Non seulement ALD et ALE (Atomic Layer Etching) sont nécessaires, mais aussi de nouveaux procédés incluant des étapes ALD intégrées dans un procédé ALE ou des étapes ALE dans ALD. De cette manière, on peut utiliser un procédé de dépôt à l'échelle atomique (ALD) et un procédé de gravure à l'échelle atomique (ALE) pour développer un procédé de dépôt sélectif. En utilisant la sélectivité inhérente et la passivation de surface, nous devrions avoir un procédé ASD robuste et facilement

intégrable à l'échelle industrielle. Le principe du procédé est montré dans la Figure 5.1, où les trois étapes nécessaires sont indiquées (1 à 3). A l'étape 1, le retard de nucléation initial entre deux surfaces A et B induit une première sélectivité inhérente. Par conséquent, le dépôt débute en premier uniquement sur la surface A, mais après un certain nombre de cycles, le dépôt commence aussi naturellement sur la surface B. L'étape 2 suivante est utilisée pour enlever le matériau déposé sur la surface B en ajustant des conditions de gravure à l'échelle nanométrique (celles développées au chapitre 4). Étant donné que le procédé de gravure est réalisé à la fois sur A et sur B, la même quantité de matériau est retirée sur A et B. Après cette étape, afin de pouvoir augmenter l'épaisseur sélective provenant du délai de nucléation de l'étape 1, un nouveau temps de nucléation doit être ajouté sur le substrat B sans influencer la croissance sur le substrat A. C'est le but de l'étape 3 qui consiste donc en un traitement de surface permettant de passiver la surface de B. Dans l'idéal, la passivation est induite par l'étape de gravure ce qui permet de simplifier le procédé. En effet, si le retard de nucléation est le même après l'étape de gravure sur les surfaces A et B, la sélectivité en épaisseur ne sera pas ou peu modifiée par rapport à celle obtenue à l'étape 1. La somme des étapes 1+2+3 correspond à un « super cycle ». On répètera ces super cycles autant de fois que nécessaire jusqu'à obtenir l'épaisseur sélective désirée.



La Figure 5.2 est une illustration de la sélectivité inhérente se déroulant au cours de l'étape 1. Dès le premier cycle PEALD, on va déposer le matériau voulu sélectivement sur la surface A par rapport à la surface B. Dans cette illustration, pendant les 4 premiers cycles PEALD, le matériau est déposé uniquement sur la surface A. A partir du 5ème cycle PEALD (choisi arbitrairement dans cette illustration), une première monocouche se forme sur la surface B. La sélectivité naturelle (ou inhérente) entre A et B pour le matériau déposé correspond alors à l'épaisseur obtenue sur la surface A après 4

cycles PEALD. Comme illustré sur la figure, au-delà de 5 cycles PEALD cette épaisseur ne sera plus modifiée. C'est ici que l'étape 2 de gravure devient nécessaire.

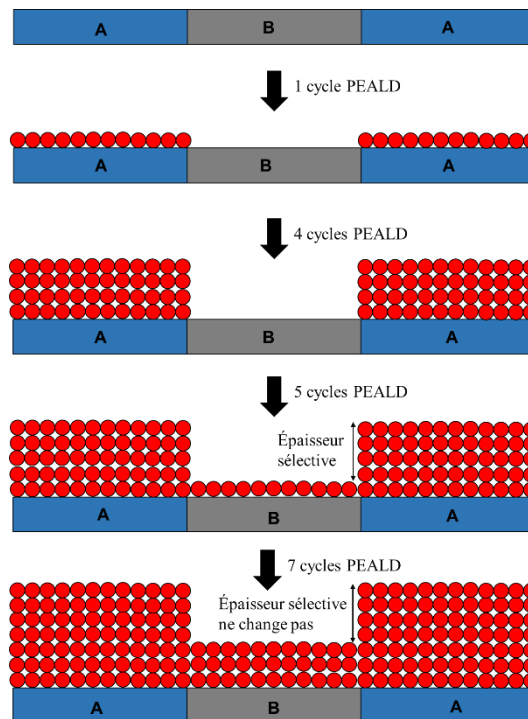


Figure 5.2 – Etape 1 du procédé ASD (ALD + ALE), croissance par sélectivité inhérente et limitation.

La Figure 5.3 illustre l'étape 2 en détail. Cette étape de gravure est utilisée pour retirer la couche déposée sur le substrat B. Elle va donc retirer la même épaisseur de matériau sur A et B. Deux cas de figure sont possibles et illustrés ici. Soit la chimie de gravure ne fait que retirer la couche (partie gauche de la figure), soit elle induit en plus une passivation de surface (partie droite). Si c'est une simple étape de gravure sans ajout d'un temps de nucléation sur B, alors la recroissance se fera identiquement sur les surfaces A et B avec un retard de nucléation faible, voire nul (cas illustré ici) entre les deux surfaces. C'est-à-dire, que l'épaisseur sélective induite par la sélectivité naturelle entre les deux surfaces (étape 1) n'augmentera pas ou très peu. En revanche, si l'étape de gravure induit une passivation sur la surface B après gravure, comme illustré à droite de la figure, alors après 1 cycle PEALD, le dépôt reprendra uniquement sur la surface A et pas sur la surface B passivée. Au bout d'un certain nombre de cycles, la croissance repartira sur la surface B (après 6 cycles PEALD dans cet exemple). Dans ce cas, on aura augmenté l'épaisseur sélective. En répétant n fois ce procédé combinant PEALD + gravure + passivation, on pourra alors dans l'idéal déposer sélectivement un matériau sur un substrat par rapport à un autre.

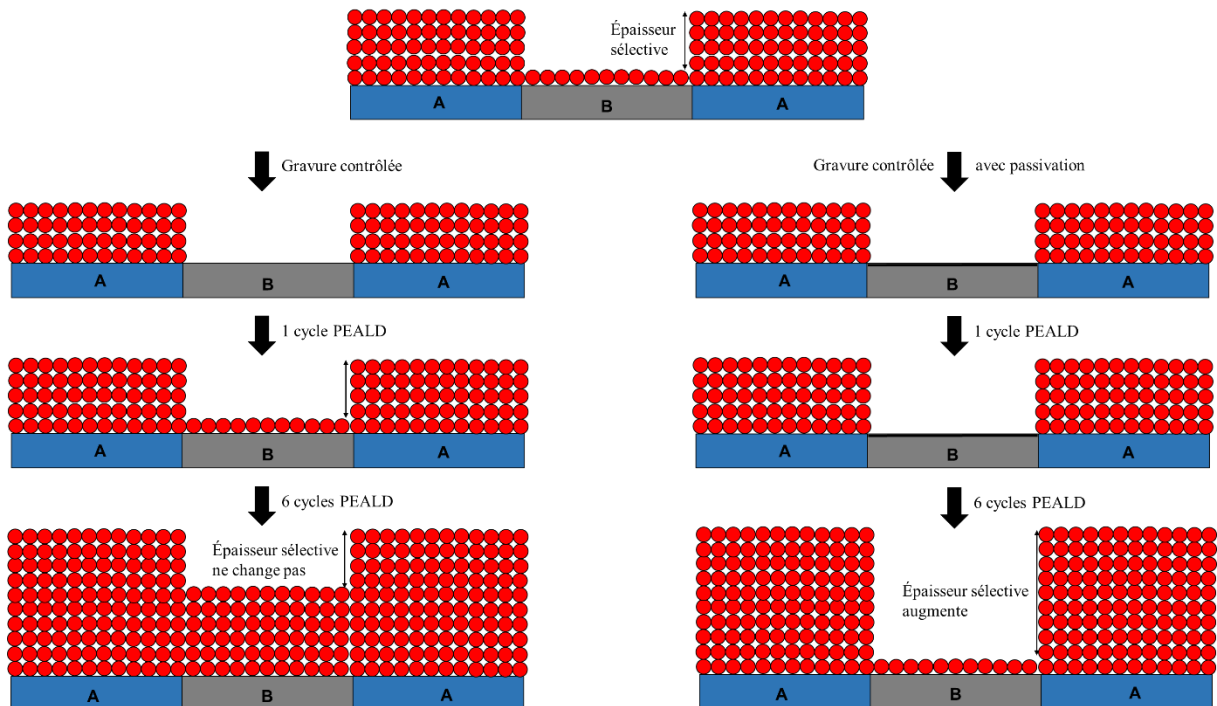


Figure 5.3 – Etape 2 du procédé ASD sans passivation ; Etape 2 du procédé ASD avec l'étape 3 de passivation.

III. Développement du procédé de dépôt sélectif de l'oxyde de titane TiO_2

III.1. Contexte / Méthodologie

Dans cette partie, l'objectif est de déposer sélectivement l'oxyde de titane TiO_2 sur un substrat métallique par rapport à des surfaces à base de silicium, comme Si avec oxyde natif ou du SiO_2 . Pour atteindre cet objectif, nous utiliserons les procédés de dépôt PEALD de TiO_2 et de gravure plasma à base de fluor développés dans les chapitres précédents.

Le principe du dépôt sélectif que nous développons dans ce manuscrit repose sur les trois conditions énoncées précédemment qui sont un temps de nucléation initial différent en fonction du substrat utilisé, une gravure contrôlée de l'oxyde déposé et enfin que cette étape de gravure permette une passivation de surface afin d'apporter un nouveau délai de nucléation. La seconde condition, étape de gravure, a été optimisée au chapitre 4 avec une vitesse de gravure suffisamment lente pour être contrôlée à l'échelle du nanomètre, soit une vitesse gravure du TiO_2 de $1,9 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$ avec le plasma de mélange $\text{NF}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$. Nous allons maintenant vérifier et optimiser expérimentalement les deux autres conditions du procédé sélectif.

Pour rappel, le procédé PEALD est réalisé à une température de 250°C , température à laquelle les espèces TiF_4 (produits de la gravure de TiO_2) sont volatiles. Dans toute cette partie, la température de la chambre de réaction sera donc fixée à 250°C .

III.2. Croissance de TiO_2 sur des substrats de natures chimiques différentes – Etude du délai de nucléation sur différents matériaux

Dans un premier temps, nous nous intéressons à la première condition du procédé de dépôt sélectif, c'est-à-dire la présence ou non d'un temps de nucléation différent en fonction de la nature chimique des différents substrats. Nous étudions donc la GPC (Growth per Cycle, croissance par cycle) et le délai de nucléation du procédé PEALD de TiO_2 en fonction des substrats utilisés. Pour cela, trois substrats avec des chimies de surfaces différentes ont été utilisés : Si avec oxyde natif, SiO_2 (oxyde thermique 100 nm, sur substrat Si) et TiN (10 nm, déposé sur substrat Si par PVD pour Physical Vapor Deposition). Pour les trois substrats, les épaisseurs ont été mesurées par XRR. Nous avons réalisé 21 cycles, 41 cycles, 61 cycles et 81 cycles PEALD sur les trois substrats. Les mesures obtenues sont montrées en Figure 5.4. La croissance de TiO_2 sur les substrats Si et SiO_2 est similaire. En revanche, sur substrat TiN, la croissance de TiO_2 démarre plus rapidement. En effet, la courbe est décalée d'environ 10 Å en raison de la différence dans le stade initial de croissance. Cette différence est une sélectivité inhérente à la nature chimique du substrat entre TiN et Si/ SiO_2 . Les pentes des trois courbes de croissance sont très proches avec une valeur moyenne de 0,43 Å/cycle qui correspond à la GPC du TiO_2 .

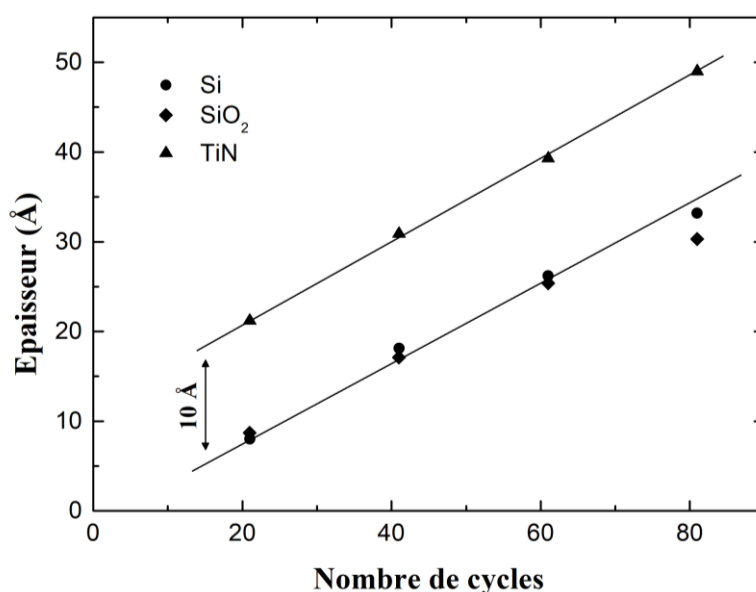


Figure 5.4 – Croissance PEALD de TiO_2 sur 3 substrats avec des chimies de surface différentes.

L'état chimique de l'interface solide/gaz évolue au cours du dépôt ALD. Initialement, la croissance débute sur un nombre de sites de nucléation en lien avec la nature du substrat. Au-delà, lorsque la croissance a débuté après plusieurs cycles, l'état chimique de surface devient identique de cycle à cycle, avec dans cet exemple le précurseur TDEAT greffé à une surface terminée OH (cf. chapitre 3). Si la composition chimique de la surface change durant le procédé ALD, on s'attend à ce que la GPC varie avec le nombre de cycles et qu'elle ne soit donc pas constante notamment durant les premiers cycles de réaction. Dans la littérature, les procédés ALD sont classés en quatre groupes sur la base de la

variation de la GPC en fonction du nombre de cycles de réaction ALD, comme le montre la Figure 5.5.¹ Dans les quatre cas, la GPC se stabilise à une valeur constante après un nombre suffisant de cycles ALD. En croissance linéaire (a), la GPC est constante sur l'ensemble des cycles, dès le premier cycle. La croissance est toujours dans un régime stable. Une croissance linéaire peut se produire, par exemple, si le nombre de sites réactifs sur la surface ne change pas avec le nombre de cycles ou si le rapport L / M dans les espèces ML_z (précurseur métallique M avec ses ligands L) adsorbées est constant et l'encombrement stérique des ligands des espèces adsorbées provoque la saturation. Dans le cas d'une croissance accélérée par le substrat (b), la GPC est plus haute en début de croissance qu'en régime stationnaire. La croissance initiale non constante est appelée régime transitoire. Ce type de croissance accélérée par le substrat peut se produire, par exemple, si le nombre de sites réactifs sur le substrat est plus élevé que sur le matériau à déposer. Dans la croissance inhibée par le substrat de type 1 (c) et de type 2 (d), la GPC est plus faible au début de la croissance qu'en régime stationnaire. Dans la croissance inhibée par le substrat de type 2, la GPC passe par un maximum avant de se stabiliser. La croissance inhibée par le substrat est causée par un plus petit nombre de sites réactifs sur le substrat que sur le matériau à déposer. Dans la croissance inhibée de type 2, la croissance par îlots explique le passage par un maximum de la GPC.

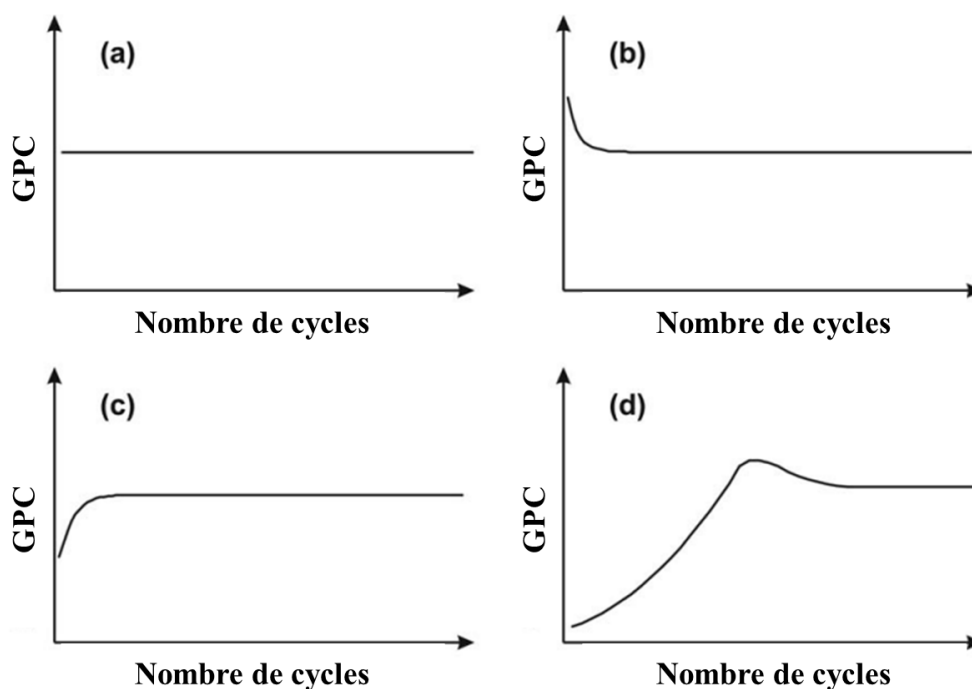


Figure 5.5 – Classification des procédés ALD en fonction de leur comportement avec la surface pour les premiers cycles avec (a) la croissance linéaire, (b) la croissance accélérée par le substrat et la croissance inhibée par le substrat (c) de type 1 et (d) de type 2.¹

On s'intéresse maintenant à la GPC réelle, qui est calculée en faisant le rapport de l'épaisseur d'oxyde déposé par le nombre de cycles PEALD réalisé, de nos dépôts sur Si, SiO_2 et TiN. Les courbes sont présentées Figure 5.6. On peut voir que sur les substrats Si et SiO_2 , les GPC sont constantes et de

0,43 Å/cycle, avec une très faible inhibition aux premiers cycles due aux substrats. Sur ces deux substrats, on est donc en régime stationnaire dès les premiers cycles. Si on s'intéresse maintenant à la croissance de TiO_2 sur substrat TiN, cette fois-ci la GPC est plus haute en début de croissance et diminue lentement vers la valeur attendue avec l'augmentation du nombre de cycle. En effet, un dépôt comportant 240 cycles sur TiN, non montré ici, a permis la croissance d'un film de TiO_2 d'une épaisseur de 11,1 nm. Cela correspond à une GPC de 0,45 Å/cycle, ce qui prouve qu'avec le nombre de cycles, la GPC asymptote vers la valeur attendue de 0,43 Å/cycle. Cela veut dire que sur substrat TiN, la croissance semble être accélérée, ce qui pourrait expliquer la différence de 1 nm observée sur les courbes de croissances montrées en Figure 5.4. Dans la prochaine partie, nous allons chercher à comprendre cet effet de croissance sur TiN qui est plus rapide durant les premiers cycles que sur les substrats Si et SiO_2 .

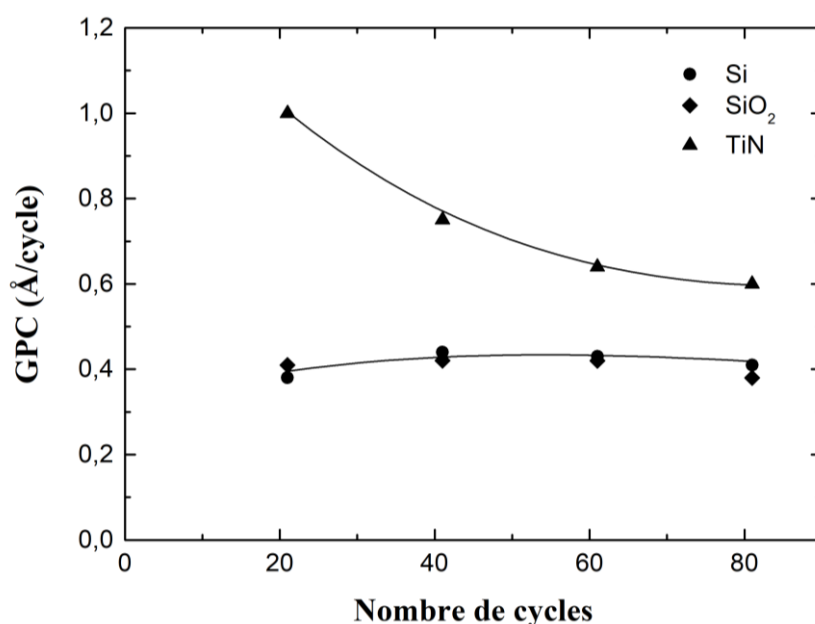


Figure 5.6 – Comportement du procédé PEALD de TiO_2 sur 3 substrats pour les premiers cycles PEALD.

III.3. Etude de l'impact du plasma O_2/Ar sur la surface du substrat de TiN par XPS *quasi in-situ*

III.3.1. Contexte / Méthodologie.

Précédemment, on a constaté que le dépôt de TiO_2 démarre plus rapidement sur le substrat TiN que sur Si et SiO_2 . La croissance de TiO_2 sur le substrat de TiN est sans retard de nucléation. La différence d'épaisseur d'oxyde déposée pour le même nombre de cycles entre TiN et Si/ SiO_2 est d'environ 1 nm dès les premiers cycles. Pour comprendre cette différence, l'impact du plasma O_2 du procédé PEALD sur le substrat TiN est étudié. Des substrats de TiN (10 nm) sont introduits dans l'équipement de dépôt et sont exposés uniquement à un plasma O_2 pour différents temps : 2, 4, 10 et 60 secondes. Les paramètres du plasma O_2 sont identiques aux conditions utilisées durant l'étape d'exposition plasma du procédé de dépôt ALD, c'est-à-dire une puissance de 75 W à 2 Torr avec un

mélange O_2/Ar (250/2500scm). Après chaque exposition au plasma, les échantillons de TiN sont analysés par XPS *in situ* grâce à la valise de transfert sous vide. Les mesures XPS sont réalisées en angle. Une référence du substrat TiN non exposé est aussi réalisée pour comparaison et interprétation des données XPS.

III.3.2. Caractérisation par mesures angulaires XPS d'un substrat de TiN soumis à différents temps plasma O_2/Ar - Impact du plasma O_2/Ar dans l'épaisseur du substrat de TiN

La Figure 5.7 montre les spectres XPS de la région $\text{Ti}2p$ pour deux angles : a) un angle de $61,25^\circ$ pour sonder l'extrême surface du matériau et b) un angle de $23,75^\circ$ pour sonder le volume du film. La profondeur d'analyse correspond à environ trois fois le libre parcours moyen (λ) du matériau étudié.² Le libre parcours moyen est d'environ 1,5 nm pour le TiN. Ainsi à $23,75^\circ$, le faisceau sonde jusqu'à 4,5 nm sous la surface.³ A partir des données traitées pour chaque échantillon, une reconstitution en profondeur a été réalisée pour les contributions du pic $\text{Ti}2p$. Ceci afin d'extraire un profil chimique « en volume » du matériau et étudier plus précisément l'impact du plasma sur la chimie de surface du substrat TiN.

Pour les cinq échantillons étudiés, trois contributions majoritaires sont extraites sur le pic $\text{Ti}2p$. Ces trois contributions correspondent à une liaison Ti-O (Ti^{4+}) à 458,6 eV, à une liaison N-Ti-O (Ti^{3+}) à 456,9 eV et à une liaison Ti-N à 455,4 eV.^{4,5} On s'intéresse dans un premier temps au signal qui sonde l'extrême surface de TiN (obtenu à $61,25^\circ$). Pour la référence, la contribution principale est attribuée à la liaison Ti-O est observée en surface. Après 2 secondes de plasma d'oxygène, on note une forte augmentation de la contribution Ti-O ce qui indique que la surface du substrat est probablement fortement oxydée dès le premier cycle PEALD qui inclut 2 secondes de plasma d'oxygène. Quand le temps d'exposition au plasma de O_2 augmente (4, 10 et 60 sec), les intensités et formes du signal n'évoluent pas ou très peu. Le TiN est prompt à s'oxyder en seulement 2 secondes de temps plasma. Considérons maintenant l'évolution du signal XPS lorsqu'on sonde le volume (bulk) avec un angle de $23,75^\circ$. L'analyse sur le TiN référence avant plasma met en évidence une contribution importante de la liaison Ti-N mais aussi des contributions mettant en jeu l'oxygène, comme N-Ti-O et Ti-O, correspondant aux liaisons de surface oxydées. L'exposition au plasma d'oxygène a pour effet de diminuer les contributions des pics Ti-N (dès les premières secondes) et N-Ti-O (aux temps plus longs) par rapport à celle du pic Ti-O. Finalement, on observe que la surface de TiN est grandement modifiée lors de son exposition au plasma d'oxygène avec une cinétique d'oxydation très rapide dès les premières secondes, suivie d'une oxydation en profondeur plus lente par diffusion d'oxygène assistée thermiquement à la température du procédé, soit 250°C .

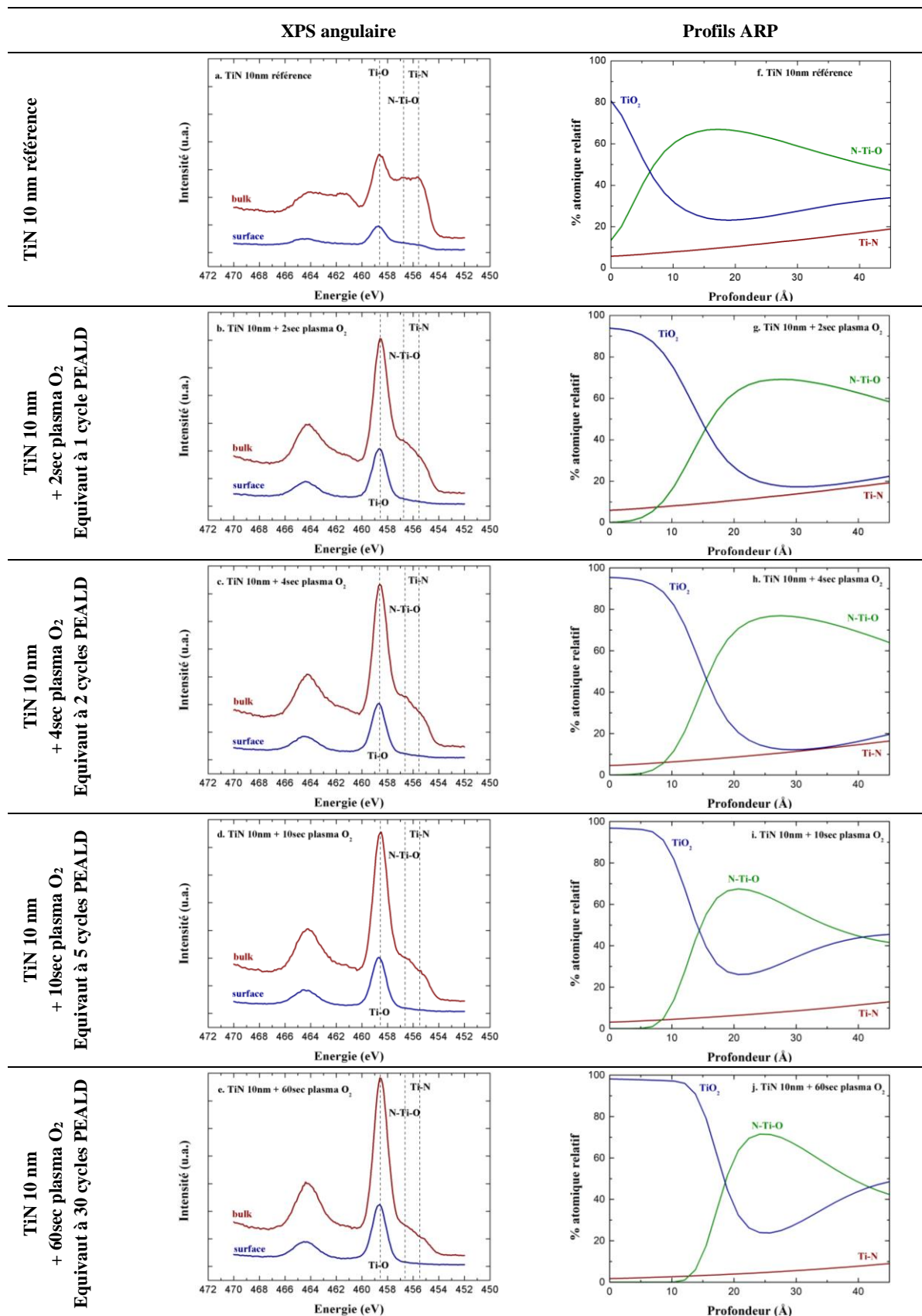


Figure 5.7 – Impact du plasma O_2/Ar du procédé PEALD sur le substrat de TiN. Présentation des mesures XPS (en surface et dans le bulk) et des profils ARP correspondants pour du TiN référence et du TiN avec 2, 4, 10, et 60 sec de plasma O_2 .

