



**HAL**  
open science

# Analyse par XPS d'empilements High-K Metal Gate de transistors CMOS et corrélation des décalages d'énergie de liaison aux tensions de seuil

Charly Fontaine

► **To cite this version:**

Charly Fontaine. Analyse par XPS d'empilements High-K Metal Gate de transistors CMOS et corrélation des décalages d'énergie de liaison aux tensions de seuil. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2019. Français. NNT : 2019GREAT011 . tel-02336807

**HAL Id: tel-02336807**

**<https://theses.hal.science/tel-02336807>**

Submitted on 29 Oct 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 Nano Technologies**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Charly FONTAINE**

Thèse dirigée par **Thierry CHEVOLLEAU** ,  
codirigée par **Bernard PELISSIER**

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

## **Analyse par XPS d'empilements High- K Metal Gate de transistors CMOS et corrélation des décalages d'énergie de liaison aux tensions de seuil**

Thèse soutenue publiquement le **07 mars 2019**,  
devant le jury composé de :

**Dr, Arnaud, ETCHEBERRY**

Directeur de recherche, Institut Lavoisier -Versailles, Président

**Dr, Christine, ROBERT-GOUMET**

Maitre de conférences, Institut Pascal, Rapporteur

**Pr, Christophe, CARDINAUD**

Professeur des universités, Institut des matériaux Jean Rouxel,  
rapporteur

**Dr, Thierry, CHEVOLLEAU**

Ingénieur de recherche, LTM-CNRS, directeur de thèse

**Mr, Bernard, PELISSIER**

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

**Dr, Mickaël, GROS-JEAN**

Ingénieur, STMicroelectronics, Co-encadrant de thèse, invité









# REMERCIEMENTS

Comme ce travail de thèse n'aurait jamais été possible tout seul sans l'aide et le soutien de nombreuses personnes, je vais tout d'abord commencer ce manuscrit par la partie la plus lue d'une thèse, j'ai nommé les remerciements (original comme titre hein ?). Du coup vous allez voir, j'ai pris la décision de ne pas faire une version courte. Mais promis c'est un peu drôle quand même. Let's get it started !

Je vais tout d'abord commencer par remercier mes encadrants durant cette thèse, à commencer par Mickaël. Déjà merci d'être venu me chercher et de m'avoir proposé un stage il y a de cela maintenant 4 ans, alors que je n'y avais même pas postulé, et d'avoir eu suffisamment confiance en moi pour me proposer de continuer sur une thèse par la suite. Merci ensuite pour ta bonne humeur quotidienne, pour avoir toujours réussi à m'accorder du temps lorsque que j'en avais besoin durant ma thèse malgré tes responsabilités croissantes, et pour avoir réussi à garder une vision critique mais optimiste sur les résultats que je te présentais, ça m'aura à moi aussi permis de plus croire en mes capacités. Merci ensuite à Bernard et Thierry, votre vision plus externe de mes résultats par rapport au microcosmos qu'est ST m'aura permis d'avoir une vision plus globale de mon sujet et d'apprendre à remettre en question de manière plus importantes mes dires. Merci pour votre implication dans cette thèse malgré que la quasi-totalité de mes expériences se soient effectuées à ST et pour votre patience, notamment durant la rédaction mais aussi durant des réunions où je manquais parfois de recul.

Je tiens également à remercier les membres de mon jury, à commencer par Christine Robert-Goumet et Christophe Cardinaud pour avoir accepté d'être rapporteur de ma thèse. Je remercie également Arnaud Etcheberry pour avoir accepté de présider ce jury. Merci pour vos commentaires, remarques et autres questions qui auront été constructives mais également très intéressantes.