Ces observations sont confirmées par les profils en profondeur réalisés à partir des données mesurées et extraites des cinq échantillons de TiN avec leurs contributions pour huit angles d'analyse en simultanée. Comme on peut le voir toujours sur la Figure 5.7 (colonne de droite), seule l'extrême surface du TiN avant exposition au plasma est oxydée. Les liaisons N-Ti-O sont localisées à l'interface entre le volume du substrat TiN et la surface oxydée. Après 2 secondes d'exposition au plasma O₂, la couche en surface de TiO₂ est d'environ 1 nm. Son épaisseur évolue plus lentement par la suite, puisque quelle est encore d'environ 1 nm après 10 secondes d'exposition plasma. Il faut attendre 60 secondes d'exposition pour avoir une couche de TiO₂ en surface plus épaisse, d'environ 1,3 nm. Le premier cycle PEALD, qui est donc composé d'une étape plasma de 2 secondes, a tendance à oxyder la surface du TiN sur une épaisseur d'environ 1 nm. Ceci correspond à la différence mesurée de 1 nm, observée lors de la croissance de TiO₂ PEALD sur TiN par rapport à Si et SiO₂. Le plasma O₂ forme donc 1 nm de TiO₂ lors du premier cycle PEALD, favorisant ensuite la croissance linéaire du TiO₂ par PEALD sur TiN. Il faut également noter une nouvelle augmentation du signal correspondant à TiO₂ en profondeur. On peut l'expliquer par le fait que l'oxygène dépasse les 30% de solubilité dans TiN, ce qui forme du TiO₂ sous stœchiométrique, lié à des atomes N.

Les données XPS ont été confirmées par des mesures XRR effectuées en parallèle. Les épaisseurs et densités obtenues à partir de la modélisation des courbes XRR sont représentées en Figure 5.8. On confirme par cette analyse que la surface de type TiO_xN_y est principalement convertie en TiO₂ au cours des 2 premières secondes d'exposition au plasma O₂. En effet, on mesure initialement une couche en surface de type TiO_xN_y de 1,6 nm environ. Après 2 secondes d'exposition au plasma oxygène, l'épaisseur de cette couche augmente à la valeur de 2,8 nm, ce qui donne une épaisseur modifiée par plasma de 1,2 nm. Cet ordre de grandeur est compatible avec l'analyse XPS. Ensuite, comme observé

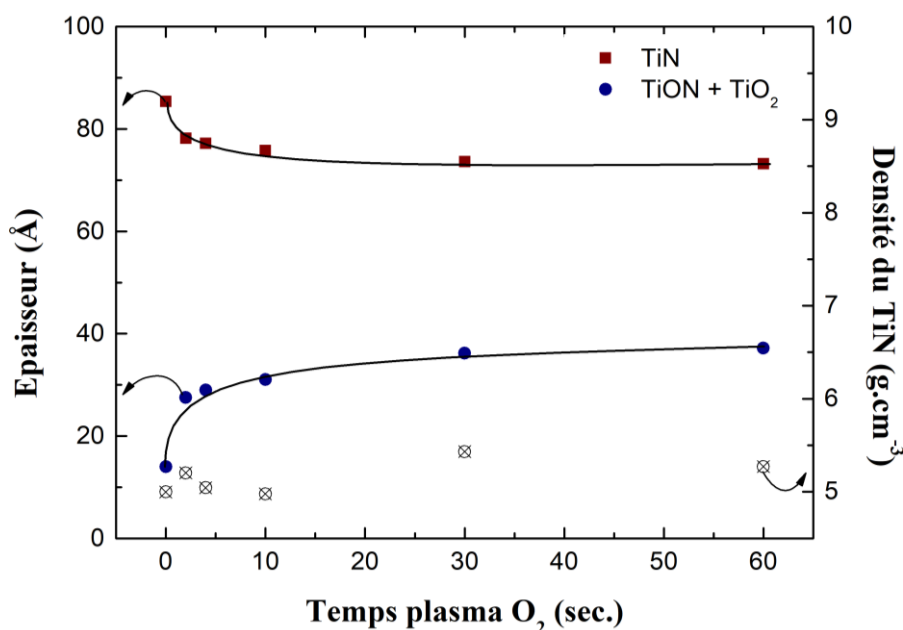


Figure 5.8 – Mesures XRR des substrats de TiN ayant été exposés au plasma O₂.

par XPS, l'analyse XRR montre que l'épaisseur de cette couche varie peu avec le temps d'exposition au plasma. On peut aussi remarquer que la densité du TiN en profondeur (bulk) est toujours comprise entre 5,1 et 5,3 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ quel que soit le temps d'exposition au plasma. Cette valeur est celle mesurée juste après son dépôt par pulvérisation (PVD). Le plasma modifie peu la densité globale du TiN. Cette modification de la surface de TiN due au plasma O_2 est illustrée en Figure 5.9.

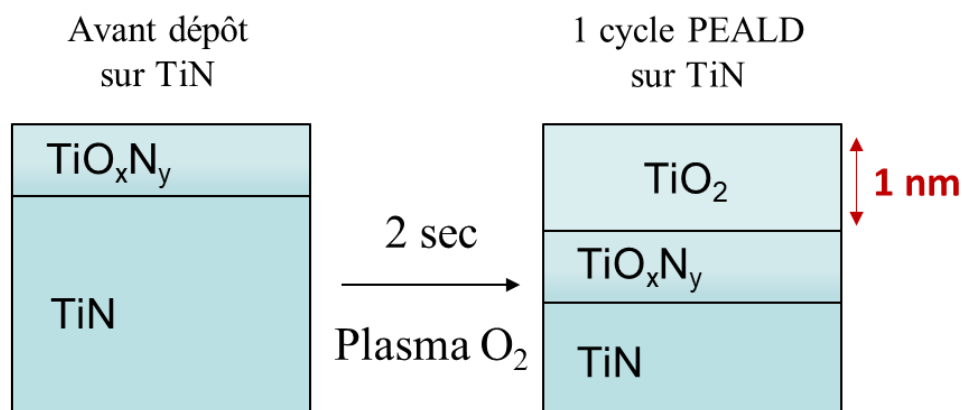


Figure 5.9 – Illustration de l'impact du plasma O_2 lors du premier cycle PEALD sur un substrat de TiN.

III.3.3. Conclusion

Dans cette partie, nous avons réalisé des mesures XPS et XRR afin d'estimer l'impact du plasma d'oxygène du procédé PEALD sur le substrat de TiN. Cette étude a permis de montrer que le plasma du premier cycle PEALD est celui qui modifie le plus le substrat de TiN. En effet, dès 2 secondes de plasma O_2 , la surface du substrat est totalement oxydée en TiO_2 . A partir des profils ARP, confirmés par les mesures XRR, le TiN après son exposition à 2 secondes de plasma d'oxygène présente une couche de TiO_2 en surface de 1 nm. Cette valeur de 1 nm est égale à l'écart mesuré entre la croissance PEALD de TiO_2 sur TiN par rapport à Si et SiO_2 . L'origine de cette différence de nucléation est donc due à l'impact du plasma O_2 dès les premiers cycles du procédé PEALD.

III.4. Croissance de TiO_2 sur des substrats fluorés de natures différentes – Etude de la passivation par le traitement fluoré des surfaces

Dans cette partie nous étudions la passivation éventuelle introduite par l'exposition à un plasma fluoré. L'objectif est d'étudier l'impact du plasma $\text{NF}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$, et plus précisément l'impact du fluor, sur la croissance PEALD de TiO_2 . Pour chaque substrat (Si, SiO_2 et TiN), un traitement plasma fluoré de 5 secondes est réalisé en premier. Les conditions plasmas utilisées sont celles présentées dans le chapitre 4 pour la gravure plasma, soit un mélange de $\text{NF}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$, 75W, 2 Torr. Le traitement plasma fluoré et le dépôt de TiO_2 sont réalisés dans la même chambre, sans sortir l'échantillon du réacteur. Pour les trois substrats, la croissance par cycle a été quantifiée en utilisant des mesures XRR permettant de remonter

à l'épaisseur du film déposé après un traitement par plasma fluoré pour 21 cycles, 41 cycles, 61 cycles et 81 cycles PEALD. Dans la suite de ce manuscrit, substrat de Si/SiO₂/TiN fluoré indiquera un substrat qui a été exposé à un plasma NF₃/O₂/Ar et plasma NF₃ indiquera un plasma NF₃/O₂/Ar.

Les épaisseurs mesurées résultantes sont données sur la Figure 5.10, (a) pour le dépôt sur substrat Si fluoré, (b) pour le dépôt sur SiO₂ fluoré et (c) pour le dépôt sur TiN fluoré. Les graphiques présentent la croissance avec et sans traitement plasma NF₃ afin de comparer plus facilement l'impact du plasma fluoré sur les cinétiques de croissance du TiO₂. Une différence de croissance est observée sur substrat Si (a) avec et sans traitement plasma fluoré : la croissance est ralentie par le traitement. Le retard de croissance mesuré par le traitement fluoré est d'environ 5 Å. Des résultats identiques sont obtenus pour SiO₂ (b), avec toutefois un écart d'épaisseur légèrement plus faible. Finalement, la croissance de TiO₂ a sensiblement la même vitesse sur les substrats Si et SiO₂ avec et sans traitement NF₃. Pour le substrat TiN (c), les mesures d'épaisseur de TiO₂ sont quasi identiques avec ou sans traitement plasma fluoré ; il n'y a pas de retard à la nucléation induit par ce traitement plasma sur ce dernier substrat.

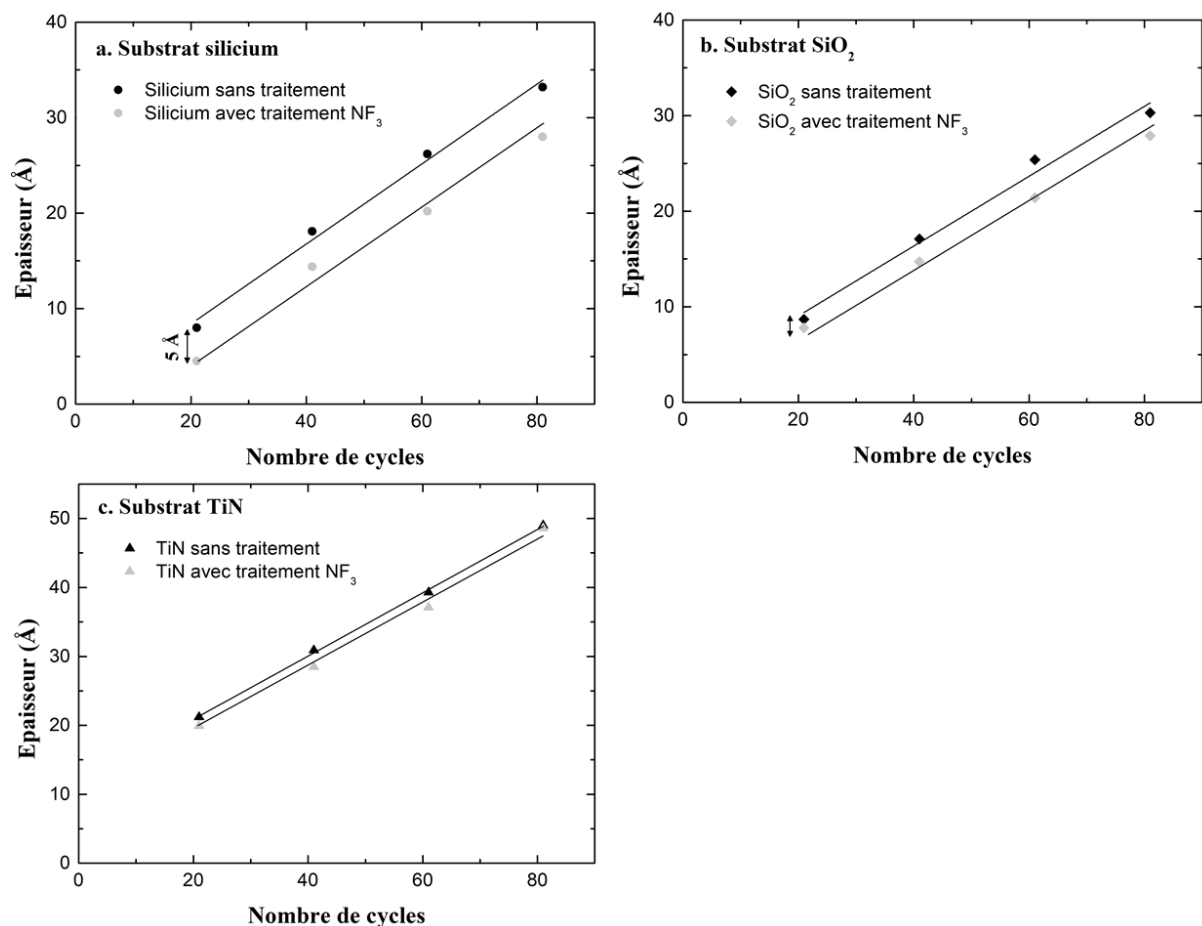


Figure 5.10 – Croissance de TiO₂ par PEALD sur substrat avec et sans traitement fluoré sur a. Si, b. SiO₂ et c. TiN.

III.5. Etude XPS *quasi in-situ* de la croissance de TiO₂ sur substrat de silicium fluoré en mode PEALD

III.5.1. Contexte / Méthodologie

Dans cette partie, nous cherchons à expliquer le retard à la nucléation additionnel observé sur substrat Si fluoré. Ainsi, nous allons étudier l'adsorption du précurseur TDEAT de titane sur le substrat en fonction de son état de surface. Nous étudierons également les premiers cycles de croissance PEALD de TiO₂ sur substrats fluorés et non fluorés. Pour cela, nous réaliserons une étude XPS *quasi in situ* cycle par cycle de la croissance PEALD en utilisant la valise de transfert sous vide.

III.5.2. Etude de l'adsorption du précurseur de Titane TDEAT sur un substrat de silicium fluoré – Comparaison avec un substrat de silicium avec oxyde natif

Pour commencer, l'étude des états de surface des substrats du silicium avec et sans traitement plasma NF₃ est réalisée afin de comparer l'état initial chimique de la surface avant la croissance PEALD de TiO₂. Pour cela, un substrat de silicium avec oxyde natif et le même substrat ayant subi un plasma NF₃ durant 5 secondes sont analysés par XPS. Afin d'être le plus proche possible de la réalité, le substrat de silicium avec oxyde natif ne subit aucun prétraitement et la présence de carbone de contamination est donc détectée. Pour le substrat subissant un traitement fluoré, nous utilisons la valise de transfert sous vide et c'est donc une analyse par XPS *quasi in situ* qui est faite. Les résultats enregistrés pour la région Si2p des deux substrats sont montrés en Figure 5.11.a. On note que l'intensité du pic Si⁰ (98,8 eV) est plus faible pour le substrat fluoré. Ceci indique la présence d'une couche modifiée en surface d'épaisseur plus importante que celle initiale d'oxyde natif comme le montre l'augmentation de l'intensité du pic Si⁴⁺ pour le substrat Si fluoré (entre 103 et 104 eV).⁶ On s'intéresse maintenant uniquement au spectre du Si fluoré en Figure 5.11.b. On note que deux contributions sont présentes dans la région de Si⁴⁺, la liaison Si-O vers 102,7 eV et la liaison Si-F vers 103,8 eV.⁷ L'étape de gravure lors du procédé de dépôt sélectif en plasma NF₃ a donc pour effet de modifier la chimie de surface du substrat

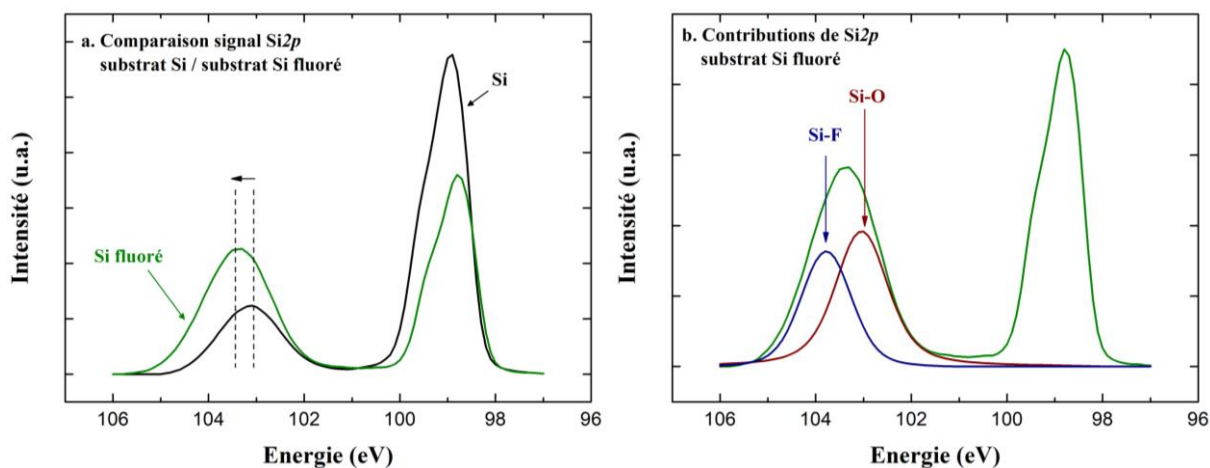


Figure 5.11 – (a) Comparaison des signaux XPS de la région Si2p pour un substrat Si avec oxyde natif et un substrat Si ayant subi un traitement fluoré et (b) contributions des liaisons du substrat de Si fluoré.

et d'induire la présence additionnelle de liaisons Si-F (et/ou Si-O-F) en surface, ainsi qu'une réoxydation de l'oxyde natif par utilisation d'oxygène additionnel dans le plasma. Nous allons désormais chercher à corrélérer la présence de liaisons Si-F en surface au retard de nucléation observé précédemment.

A partir de cette analyse des surfaces du silicium avec ou sans traitement NF_3 , nous souhaitons étudier l'adsorption du précurseur de titane TDEAT en fonction des deux états chimiques de la surface. Pour cela, deux substrats de silicium avec et sans prétraitement NF_3 sont introduits dans la chambre de réaction et sont soumis à un pulse de précurseur TDEAT (soit un demi-cycle PEALD). Ils sont ensuite analysés par XPS *quasi in situ* via l'utilisation de la valise de transfert et les résultats sont présentés Figure 5.12. La présence de liaisons Si-F à la surface du substrat avec prétraitement a déjà été montrée et est encore observée ici (a) pour la région $\text{Si}2p$. Les spectres XPS obtenus dans la région $\text{Ti}2p$ (b) pour les deux substrats sont également représentés. Pour le substrat de silicium non traité avec la seule présence d'un oxyde natif en surface, après un pulse de précurseur, on observe l'adsorption du précurseur en surface avec la présence de liaisons mettant en jeu le titane. On note que le pic est centré vers 460 eV, ce qui correspond à l'environnement chimique Si-O-Ti comme présenté chapitre 3 partie IV. Si la surface fluorée est maintenant soumise à un pulse de précurseur, cette fois l'adsorption du précurseur à la surface est quasiment nulle comme en témoigne le très faible signal mesuré par XPS. Les liaisons Si-F créées par le plasma de gravure bloquent l'adsorption du précurseur par une passivation de la surface de silicium ce qui peut expliquer le nouveau délai de nucléation observé précédemment pour la croissance PEALD de TiO_2 . Afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu, nous allons maintenant comparer par XPS *quasi in situ* la croissance de TiO_2 sur Si et Si fluoré en étudiant plusieurs cycles PEALD.

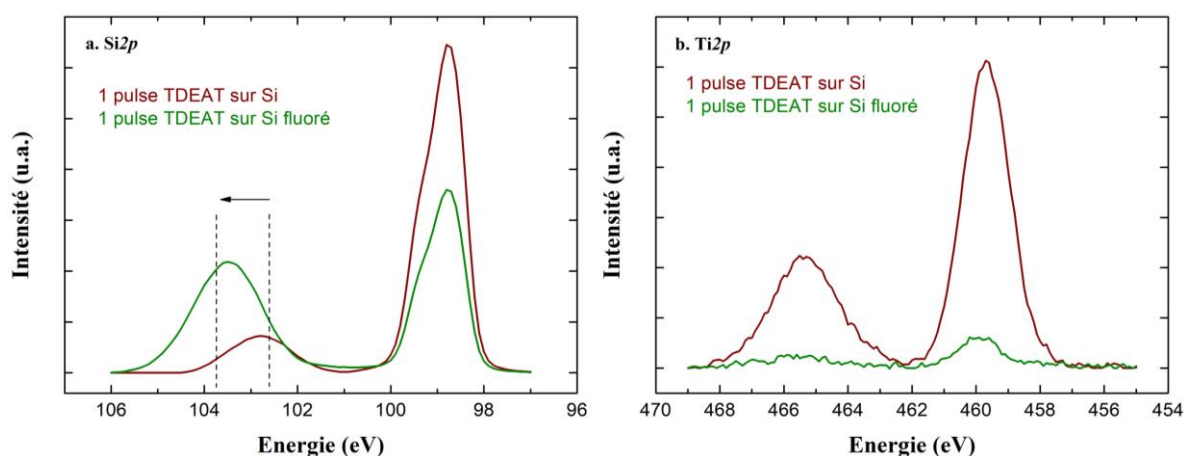


Figure 5.12 – Comparaison de l'adsorption du précurseur TDEAT en fonction de la nature chimique du substrat Si ou Si fluoré par mesures XPS *quasi in situ* (a) région $\text{Si}2p$ et (b) région $\text{Ti}2p$.

III.5.3. Etude de la croissance de TiO_2 en mode PEALD pour les 10 premiers cycles – Comparaison avec la croissance entre surfaces fluorées et non fluorées

Nous reprenons ici les mesures XPS *quasi in situ* réalisées au chapitre 3 sur l'étude de la croissance de TiO_2 en mode PEALD sur substrat silicium afin de les comparer à la croissance sur substrat

silicium fluoré. La même procédure est reprise dans ces expériences, c'est-à-dire que pour chaque cycle, un substrat de silicium est introduit dans la chambre de dépôt et est soumis au procédé de gravure plasma pendant 5 secondes. Ensuite, la croissance est réalisée pour 1, 2, 3, 4, 5, 10 et 15 cycles PEALD. Après chaque dépôt, l'échantillon est transféré sous vide jusqu'à l'XPS en utilisant la valise de transfert. Les régions $O1s$, $Ti2p$, $F1s$ et $Si2p$ sont analysées. Toutes les mesures, sur substrats silicium avec et sans traitement fluoré, sont synthétisées en Figure 5.13.

On s'intéresse dans un premier temps à la croissance de TiO_2 sur silicium fluoré. Sur le pic $O1s$ (a), le pic se décale légèrement vers les plus hautes énergies avec une augmentation de l'intensité due à la formation des liaisons O-F en surface (533 eV) pour les 5 premiers cycles PEALD.⁸ A partir de 10 cycles PEALD, le signal commence à se décaler vers les plus basses énergies. Après 15 cycles, on note une diminution en intensité du pic à 533 eV. On observe qu'à une énergie d'environ 530 eV, qui correspond aux liaisons O-Ti, aucun signal n'est détecté.⁹ Cela ne veut pas dire que le précurseur de titane n'est pas adsorbé après 15 cycles à la surface. En effet ici, comme pour l'adsorption de TDEAT pour $Ti2p$ étudiée précédemment, l'environnement chimique sera de nature Si-O-Ti, et Si étant plus électronégatif que Ti, alors la contribution O-Ti aura alors tendance à se décaler vers les plus hautes énergies pour les premiers cycles. On note d'ailleurs l'apparition d'une contribution aux environs de 531 eV qui peut être attribuée aux liaisons Si-O-Ti. Cette remarque est d'ailleurs validée par l'étude du pic $Ti2p$ (c).¹⁰ A partir de 10 cycles PEALD, le titane commence à être détecté, ce qui montre un début de croissance à partir de cette valeur. Avant 10 cycles, l'intensité du signal est quasiment nulle ou très faible (cas 5^{ème} cycle). On note un décalage vers les plus hautes énergies du signal correspondant à la liaison Si-O-Ti, autour de 460 eV, comme déjà observé dans les études précédentes. Après l'analyse de ces deux premières régions, la croissance de TiO_2 semble donc débuter après 10 cycles PEALD sur surfaces fluorées. Si on suit maintenant l'évolution du pic $F1s$ (e), on observe que l'intensité du signal diminue avec le nombre de cycles PEALD réalisés. Pour les 5 premiers cycles, le maximum du pic se décale vers les hautes énergies, ce qui traduit la formation à la surface de liaisons O-F (687,5 eV) qui remplacent les liaisons Si-F, confirmant les observations faites sur $O1s$.^{8,11} Pour des cycles PEALD plus longs (10 et 15), le pic semble se repositionner vers sa position initiale à 686,6 eV.¹² Cela semble indiquer que la réduction de fluor à la surface au fil des cycles PEALD est dû à la formation de liaisons O-F, réduisant ainsi le nombre de liaisons Si-F. Sur la région correspondant à $Si2p$, on note que l'intensité du pic Si^0 (98,8 eV) diminue très lentement, le titane ne se greffant pas en surface. En ce qui concerne Si^{4+} (entre 102,7 et 104 eV), un décalage vers les basses énergies est observé à partir de 10 cycles PEALD, indiquant une diminution du nombre de liaisons Si-F en surface. Aussi, la diminution de l'intensité du signal Si^0 indique le début de la croissance de TiO_2 ainsi qu'une réoxydation par le plasma O_2 de la surface de silicium.