Je remercie également tous les collègues que j'ai côtoyés durant ces années, à commencer par les membres de l'équipe TT/EPI/HK, c'est-à-dire Julien, Lucie, Kristell, Remi, Nathalie, Olivier, Bilel, Denis, Didier, Fabien D, Franck, Maud, Christophe, Clément, Patrick et Christophe. Ce fut un plaisir de travailler en votre compagnie, dans la bonne humeur, et l'ambiance agréable qui régnait dans notre open space rendait le travail plus facile. Je remercie également mes équipes « adoptives », avec qui j'ai passé pas mal de temps durant cette thèse, à commencer par le WET, qui m'ont toujours bien accueilli malgré mon statut d'étranger, il m'est en effet arrivé de passer plus de pauses en votre compagnie qu'avec ma propre équipe (certains allant jusqu'à penser que je faisais partie du WET). Je remercie aussi bien évidemment l'équipe intégration 3D, 3Di ou TOS, peu importe votre vrai nom d'équipe, vous voyez de qui je veux parler, c'est-à-dire Fabienne, Simon, Sandrine, Alexis et Fabrice ! Merci pour votre bonne humeur, pour les (courtes) pauses cafés plein d'humour, de moquerie (dans le respect du code de conduite, n'est-ce pas Alexis) de culture et de gâteaux, et merci pour m'avoir invité de nombreuses fois à vos sorties escape game/restaurant.

Je vais maintenant m'attarder pour remercier mes amis grenoblois, car cette thèse m'aura aussi permis de rencontrer tout plein de gens formidables (et guillaume), je vais donc tenter de leur rendre hommage avec l'humour et la magnificence qui me caractérise. Je vais commencer par remercier les membres de la team Strasbourg, Joris, spécialiste en after génépi et whisky, toujours le dernier à repartir de la soirée (surtout quand il s'endort sur place), mais aussi spécialiste en minitel et autres inventions loufoques tel que la cheaper box, Antoine, plus communément appelé Loulou la

corneloutre, toujours partant pour lancer un singstar ou dormir sur un vélo d'appartement, et Pauline, intermittente du spectacle sur grenoble et spécialiste de la soirée canapé (parce que c'est une feignasse). Merci également à Leo, avec qui j'ai commencé mon aventure grenobloise lors d'un stage où nous avons partagé une collog qui m'as permis de commencer à sortir un peu (j'étais quand même beaucoup moins entraîné à l'époque, j'ai un jean troué pour en témoigner) !

Merci aussi à tous ceux que j'ai eu la chance de connaître à ST (et surtout qui ont eu l'immense privilège de me rencontrer). Attention ça fait beaucoup de gens (en même temps il fallait bien que je trouve des gens pour faire des pauses) :

Fabien, mon co-bureau dans l'éternel et co-organisateur d'évènement taillé sur mesure pour aller dans l'excès, qui m'a également sauvé de plusieurs mésaventures grecques (même si on n'a pas pu ramener ce fameux tuteur) et qui a tenté de m'inculquer le vocabulaire d'antan, tel que GSM ou bucolique. Marc, marcounet ou marco selon l'humeur du jour, procrastinateur de classe internationale (et je sais de quoi je parle), qui a réussi à trouver un boulot d'ingénieur sans aucun vrai diplôme, toujours en train de faire une connerie ou de préparer la prochaine. Longue vie à la coupe playmobil. Franck, alternant fantôme, et expert en tabouret et en bronzage. Kevin, alias Dylan, spécialiste de chant typique de la réunion, telle que « la montagne » (que ceux qui la connaisse en profite pour la chantonner un peu, ça ne vieillit pas), et de la randonnée post-cuite, ça dégrasse. Merci également à Shayma, pour ta bonne humeur (presque) permanente et surtout communicative, tes conseils de personne qui est déjà passée par là et ton amour du jeudi. Félicitations de nouveau à toi pour ton petit bout d'chou (qui devrait plus ou moins être arrivé quand tu liras ces quelques mots). Merci aussi aux deux petits jeunes du WET, Marina et Corentin, membres intermittents du fameux aquarium, dans lequel j'aurais certains jours passé plus de temps que dans mon propre bureau. Bandes de jeunes.