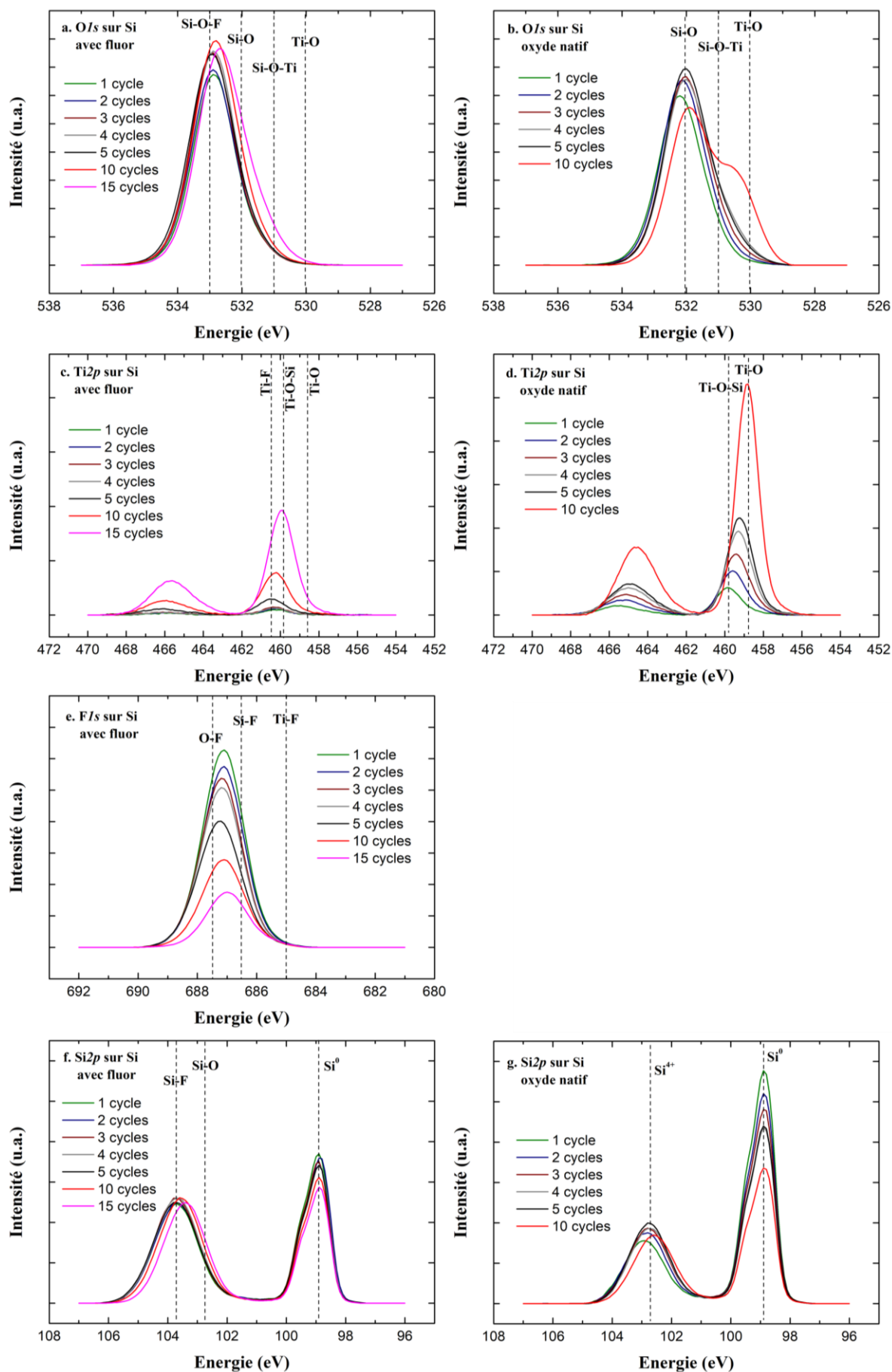


Figure 5.13 – Mesure XPS quasi in situ des premiers cycles PEALD sur Si fluoré et Si avec oxyde natif.

On compare maintenant les pics $\text{O}1s$, $\text{Ti}2p$ et $\text{Si}2p$ de la croissance PEALD de TiO_2 sur substrats avec et sans plasma NF_3 . Sur la région $\text{O}1s$, on note très vite l'apparition de la liaison Ti-O vers 530 eV sur surface silicium (b). Aussi, sur cette surface, la contribution Si-O (532 eV) augmente légèrement jusqu'à 5 cycles, cela est dû au plasma O_2 qui oxyde la surface du silicium. A partir de 10 cycles, l'intensité diminue ce qui confirme qu'une couche est bien déposée sur le substrat car le silicium au fur et à mesure des cycles est moins sondé par la source RX. Pour rappel, sur surfaces fluorées (a), le signal correspondant au greffage de la molécule de TDEAT n'est visible qu'à partir de 10 cycles à une valeur de 531 eV correspondant à Si-O-Ti, tandis que l'intensité des régions O-F et Si-O commence à diminuer pour 10 cycles. Pour le pic $\text{Ti}2p$, sur silicium (d), le précurseur TDEAT est adsorbé dès le premier cycle, ce qui confirme les observations faites sur $\text{O}1s$, et l'intensité du signal ne fait qu'augmenter avec le nombre de cycles réalisés. Par rapport au substrat fluoré où l'adsorption du précurseur n'était qu'à partir du 10^{ème} cycle (c), ici la croissance débute dès le premier cycle. Sur le pic $\text{Si}2p$ (g), le signal de Si^0 (98,8 eV) diminue avec le nombre de cycles, ce qui indique que le substrat est de moins en moins sondé et donc qu'une couche se dépose cycle après cycle. La diminution de ce signal est plus lente sur surfaces fluorées (f).

On observe donc dans cette étude que les mécanismes de croissance de TiO_2 sont différents que le substrat soit fluoré ou non. La quantité de fluor, ainsi que la nature de ces liaisons (Si-F et O-F), semblent avoir un rôle important dans la passivation et la recroissance de l'oxyde. C'est pour cela que nous allons maintenant chercher à comprendre comment le fluor est retiré de la surface.

III.5.4. Impact du nombre de pulses du précurseur TDEAT sur les liaisons Si-F en surface du substrat

On vient de montrer que la présence de liaisons Si-F à la surface du substrat de silicium après plasma NF_3 bloque la nucléation de TiO_2 en passivant la surface. On vient également d'observer qu'après 10 cycles PEALD sur substrat fluoré, la croissance démarre quand le nombre d'atomes de fluor en surface a suffisamment diminué pour libérer assez de sites de nucléation. Nous voulons maintenant savoir quelle étape des cycles PEALD est responsable de cette diminution. Pour cela, dans un premier temps, nous étudions l'influence des pulses de précurseur TDEAT sur substrat fluoré. Un substrat de silicium est donc fluoré 5 secondes et est ensuite soumis à 1 pulse et 10 pulses de précurseurs uniquement (les plasmas d'oxygène du cycle PEALD ont été supprimés). Ces deux échantillons sont ensuite analysés par XPS *quasi in situ*.

Les spectres XPS de $\text{F}1s$, $\text{O}1s$, $\text{Si}2p$ et $\text{Ti}2p$ sont tracés sur la Figure 5.14. Pour les pics $\text{F}1s$ (a), $\text{O}1s$ (b) et $\text{Si}2p$ (c), on note une légère diminution des signaux ainsi qu'un léger décalage vers les hautes énergies après le premier pulse. Après 10 pulses, les signaux enregistrés sont quasiment identiques. Aussi, le Ti se greffe sur les liaisons Si-O-F présentes en surface après le plasma de gravure pour former

du Si-O-Ti-F, ce qui explique les décalages observés, notamment sur $F1s$ et $O1s$, après 1 pulse. Ensuite, il n’y a pas de modification car il y a encore des liaisons Si-F en surface qui ne sont pas impactées par les pulses de TDEAT. La croissance de TiO_2 ne peut pas démarrer tant que ces liaisons Si-F bloquent les sites de nucléations. Cela indique qu’une réaction ou des réactions ont lieu entre le précurseur et la surface fluorée après 1 pulse de TDEAT, cependant ces réactions restent limitées car la quantité de fluor est encore très élevée après 10 pulses de précurseur (comparaisons après 10 cycles PEALD en Figure 5.13.f). Cela est confirmé par l’étude du pic $\text{Ti}2p$ (d). En effet, l’adsorption du précurseur est la même sur la surface après 1 et 10 pulses ce qui indique que ce n’est pas le premier demi cycle de notre procédé PEALD qui permet la modification du taux de fluor en surface et ainsi le départ de croissance observé précédemment après 10 cycles PEALD. L’impact du précurseur est donc minime sur le fluor de surface, ce qui ne permet pas la croissance de TiO_2 sur substrat silicium fluoré.

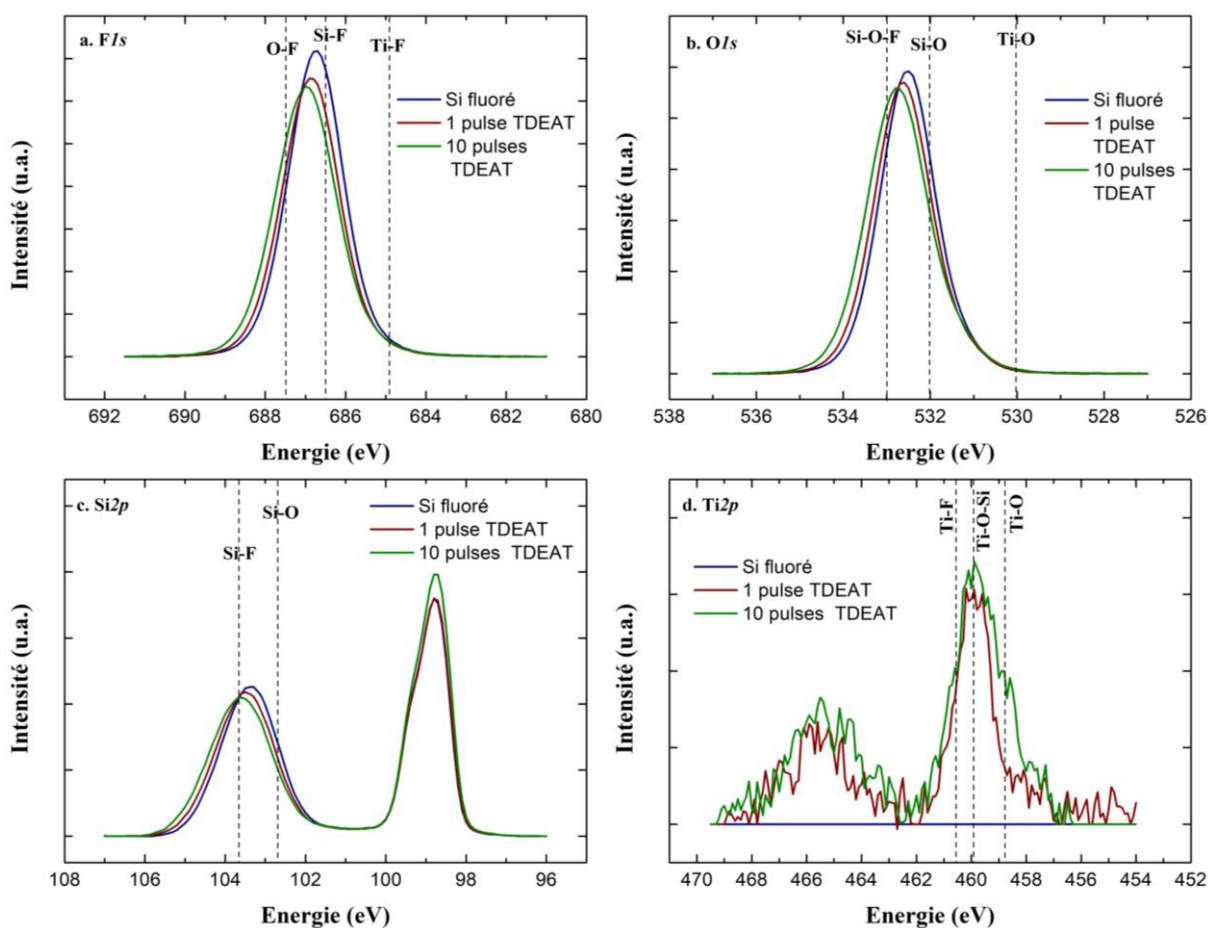


Figure 5.14 – Impact du nombre de pulse de TDEAT sur la chimie de surface d’un substrat de Si fluoré par mesures XPS quasi in situ (a) $F1s$, (b) $O1s$, (c) $Si2p$ et (d) $Ti2p$.

III.5.5. Impact du nombre d’étapes de plasma O_2/Ar sur les liaisons Si-F en surface du substrat

Maintenant nous regardons l’impact du plasma O_2 du demi-cycle PEALD sur les liaisons présentes à la surface des substrats fluorés par XPS quasi in situ. Les plasmas appliqués ont une durée comprise entre 10 et 30 secondes.

Les pics XPS sont $F1s$, $O1s$ et $\text{Si}2p$ et présentés Figure 5.15. On n'étudie pas la région $\text{Ti}2p$ car aucun pulse de précurseur TDEAT n'est réalisé, soit aucun apport en atome de titane. Sur la région $F1s$ (a), on note une diminution de l'intensité du signal avec le temps plasma. De plus, après 10 secondes de plasma O_2 , le pic $F1s$ se décale de 686,6 eV (Si-F) vers 687,5eV, ce qui indique la création de liaisons O-F. Pour 30 secondes, le pic se recentre vers les basses énergies. Cela est confirmé par l'analyse du pic $O1s$ (b), où une augmentation de l'intensité du signal est observée, ce qui correspond à une oxydation du silicium initialement fluoré par le plasma de gravure (mélange $\text{NF}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$). Ici, le même comportement que sur $F1s$ est noté. En effet, le pic est décalé vers 533 eV après 10 secondes de plasma par la création de liaisons O-F, avant de se repositionner à plus basse énergie pour 30 secondes de temps plasma. Sur $\text{Si}2p$ (c), le pic Si^{4+} se décale vers les plus hautes énergies, certainement à cause de la présence d'atomes de silicium liés à la fois à F mais aussi à des groupements OF, pour 10 secondes de plasma. Les groupements OF disparaissent petit à petit après 30 secondes de plasma avec une diminution de l'énergie à laquelle le signal est détecté.

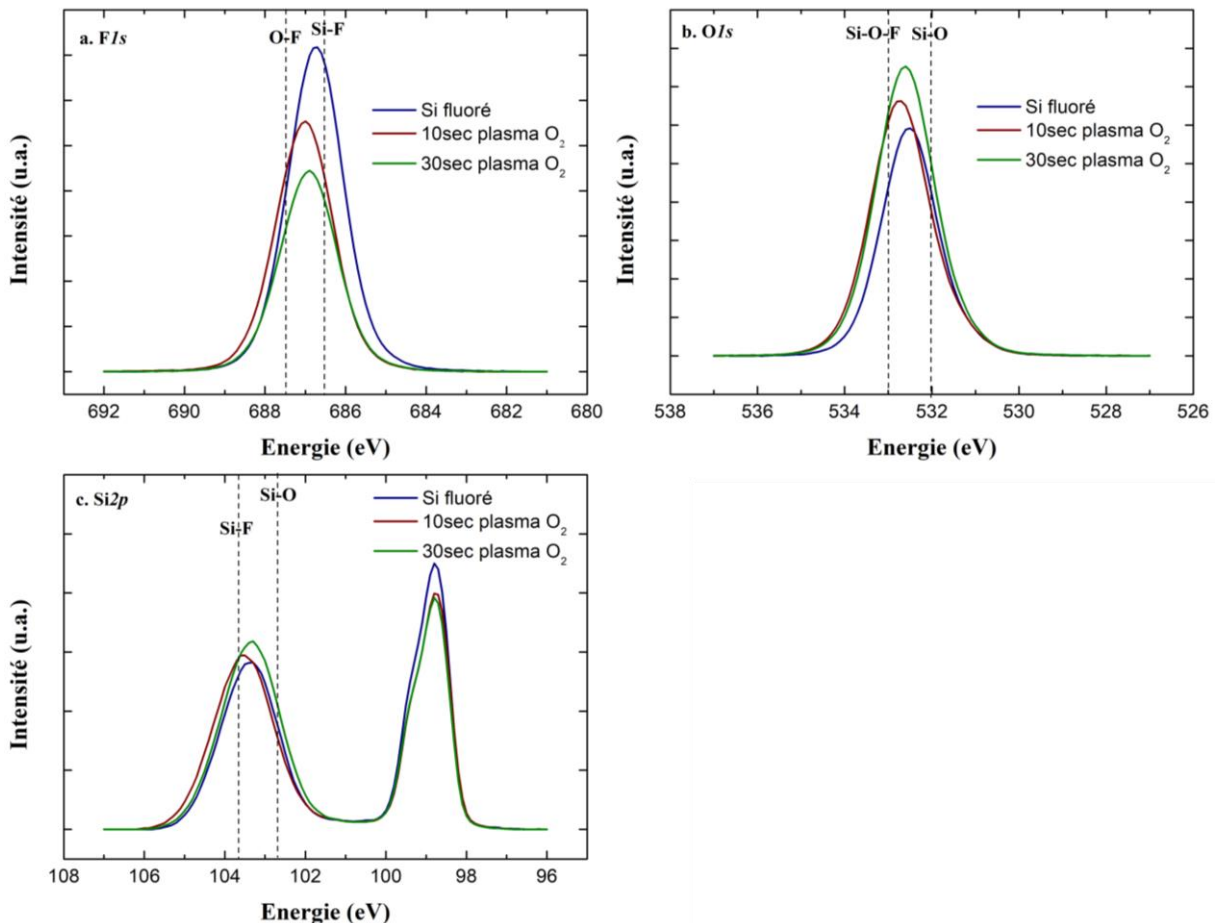


Figure 5.15 – Impact du nombre d'étape plasma O_2 sur la chimie de surface d'un substrat de Si fluoré par mesures XPS quasi in situ (a) $F1s$, (b) $O1s$ et (c) $\text{Si}2p$.

Cela montre que le fluor à la surface du substrat de silicium réagit avec le plasma O_2 . Le fluor est retiré petit à petit de la surface par la formation intermédiaire de groupements OF. Quand la quantité de liaisons Si-F de surface est suffisamment basse, cela permet l'activation d'un nombre suffisant de

sites de nucléation, notamment de sites de nature Si-O-F et Si-O-Si, et alors la croissance de TiO₂ peut avoir lieu. C'est donc l'étape oxydante de notre procédé qui retire le fluor de la surface via une étape intermédiaire $\text{SiF} + \text{O}^* \rightarrow \text{SiOF}$, permettant ainsi la reprise de la croissance de TiO₂.

III.5.6. Discussion sur le mécanisme de recroissance PEALD de TiO₂ sur substrat silicium après passivation de surface par du fluor

Nous discutons dans cette partie des mécanismes réactionnels permettant la recroissance de TiO₂ sur substrat silicium après une passivation par plasma de gravure à base de NF₃. Tout d'abord nous allons discuter de l'évolution de la quantité de fluor sur la surface d'un substrat avec le nombre de cycles PEALD, notamment pour essayer d'évaluer l'impact que peut avoir le fait que NF₃ et O₂ partagent la même ligne sur l'équipement AltaCVD300. En effet, ces deux gaz partageant la même ligne, lorsqu'un plasma de dépôt O₂/Ar est réalisé après un plasma de gravure NF₃/O₂/Ar, il reste certainement du fluor dans la ligne, ce qui peut impacter les premiers cycles de dépôt suivant une gravure. Sur la Figure 5.16, on a extrait l'aire du pic XPS de F1s en fonction du nombre de cycles (ou demi-cycles) PEALD. On observe sur ce graphique que la quantité de fluor diminue cycle après cycle, de façon assez linéaire. En revanche, après chaque demi-cycle (pulse de TDEAT), il n'y a pas d'évolution notable de la quantité de fluor, à part pour le premier cycle. Cette étude confirme le rôle du plasma O₂ sur le retrait du fluor. Cela indique également que, même s'il y a un peu de NF₃ dans la ligne, celui-ci a un impact négligeable car la quantité de fluor diminue au cours des cycles, aucun ajout ou stabilisation n'est observé. Le NF₃ est très certainement en grande partie purgé de la ligne durant l'étape de stabilisation des gaz O₂ et Ar avant l'allumage du plasma.

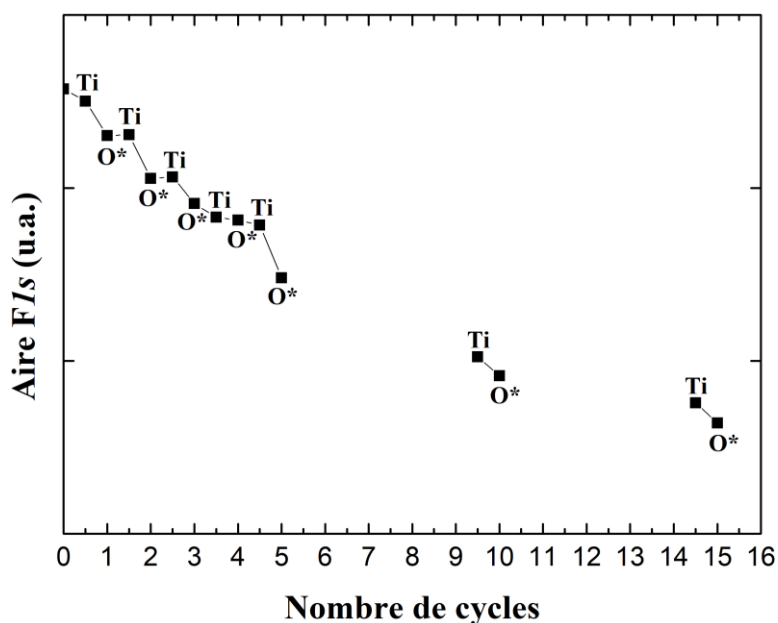


Figure 5.16 – Evolution de l'aire du pic F1s au cours des 15 premiers cycles PEALD sur substrat silicium fluoré.

Nous avons donc étudié l'adsorption du précurseur de TDEAT sur une surface de silicium fluorée. Cette étude a été réalisée en utilisant la valise de transfert sous vide, permettant une analyse XPS *quasi in situ*. Nous proposons maintenant, grâce aux observations réalisées, un chemin réactionnel pour la croissance PEALD de TiO_2 sur des surfaces fluorées, voir Figure 5.17. Il a été mis en évidence qu'après un plasma de type $\text{NF}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$, qui est le plasma de gravure, des liaisons Si-F sont formées majoritairement à la surface du substrat de silicium. Ces liaisons bloquent l'adsorption du précurseur TDEAT à la surface, ce qui empêche dans un premier temps la croissance de TiO_2 en mode PEALD. Cependant, en plus des liaisons Si-F, des liaisons de types O-F sont également observées en surface. Après un pulse de précurseur TDEAT, on note une légère diminution de la quantité de fluor. Cependant, cette diminution est très faible et on décide de s'en affranchir dans notre proposition de chemin réactionnel. Il n'y a donc pas suffisamment de sites actifs à la surface pour permettre le début de la croissance du film de TiO_2 . Aussi, la greffe du précurseur est bloquée par les liaisons Si-F de surface jusqu'à environ 10 cycles PEALD, avec une diminution de la quantité de fluor par les étapes de plasma O_2 . Pour cela, on a montré que les liaisons Si-F sont graduellement converties en liaisons Si-O-F, permettant alors de libérer, dans un second temps, le fluor en phase gazeuse et l'apparition de sites Si-O en surface avec une liaison pendante. Ces sites en surface peuvent également être de nature Si-O-Si. Il est difficile de connaître quel site est présent en surface. Il est difficile de s'affranchir d'une des deux options. Une fois qu'un nombre suffisant de sites favorables à la nucléation a été créé, c'est-à-dire que suffisamment de sites Si-F ont été remplacés par des sites actifs de type Si-O et/ou Si-O-F, alors la croissance PEALD peut débuter. Il est important de noter que des liaisons Ti-F sont très certainement être formées au cours de ce mécanisme de dépôt, notamment quand le TDEAT se greffe sur un site Si-O-F.

Toutes ces observations soulignent que le substrat de silicium est passivé par l'étape de gravure plasma NF_3 , bloquant ainsi la croissance PEALD de TiO_2 pour les premiers cycles. L'élimination progressive des liaisons Si-F cycle après cycle, nous laisse penser que le délai de nucléation est d'environ 10 cycles PEALD (estimation à partir des résultats XRR en Figure 5.10 et des résultats XPS en Figure 5.13). Ces résultats sont confirmés par les résultats montrés sur la Figure 5.18 qui représente les aires des pics $\text{Ti}2p^{3/2}$ pour chaque substrat (fluoré ou pas) en fonction du nombre de cycles PEALD. Les demi-cycles correspondant à une impulsion du précurseur TDEAT y sont également présentés. La croissance de TiO_2 est bien linéaire dès les tous premiers cycles PEALD sur substrat silicium avec oxyde natif alors qu'elle est clairement inhibée, au moins pour les 5 premiers cycles PEALD, sur substrat fluoré. Une aire similaire, ce qui traduit que la même quantité de titane est greffé sur les deux types de substrats, est obtenue pour 5 cycles réalisés sur oxyde natif et 15 cycles réalisés sur Si fluoré, supportant l'hypothèse d'un retard de nucléation d'environ 10 cycles PEALD sur un substrat fluoré.

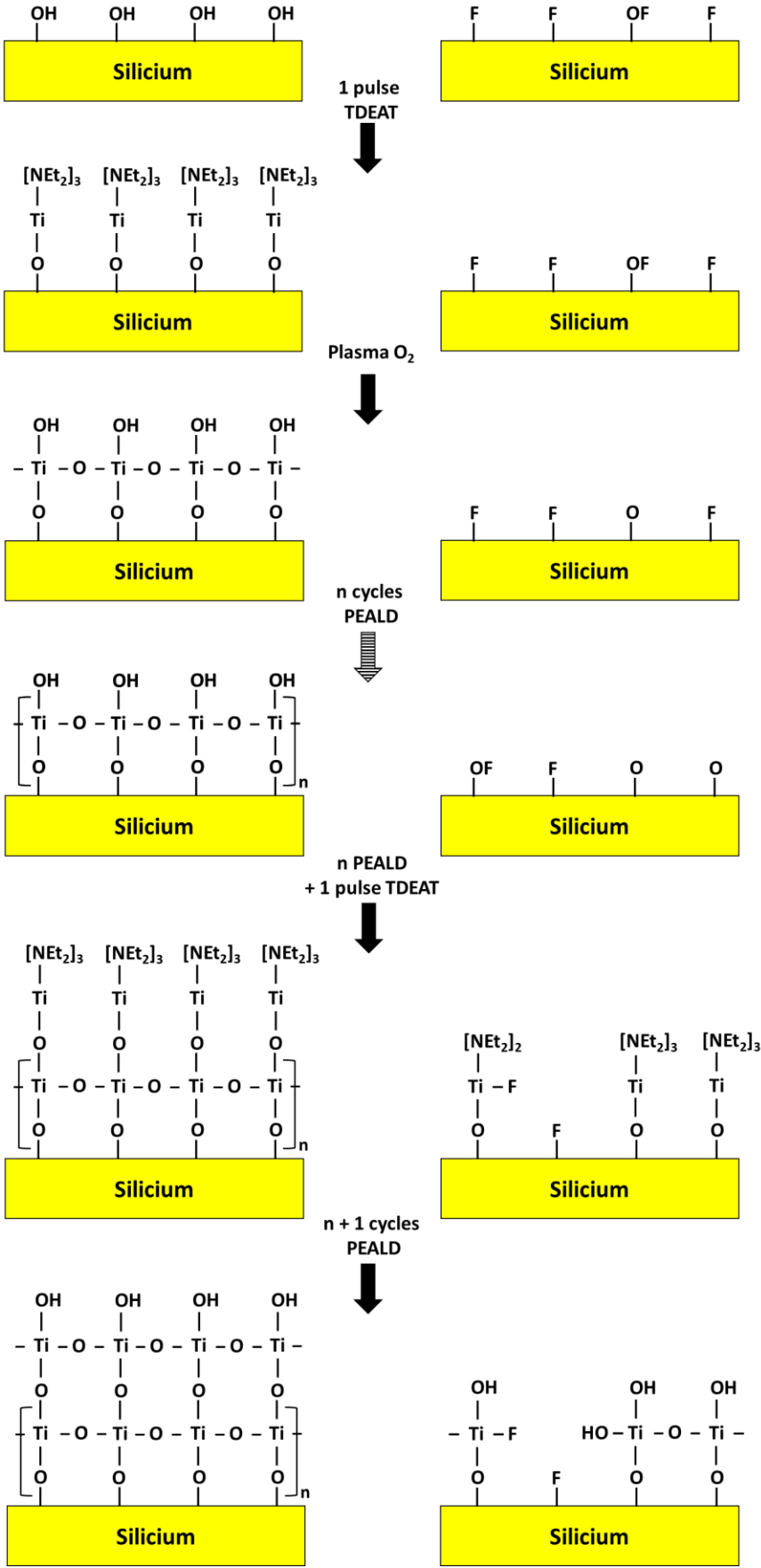


Figure 5.17 – Proposition d’un chemin réactionnel pour la croissance de couches de TiO_2 en PEALD sur des surfaces fluorées vs. surfaces non fluorées.

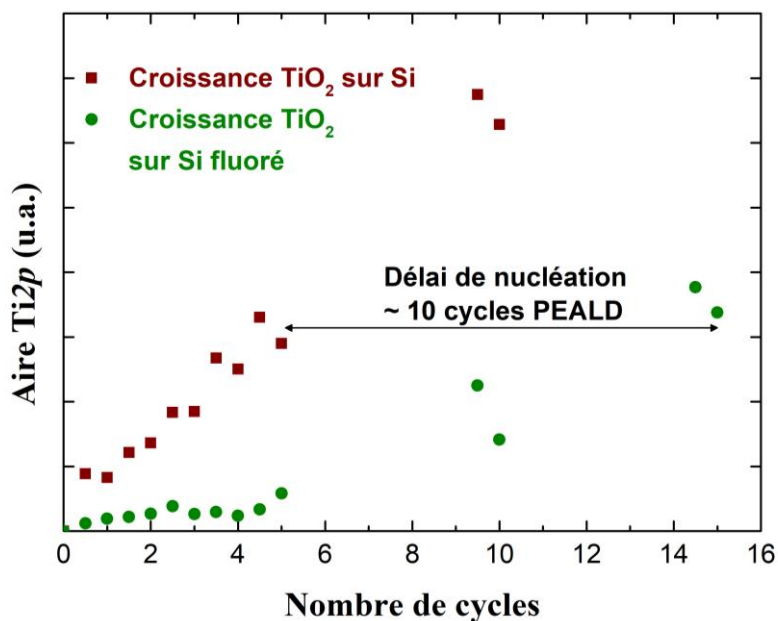


Figure 5.18 – GPC de la croissance PEALD de TiO_2 sur substrats silicium avec et sans pré traitement fluoré à partir des aires des pics $\text{Ti}2p^{3/2}$ des mesures XPS in situ réalisées.

Finalement, il apparaît que l'étape de gravure par plasma fluoré du TiO_2 sur un substrat silicium va induire une passivation de la surface et ainsi un nouveau délai de nucléation comme souhaité idéalement pour notre procédé de dépôt sélectif. Il ne reste plus qu'à le vérifier expérimentalement ; c'est le but du paragraphe suivant.

III.6. Mise en place du procédé de dépôt sélectif de TiO_2

III.6.1. Contexte / Méthodologie

Nous allons maintenant mettre en place expérimentalement toutes les étapes du procédé de dépôt sélectif en l'appliquant au dépôt de l'oxyde de titane TiO_2 . Nous allons utiliser les trois conditions préalablement optimisées et vérifiées : délai inhérent à la nucléation entre deux substrats, gravure lente et contrôlée à l'échelle nanométrique, passivation de la surface après gravure. Pour réaliser ces dépôts sélectifs, trois substrats (Si, SiO_2 et TiN) sont disposés sur un « holder » et introduits simultanément dans la chambre de réaction. Pour vérifier si le procédé a fonctionné nous utiliserons les analyses XRR et XPS.

III.6.2. Mise en place du procédé – Constitution des super-cycles

Le procédé de dépôt sélectif utilisé est résumé sur la Figure 5.19. Il comprend 3 secondes d'étape de gravure tous les 20 cycles PEALD. Ce « super cycle » (PEALD + gravure) peut être répété plusieurs fois, en fonction de l'épaisseur d'oxyde souhaitée.

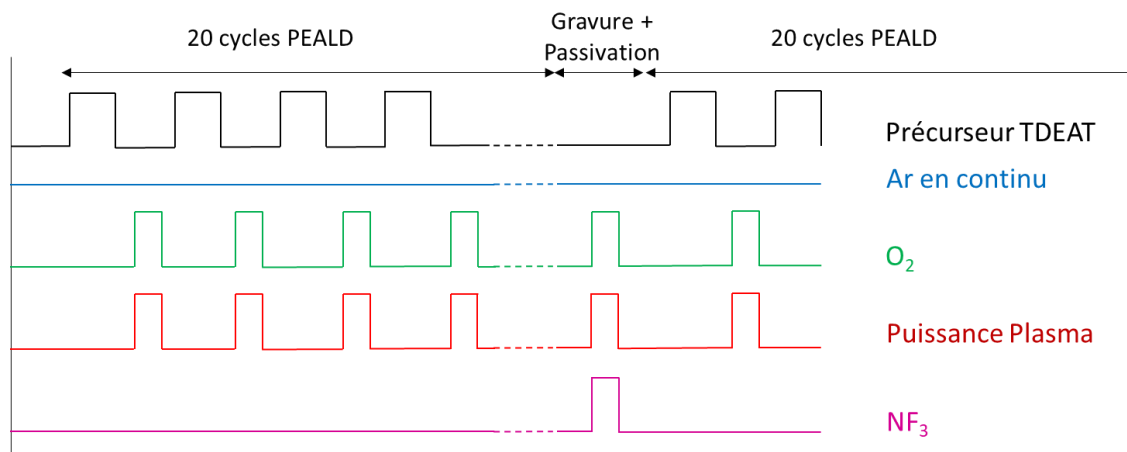


Figure 5.19 – Illustration du procédé de dépôt sélectif ASD combinant ALD et ALE de TiO₂. Un « super cycle » correspond à 20 cycles PEALD et 3 secondes de gravure.

III.6.3. Réalisation du procédé de dépôt sélectif de TiO₂ – Résultats XRR et XPS

Dans un premier temps, 12 « super-cycles » ont été effectués sur trois substrats différents, i.e. Si, SiO₂ et TiN. Les trois échantillons sont placés sur un « holder » et introduits simultanément dans la chambre de réaction. Après le procédé, les échantillons sont mesurés par XRR. Les spectres sont présentés en Figure 5.20. Les mesures XRR après le procédé sélectif sur Si et SiO₂ (a) ne montrent aucune arche, ce qui indique qu'aucun dépôt de TiO₂ n'est observé. A contrario, un film mince a été déposé sur le substrat TiN (b) car on note une réduction de la largeur en angle des arches avant et après dépôt. On peut donc constater un dépôt de TiO₂ uniquement sur le substrat de TiN. Une modélisation de la structure permet d'extraire l'épaisseur et la densité du film de TiO₂ déposé sur TiN par le procédé sélectif. Le film de TiO₂ déposé avec le procédé de dépôt sélectif présente une épaisseur de 6,4 nm et une densité de 3,9 g.cm⁻³ après 12 super-cycles.

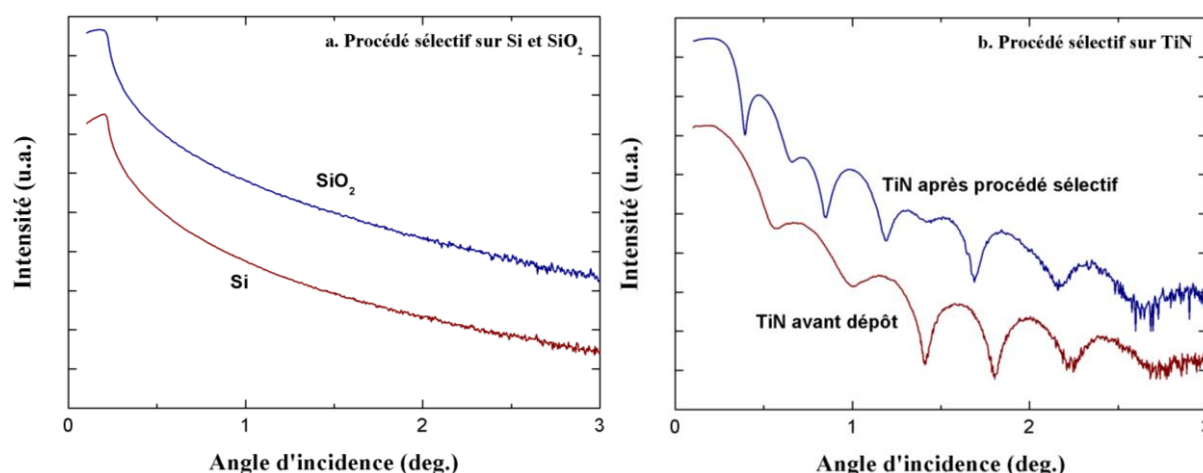


Figure 5.20 – Mesures XRR après 12 « super cycles » du procédé sélectif (a) sur Si et SiO₂ et (b) sur TiN.

Pour confirmer que le procédé mis en place dépose du TiO₂ uniquement sur substrat TiN, sans dépôt sur les substrats Si et SiO₂, nous avons ensuite réalisé des mesures XPS. La Figure 5.21 montre le

pic $O1s$ après dépôt sélectif pour le substrat Si (a) et le substrat TiN (b). Pour le substrat Si, le spectre $O1s$ présente deux contributions après dépôt. Ces contributions correspondent aux liaisons Si-O-F vers 532,7 eV et C-O à 531,5 eV.^{8,13} La contribution Ti-O n'est pas présente. TiO_2 n'est pas déposé sur le substrat. Le même résultat est obtenu pour le substrat SiO_2 après dépôt (non présenté ici). Pour le substrat TiN, nous avons également deux contributions qui sont les liaisons C-O à 531,5 eV et Ti-O à 530,2 eV.¹⁰ Sur ces figures, les liaisons C-O sont attribuées à la contamination atmosphérique des surfaces. La présence de la contribution de Ti-O atteste d'un dépôt de TiO_2 ainsi que d'une oxydation assistée par plasma O_2 du TiN. En effet, ces mesures XPS valident principalement le fait qu'aucun dépôt n'est observé sur substrat silicium ce qui conforme les observations faites après les mesures XRR.

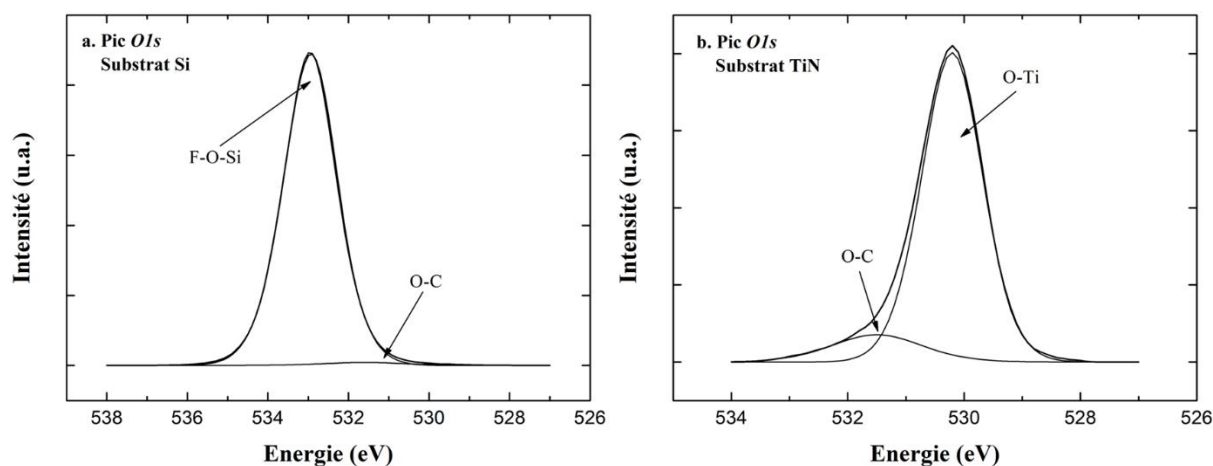


Figure 5.21 – Mesures XPS de la région $O1s$ après 12 « super cycles » du procédé sélectif (a) sur Si et (b) sur TiN.

Nous avons ainsi démontré que le procédé de dépôt sélectif mis en place ici permet le dépôt d'une couche mince de TiO_2 uniquement sur le substrat de TiN et pas sur les substrats Si et SiO_2 . Il s'agit ici de confirmer que le dépôt est bien effectif sur TiN, c'est-à-dire de valider que le TiO_2 obtenu provient bien du procédé sélectif et pas uniquement d'artefact induit par l'exposition du TiN au plasma O_2 très oxydant. Pour cela nous réalisons des dépôts sélectifs avec différents nombres de « super-cycles » (6, 12 et 24 « super-cycles ») toujours sur les trois mêmes substrats. Après chacun des procédés sélectifs, des mesures de XRR sont effectuées afin de déterminer l'épaisseur et la densité des couches. Les données obtenues sont résumées dans le Tableau 5.1. L'épaisseur d'oxyde de titane augmente avec le nombre de « super-cycles ». Aussi, on peut noter que l'épaisseur de TiO_2 ainsi déterminée est bien dépendante du nombre de super cycles, et pas due à l'exposition plasma du TiN, car on observe une augmentation de l'épaisseur de l'empilement TiO_2/TiN avec le nombre de super cycles ce qui traduit un dépôt induit par le procédé sélectif. Pour la densité des couches de TiO_2 déposées, on observe une diminution de cette dernière, de $4,0 \text{ g.cm}^{-3}$ à $3,8 \text{ g.cm}^{-3}$. Pour expliquer cette diminution, on suggère que l'étape de gravure ajoute du fluor dans la couche d'oxyde déposée ainsi que des défauts ou porosités.

Nombre de super cycles	Epaisseur de TiO ₂ sur Si/SiO ₂ (nm)	Epaisseur de TiO ₂ sur TiN (nm)	Epaisseur de l'empilement TiN/TiO ₂ (nm)	Densité de TiO ₂ (g.cm ⁻³)
0	-	-	9,9	-
6	0 / 0	4,3	13,8	4,0
12	0 / 0	6,5	15,9	3,9
24	0 / 0	12,2	21,6	3,8

Tableau 5.1 – Epaisseurs et densités de TiO₂ obtenues par mesures XRR sur substrats Si, SiO₂ et TiN après le procédé de dépôts sélectifs.

Nous étudions maintenant l'impact du procédé sélectif, notamment du nombre de super-cycles, sur la rugosité en réalisant des mesures AFM après dépôt sélectif sur substrats de TiN. Les images correspondantes sont présentées sur la Figure 5.22. On note que la rugosité augmente avec le nombre de super-cycles, de 0,53 nm (6 super-cycles) à 2,53 nm (24 super-cycles). Cette augmentation de rugosité est certainement due à l'étape de gravure. Ce point sera discuté plus précisément plus loin dans le manuscrit.

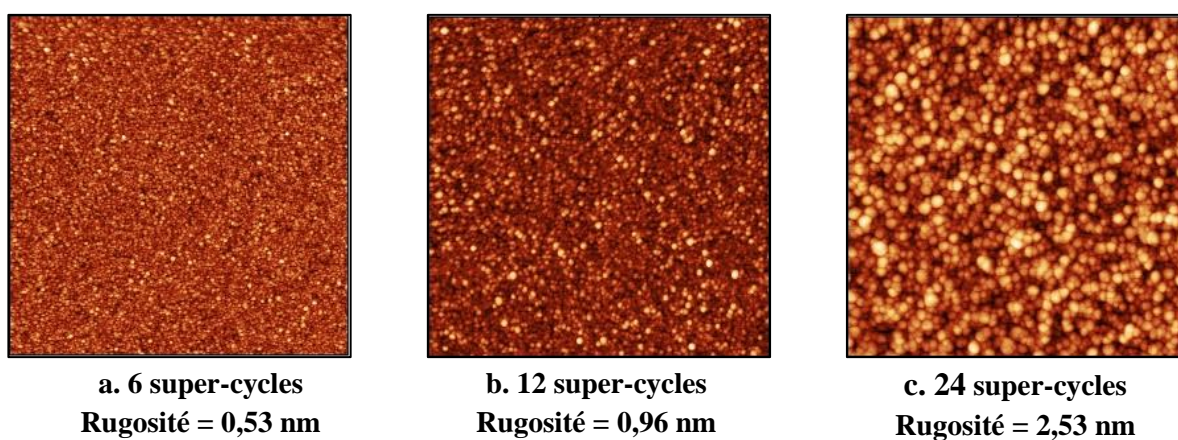


Figure 5.22 – Images AFM du dépôt sélectif de TiO₂ sur substrat de TiN après (a) « 6 super cycles », (b) « 12 super cycles » et (c) 24 « super cycles ».

III.7. Conclusion

Dans cette partie, une étude de la croissance de l'oxyde de titane TiO₂ a été réalisée. Pour cela une étude de la croissance PEALD de cet oxyde a été faite ainsi que la compréhension de la croissance accélérée sur TiN par rapport à Si et SiO₂. Il a été observé que l'origine de la croissance accélérée sur TiN était une modification de la surface de ce substrat sur une profondeur de 1 nm induite par les 2 secondes du plasma O₂ provenant du premier cycle PEALD.

Ensuite, une comparaison de la croissance de TiO_2 sur substrat silicium avec ou sans prétraitement fluoré a été faite. Il a été observé que les substrats à base de silicium fluoré étaient passivés avec la présence de liaisons Si-F à la surface. Les liaisons Si-F de surface bloquent la croissance PEALD de TiO_2 . En effet, sur substrats fluorés, le précurseur de TDEAT n'est pas adsorbé. La croissance de TiO_2 débute après la réalisation d'environ 10 cycles sur ces substrats fluorés. Cela est dû à l'impact du plasma O_2 , qui réduit la quantité de fluor en surface en créant des espèces OF qui partent majoritairement dans la phase gazeuse dans un second temps. Une fois que suffisamment de sites de nucléation sont libérés en surface des liaisons Si-F par des liaisons Si-O / Si-O-Si (et Si-O-F), alors la croissance peut repartir.

Une fois ces études réalisées sur la compréhension des phénomènes mis en jeu au cours des croissances PEALD sur substrats non fluorés ou fluorés, le procédé de dépôt sélectif a été mis en place. Nous avons alors modifié le procédé standard en ajoutant uniquement 5 sccm de NF_3 dans le plasma PEALD tous les 20 cycles (création d'un « super-cycle »). Ce procédé simple et facilement utilisable en industrie a permis d'obtenir le dépôt d'une couche mince de TiO_2 uniquement sur TiN, sans aucune couche sur Si et SiO_2 . L'épaisseur de la couche sélectivement déposée est facilement modulable via le contrôle du nombre de « super-cycles ». Cependant, on note une augmentation de la rugosité avec le nombre de « super-cycles » et une légère diminution de la densité du matériau. Nous étudierons plus tard l'influence du procédé sur la rugosité des couches et leurs propriétés électriques en vue d'une intégration future.

IV. Développement du procédé de dépôt sélectif de l'oxyde de tantale Ta_2O_5

IV.1. Contexte / Méthodologie

Dans cette partie, l'objectif est de déposer sélectivement l'oxyde de tantale Ta_2O_5 sur un substrat métallique (TiN) par rapport à des surfaces à base de silicium. Pour réaliser cet objectif, nous utiliserons les procédés de dépôt PEALD de Ta_2O_5 et de gravure plasma à base de fluor développés dans les chapitres précédent.

Le principe utilisé pour déposer sélectivement Ta_2O_5 est le même que pour TiO_2 et repose donc sur les trois mêmes conditions. La seconde condition a déjà été étudiée dans le chapitre 4. En effet, la vitesse de gravure du Ta_2O_5 est de $2,3 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$ avec le mélange $\text{NF}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$. Comme pour TiO_2 , nous allons étudier si les deux autres conditions existent avant de mettre le procédé sélectif en place.

Dans cette partie, la chambre de réaction se trouve à une température de 325°C , température à laquelle le procédé PEALD de Ta_2O_5 a été développé (chapitre 3) ainsi que sa gravure.

IV.2. Croissance de Ta_2O_5 sur des substrats de natures différentes – Etude de l'existence de délais de nucléation en fonction du substrat utilisé

Nous avons donc étudié la croissance par cycle et le délai de nucléation du procédé PEALD de Ta_2O_5 en fonction de la nature du substrat utilisé. Ici aussi, trois substrats de natures chimiques différentes ont été utilisés : Si avec oxyde natif, SiO_2 (oxyde thermique 100 nm) et TiN 10 nm. La croissance par cycle et le retard de nucléation ont été obtenus grâce à des mesures XRR permettant d'évaluer l'épaisseur du film déposé en mode PEALD après 11, 21, 31, 41 et 51 cycles.

Les épaisseurs mesurées sont présentées sur la Figure 5.23. Elles montrent que les substrats Si et SiO_2 présentent le même comportement, c'est-à-dire que la croissance de Ta_2O_5 sur ses deux substrats est comparable, tandis que le dépôt réalisé sur TiN est plus « rapide ». En effet, comme pour le dépôt de TiO_2 sur TiN, on observe, dès les premiers cycles PEALD, la présence de 1 nm d'oxyde supplémentaire. Précédemment, on a pu voir que le plasma constitué de O_2/Ar oxyde la surface du TiN sur 1 nm. Cependant, ce n'est pas cette épaisseur oxydée qui explique le comportement « rapide » de la croissance de Ta_2O_5 sur TiN par rapport à Si/ SiO_2 . En effet, la différence de densité entre un film de TiO_2 et de Ta_2O_5 est suffisamment importante pour être prise en compte dans la modélisation des courbes XRR. On peut donc dire ici, que la croissance de Ta_2O_5 a une sélectivité de 1 nm entre TiN et Si/ SiO_2 . La croissance par cycle, correspondant à la pente des courbes, est d'environ $0,9 \text{ \AA}/\text{cycle}$ quel que soit le substrat. Effectivement, après nucléation, du Ta_2O_5 est déposé sur du Ta_2O_5 cycle après cycle, et cela indépendamment de la nature chimique des substrats.

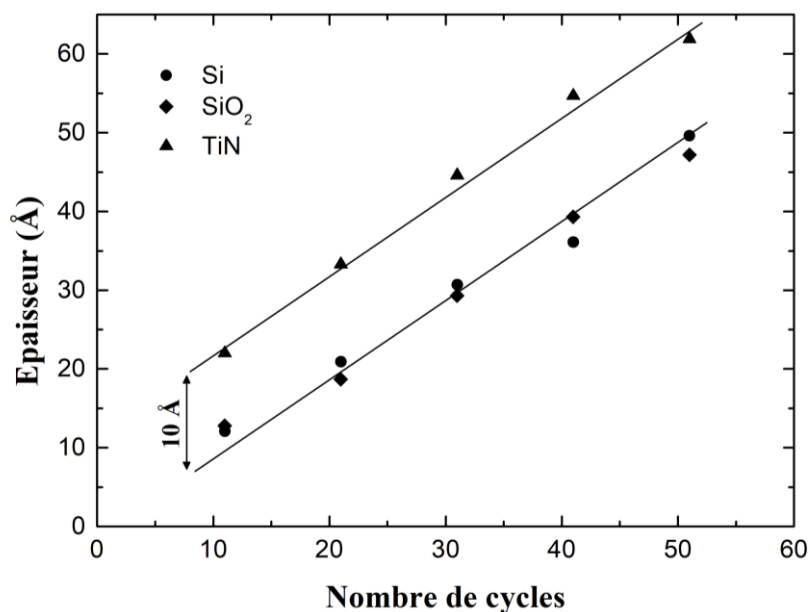


Figure 5.23 – Croissance PEALD de Ta_2O_5 sur 3 substrats avec des chimies de surface différentes.

Comme pour TiO_2 , on s'intéresse à la GPC réelle (soit le rapport de l'épaisseur d'oxyde déposée par le nombre de cycle PEALD réalisés) des dépôts sur Si, SiO_2 et TiN. Les courbes sont présentées en Figure 5.24. On peut voir que sur les substrats Si et SiO_2 , les courbes sont constantes vers $0,9 \text{ \AA}/\text{cycle}$

dès les premiers cycles, avec un très faible effet de substrat. Maintenant, pour la croissance de Ta_2O_5 sur substrat TiN, cette fois-ci la GPC est plus haute en début de croissance et diminue vers la valeur attendue lentement avec l'augmentation du nombre de cycle en asymptotant vers $0,9 \text{ \AA}/\text{cycle}$. On observe donc le même effet pour la croissance de TiO_2 et de Ta_2O_5 sur substrat TiN, c'est-à-dire que la croissance semble accélérer de 1 nm sur TiN par rapport à Si/SiO₂, mais la justification est différente. Pour TiO_2 , on a pu voir précédemment que la surface du substrat de TiN est modifiée en TiO_2 sur 1 nm, modification qui explique la différence de croissance observée. Pour Ta_2O_5 , le substrat TiN est toujours modifié par le plasma, mais la modélisation XRR permet de différencier les couches de TiN, TiO_2 et Ta_2O_5 . C'est-à-dire, qu'une interface TiO_2 de 1 nm est présente entre le substrat TiN et le film déposé Ta_2O_5 . L'épaisseur extraite des données XRR permet d'affirmer que dans le cas du Ta_2O_5 , la croissance est accélérée, et sélective, de 1 nm par rapport à Si/SiO₂.

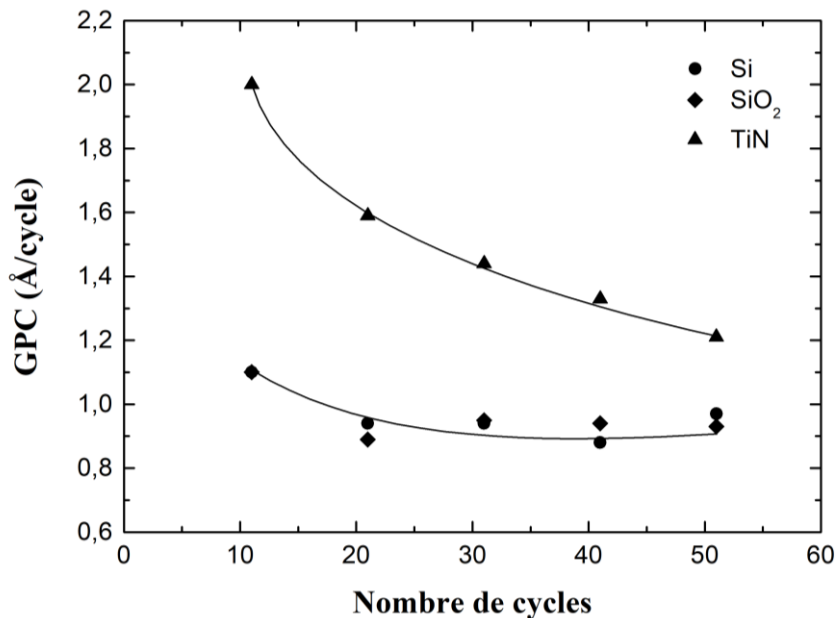


Figure 5.24 – Comportement du procédé PEALD de Ta_2O_5 sur 3 substrats pour les premiers cycles PEALD.