Merci à Guillaume, alias courgoulette, grelou de l'extrême, adepte des vêtements qui vont pas ensemble (j'aimerais revenir tout particulièrement sur une certaine chemisette quechua), nazi de la grammaire et curieux invétéré et insistant (pour ne pas dire langue de \*\*\*\*). Merci également à Loïc, spécialiste du tee-shirt noir et de la customisation de calendrier, tu resteras toujours un stagiaire pour moi. Je remercie aussi Marie, alias Felindra (désolé tu ne pouvais pas y échapper) toujours à l'écoute, pour avoir été présente de nombreuses fois pour moi, et pour être sûrement la seule personne que je connaisse qui a encore plus de thé que moi (même si tu as moins de thé que de paires de chaussures (62 si je me rappelle)). Merci à Kiki alias Kevin. Tes coupes de cheveux ont toujours été pour moi une inspiration... de moquerie. Et maintenant tu as aussi une moustache... Ce fut un plaisir de passer tant de fin de soirée (disons début de matinée) à philosopher en écoutant Pink ou Coldplay ! Merci à Mathilde, darling, tu auras été d'un grand secours pour moi durant cette thèse, et promis j'aurais l'occasion de te refaire ton gâteau préféré ! Un merci tout particulier à Evan, qui m'a montré la voie de la thèse, et avec qui j'ai pu constater la décroissance exponentiel d'entraîné à la rédaction, inversement proportionnel à la fréquence d'achat de bouteille de vodka à 2h du matin (même quand on est que 3) et le fait qu'on pouvait devenir ingénieur en ayant aucune connaissance sur notre sujet ! Un grand merci à Dam-Dam Deo alias Damien de la Pologne, même si tu n'aimes pas la couleur orange, pour avoir souvent été le seul à soutenir mon humour parfois (trop) décalé et surtout le seul à être capable d'avoir le même ! Tu permets de faire perdurer la tradition des thésards TT un peu fous, et je suis très content d'avoir passer la fin de ma thèse dans le même open space que toi. Longue vie à Jean-Pascal ! Merci également à Laura Despacito, ta contribution au bon déroulement de ma vie en thèse est arrivée sur le tard mais tu m'as quand même permis de garder ma (relative) santé mentale pendant la rédaction (et des fois j'étais pas glorieux) même si j'ai pu être déconcentré en présence de ton t-shirt guinness. Merci kid également pour ta franchise toujours utile. Je remercie aussi Marie (la blonde, et pas de sassénage) pour sa gentillesse et sa petite voix. Je suis content maintenant d'avoir plus souvent

l'occasion de venir t'embêter à ton bureau (enfin quand tu en as un). Travailles pas trop quand même, déjà que tu passes ta vie à être fatigué ! Merci également à Remi (p\*te, c'est gratuit, ça me fait plaisir), docteur es congès maternité, avec qui j'ai passé beaucoup de soirée pourtant en peu de temps, et que je remercie également de ne pas être arrivé plus tôt à ST sans quoi ma thèse se serait fini en expérience sur l'alcoolisme. Merci aussi à Ivane, qui va essayer de reprendre mon flambeau du thésard spécialiste en pause-café et en musique de merde (bon courage, la barre est haute, même si tu m'as l'air bien parti).

Merci également aux amis que j'ai croisé en-dehors du cadre Crolliens, à commencer par Carine, la reine de la bonne humeur et surtout du rire facile et très aigu ! Merci également à Léo, lélé, créateur des tukuche et co-participant de la fameuse expédition sans lunettes (et sans tong pour toi). Je n'oublie pas que mon aventure grenobloise a commencé avec toi visitant mon appartement avant même que je te connaisse ! Merci à Marine, une fille doté d'une énergie redoutable et de beaucoup de courage aussi, n'oublions pas qu'elle doit supporter Kevin.