IV.3. Croissance de Ta_2O_5 sur des substrats fluorés de natures différentes – Etude de la passivation éventuelle par le traitement fluoré de la surface des substrats

Le rôle du plasma NF_3 dans le procédé consiste non seulement à graver la couche de Ta_2O_5 , mais également à ajouter un retard de nucléation supplémentaire pour le dépôt de Ta_2O_5 sur Si et/ou SiO₂ grâce à la formation de liaisons Si-F qui passivent la surface des substrats. Nous avons donc comparé le procédé PEALD de Ta_2O_5 avec ou sans prétraitement du substrat au moyen du plasma NF_3 .

Les résultats pour les substrats (a) Si, (b) SiO₂ et (c) TiN sont donnés en Figure 5.25. Les résultats montrent que le plasma de NF_3 sur les surfaces de Si et de SiO₂ induit un retard à la nucléation pour le dépôt de Ta_2O_5 alors qu'il n'a aucun effet sur TiN. Comme pour la croissance de TiO_2 , le plasma NF_3 passive la surface sur Si et SiO₂ pour créer un nouveau délai de nucléation sur ces deux substrats.

Enfin, nous avons voulu évaluer la recroissance du Ta_2O_5 sur un échantillon de Ta_2O_5 ayant subi un traitement fluoré au préalable (d). Pour réaliser cette étude, 4 dépôts de Ta_2O_5 de 41 cycles PEALD sont réalisés sur quatre substrats de silicium. Ensuite, chaque échantillon est gravé 5 secondes avec le plasma NF_3 . Une première mesure XRR de chaque échantillon est alors faite. Puis, 11, 21, 31 et 41 cycles PEALD sont réalisés afin de déposer Ta_2O_5 sur ces quatre références suivis d'une mesure XRR. En faisant la différence entre l'épaisseur finale du film de Ta_2O_5 obtenu et celle après l'étape de gravure, on peut tracer la courbe de croissance de Ta_2O_5 sur du Ta_2O_5 fluoré. Cette croissance est directement comparée à celle sur silicium sans traitement fluoré. On observe que les deux croissances sont similaires, et surtout que la croissance de Ta_2O_5 sur du Ta_2O_5 fluoré n'est pas retardée par l'étape NF_3 .

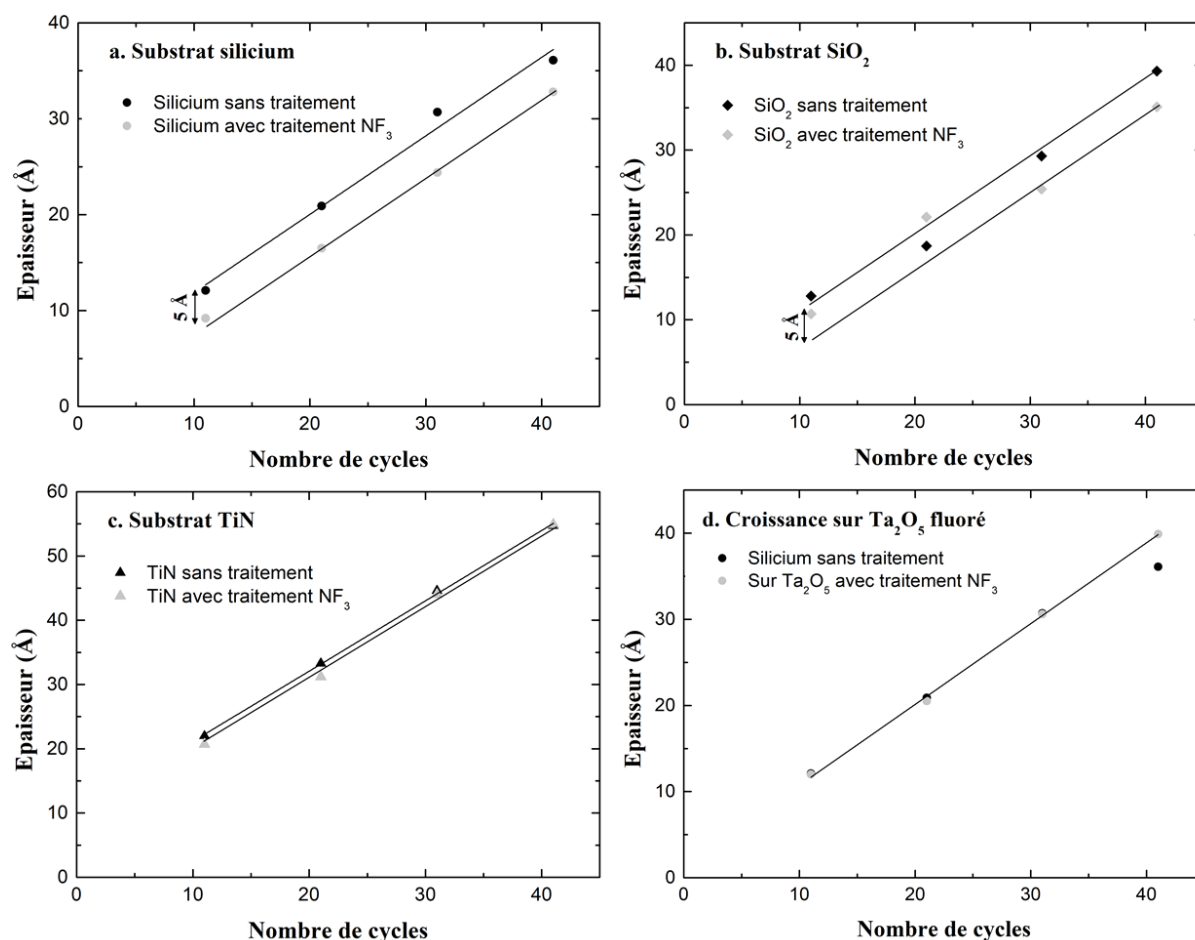


Figure 5.25 – Croissance de Ta_2O_5 PEALD sur substrat avec et sans traitement fluoré sur (a) Si, (b) SiO_2 , (c) TiN et (d) sur du Ta_2O_5 avec un traitement fluoré comparée avec substrat Si.

Afin de déterminer les environnements chimiques ainsi que la localisation en profondeur des espèces, nous avons effectué une analyse XPS à des angles variables sur des couches très minces de 21 cycles PEALD de Ta_2O_5 sur les substrats TiN et Si ayant subi au préalable un prétraitement NF_3 durant 5 secondes. Le détecteur bidimensionnel intégré à l'outil XPS permet d'effectuer une acquisition des signaux de photoémission à huit angles d'émission de 23° à 76° par rapport à la normale de l'échantillon. Sur la Figure 5.26, (a) et (b) représentent la région $F1s$ à angle variant des grands angles

(surface) aux faibles angles (volume, noté « bulk ») sur les deux substrats. Aux grands angles, seule la surface de la couche de Ta_2O_5 est sondée par XPS tandis qu'aux faibles angles, le Ta_2O_5 déposé et les substrats sont sondés en profondeur. Comme on peut le voir en (a) et (b), quels que soient les substrats, les liaisons Ta-F sont toujours détectées à l'intérieur du matériau Ta_2O_5 . La présence de liaisons Ta-F à l'intérieur du matériau après une croissance sur des substrats fluorés sera discutée plus loin dans ce manuscrit.^{14,15} En diminuant l'angle d'incidence XPS afin de sonder à la fois la couche de Ta_2O_5 et le substrat, une nouvelle contribution à 686,6 eV est observée pour le substrat Si (a). Ceci est dû à la présence de liaisons Si-F à l'interface. Après le plasma NF_3 , des liaisons Si-F se forment à la surface ce qui a comme conséquence de la passiver. Ceci explique donc la présence d'un délai de nucléation avec le traitement NF_3 observé précédemment sur Si et SiO_2 . Aucune augmentation de l'intensité de signal n'est observée pour les faibles angles en profondeur sur TiN, ce qui semble indiquer qu'il n'y a pas de liaisons Ti-F à l'interface TiN/ Ta_2O_5 (Ti-F et Ta-F sont très proches en énergie sur *FIs*) (b).^{16,17} Si on s'intéresse maintenant aux régions $Si2p$ (c) et $Ti2p$ (d), sur la première figure deux contributions qui correspondent aux liaisons Si-O et Si-F sont observées alors que sur la seconde seule la contribution Ti-O est extraite. Aucune liaison Ti-F n'est détectée.¹⁸ On peut alors dire que le substrat de TiN n'est pas, ou très peu, modifié par le plasma NF_3 ce qui explique que la croissance est identique sur TiN avec ou sans prétraitement fluoré.

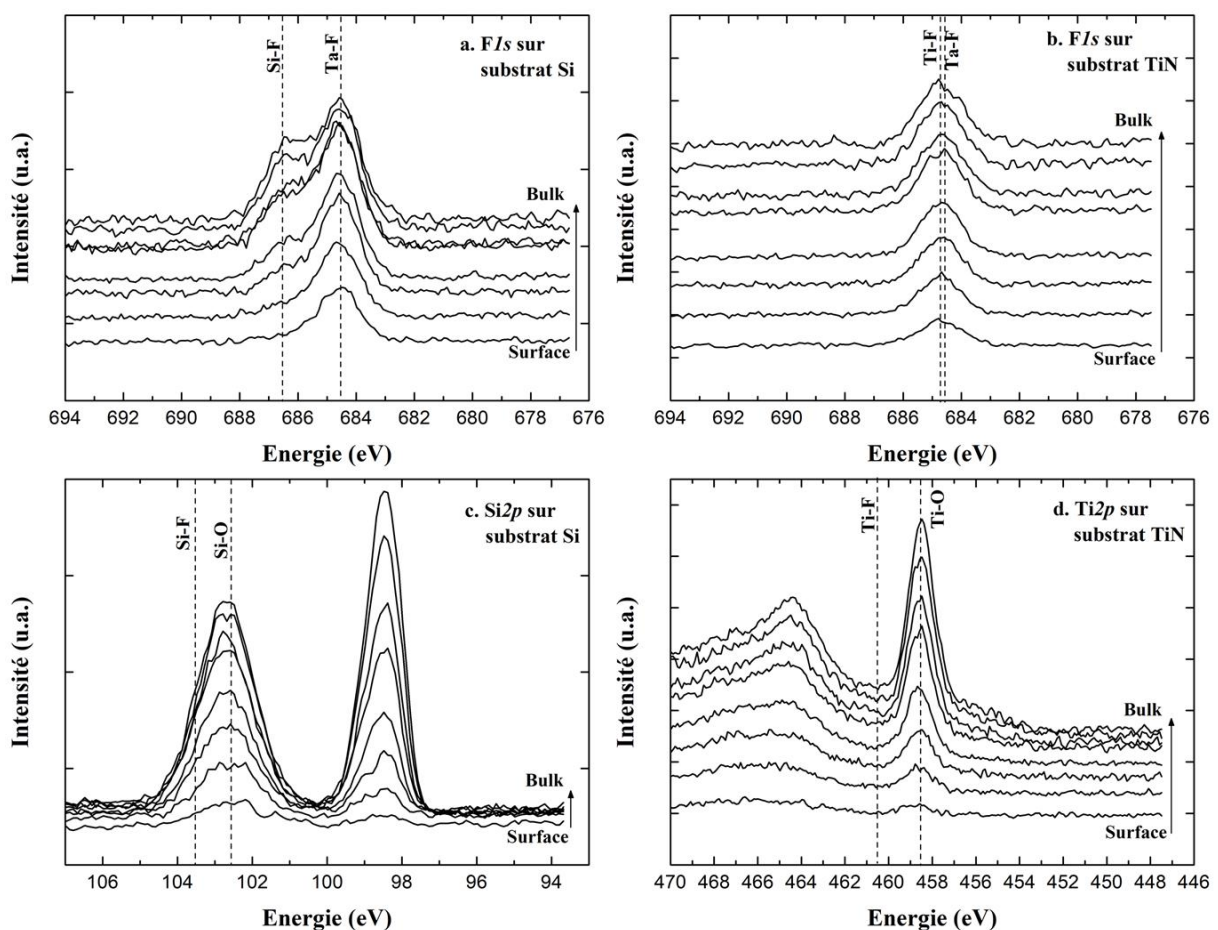


Figure 5.26 – Mesure par XPS en angles de la croissance de Ta_2O_5 après 21 cycles PEALD sur Si fluoré et TiN fluoré.

IV.4. Mise en place du procédé de dépôt sélectif de Ta₂O₅

IV.4.1. Contexte / Méthodologie

Dans cette partie nous mettons en œuvre le principe de dépôt sélectif de l'oxyde de tantale Ta₂O₅ sur substrat métallique par rapport à des substrats à base de silicium. Pour cela, nous avons au préalable vérifié les trois conditions nécessaires. Pour réaliser ces dépôts sélectifs, trois substrats (Si, SiO₂ et TiN) sont déposés sur un « holder » et introduits simultanément dans la chambre de réaction. Pour vérifier si le procédé a fonctionné nous utiliserons des analyses XRR et XPS.

IV.4.2. Mise en place du procédé – Constitution des super-cycles

Les étapes de dépôt sélectif sont schématisées en Figure 5.27. Le flux d'O₂ n'est jamais arrêté pendant le procédé et sert donc de purge et de gaz oxydant (lorsque le plasma est allumé). En effet, le précurseur de TBTDET ne réagit pas avec O₂ en phase gazeuse, et donc afin de diminuer le temps total d'un cycle PEALD, O₂ est utilisé en continu. Tous les 8 cycles PEALD, une petite quantité de NF₃ (5sccm) est ajoutée au mélange de gaz O₂/Ar pour permettre l'étape de gravure plasma. Cette étape de gravure dure 3 secondes. Ce « super cycle » (PEALD + gravure) est répété autant de fois que nécessaire, en fonction de l'épaisseur d'oxyde sélectif souhaitée. Afin de tester et de valider le procédé, il est effectué sur les trois substrats qui sont introduits simultanément dans la chambre de réaction. Pour cela, on utilise un « holder » sur lequel un morceau de chaque substrat est placé. Le procédé de dépôt sélectif qui combine PEALD et gravure plasma est *in situ*, c'est-à-dire que ces deux procédés sont faits dans la même enceinte.

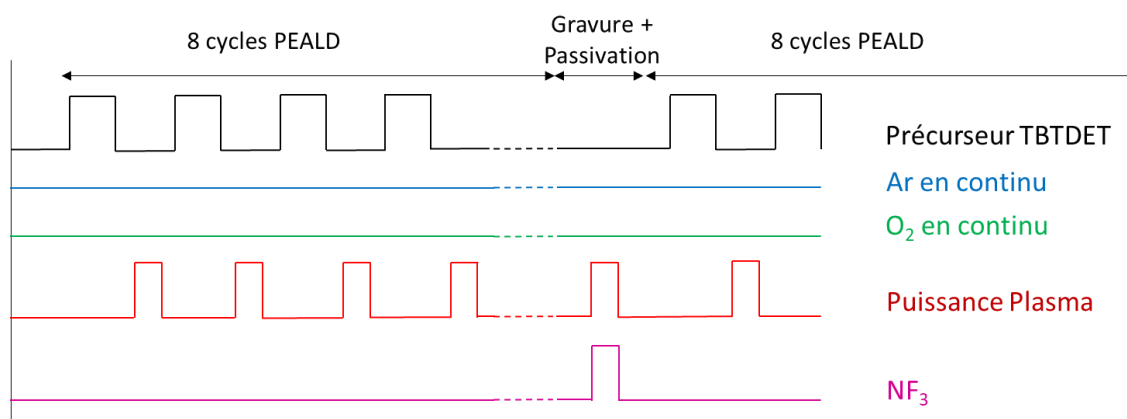


Figure 5.27 – Illustration du procédé de dépôt sélectif ASD combinant ALD et ALE de Ta₂O₅. Un « super cycle » correspond à 8 cycles PEALD et 3 secondes de gravure.

IV.4.3. Réalisation du procédé de dépôt sélectif de Ta₂O₅ – Résultats XRR et XPS

Nous avons réalisé 11 et 22 « super-cycles » sur les trois substrats. Des mesures XRR sont effectuées après les procédés sélectifs. Comme on peut le voir en Figure 5.28, il n'y a pas de dépôt de

Ta_2O_5 sur les substrats Si (a) et SiO_2 (b) après 11 et 22 « super cycles » car aucune arche n'apparaît. Au contraire, un film mince d'oxyde a été déposé sur le substrat de TiN (Figure 5.29). Une modélisation de la structure permet d'extraire l'épaisseur et la densité respectives du film Ta_2O_5 déposé sur TiN. La densité du film Ta_2O_5 déposé avec le procédé de dépôt sélectif est inférieure au film déposé par PEALD avec une valeur d'environ $6,4 \text{ g.cm}^{-3}$ contre $7,9 \text{ g.cm}^{-3}$ pour l'oxyde PEALD référence. Cette valeur de densité plus faible est toujours obtenue même pour des épaisseurs plus élevées de Ta_2O_5 comme reporté dans le Tableau 5.2.

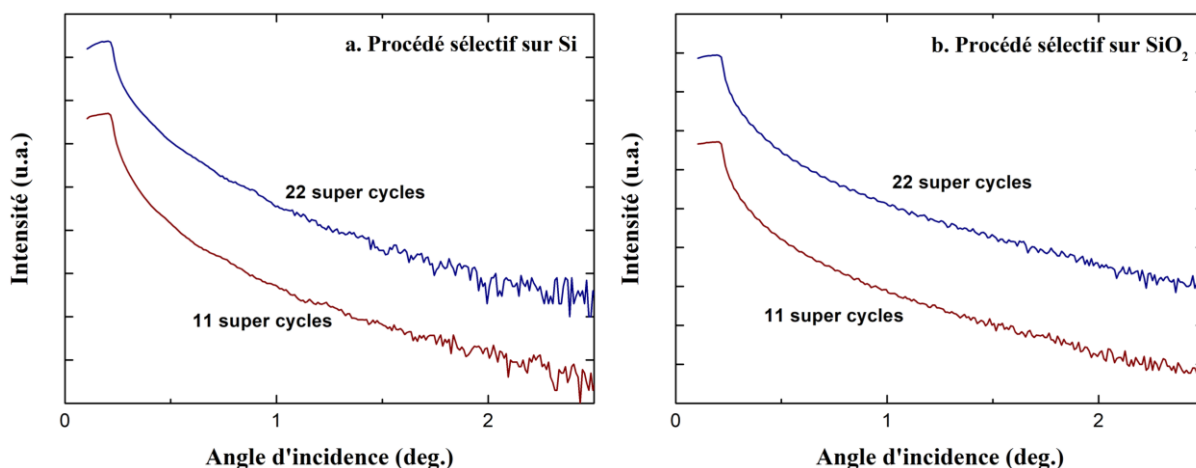


Figure 5.28 – Mesures XRR après 11 et 22 « super cycles » du procédé sélectif (a) sur Si et (b) SiO_2 .

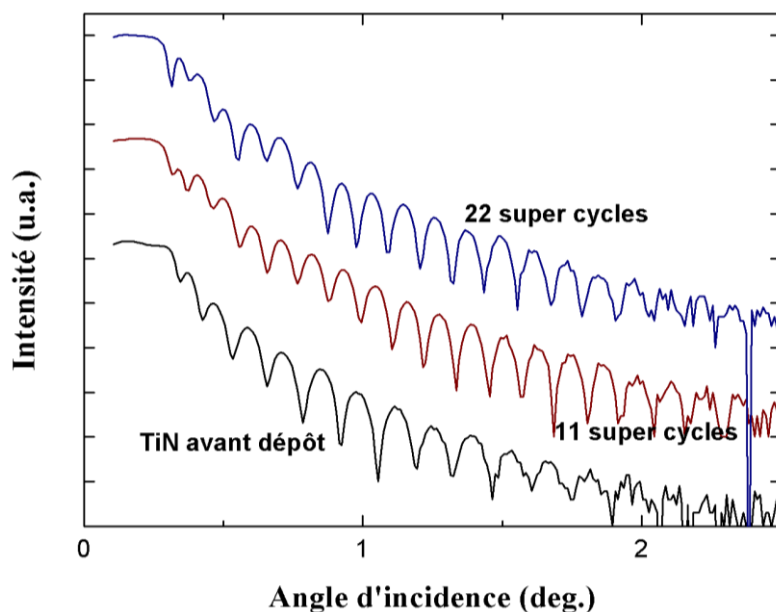


Figure 5.29 – Mesures XRR après 11 et 22 « super cycles » du procédé sélectif sur TiN.

Nombre de super-cycles	Epaisseur de Ta ₂ O ₅ sur Si/SiO ₂ (nm)	Epaisseur de Ta ₂ O ₅ sur TiN (nm)	Densité de Ta ₂ O ₅ (g.cm ⁻³)
11	0 / 0	3,6	6,4
22	0 / 0	7,1	6,1

Tableau 5.2 – Epaisseurs et densités de Ta₂O₅ obtenues par mesures XRR sur substrats Si, SiO₂ et TiN après le procédé de dépôts sélectifs.

Le dépôt sélectif de Ta₂O₅ sur le substrat TiN par rapport aux substrats Si et SiO₂ a été confirmé en effectuant des analyses XPS après le procédé sélectif. La Figure 5.30 montre les spectres O1s et Ta4f pour le substrat Si et le substrat TiN après 11 « super cycles ». Sur le spectre O1s (a), cinq contributions sont indiquées et correspondent à la liaison O-F vers 533 eV, à la liaison Si-O à 532, eV, à la liaison C-O à 531,5 eV, à la liaison Ta-O à 530,6 eV et enfin à la liaison Ti-O à 530 eV.^{19,20} La composante C-O est présente sur les deux substrats et correspond à la contamination atmosphérique de surface. Les contributions Si-O et Ti-O proviennent du substrat sur lequel le procédé est réalisé, c’est-à-dire que la liaison Si-O est présente pour le substrat Si et Ti-O pour le substrat TiN. Enfin, la contribution qui correspond à la liaison Ta-O est présente uniquement pour le substrat TiN ce qui indique que Ta₂O₅ est uniquement déposé sur le substrat métallique.²¹ Cela est confirmé par l’étude du pic Ta4f (b). En effet, un signal est observé dans cette région énergétique uniquement pour le substrat TiN. Ces mesures XPS s’ajoutent aux mesures XRR précédentes et confirment que Ta₂O₅ est déposé sélectivement sur TiN par rapport à Si et SiO₂ avec le procédé mis en place.

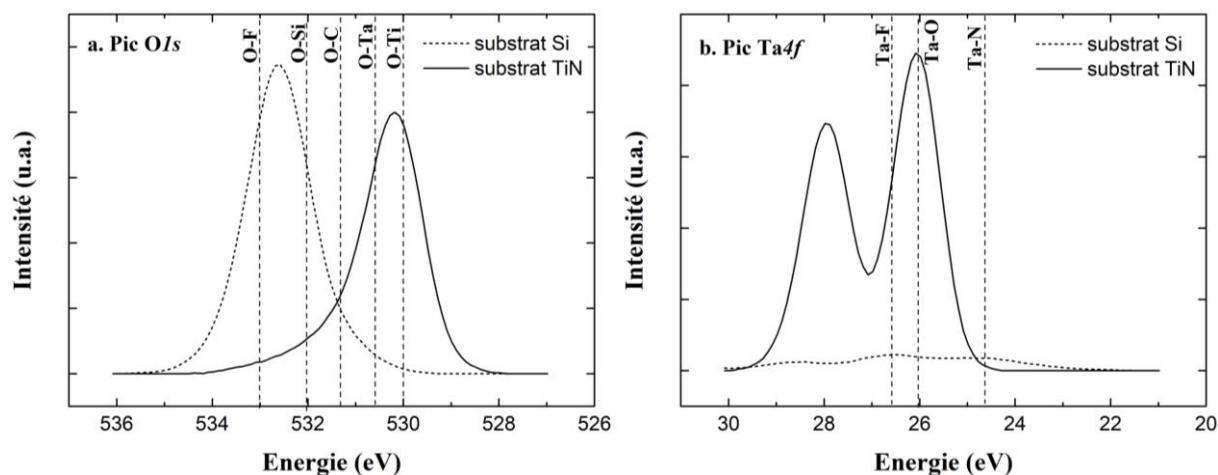


Figure 5.30 – Mesures XPS après 11 super cycles sur substrats Si et TiN de (a) la région O1s et (b) la région Ta4f.

IV.5. Conclusion

Dans cette partie, une étude sur la croissance de l’oxyde de tantale Ta₂O₅ a été réalisée. Pour cela une étude de la croissance PEALD de cet oxyde a été faite sur Si, SiO₂ et TiN. Comme pour TiO₂,

la croissance est accélérée sur TiN. Cependant, ici elle n'est pas due à l'impact du plasma O_2 sur TiN. Ensuite, une comparaison de la croissance de Ta_2O_5 sur substrat avec ou sans prétraitement fluoré a été faite. Il a été observé que les substrats Si et SiO_2 fluorés étaient passivés avec la présence de liaisons Si-F à leur surface, et aussi que le plasma fluoré semblait avoir un impact très limité sur les surfaces TiN (liaisons Ti-F non observées sur les résultats XPS).

Le procédé de dépôt sélectif de l'oxyde de tantale Ta_2O_5 sur un métal (TiN) par rapport à des substrats à base de silicium (Si et SiO_2) a donc été mis en place par la suite. Nous montrons que ce procédé qui est constitué de « super cycle » permet de déposer sélectivement Ta_2O_5 sur TiN sans avoir de dépôt sur Si et SiO_2 . Plus le nombre de « super cycle » est élevé et plus la couche déposée est épaisse. Ainsi, pour 11 « super cycles » 3,6 nm d'oxyde est déposé sur TiN et pour 22 « super cycles » 7,1 nm est déposé. Cependant, une diminution de la densité des couches déposées est observée avec le nombre de « super cycle ».

V. Comparaisons des propriétés des oxydes de titane TiO_2 et de tantale Ta_2O_5 en fonction de la méthode de dépôt utilisées – PEALD vs. dépôt sélectif

V.1. Contexte / Méthodologie

Ici, nous allons évaluer l'impact du procédé de dépôt sélectif sur la qualité et les propriétés des couches déposées. C'est-à-dire que nous allons faire une comparaison des propriétés d'un oxyde déposé par PEALD et d'un oxyde déposé par le procédé sélectif. Nous allons voir si les propriétés des deux oxydes déposés avec les deux modes sont identiques, ou sinon en quoi ils diffèrent. Nous allons enfin faire une première étude électrique de nos oxydes en vue d'une application aux mémoires résistives RRAM.

V.2. Comparaison des propriétés de l'oxyde de titane TiO_2 déposé en mode PEALD et par procédé sélectif

V.2.1. Contexte / Méthodologie

Pour comparer directement l'impact du procédé (PEALD versus dépôt sélectif) sur les propriétés structurales, optiques ou encore électriques du TiO_2 , deux échantillons ayant des épaisseurs d'oxyde du même ordre de grandeur ont été réalisés sur des substrats TiN (TiN 30 nm déposé sur substrat Si par PVD). Nous mesurons par XRR 12,7 nm pour 240 cycles de PEALD standard et 10,8 nm pour le procédé sélectif, respectivement. Une illustration des empilements est présentée en Figure 3.31.

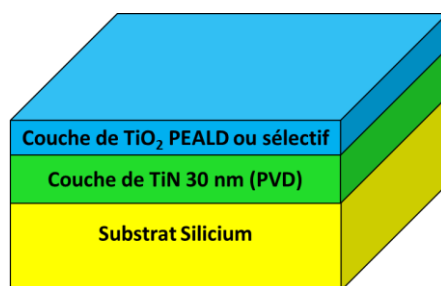


Figure 5.31 – Illustration de l'empilement Si/TiN/ TiO_2 étudié avec un dépôt de TiO_2 PEALD ou sélectif.

V.2.2. Caractérisations structurales des films de TiO_2 déposés en fonction du mode de dépôt utilisé

Comme noté précédemment, des mesures XRR ont été réalisées sur les deux couches et sont présentées en Figure 5.32. Ces mesures ont ensuite été modélisées afin de déterminer l'épaisseur des couches de TiO_2 déposées, ainsi que leurs densités et leurs rugosités. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le Tableau 5.3.

Tout d'abord, on s'intéresse à l'impact du procédé utilisé sur la rugosité des films déposés (a). On observe que plus l'angle est important, et moins les arches sont correctement définies pour le procédé sélectif, ce qui témoigne donc d'une chute en intensité relativement rapide du signal, contrairement au dépôt PEALD qui voit ces arches bien mieux définies pour les mêmes angles. Cela semble indiquer que la rugosité de cette première couche est plus importante que celle de la seconde. En regardant les valeurs extraites de la modélisation des courbes XRR, l'observation faite précédemment est confirmée avec une rugosité de 1,7 nm pour le film sélectif contre une rugosité de 0,8 nm pour le film PEALD. Si on s'intéresse maintenant à la densité des films, on peut voir (b) que l'angle critique est légèrement plus faible pour le TiO_2 sélectif que pour le TiO_2 PEALD. Cela traduit donc que le film de TiO_2 déposé avec le procédé sélectif a une densité un peu plus faible que le film déposé en PEALD. Cela est confirmé par les valeurs de densités extraites des mesures XRR et où une densité de $3,6 \text{ g.cm}^{-3}$ est mesurée pour le film sélectif et de $3,9 \text{ g.cm}^{-3}$ pour le film PEALD.

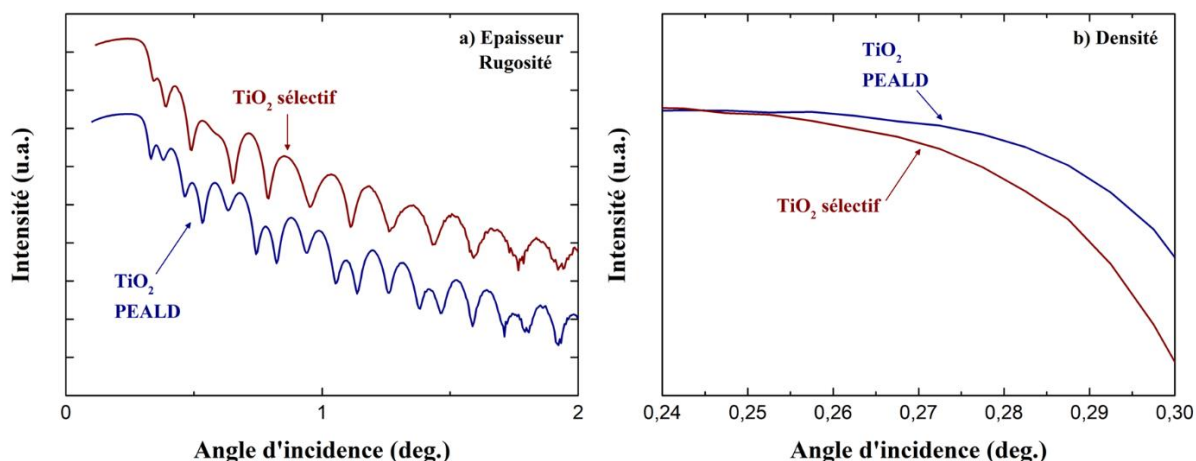


Figure 5.32 – Mesures XRR des dépôts de TiO_2 sur TiN en mode PEALD standard et en mode sélectif permettant la comparaison (a) des épaisseurs et rugosités des films et (b) des densités.

	TiO ₂ PEALD	TiO ₂ sélectif
Épaisseur déposée (nm)	12,7	10,8
Densité (g.cm ⁻³)	3,9	3,6
Rugosité (nm)	0,8	1,7

Tableau 5.3 – Résultats obtenus après modélisation des données XRR permettant la détermination de l’épaisseur, de la densité et de la rugosité des films de TiO₂ déposés sur TiN par PEALD standard et par procédé sélectif.

Ces résultats indiquent que le procédé de dépôt sélectif mis en place a un impact à la fois sur la rugosité et sur la densité du film déposé. La seule différence entre les deux procédés étant l’ajout d’une étape de gravure plasma à base d’espèces fluorées, on peut en conclure que c’est cette étape qui est principalement responsable de l’augmentation de la rugosité et de la faible densité obtenues pour la couche déposée en mode sélectif.

Nous avons ensuite voulu observer la morphologie des deux films. Pour cela nous avons réalisé des images MEB de nos couches en vue de dessus (Figure 5.33). Les images sont enregistrées ici avec une tension d’accélération de 10 kV. Une différence morphologique est observée. En effet, pour la couche déposée en mode PEALD, on observe très peu de grains sur la surface tandis que pour la couche sélective, la densité et la taille des grains semble plus importante.

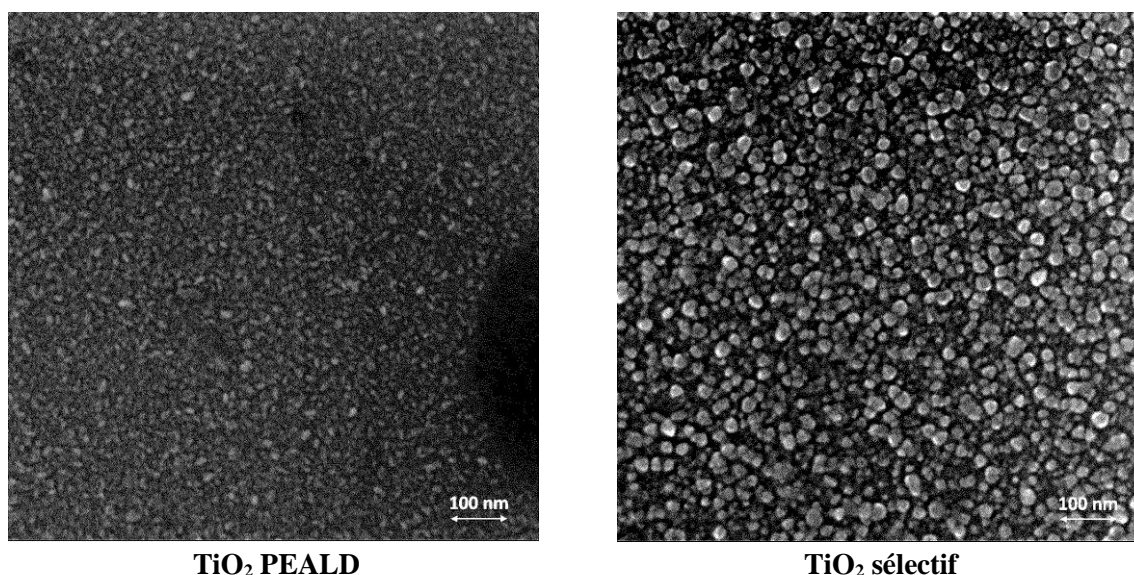


Figure 5.33 – Images MEB en vue de dessus de deux couches de TiO₂ sur TiN, une déposée par PEALD et une autre déposée par procédé sélectif.

La structure cristalline des deux couches de TiO₂ déposées en mode PEALD et sélectif a été étudiée par diffraction des rayons X. Ici, nous utilisons l’XRD en incidence rasante ou GAXRD (pour Grazing Angle XRD). La Figure 5.34 montre les diffractogrammes XRD des deux films de TiO₂. Ceux-

ci mettent en évidence pour les deux couches, une structure cristalline de type anatase avec la présence du plan (101) à $25,4^\circ$.²² Un second à $42,8^\circ$ est aussi visible et correspond au plan (200) du TiN.²³ Les deux diffractogrammes ont la même intensité malgré le bruit naturellement présent dans l'analyse de films aussi minces, ce qui laisse penser que l'état de cristallinité des deux couches est sensiblement identique.

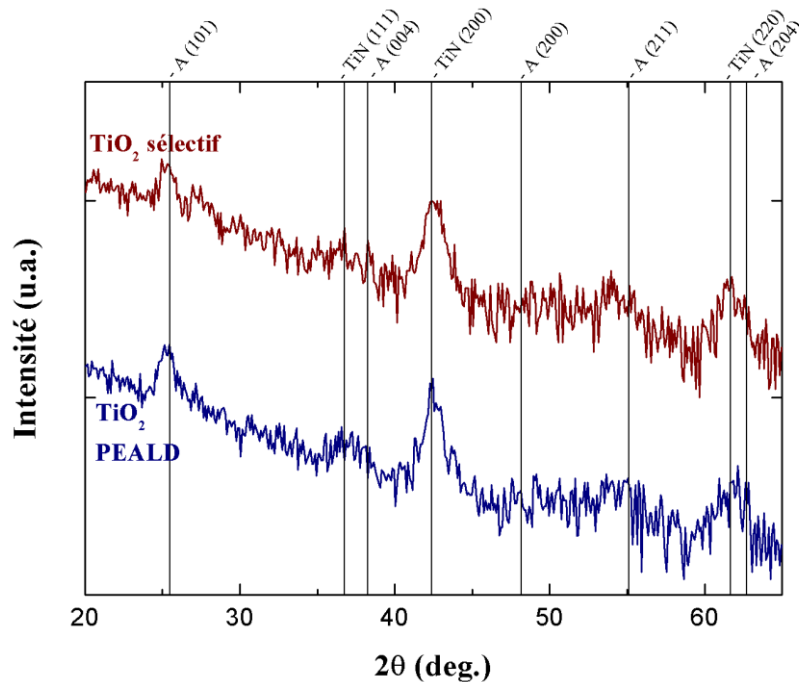


Figure 5.34 – Diffractogrammes de deux couches de TiO_2 sur TiN, une déposée avec un procédé PEALD et une avec le procédé de dépôt sélectif.

Nous avons poursuivi par une étude de la rugosité par AFM (Figure 5.335) : la rugosité est respectivement de 0,75 nm et de 2,58 nm pour TiO_2 PEALD et TiO_2 avec dépôt sélectif. Cette analyse de la rugosité par AFM confirme la tendance observée avec les données XRR. Le procédé sélectif a clairement un impact sur la rugosité des films. Les valeurs de rugosités obtenues par AFM sont cependant plus précises que celle obtenues par XRR. En effet, en AFM la rugosité est obtenue de façon physique, sans passer par un modèle, contrairement à l'XRR.

Pour savoir si la rugosité de surface est directement liée à l'étape de gravure, nous avons décidé de réaliser l'étude de l'impact de la durée de gravure sur le film de TiO_2 déposé en PEALD. Pour cela, nous prenons trois échantillons du dépôt PEALD de TiO_2 comportant 240 cycles sur TiN. Ces trois échantillons, placés sur « holder », sont introduits dans la chambre de réaction et sont soumis à 3, 9 et 18 secondes de gravure plasma à base de NF_3 , ce qui correspond respectivement à 1 « super cycle », 3 « super cycles » et 6 « super cycles ». Les échantillons sont ensuite passés à l'AFM ce qui permet de mesurer la rugosité. On trace alors le graphique qui représente la rugosité de surface des échantillons en fonction du temps de gravure, graphique montré en Figure 5.36. On observe que la rugosité du film de TiO_2 évolue peu pendant les premières secondes de gravure, de 0,75 nm pour le film de référence à 0,83

nm après 9 secondes. En revanche, on note ensuite une augmentation spectaculaire de la rugosité de surface qui passe alors à 2,29 nm après 18 secondes de gravure. Cela indique très clairement que le procédé sélectif impacte de façon importante la rugosité du film de TiO_2 déposé, et que l'étape de gravure qui est répétée en est responsable.

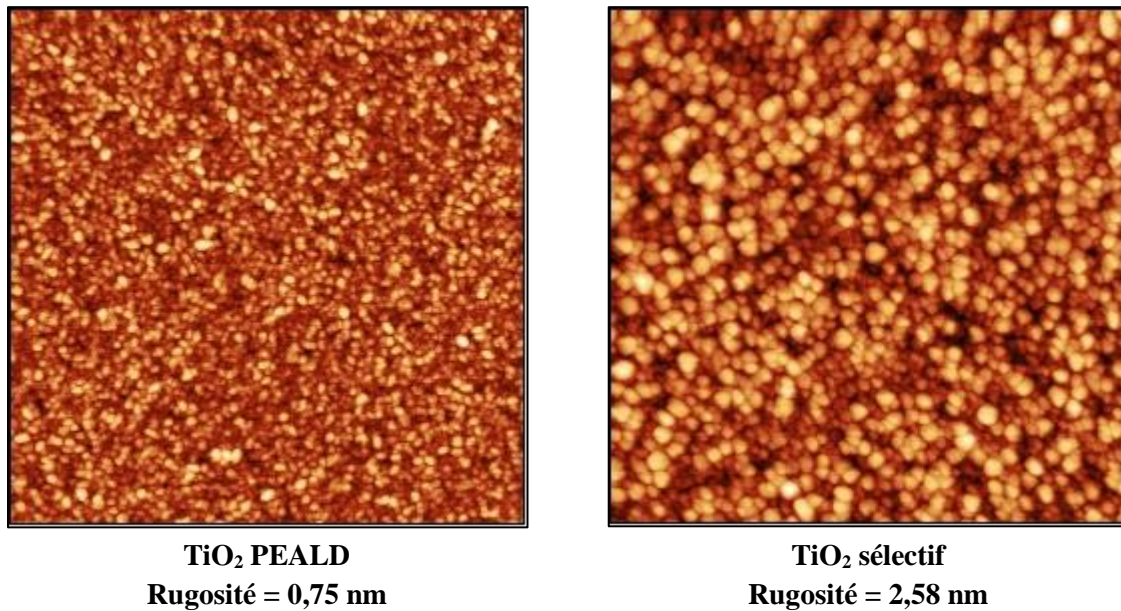


Figure 5.35 – Images AFM de deux couches de TiO_2 sur TiN , une déposée par PEALD et une autre déposée par procédé sélectif.

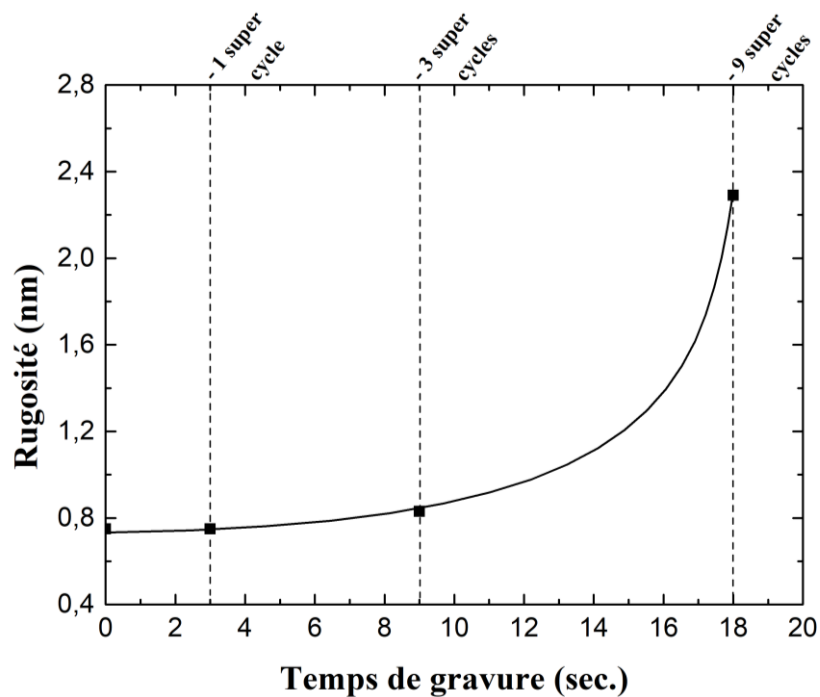


Figure 5.36 – Graphique représentant la rugosité de surface de quatre échantillons en fonction du temps de gravure auquel ils sont respectivement soumis.

V.2.3. Compositions chimiques des films de TiO_2 déposés en fonction du mode de dépôt utilisé

Les mesures XPS des régions $\text{Ti}2p$ sont présentées Figure 5.37. Le pic $\text{Ti}2p$ du TiO_2 PEALD (a) présente deux contributions principales qui correspondent aux liaisons Ti-N (O-Ti-N) à 456,7 eV et aux liaisons Ti-O à 458,9 eV. Pour le TiO_2 sélectif (b), trois contributions sont observées : des liaisons Ti-N à 456,7 eV, des liaisons Ti-O à 458,9 eV et une troisième à 460,5 eV attribuée aux liaisons Ti-F . La comparaison entre les deux oxydes déposés avec les deux procédés montre la présence de liaisons Ti-F à l'intérieur du matériau due au plasma NF_3 pour le procédé sélectif (environ 4% de Fluor dans l'oxyde d'après les analyses chimiques XPS). Les liaisons Ti-F présentes dans la couche d'oxyde par un procédé sélectif peuvent expliquer la diminution de la densité de cette couche par rapport au TiO_2 PEALD.

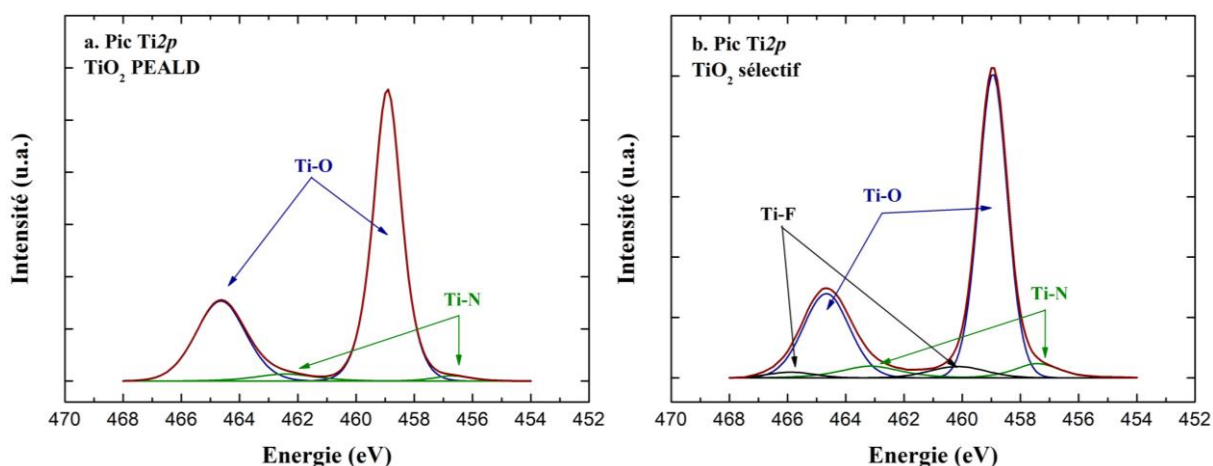


Figure 5.37 – Comparaison des pics XPS $\text{Ti}2p$ (a) du film de TiO_2 PEALD et (b) du film de TiO_2 sélectif.

V.2.4. Propriétés électriques des films de TiO_2 déposés en fonction du mode de dépôt utilisé – Application aux mémoires résistives

Enfin, une première étude électrique a été réalisée. Les mémoires résistives sont basées sur la modification des propriétés électriques d'un diélectrique dans un dispositif dit MIM (Metal Insulator Metal) en appliquant une rampe de tension entre les deux électrodes. La courbe typique utilisée pour analyser l'effet mémoire est une courbe courant-tension $I(V)$. La Figure 5.38 compare les courbes $I(V)$ obtenues avec du TiO_2 déposé en PEALD standard (a) et avec le procédé de dépôt sélectif (b). Une meilleure variabilité est obtenue pour les caractéristiques électriques du dépôt sélectif. Ce comportement pourrait probablement être dû à la présence d'atomes de fluor dans les couches minces de TiO_2 . Le champ de claquage semble être du même ordre de grandeur autour de $1,5 \text{ MV}\cdot\text{cm}^{-1}$. Ces premiers résultats électriques sont donc très encourageants en vue d'une application mémoire de type ReRAM, sachant qu'un challenge important de cette famille de mémoires est d'améliorer la variabilité des cycles ; c'est-à-dire qu'en fonction des cellules, la tension qui permet de passer d'un état fortement à faiblement résistif varie statistiquement.

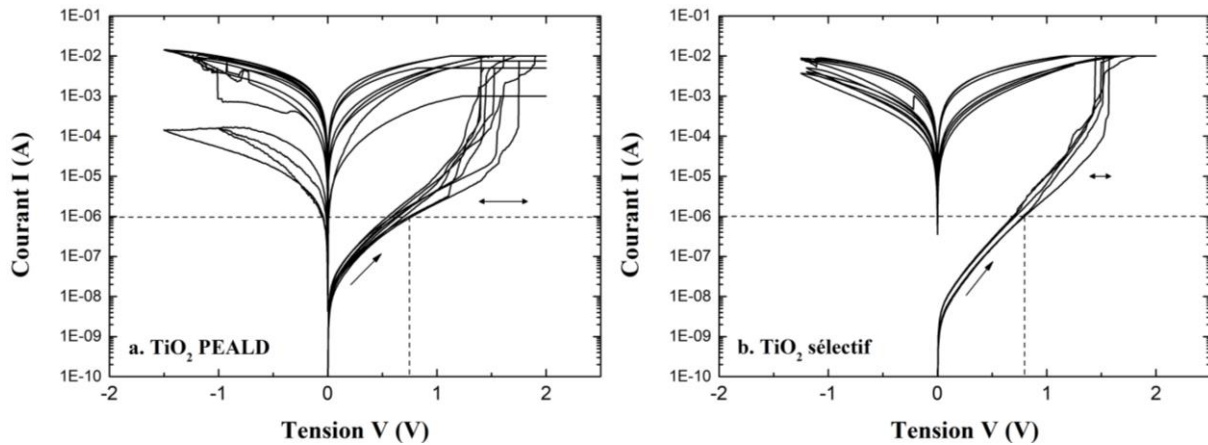


Figure 5.38 – Comparaison des propriétés électriques $I(V)$ (a) du TiO_2 PEALD et (b) du TiO_2 sélectif.

V.2.5. Conclusion

Nous avons montré que les propriétés entre un oxyde déposé par PEALD et par procédé sélectif sont sensiblement différentes. Tout d'abord, le procédé sélectif a une influence sur la densité des couches, densité qui est plus faible que celle obtenue par PEALD. Aussi, cela peut être expliqué par la présence de fluor dans les couches sélectives, fluor qui est lié à du titane. On a également observé que le procédé sélectif augmentait la rugosité des couches. Enfin, les premières caractérisations électriques réalisées montrent des résultats intéressants pour la suite et notamment une application de type ReRAM. En effet, l'oxyde sélectif claque sur un delta de tension beaucoup plus faible par rapport à l'oxyde PEALD, ce qui donne une meilleure répétabilité des résultats. Au final, la diminution de la densité, ainsi que l'augmentation de la rugosité, ne semblent pas avoir un impact préjudiciable sur le comportement électrique du matériau.

V.3. Comparaison des propriétés de l'oxyde de tantale Ta_2O_5 déposé en mode PEALD et par procédé sélectif

V.3.1. Contexte / Méthodologie

Pour comparer directement l'impact du procédé (PEALD versus dépôt sélectif) sur les propriétés structurales et électriques du Ta_2O_5 , deux échantillons de même épaisseur d'oxyde ont été réalisés sur des substrats de TiN (PVD 30 nm). Un dépôt PEALD de 60 cycles est réalisé donnant 7,7 nm de Ta_2O_5 et un sélectif de 22 « super cycles » donnant 7,1 nm d'oxyde. Les épaisseurs sont extraites de mesures XRR. Une illustration des empilements est donnée en Figure 3.39.

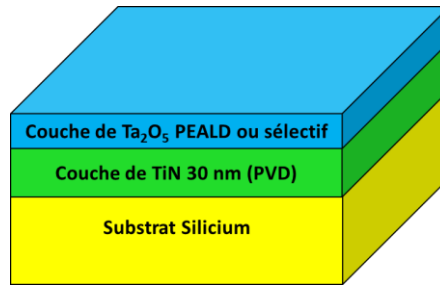


Figure 5.39 – Illustration de l’empilement Si/TiN/ TiO_2 étudié avec un dépôt de Ta_2O_5 PEALD ou sélectif.

V.3.2. Caractérisations structurales des films de Ta_2O_5 déposés en fonction du mode de dépôt utilisé

Les résultats XRR obtenus pour les deux oxydes sont présentés en Figure 5.40 et les résultats d’épaisseur, de densité et de rugosité déterminés après modélisation des courbes XRR sont rassemblés dans le Tableau 5.4. On s’intéresse en premier à la rugosité des films déposés (a). Pour les deux films, on note que la chute en intensité est relativement faible, même si celle observée pour l’oxyde sélectif est un peu moins bien définie en comparaison avec celle de l’oxyde déposé en PEALD. Cela semble indiquer que les couches PEALD et sélective ont une rugosité faible, avec cependant une rugosité légèrement plus importante pour la couche sélective. Ces observations sont confirmées avec les valeurs indiquées dans le Tableau 5.4. En effet, pour le film sélectif une rugosité de 0,9 nm est extraite, alors que pour le film PEALD la rugosité est très faible à 0,3 nm. On s’intéresse ensuite à la densité des deux films de Ta_2O_5 (b). Une différence importante est observée pour les deux angles critiques des deux oxydes. Le Ta_2O_5 déposé sélectivement a un angle critique beaucoup moins important que pour le Ta_2O_5 déposé en PEALD. Cela indique que la densité de la couche sélective est plus faible que celle de la couche PEALD. Cette observation est validée par les valeurs extraites de ces courbes, avec le Ta_2O_5 sélectif qui voit sa densité descendre à $6,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ alors qu’elle est de $8,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour le Ta_2O_5 PEALD. Ainsi, cela nous indique que le procédé de dépôt sélectif a un impact sur la densité du film déposé ainsi, et, sur la rugosité.