Merci également dans le désordre à Fabrice, Charlotte, Yann, Fabien, Emilie, Jessie, Pascal, Franck Anastomose, Etienne et Samia, et bien d'autres ! J'en oublie sûrement et en réfléchissant un peu je trouverai d'autres personnes à remercier... Mais j'peux pas, j'ai aqualicorne ! Je vais aussi remercier le café, qui aura été, au même titre que la bière, une boisson très sociabilisante au cours de cette thèse, et pour qui, comme la bière, j'ai consacré trop de temps. Je remercie aussi feu ma fiat punto, facilement reconnaissable dans une foulditude de parking, ainsi que le concept de chaussure de mi-saison, qui aura fait l'objet de nombreuses moqueries à mon égard. En revanche, je ne remercie pas : les arbres grecs, Etienne Daho, coquille vide, les chiens voleurs de lunettes (en nocturne aussi peut être ?), le verre de trop, les Tuches, Meudon et les lendemains de mes séjours au Tord Boyaux.

On approche de la fin (enfin, me direz-vous, mais bon dieu qu'il s'étend sur ces remerciements ce type), il ne me reste maintenant que quelques personnes importantes à remercier.

Tout d'abord, comme Charly ne serait rien sans ses drôles de dames, je vais ici les remercier.

Un grand merci également à Adeline, ma chouquette : Je ne regrette pas que nos parcours nous ais amené à nous recroiser après que l'on se soit (cordialement) ignorés en prépa. Tu auras aussi été d'un grand secours moral durant cette thèse, illuminant de tes cheveux de paille mes journées parfois difficile, merci d'être génial. Le fait qu'on soit tous les deux autant pas fait pour une thèse nous aura quand même bien servi ! Ne pars pas trop loin après ta thèse quand même s'il te plait.

J'aimerais également remercier tout spécialement Laure, aka Boulette, avec qui j'ai parcouru beaucoup de chemin (pardon pour cette vanne). Cette thèse aurait été beaucoup beaucoup plus compliqué sans ta présence. Merci d'avoir toujours été là, dans les bons comme dans les mauvais moments (et pour m'avoir supporté même quand j'étais insupportable et/ou exaspérant, beaucoup aurait abandonné à ta place), tu as été mon pilier grenoblois et je suis content que tu ais réussi à voguer vers de nouveaux cieux Tourangeaux (vous ne trouvez pas que c'est moche comme nom d'habitants ?). Je te souhaite tout plein de bonnes choses là-bas mais bon toute façon je viendrais te voir pour m'en assurer !

Enfin j'aimerais remercier ma famille, qui m'a toujours soutenu et à toujours cru en moi. C'est grâce à vous que j'en suis là et je suis vraiment fier de faire partie d'une famille comme la nôtre. Un merci surtout à mes parents, les meilleurs existants, je crois que vous avez à peu près réussi votre travail avec moi. Merci aussi à mes deux sœurs géniales, Mary et Soraya pour m'écouter quand on arrive à être disponible en même temps, ainsi qu'à mes deux beaufs, Adrien et Stéphane. Un gros

bisous à mon neveu préféré (le seul aussi ça aide mais c'est pas une raison), Eliott, le plus mignon de tout les bébés.

Comme disait Jean-Louis Aubert, « Voilà, c'est fini ». Une dernière fois, merci à tous, cette réussite est aussi là votre car rien n'aurait été possible sans vous, et félicitations pour avoir été au bout de ces longs remerciements. A bientôt pour de nouvelles aventures, et comme l'autre disait, « leffe toi et marche » !