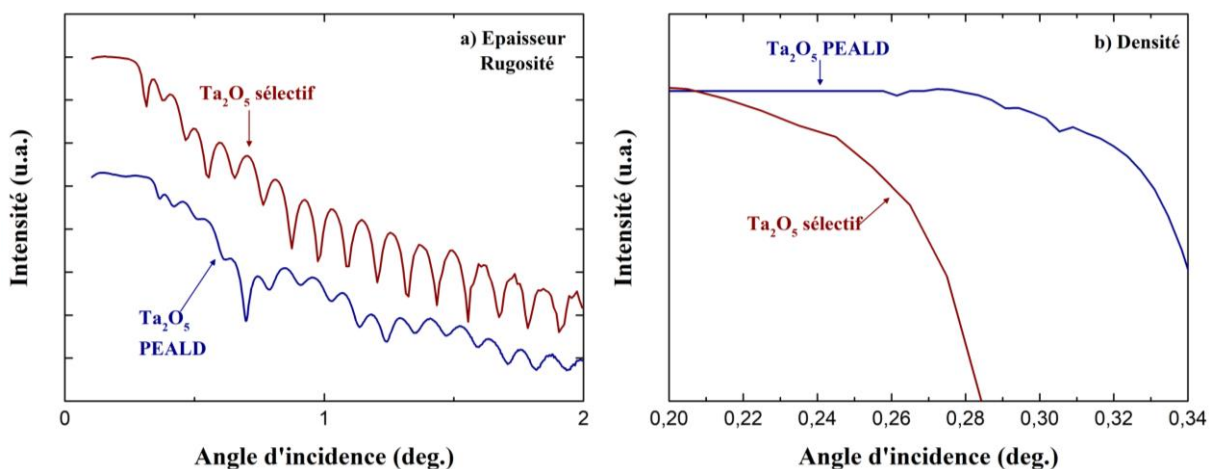


Figure 5.40 – Mesures XRR des dépôts de Ta_2O_5 sur TiN en mode PEALD standard et en mode sélectif permettant la comparaison (a) des épaisseurs et rugosités des films et (b) des densités.

	Ta₂O₅ PEALD	Ta₂O₅ sélectif
Épaisseur déposée (nm)	7,7	7,1
Densité (g.cm ⁻³)	8,0	6,1
Rugosité (nm)	0,3	0,9

Tableau 5.4 – Résultats obtenus après modélisation des données XRR permettant la détermination de l'épaisseur, de la densité et de la rugosité des films de Ta₂O₅ déposés sur TiN par PEALD standard et par procédé sélectif.

Ensuite, on a observé la morphologie des deux films. Des images MEB des couches en vue de dessus ont alors été réalisées à 10 kV (Figure 5.41). Comme pour TiO₂, une différence morphologique est observée. Pour la couche déposée en mode PEALD, on observe très peu de grain sur la surface contrairement à la couche sélective. Cela indique qu'ici aussi la rugosité est plus importante pour la couche sélective.

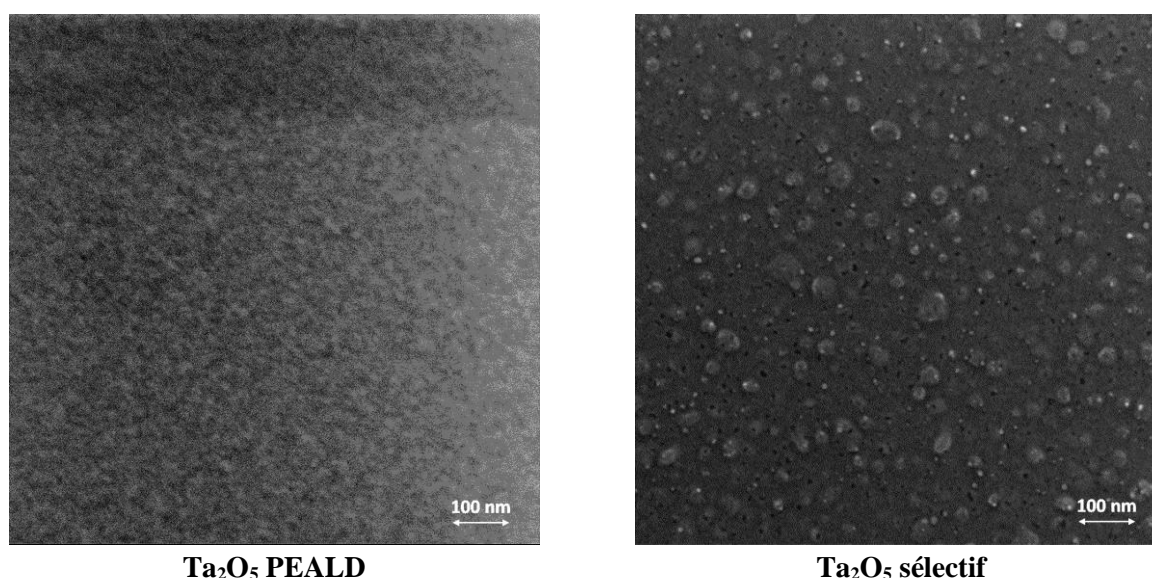


Figure 5.41 – Images MEB en vue de dessus de deux couches de Ta₂O₅ sur TiN, une déposée par PEALD et une autre déposée par procédé sélectif.

Ainsi, une étude de la rugosité a été réalisée par AFM (Figure 5.42) : comme pour le TiO₂, on observe ici une augmentation de la rugosité pour le film de Ta₂O₅ déposé avec le procédé sélectif. La rugosité est respectivement de 0,19 nm pour le Ta₂O₅ PEALD et de 0,99 nm pour le Ta₂O₅ sélectif. On note que les rugosités obtenues pour ces deux couches sont beaucoup plus basses que pour les deux couches de TiO₂. Cela est certainement due au fait que le TiO₂ croît de façon cristalline (anatase) tandis que le Ta₂O₅ est amorphe.

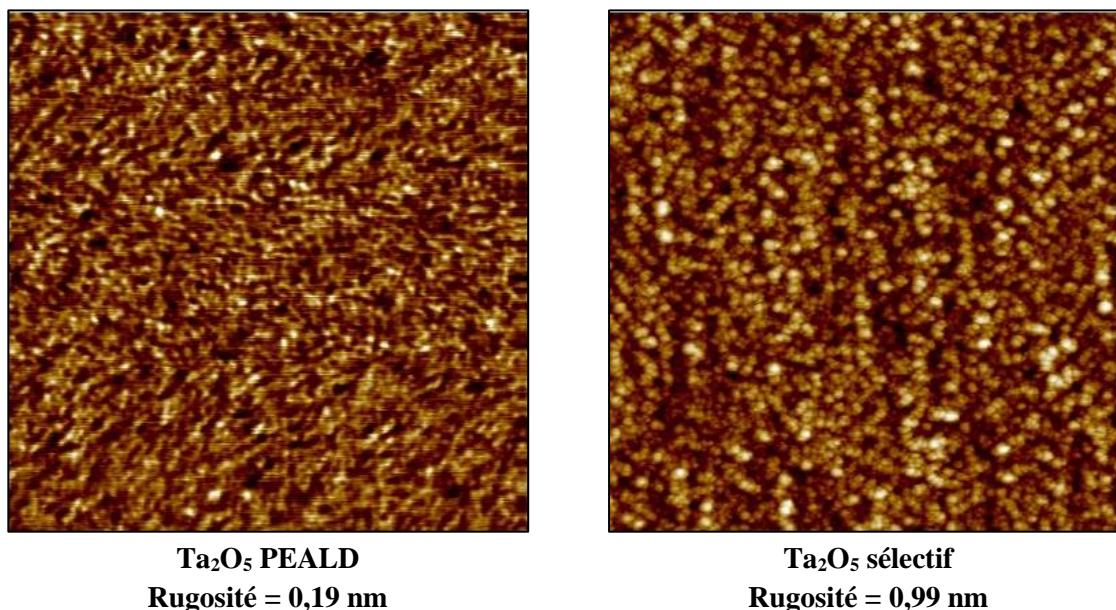


Figure 5.42 – Images AFM de deux couches de Ta₂O₅ sur TiN, une déposée par PEALD et une autre déposée par procédé sélectif.

V.3.3. Compositions chimiques des films de Ta₂O₅ déposés en fonction du mode de dépôt utilisé

La Figure 5.43 montre les pics XPS de la région Ta4f de Ta₂O₅ déposés (a) en PEALD et (b) avec le procédé de dépôt sélectif sur des substrats de TiN. La comparaison entre les deux procédés met clairement en évidence la présence de liaisons Ta-F à l'intérieur du matériau issues du plasma NF₃ dans le procédé sélectif (environ 9% Fluor dans l'oxyde provenant des analyses chimiques de XPS) ainsi qu'un léger décalage du maximum d'intensité des pics Ta4f^{f/2} et Ta4f^{s/2} (liaisons Ta-O). Cela semble indiquer que le film de Ta₂O₅ obtenu à partir du procédé de dépôt sélectif n'est pas complètement oxydé, sous-stœchiométrie causée par la présence d'une quantité importante d'atomes de fluor qui sont liés à des atomes de tantale. Cela peut expliquer en partie la forte diminution de densité observée pour la couche sélective par rapport au Ta₂O₅ PEALD.

Dans la Figure 5.44, une comparaison de la quantité de fluor présent dans les deux couches (PEALD et sélective) est réalisée. En effet, il est important de noter que lors du développement des dépôts d'oxyde de tantale Ta₂O₅, le protocole de nettoyage de la chambre de réaction alors en place nous imposait une étape de nettoyage (rapide) à base de NF₃ une fois le dépôt réalisé et le substrat extrait de la chambre. Par effet mémoire, du fluor restant sur les murs à l'intérieur de la chambre de dépôt s'introduisait dans les couches déposées. C'est pour cette raison que du fluor est également détecté dans le film de Ta₂O₅ déposé en mode PEALD. Il y a peu de chance que ce fluor résiduel provienne de fluor présent dans la ligne d'oxygène, un dépôt par défaut étant réalisé avant que dépôt, ainsi que par le fait que dans le procédé PEALD de Ta₂O₅, la ligne O₂ est ouverte en continue au cours du dépôt. Cependant, on peut noter que cette quantité de 3% (résiduel de fluor dans le réacteur) est beaucoup plus faible que

celle d'une couche déposée en mode sélectif (9%). Donc, même si du fluor est présent pour un procédé PEALD dans les couches déposées, le procédé sélectif en a proportionnellement plus.

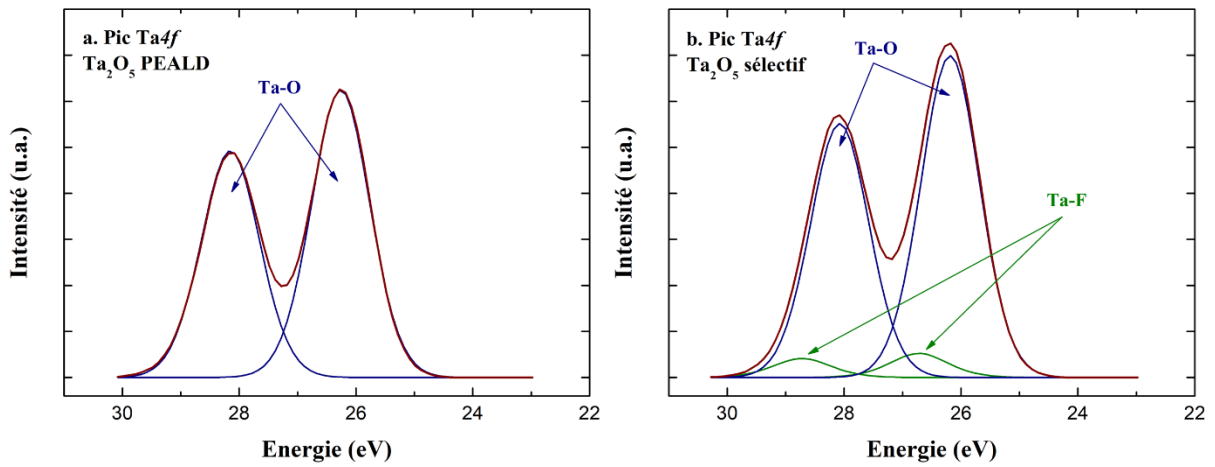


Figure 5.43 – Comparaison des pics XPS Ta4f (a) du film de Ta_2O_5 PEALD et (b) du film de Ta_2O_5 sélectif.

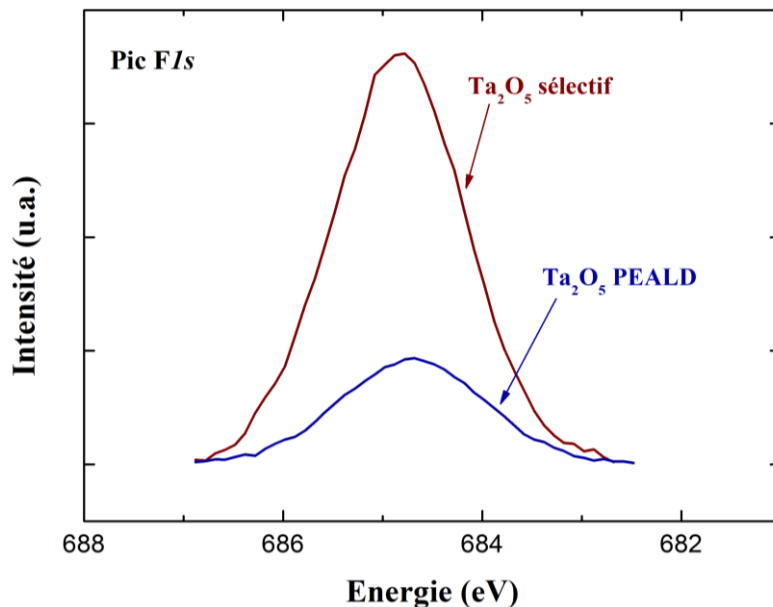


Figure 5.44 – Pic XPS de la région F1s des couches de Ta_2O_5 PEALD et sélectif.

V.3.4. Propriétés électriques des films de Ta_2O_5 déposés en fonction du mode dépôt utilisé – Application aux mémoires résistives

Les liaisons Ta-F présentes dans l'oxyde sélectif ne sont pas forcément critiques pour les propriétés électriques de l'oxyde. L'effet du dopage au fluor sur la stabilité de commutation des dispositifs de mémoires résistives à base de Ta_2O_5 a déjà été étudié, notamment par Sedghi et *al.*²⁴ Dans cette étude, il est montré que le dopant sert à augmenter la fenêtre mémoire et améliore la stabilité des états résistifs en raison de la neutralisation des lacunes d'oxygène. Les dispositifs mémoires ont des set et reset pour des tensions <1V avec une stabilité améliorée due au dopage au fluor. Ils montrent par modélisation de la densité que l'incorporation d'atomes dopants de fluor dans les lacunes d'oxygène,

lacunes présentes dans le réseau de Ta_2O_5 , va supprimer les niveaux de défaut dans la bande interdite E_g , abaissant ainsi la densité globale de défaut capable de former des filaments conducteurs dans l'oxyde. Ceci réduit alors la probabilité de former d'autres chemins conducteurs et améliore ainsi la stabilité du courant dans les états de faible résistance. La possibilité de modifier le courant dans l'état de faible résistance LRS avec une conformité de courant définie couplée à une grande fenêtre de mémoire rend la commutation de cellule multiniveau plus favorable. Les dispositifs dopés présentent donc des états résistifs plus stables à la fois dans les cycles de set et de reset.²⁵⁻²⁷

La Figure 5.45 montre la courbe courant-tension I (V) des dispositifs MIM (Metal Insulator Metal) réalisés avec 7 nm de Ta_2O_5 déposé par PEALD ou avec le procédé de dépôt sélectif. L'électrode inférieure est en TiN et l'électrode supérieure est en platine (déposée par évaporation). On note une chute importante du courant de fuite, d'environ 2 ordres de grandeur, ce qui peut être expliqué par la réduction des défauts ponctuels dans l'oxyde par saturation des lacunes par le fluor. C'est un premier résultat intéressant, car si le courant de fuite est moins important pour l'oxyde sélectif que pour l'oxyde PEALD, alors cela veut dire que potentiellement la consommation énergétique d'une ReRAM utilisant cet oxyde dopé avec du fluor serait moins importante. Ces résultats vont dans le sens où des couches de Ta_2O_5 présentant du fluor ont de meilleures caractéristiques électriques que sans fluor.

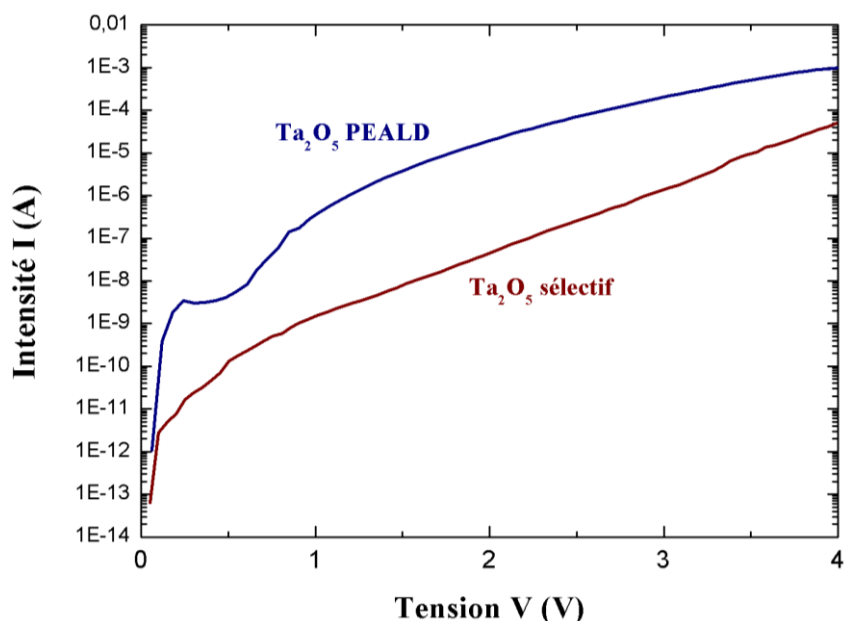


Figure 5.45 – Comparaison des couches de Ta_2O_5 PEALD et sélective de l'évolution du courant de fuite.

V.3.5. Conclusion

Les propriétés des deux oxydes diffèrent en fonction de la méthode de dépôt choisie, dépôt PEALD ou sélectif. On note tout d'abord que le procédé sélectif induit une rugosité plus élevée que les films obtenus par PEALD, quoique moins important que dans le cas du TiO_2 , probablement à cause du caractère amorphe du Ta_2O_5 . Le procédé sélectif a un impact important sur la densité des couches. En

effet, la densité chute grandement, passant de $8,0 \text{ g.cm}^{-3}$ à $6,1 \text{ g.cm}^{-3}$, respectivement pour un dépôt PEALD et un dépôt sélectif. On peut penser qu'il faudra ajouter une étape de recuit post dépôt afin de redensifier le matériau si nécessaire. Cette chute de densité peut certainement être expliquée par la grande quantité de liaisons Ta-F présentes dans l'oxyde sélectif, qui sont la cause d'un film sous-stœchiométrique en oxygène. Cependant, ce dopage de l'oxyde sélectif par du fluor à l'avantage d'améliorer les caractéristiques électriques, pouvant conduire à un meilleur contrôle du chemin conducteur dans une ReRAM.

VI. Conclusions du chapitre 5

Dans ce chapitre, une première étude a porté sur l'impact du plasma O_2 , étape inhérente du procédé PEALD de TiO_2 et Ta_2O_5 , sur le substrat de TiN, substrat sur lequel les deux croissances sont plus importantes d'environ 1 nm pour les premiers cycles que sur Si/SiO₂. Il a été montré qu'une durée de 2 secondes de plasma O_2 , durée d'une étape plasma dans nos procédé PEALD, était suffisante pour modifier la surface d'un substrat de TiN. En effet, la surface de TiN étant de type TiO_xN_y avant le procédé, est transformée en TiO_2 après 2 secondes de plasma oxydant. La couche de TiO_2 créée en surface a une épaisseur de 1 nm, ce qui explique la croissance plus rapide de 1 nm observée sur substrat TiN.

La recroissance de TiO_2 et de Ta_2O_5 sur surfaces fluorées a également été étudiée. La fluoration des surfaces est réalisée en utilisant le plasma de gravure développé au chapitre 4 ($\text{NF}_3/\text{O}_3/\text{Ar}$). On a pu observer que la recroissance des deux oxydes n'était pas modifiée sur TiN (impact du plasma fluoré limité) alors qu'elle est retardée d'environ 5 Å sur Si et SiO₂. On a pu mettre en évidence que le fluor bloquait les sites de nucléation pour les substrats à base de silicium en formant des liaisons Si-F à leur surface. Les sites de nucléation sont réactivés par la succession d'étape plasma O_2 (impact très faible du pulse des précurseurs TDEAT et TBDTET), qui permet la formation d'espèces OF en surface, puis évacuées dans la phase gazeuse. Quand un nombre suffisant de sites actifs de type Si-O / Si-O-Si est libéré, la molécule de précurseur se greffe et donc la recroissance des oxydes a lieu.

Les procédés de dépôt sélectif ont alors été mis en place en ajoutant simplement une étape de gravure de 3 secondes tous les 20 cycles PEALD pour TiO_2 et tous les 8 cycles PEALD pour Ta_2O_5 de façon cyclée. Dans les deux cas, l'oxyde croît uniquement sur TiN. Aucun dépôt n'est observé sur Si et SiO₂. Les résultats XRR ont été validés par mesures XPS. Une comparaison des propriétés des oxydes PEALD vs. sélectif a été réalisée. On observe pour TiO_2 et Ta_2O_5 que le procédé sélectif a tendance à diminuer la densité des films obtenus tout en augmentant la rugosité. Cela est due à l'étape de gravure, qui apporte du fluor dans les films (baisse de densité), fluor qui a tendance à augmenter la rugosité finale des films. Les films de TiO_2 déposés sont cristallins, ce qui peut expliquer que leur rugosité soit

supérieure à celle des films amorphes de Ta_2O_5 . En revanche, le fluor semble améliorer les caractéristiques électriques, avec des résultats qui sont meilleurs pour les films sélectifs par rapport aux films PEALD. Cela est encourageant en vue d'une application aux ReRAM.

VII. Références bibliographiques du chapitre 5

- ¹ Riikka L. Puurunen. "Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process." *Journal of applied physics* **97.12** (2005): 9.
- ² Tisato Kajiyama, et al. "Photoelectron Mean Free Path in Langmuir–Blodgett Film Estimated from Angular Dependence of X-Ray Photoelectron Spectra." *Chemistry Letters* **16.9** (1987): 1737-1740.
- ³ G. G. Fuentes, et al. "Electron inelastic mean free path for Ti, TiC, TiN and TiO₂ as determined by quantitative reflection electron energy-loss spectroscopy." *Surface and interface analysis* **33.3** (2002): 230-237.
- ⁴ Aafke C. Bronneberg, Christian Höhn, and Roel van de Krol. "Probing the interfacial chemistry of ultrathin ALD-grown TiO₂ films: an in-line XPS study." *The Journal of Physical Chemistry C* **121.10** (2017): 5531-5538.
- ⁵ Xingling Shi, et al. "Partial oxidation of TiN coating by hydrothermal treatment and ozone treatment to improve its osteoconductivity." *Materials Science and Engineering: C* **59** (2016): 542-548.
- ⁶ S. S. Chao, et al. "Chemical states study of Si in SiO_x films grown by PECVD." *Applied Surface Science* **26.4** (1986): 575-583.
- ⁷ Hiroki Ogawa, et al. "Dry cleaning technology for removal of silicon native oxide employing hot NH₃/NF₃ exposure." *Japanese journal of applied physics* **41.8R** (2002): 5349.
- ⁸ H. J. M. Bosman, A. P. Pijpers, and A. W. M. A. Jaspers. "An X-ray photoelectron spectroscopy study of the acidity of SiO₂–ZrO₂ Mixed oxides." *Journal of Catalysis* **161.2** (1996): 551-559.
- ⁹ Maki Takagi-Kawai, et al. "The adsorption and the reaction of NH₃ and NO_x on supported V₂O₅ catalysts: effect of supporting materials." *Canadian Journal of Chemistry* **58.20** (1980): 2132-2137.
- ¹⁰ Mark C. Biesinger, et al. "Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn." *Applied Surface Science* **257.3** (2010): 887-898.
- ¹¹ Ch. Cardinaud, et al. "Analyse XPS des surfaces de Si et SiO₂ exposées aux plasmas de CHF₃ et CHF₃—C₂F₆. Polymérisation et gravure." *Revue de Physique Appliquée* **24.3** (1989): 309-321.
- ¹² T. J. Chuang, "Electron spectroscopy study of silicon surfaces exposed to XeF₂ and the chemisorption of SiF₄ on silicon." *Journal of Applied Physics* **51.5** (1980): 2614-2619.
- ¹³ Börje Folkesson, and Peter Sundberg. "A reinvestigation of the binding energy versus atomic charge relation for oxygen from X-ray photoelectron spectroscopy." *Spectroscopy letters* **20.3** (1987): 193-200.

- ¹⁴ G-R. Yang, et al. "Chemical interactions at Ta/fluorinated polymer buried interfaces." *Applied physics letters* **72.15** (1998): 1846-1847.
- ¹⁵ Yu M. Nikolenko, and Albert Ziatdinov. "XPS Studies of Graphite Compounds with Fluorine and Pentafluorides." (2002).
- ¹⁶ Gang Liu, et al. "Nanosized anatase TiO₂ single crystals for enhanced photocatalytic activity." *Chemical Communications* **46.5** (2010): 755-757.
- ¹⁷ Taslema Sultana, et al. "XPS analysis of laser transmission micro-joint between poly (vinylidene fluoride) and titanium." *Applied Surface Science* **255.5** (2008): 2569-2573.
- ¹⁸ Grigor L.Georgiev, et al. "Chemical bond formation during laser bonding of Teflon® FEP and titanium." *Applied Surface Science* **255.15** (2009): 7078-7083.
- ¹⁹ Yue Kuo. "Reactive ion etching of sputter deposited tantalum oxide and its etch selectivity to tantalum." *Journal of The Electrochemical Society* **139.2** (1992): 579-583.
- ²⁰ E. Atanassova, and D. Spassov. "X-ray photoelectron spectroscopy of thermal thin Ta₂O₅ films on Si." *Applied surface science* 135.1-4 (1998): 71-82.
- ²¹ V. J. Tu, et al. "Tantalum etching with a nonthermal atmospheric-pressure plasma." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **18.6** (2000): 2799-2805.
- ²² Fiche JCPDS TiO₂ 01-089-4921.
- ²³ Fiche JCPDS TiN 01-087-0630.
- ²⁴ N. Sedghi, et al. "Enhanced switching stability in Ta₂O₅ resistive RAM by fluorine doping." *Applied Physics Letters* **111.9** (2017): 092904.
- ²⁵ Yuzheng Guo, and John Robertson. "Oxygen vacancy defects in Ta₂O₅ showing long-range atomic re-arrangements." *Applied Physics Letters* **104.11** (2014): 112906.
- ²⁶ Yuzheng Guo, and John Robertson. "Comparison of oxygen vacancy defects in crystalline and amorphous Ta₂O₅." *Microelectronic Engineering* **147** (2015): 254-259.
- ²⁷ Stewart J. Clark, and John Robertson. "Screened exchange density functional applied to solids." *Physical Review B* **82.8** (2010): 085208.