Bisous bisous

Dr Fontaine





# SOMMAIRE

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : Contexte historique et scientifique du sujet – plan de l'étude .....</b>	<b>5</b>
<b>I/ Contexte de l'étude .....</b>	<b>6</b>
I-1) Le transistor MOS et la naissance de la micro-électronique .....	6
I-2) La course à la miniaturisation et la loi de Moore .....	8
I-3) Introduction de nouvelles stratégies industrielles .....	10
<b>II/ Etat de l'art de l'empilement high K/métal gate .....</b>	<b>14</b>
II-1) Les diélectriques .....	14
II-2) L'architecture high k-metal gate .....	19
II-3) Contraintes liées à l'architecture high k -metal gate.....	23
II-4) Limitations des techniques de caractérisations actuelles .....	28
II-5) Problématique de l'étude .....	30
<b>Bibliographie .....</b>	<b>32</b>
<b>Chapitre 2 : Dispositifs expérimentaux.....</b>	<b>37</b>
<b>I/ Procédés de fabrications pour l'élaboration de l'empilement .....</b>	<b>38</b>
I-1) Préparation du substrat .....	38
I-2) Croissance de l'oxyde interfacial SiO <sub>2</sub> .....	40
I-3) Dépôt du matériau à haute permittivité diélectrique .....	42
I-4) Dépôt de la grille métallique.....	43
I-5) Traitements thermiques utilisés dans le cas des études paramétriques.....	44
I-6) Echantillons étudiés .....	45
<b>II/ Méthodes de caractérisation .....</b>	<b>47</b>
II-1) La spectrométrie XPS .....	47
II-1-1 Principe de base et historique.....	47
II-1-2 Principe physique .....	48
II-1-3 Dispositif expérimental .....	55
II-1-4 Instrumentation XPS utilisé lors de cette étude .....	57
II-1-5 Analyse des spectres .....	58
II-1-6 Mesure d'épaisseur .....	60
II-1-7 Effet de charging XPS.....	61
II-2) La méthode COCOS : description et domaine d'application .....	62
II-3) Utilisation d'un logiciel de simulation de diagramme de bandes.....	67
II-4) Utilisation de la spectroscopie XPS pour étudier l'effet de la présence de charges dans un empilement high K metal gate .....	72
<b>III/ Conclusion du chapitre .....</b>	<b>77</b>

<b>Bibliographie .....</b>	<b>78</b>
<b>Chapitre 3 : Etude de la faisabilité et de la validité de la méthode.....</b>	<b>81</b>
<b>I/ Etude de la validité de la méthode XPS .....</b>	<b>82</b>
I-1 Phénomène d'accumulation de charges .....	82
I-2 Reproductibilité de la mesure XPS .....	83
I-3 Répétabilité de la mesure XPS et des procédés de fabrication .....	86
<b>II/ Test de la méthodologie : Effet du recuit sur un empilement Si/SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>/TiN .....</b>	<b>90</b>
II-1 Analyse des spectres XPS du titane .....	91
II-2 Analyse des spectres XPS de l'hafnium .....	92
II-3 Analyse des spectres XPS du silicium .....	94
II-4 Interprétation des décalages observés .....	95
II-5 Simulation des effets des plans de charges induit par le recuit .....	96
<b>III/ Validation de la méthodologie dans le cas de la variation de la température de recuit pour un empilement Si/SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>/TiN.....</b>	<b>99</b>
III-1 Analyse des spectres XPS .....	99
III-2 Comparaison des résultats en utilisant différents logiciels de traitement des spectres .....	102
III-3 Evolution de la valeur de $\Delta(\text{TiSi})$ en fonction de la température .....	104
III-4 Effet de la recroissance du SiO <sub>2</sub> sur le $\Delta(\text{TiSi})$ .....	105
III-5) Intégration de la mesure COCOS à notre protocole de mesure .....	106
III-5-1 Intérêt du recuit avant le dépôt du nitrure de titane pour la mesure COCOS .....	106
III-5-2 Analyse des résultats XPS .....	107
III-5-3 Comparaison des résultats obtenus par XPS à l'évolution de la charge totale .....	109
III-5-4 Simulation des variations de potentiel électrostatiques observés .....	110
III-5-5 Etude physico-chimique du comportement de l'échantillon recuit à 900°C.....	114
III-6 Tentative d'application de la méthode avec un spectromètre de laboratoire .....	115
<b>III/ Conclusion du chapitre .....</b>	<b>121</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>123</b>
<b>Chapitre 4 : Application de la méthode à d'autres conditions de procédés et d'autres empilements .....</b>	<b>127</b>
<b>I/ Etude de l'effet de la durée du recuit sur l'empilement Si/SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>/TiN .....</b>	<b>128</b>
I-1) Etude de la variation du temps de recuit à 500°C .....	128
I-1-1 Présentation des échantillons étudiées .....	128
I-1-2 Analyse des résultats .....	129
I-2) Etude de la variation du temps de recuit à 800°C .....	131

I-2-1	Présentation des échantillons étudié .....	131
I-2-2	Analyse des résultats .....	132
I-2-2-1	Analyse des résultats XPS .....	132
I-2-2-2	Comparaison avec l'évolution de l'épaisseur du SiO <sub>2</sub> .....	133
I-2-3	Variation de la durée d'un recuit précédant le recuit TiN et analyse COCOS .....	134
I-3)	Conclusion intermédiaire .....	137
<b>II/</b>	<b>Etude d'empilements high K/ Metal Gate contenant de nouveaux matériaux .....</b>	<b>138</b>
II-1)	Modification de la grille métallique par dopage du nitrure de titane avec de l'aluminium .....	138
II-1-1	Description et plan de l'étude .....	138
II-1-2	Comparaison TiN/TiAlN avant recuit .....	139
II-1-3	Comparaison TiN/TiAlN après recuit .....	142
II-1-4	Etude de la diffusion de l'aluminium .....	145
II-2)	Remplacement du dioxyde d'hafnium par de l'alumine .....	148
II-2-1	Description et plan de l'étude .....	148
II-2-2	Analyse des spectres XPS des échantillons contenant de l'alumine déposée avec le précurseur H <sub>2</sub> O .....	149
II-2-3	Analyse des spectres XPS des échantillons contenant de l'alumine déposée avec le précurseur O <sub>3</sub> .....	152
II-2-4	Effet du co-précurseur durant le dépôt d'alumine .....	154
II-3)	Validation finale de la méthodologie par comparaison entre $\Delta(\text{TiSi})$ et $V_{th}$ pour un empilement Si/SiON/HfO <sub>2</sub> /TiN .....	156
<b>III/</b>	<b>Conclusion du chapitre .....</b>	<b>159</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>.....</b>	<b>161</b>
<b>Conclusion</b>	<b>.....</b>	<b>163</b>

# **Introduction générale**

L'industrie de la microélectronique, depuis son avènement il y a environ 50 ans, a révolutionné notre mode de vie. Cette industrie a permis des progrès technologiques importants dans de nombreux domaines, certains évidents tels que l'informatique ou la téléphonie. En effet, de nos jours, à peu près n'importe quel téléphone possède un processeur plus puissant que celui d'un ordinateur datant de plus de 10 ans. En outre, c'est l'amélioration de la performance des composants électroniques qui a rendu possible la globalisation de l'internet et des services web, ainsi que l'apparition du paiement par carte bancaire. Mais la microélectronique a aussi permis la révolution de l'industrie de manière générale, grâce à l'implémentation de l'automatisation des procédés dans les usines. D'autres domaines bénéficient également de ces progrès technologiques tels que la santé, l'automobile ou même la production agricole par exemple.

L'évolution de ces différents secteurs d'activités reposant désormais en grande partie sur les avancés technologiques du monde de la microélectronique, il est nécessaire pour ce dernier d'être en constante amélioration. Depuis la fin des années 60, l'industrie de la microélectronique est donc dans une course permanente pour améliorer les performances des dispositifs électroniques et réduire leur coût de fabrication, induisant ce qu'on appelle une course à la miniaturisation. Une loi a même été inventée pour prédire à quelle vitesse cette miniaturisation allait se produire, connue sous le nom de Loi de Moore. Cette loi prédit que le nombre de transistors par circuit de même taille allait doubler, à prix constants, tous les 18 mois.