Chapitre 6 – Conclusion générale et perspectives

L'industrie de la microélectronique pousse fortement pour le développement de nouveaux procédés de fabrication à l'échelle nanométrique (et même à l'échelle de l'atome). C'est notamment pour cette raison que deux procédés, que sont l'ALD et l'ALE, sont intensivement étudiés. Ces dernières années, l'ALD a été suggéré comme le procédé pouvant permettre la réalisation de dépôts sélectifs (appelés procédés ASD), permettant ainsi une croissance de type « bottom up » (de bas en haut) sélectivement sur une zone choisie par rapport à une autre.

Trois types de procédés ASD sont particulièrement présents dans la littérature. Le premier est un procédé par sélectivité inhérente aux substrats. Le second est un procédé par activation de surface. Enfin, le troisième est un procédé par passivation de surface. Ces trois procédés permettent d'obtenir des dépôts sélectifs, mais ils ont toutefois certaines limitations. En effet, pour chacun des procédés, la sélectivité est souvent limitée à quelques nanomètres. Après un certain nombre de cycles ALD, la croissance aura lieu sur toutes les zones du substrat.

Dans ce manuscrit, nous avons proposé le principe d'un nouveau procédé ASD utilisant la sélectivité inhérente couplée à la passivation de surface, en combinant ALD et gravure nanométrique. Ce procédé repose sur trois conditions afin de permettre la croissance sélective sur une zone prédéfinie d'un substrat. Les trois conditions sont : (1) une sélectivité inhérente ou induite entre deux substrats avec des chimies de surface différentes, (2) une gravure contrôlée à l'échelle nanométrique de la couche déposée et (3) une passivation de surface induite par l'étape de gravure sur la zone où on ne veut pas de dépôt.

Dans un premier temps, on a donc développé des procédés de dépôt en mode PEALD de deux oxydes qui sont l'oxyde de titane TiO_2 et l'oxyde de tantale Ta_2O_5 . Les dépôts sont réalisés grâce à l'utilisation de la chambre de réaction de l'AltaCVD300. La croissance de ces oxydes a été étudiée afin qu'ils soient utilisés dans des dispositifs de type MIM, en particulier les mémoires résistives ReRAM.

Le mode PEALD utilisé pour le dépôt de TiO_2 permet d'obtenir une stœchiométrie proche de celle attendue. Le film de TiO_2 déposé est cristallisé sous forme anatase et présente des propriétés optiques comparables à celles de la littérature. L'étude de la croissance PEALD étape par étape du film de TiO_2 a aussi été réalisée par analyses XPS *quasi in situ* via l'utilisation d'une valise de transfert sous vide qui permet de connecter l'AltaCVD300 à l'XPS. La molécule de précurseur TDEAT se greffe dès le premier pulse du procédé PEALD à la surface d'un substrat de silicium (avec présence d'un oxyde natif en surface). La croissance de TiO_2 commence donc dès le premier cycle PEALD sans aucun retard à la nucléation. En parallèle, on note la formation d'une couche interfaciale de type SiO_2 qui provient d'une oxydation du silicium induite par l'étape de plasma O_2 . Ces analyses nous ont permis de mieux

appréhender les mécanismes mis en jeu et de proposer un chemin réactionnel de la croissance PEALD de TiO_2 .

Ensuite, c'est la croissance PEALD de Ta_2O_5 qui a été développée. Pour cet oxyde, grâce à la grande stabilité de la molécule de TBTDET vis-à-vis de l'oxygène, le flux de O_2 est gardé constant tout au long du procédé de dépôt. Cela permet un gain de temps pour chaque cycle, et donc sur la durée totale de dépôt. Comme pour TiO_2 , les couches de Ta_2O_5 déposées ont été analysées et nous avons obtenu des caractéristiques physico-chimiques proches de celles rapportées dans la littérature. Cependant, les propriétés électriques de ces oxydes restent globalement insuffisantes et nécessiteront, en perspective de leur intégration dans un dispositif industriel, des traitements post dépôt de type recuit.

Une fois les procédés PEALD optimisés, nous nous sommes intéressés à la gravure de ces matériaux. Pour cela, nous avons cherché à optimiser une gravure sèche (par plasma), de type chimique, permettant une gravure isotrope. Un procédé de gravure plasma à base de chimie fluorée a été testé avec l'utilisation de NF_3 mélangé à O_2/Ar sur des substrats de SiO_2 . Un soin tout particulier a été apporté à la compréhension des différents paramètres mis en jeu durant cette étape de gravure. Ainsi nous avons étudié le rôle et l'impact de O_2 dans le plasma NF_3 . Nous avons pu observer que l'oxygène permet avec une faible concentration de NF_3 de mieux contrôler la gravure en la ralentissant fortement. Le procédé de gravure développé a alors été validé pour les deux oxydes étudiés dans ce manuscrit (TiO_2 et Ta_2O_5). La gravure des deux oxydes est ainsi contrôlée à l'échelle nanométrique, condition indispensable pour la mise en place de notre procédé de dépôts sélectifs.

Nous avons alors étudié les sélectivités inhérentes à ces oxydes en fonction de la nature du substrat (étape 1 du procédé ASD). Nous avons ainsi testé 3 substrats : TiN , SiO_2 et Si (avec oxyde natif). Nous avons alors observé que la croissance par PEALD de ces deux oxydes semblait accélérer sur TiN vs Si/SiO_2 . Via des analyses XPS quasi *in situ*, nous avons pu montrer la formation d'une couche de TiO_2 durant les 2 premières secondes du plasma O_2 du cycle PEALD. En effet, la surface de TiN , qui est de type TiO_xN_y avant le procédé, est transformée en TiO_2 (sur 1 nm) après 2 secondes de plasma oxydant, expliquant la sélectivité pour le dépôt de TiO_2 . Pour Ta_2O_5 , la surface du TiN est également modifiée par le plasma, mais en plus, le Ta_2O_5 y croît plus rapidement que sur Si et SiO_2 .

Ensuite, nous avons testé l'impact du plasma fluoré sur les reprises de croissance PEALD, puisque notre idée de procédé ASD repose sur une passivation locale de la surface induisant un nouveau délai de nucléation. Les croissances PEALD sur substrats bruts ou fluorés ont donc été comparées. Nous avons observé qu'après traitement fluoré, l'épaisseur déposée des deux oxydes n'est pas modifiée sur TiN (impact du plasma fluoré limité) alors qu'elle est systématiquement réduite d'environ 5 Å sur Si et SiO_2 . Ainsi, sur les substrats à base de silicium, les sites de nucléation sont bloqués par le fluor qui forme des liaisons Si-F à leur surface. Les sites de nucléation sont réactivés par la succession d'étapes plasma O_2 , oxygène qui réagit avec les liaisons Si-F de surface en créant des espèces OF , qui sont ensuite

évacuées dans la phase gazeuse. Quand un nombre suffisant de sites sont libérés des liaisons fluorées, la croissance des oxydes peut à nouveau se faire.

Enfin, nous avons combiné toutes ces études (dépôt, gravure, passivation) ensemble pour proposer des procédés de dépôt sélectif d'oxyde sur métal, adaptés à TiO_2 et Ta_2O_5 . Finalement, ces procédés se sont avérés relativement simples à mettre en place, avec uniquement l'ajout d'une étape de gravure plasma dans les procédés PEALD de TiO_2 et Ta_2O_5 . Dans les deux cas, l'oxyde croît uniquement sur TiN sans aucun dépôt sur Si et SiO_2 . On a néanmoins pu observer pour TiO_2 et Ta_2O_5 , que le procédé sélectif impactait la densité des films (en la diminuant) tout en augmentant la rugosité. Cela est dû à l'étape de gravure, qui apporte du fluor dans les couches (baisse de densité) et qui impacte la surface des films en augmentant la rugosité. Toutefois, ce fluor semble améliorer les caractéristiques électriques des oxydes puisque des meilleurs résultats ont été obtenus pour les films sélectifs par rapport aux films PEALD, lorsque intégrés dans des structures MIM. Cela est encourageant en vue d'une application ReRAM.

En fin de thèse, le procédé de dépôt sélectif de TiO_2 a pu être testé sur des structures 3D. Sur ce type de structures, l'objectif est de déposer l'oxyde uniquement sur le bord des lignes métalliques d'une structure de type Vertical RAM, afin de créer des points mémoires localisés. Cela permettrait l'obtention de structures avec une haute capacité de stockage (grande densité de points mémoire). Une illustration de ce type de structure est rappelée en Figure 6.1. Dans notre cas, la structure testée a une hauteur totale de 350 nm et une largeur de 1 μm . Elle est constituée de deux couches de TiN (20 nm), l'une sur la surface du plot et l'autre prise en sandwich entre deux couches de SiO_2 (100 nm). Cette structure est répétée tous les 1 μm . La Figure 6.2 montre les images MEB d'une structure après le procédé de dépôt sélectif de TiO_2 (« 24 super cycles »). On peut observer que 20 nm de TiO_2 est déposé avec succès uniquement sur les surfaces métalliques, soit sur le dessus de la structure et latéralement sur les flancs métalliques. Il n'y a aucun dépôt sur toutes les surfaces à base de silicium (substrat SiO_2 , SiN (couche barrière pour la gravure) et Si). Sur les images MEB, le TiO_2 est granulaire, car probablement anatase. Ce dépôt est la première réalisation d'un procédé ASD sur structures 3D à l'échelle nanométrique.

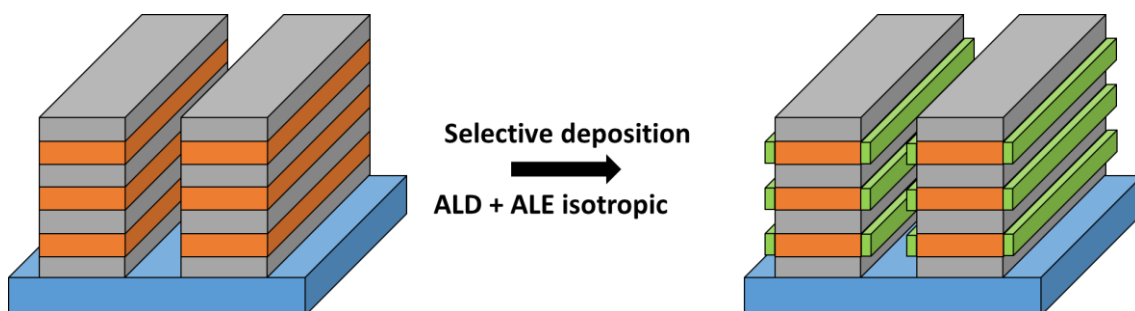


Figure 6.1 – Illustration d'un procédé de dépôt sélectif sur des structures 3D.

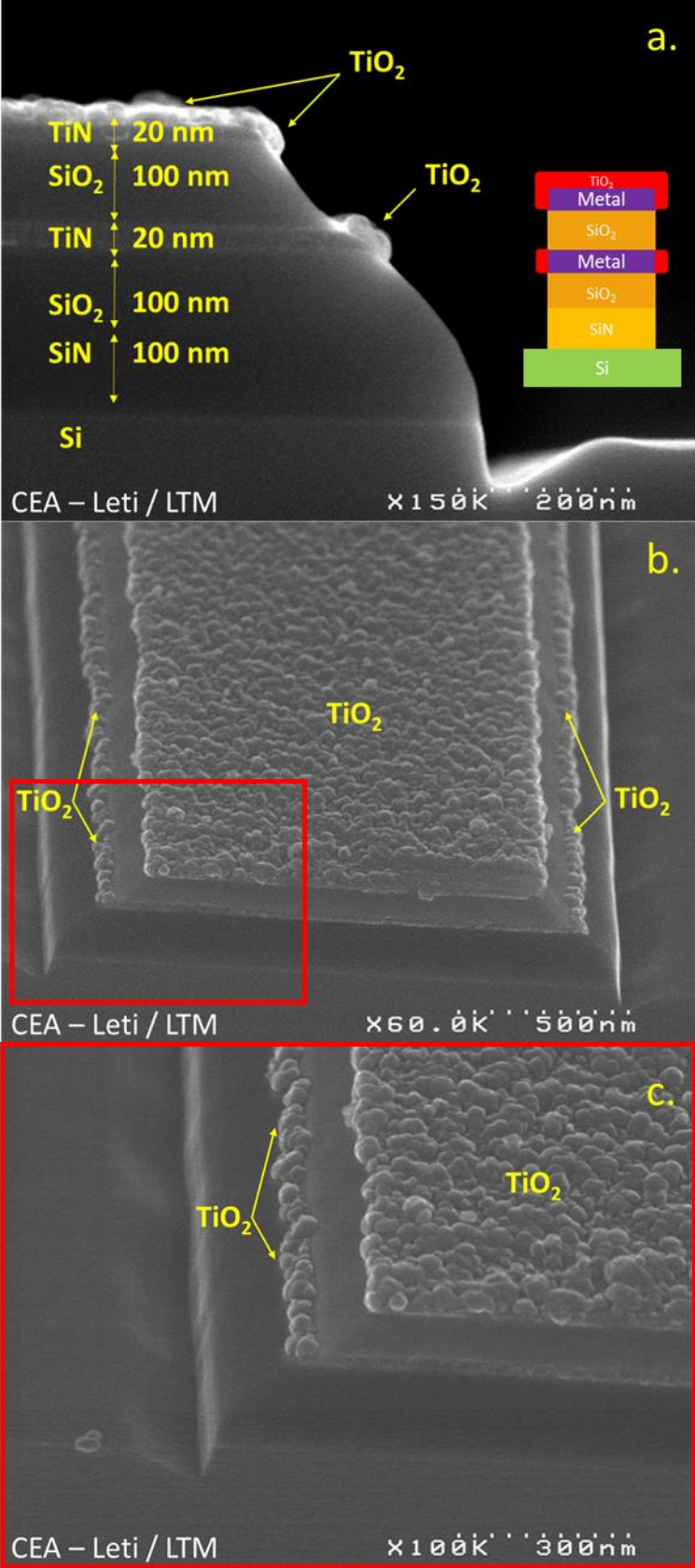


Figure 6.2 – Images MEB enregistrés après 24 « super cycles » de notre procédé sélectif de TiO₂ réalisés avec succès sur une structure 3D (empilement SiN/SiO₂/TiN/SiO₂/TiN 100/100/20/100/20 nm). Localisation du TiO₂ uniquement sur les surfaces libres de TiN.

De nombreuses suites à ces travaux de thèse peuvent être imaginées. En effet, ce travail a été réalisé en utilisant l'ALD par assistance plasma. Une étude en ALD thermique permettrait peut-être d'obtenir des temps de nucléation (et/ou passivation) plus importants, conduisant à l'obtention d'épaisseurs sélectives plus importantes. L'étude de prétraitement de surface pourrait également permettre d'inverser la sélectivité, c'est-à-dire déposer sélectivement l'oxyde sur oxyde par rapport au métal. Une étude sur l'impact de l'utilisation de l'ALD thermique dans notre procédé ASD permettrait enfin d'observer son impact sur la rugosité et la densité des films déposés, en comparaison à l'utilisation de la PEALD.

Aussi, de nombreux tests électriques doivent encore être effectués afin de clairement comprendre l'impact du procédé sur les performances des composants intégrés avec des matériaux sélectivement déposés. Ainsi, à la vue des premiers résultats 3D, il serait intéressant de réaliser ces dépôts dans des structures qui intègrent des VRRAM afin de comparer les performances de cette mémoire 3D par rapport à celles utilisant une couche continue d'oxyde, et notamment, voir si le fait que les mémoires soient localisées permet de mieux contrôler la formation d'un filament conducteur.

Enfin, le laboratoire (LTM) vient d'acquérir un nouvel équipement ; une Flexal provenant d'Oxford Instruments. Cet équipement permet de réaliser des procédés ALD mais aussi ALE (anisotrope) à l'aide d'un porte substrat polarisable. Cela permet de contrôler l'énergie des ions présents dans le plasma, apportant ainsi un levier supplémentaire à la compréhension des phénomènes de surfaces. Dans ce réacteur, le plasma est déporté. Un ellipsomètre *in situ* est présent sur la Flexal, permettant l'étude de la croissance d'un matériau, mais aussi sa gravure. Cet outil permet de déterminer le temps d'incubation exact/réel de la croissance d'un matériau sur différents substrats en temps réel. Cela nous donnera alors une précision plus importante lors de la réalisation des « super-cycles ». Aussi, l'utilisation de l'ALE anisotrope (cyclée) sera effectuée afin de retirer une unique monocouche, avec un impact minimal sur la qualité des surfaces sous-jacentes. Le procédé ASD devrait donc se trouver optimisé dans ce nouvel équipement.

Les procédés ASD ont donc un fort potentiel pour l'avenir de la microélectronique. En effet, comme vu dans ce manuscrit, ils peuvent être utilisés pour réaliser des points mémoires localisés dans des structures à haute densité et avec l'utilisation d'une seule étape de photolithographie. On peut aussi imaginer que ces procédés soient utilisés pour l'enrobage de nanofils/piliers verticaux et horizontaux. Ils peuvent également enrober des sphères. Ces procédés ASD ne sont qu'au début de leur développement et seront très certainement présents, dans le futur, dans le schéma d'intégration de plusieurs composants de la microélectronique.

Contributions

Journaux Scientifiques Internationaux

R. Vallat, R. Gassilloud, B. Eychehenne and C. Vallée, « Selective deposition of Ta₂O₅ by adding etching super-cycles in plasma enhanced atomic layer deposition steps », *JVST A*, 35.1 (2017): 01B104.

R. Vallat, R. Gassilloud, O. Salicio, K. El Hajjam, G. Molas, B. Pelissier and C. Vallée, « Area Selective Deposition of TiO₂ by intercalation of plasma etching cycles in PEALD process: a bottom up approach for the simplification of 3D integration scheme », *JVST A*

R. Vallat, R. Gassilloud, O. Salicio, N. Guillaume, B. Pelissier and C. Vallée, « Impact of atomic layer selective deposition process using fluorine on TiO₂ intrinsic properties »

O. Salicio, **R. Vallat**, C. Vallée, B. Pelissier, V. Pesce and R. Gassilloud, « Advances metrology for Area Selective Deposition: a quasi in-situ XPS analyses of the first ALD cycles of TiO₂ thin films growth »

R. Vallat, O. Salicio, R. Gassilloud, P. Rodriguez and C. Vallée, « Area Selective Deposition of TiO₂ on metal substrates versus silicon-based surfaces by using “super cycles” principle including etching steps in a PEALD process »

Communications orales en Conférence

R. Vallat, R. Gassilloud, O. Salicio, M. Fraccaroli, V. Pesce, B. Pelissier and C. Vallée, « Selective ALD by intercalation of etching cycles in PEALD process », *AVS 2017*, Tampa, USA

R. Vallat, R. Gassilloud, B. Eychehenne, M. Merckx and C. Vallée, « ALD sélective métal/isolant par intercalation de cycles de gravure ALE dans un procédé PEALD », *RAFALD 2016*, Paris, France

C. Vallée, **R. Vallat**, R. Gassilloud, V. Pesce, N. Posseme, A. Bsiesy, O. Salicio and B. Pelissier, « ASD process using ALD, etching (plasma or ALE) and surface passivation », *ASD 2018*, Raleigh, USA (*Invité*)

C. Vallée, **R. Vallat**, R. Gassilloud, V. Pesce, N. Posseme, P. Gonon, A. Bsiesy, O. Salicio, C. Mannequin and A. Uedono, « Selective deposition process combining PEALD and ALE », *ALD 2017*, Denver, USA (*Invité*)

C. Vallée, R. Gassilloud, **R. Vallat**, V. Pesce, S. Belahcen, A. Chaker, N. Posseme, B. Pelissier, P. Gonon, M. Bonvalot and A. Bsiesy, « Using plasma etching (RIE-ALE) and ions in Plasma ALD tool for Area Selective Deposition », *EMRS 2018*, Varsovie, Poland (*Invité*)

R. Gassilloud, **R. Vallat** and C. Vallée, « Selective deposition based on nucleation delay and in situ plasma etching », ASD 2017, Eindhoven, Netherlands

C. Vallée, R. Gassilloud, B. Pelissier, **R. Vallat**, V. Pesce, A. Chaker, O. Salicio, T. Grehl, P. Brüner, N. Posseme, P. Gonnon, M. Bonvalot and A. Bsiesy, « In situ and ex situ monitoring and metrology for the development of a selective deposition process », ALD 2018, Incheon, South Korea

B. Pelissier, **R. Vallat**, O. Salicio, R. Gassilloud and C. Vallée, « Etude par XPS quasi in situ de la croissance sélective de TiO_2 », ELSPEC 2018, Biarritz, France

C. Vallée, R. Gassilloud, **R. Vallat**, F. Pierrat, M. Aoukar, P. Kowalczyk, P.D. Szkutnik, P. Noé, A. Bsiesy and P. Gonon, « PECVD processes: Dual Frequency with pulsed liquid precursors and PEALD for selective deposition », AVS 2016, Nashville, USA

C. Vallée, R. Gassilloud, **R. Vallat**, F. Pierrat, M. Aoukar, P. Kowalczyk, P.D. Szkutnik, P. Noé, T. Wakrim and P. Gonon, « Développement de procédés plasmas pour la microélectronique: PECVD double fréquence à injection liquide pulsée et plasma ALD », Colloque plasma Québec 2016, Montréal, Canada (*Invité*)

R. Gassilloud, A. Marty, **R. Vallat**, M. Veillerot, A. Abbadie, P. Rodriguez, S. Favier, E. Nolot, N. Rochat, D. Jourde and C. Vallée, « Réduction par plasma d'hydrogène d'un substrat de Nickel durant un procédé de dépôt PEALD de Ta_2O_5 pour des applications ReRAMs », RAFALD 2015, Grenoble, France

R. Gassilloud, A. Marty, **R. Vallat**, M. Veillerot, A. Abbadie, P. Rodriguez, S. Favier, E. Nolot, N. Rochat, D. Jourde and C. Vallée, « Hydrogen plasma reduction of Nickel substrate during PEALD Ta_2O_5 deposition for ReRAM application », ALD 2015, Portland, USA

Posters en Conférence

R. Vallat, R. Gassilloud, B. Eychenne and C. Vallée, « Selective deposition of Ta_2O_5 by adding plasma etching super-cycles in plasma enhanced ALD steps », ALD 2016, Dublin, Ireland (*Prix du Meilleur Poster*)



Contributions

O. Salicio, **R. Vallat**, C. Vallée, B. Pélissier, V. Pesce and R. Gassilloud, « Analyses XPS in-situ des premiers cycles de croissance ALD : impact de l'état de surface sur la nucléation du TiO₂ », RAFALD 2017, Montpellier, France (*Prix du Meilleur Poster*)

V. Pesce, R. Gassilloud, A. Bsiesy, N. Posseme, C. Vallée, **R. Vallat**, M. Benz and O. Salicio, « Développement de voies de sélectivité par utilisation conjointe de procédés de dépôt et de gravure plasma », RAFALD 2017, Montpellier, France

Dépôts sélectifs d'oxydes de Titane et de Tantale par ajout d'un plasma de gravure dans un procédé PEALD pour application aux mémoires résistives

Résumé : Depuis l'apparition du circuit intégré, la performance des dispositifs semi-conducteurs est reliée à leur miniaturisation via le développement de procédés spécifiques tels que la lithographie. Néanmoins, la réduction des dimensions des dispositifs aux échelles nanométriques rend les étapes de patterning de plus en plus complexes et coûteuses (EUV, gestion de plusieurs passes de masque par couche et erreur de placement du/des masque(s) ...) et pousse les fabricants de puces à se tourner vers des méthodes alternatives. Dans le but de réduire les coûts de fabrication des circuits intégrés, une approche bottom-up reposant sur l'utilisation de procédés de dépôts sélectifs est désormais envisagée, au détriment des approches conventionnelles top-down basées sur les procédés de lithographie. La solution de dépôt par couche atomique (ALD) est une technique appropriée pour le développement d'un procédé sélectif en raison de sa très grande sensibilité à la chimie de surface. Ce procédé est appelé dépôt sélectif de zone (ASD pour Area Selective Deposition). Il est basé sur un traitement spécifique d'activation ou de désactivation des réactions chimiques de surface avec le précurseur et/ou le réactif en mode ALD. Ces modifications de réactivité peuvent être obtenues en utilisant une couche de germination (activation) ou des groupes organiques tels que des monocouches auto-assemblées (SAM) (désactivation). Une autre voie est de tirer parti du retard inhérent à la croissance (ou temps d'incubation) sur différents substrats. Dans cette thèse, nous avons développé un nouveau procédé ASD d'oxyde métallique en combinant un dépôt de couche atomique et une étape de gravure qui permet de bloquer la croissance sur substrat à base de silicium (Si, SiO₂ et SiN) versus un substrat métallique (TiN). L'étape de gravure est réalisée par addition de NF₃ dans un plasma d'oxygène tous les n cycles du procédé PEALD. Nous avons utilisé ce procédé pour le dépôt de deux oxydes actuellement à l'étude pour les applications de mémoires résistives non-volatiles : Ta₂O₅ et TiO₂. Le but des dépôts sélectifs pour l'application mémoire est de réaliser des points mémoires localisés métal/isolant/métal en intégration 3D verticale dite VRRAM.

Mots clés : Dépôts sélectifs, ALD, Plasma, Gravure atomique, XPS *in situ*, Mémoires résistives

Selective deposition of TiO₂ and Ta₂O₅ by adding plasma etching in PEALD process for resistive memories

Abstract: At advanced nodes, lithography starts to dominate the wafer cost (EUV, managing multiple mask passes per layer and pattern placement error...). Therefore, complementary techniques are needed to continue extreme scaling and extend Moore's law. Selective deposition and etching is one of them because they can be used to increase and enhance patterning capabilities at very low cost. From all the different deposition processes, Atomic Layer Deposition (ALD) is maybe the most suitable technique to develop a selective process due to its very good coverage property and its high surface sensitivity. This process is called Area Selective Deposition and is a selective deposition process for bottom-up construction. It is usually based on a specific surface activation or deactivation treatment in order to activate or limit / inhibit chemical reactions with the ALD precursor / reactant. This surface modifications are usually obtained by using seed layer (activation) or organic groups such as Self-Assembled Monolayers (SAM) (deactivation). Another pathway for selective area deposition with ALD is to take advantage of the inherent substrate-dependent growth initiation: this is inherent selectivity based on difference of nucleation delay. In this thesis, we have proposed a new ASD process of thin oxide by combining atomic layer deposition and etching step (super-cycle) for a 3D Vertical RAM integration. This allows the selective growth of a thin oxide on a metal substrate without deposition on an insulator and/or a semi-conductor substrate(s). The etching step is achieved by NF₃ addition in an oxygen plasma every n cycles of the PEALD process allowing (1) to etch the oxide layer on Si and/or SiO₂ surface while keeping few nanometers of oxide on TiN substrate and (2) to passivate this two surfaces and to add a new incubation time on Si or SiO₂ substrates. We used this process for the deposition of two oxides that are currently under study for non-volatile resistive memories applications: Ta₂O₅ and TiO₂. The intention for memory application is to realize a crosspoint memory in Back-End level from a pattern area or a trench area without the photolithography step.

Key words: Selective deposition, ALD, Plasma, Atomic etching, *in situ* XPS, Resistive memories