Cette miniaturisation a nécessité une adaptation permanente des acteurs du monde de la microélectronique, chaque nouveau nœud technologique causant la réduction de toutes les dimensions d'un transistor. Notamment, à partir des années 2000, la taille d'un transistor et plus spécifiquement la réduction de l'épaisseur de l'oxyde de grille est telle que l'utilisation de l'oxyde de silicium pose des problèmes de courant de fuite. Cela induit des pertes importantes au niveau des performances du transistor et un besoin en puissance fournie au transistor plus importants. Ce phénomène a induit l'apparition de nouveaux matériaux dans les empilements de grilles, les oxydes dit "high-k", c'est à dire des oxydes ayant une constante diélectrique plus élevée. Ces matériaux n'étant pas compatibles avec la grille de silicium poly-cristallin utilisé à cette époque pour des raisons, entre autres, de qualité d'interface, il a également été nécessaire d'introduire des grilles composés d'éléments métalliques, donnant naissance à une nouvelle architecture nommée "architecture high-k metal gate", ou HKMG.

Si ce nouvel empilement permet d'augmenter l'épaisseur de l'isolant séparant le canal et la grille des transistors, ce qui permet de diminuer les courants de fuite tout en gardant un couplage capacitif suffisant, de nouvelles difficultés liées à cette architecture apparaissent, comme le contrôle de la densité de défauts dans le diélectrique high-k. De fortes densités de défauts, comme des lacunes d'oxygène par exemple, conduisent généralement à la dégradation de la mobilité des porteurs de charge dans le canal des transistors par interaction électrostatique, au mauvais contrôle de la tension de seuil des transistors, ou à des problèmes de fiabilité. La complexité de ce nouvel empilement a en outre induit une instabilité de la tension de seuil, cette dernière étant devenue plus sensible aux variations des procédés de fabrication du transistor. Il est donc par conséquent moins aisé de prédire sa valeur.

Une compréhension des phénomènes induisant cette instabilité en fonction des différents paramètres de procédés permettra à STMicroelectronics de pouvoir optimiser son processus de fabrication en fonction de ceux-ci et ainsi obtenir des produits possédant des propriétés électriques fiables. Or, à l'heure actuelle, le seul moyen d'obtenir des informations sur la dépendance de la tension de seuil aux procédés de fabrication est de faire des mesures C-V nécessitant l'intégration complète des transistors. Cette intégration est à la fois coûteuse et nécessite un temps important, souvent peu compatible avec les besoins industriels.

L'objectif de cette thèse s'inscrit dans cette problématique et se concentre sur l'obtention d'une méthode fiable et rapide utilisant la spectroscopie XPS pour obtenir des informations sur l'évolution des variations de potentiel électrostatique due au variation de procédés. Il sera également question ici d'évaluer la corrélation de ces variations de potentiel électrostatique à la présence de charges dans l'empilement et à la tension de seuil du transistor utilisant l'empilement en question.

Nous allons donc tenter de répondre à cette problématique dans ce manuscrit, qui s'articulera autour de quatre chapitres.

Dans le premier chapitre sera présenté le contexte de cette étude, d'un point de vue historique puis scientifique. Il sera notamment détaillé les difficultés de maîtrise de la structure high-k metal gate et les différents phénomènes à l'origine des instabilités précédemment évoquées. Cela nous permettra, à la fin de ce chapitre, de définir de manière précise la problématique de cette étude ainsi que la manière dont celle-ci sera adressée.

Dans le deuxième chapitre, nous nous attarderons tout d'abord sur la description des différentes étapes du procédé de fabrication des échantillons utilisés dans le cadre de cette étude. Nous détaillerons ensuite les différentes techniques de caractérisation utilisées durant cette étude, en apportant une attention particulière à la spectroscopie XPS, cette dernière étant au cœur de ces travaux.

Le troisième chapitre s'intéressera à la méthodologie mise en place durant cette thèse pour étudier les variations de potentiel électrostatique par XPS ainsi qu'à la validation de cette méthodologie. Pour cela, des études de reproductibilité et de répétabilité seront effectuées, et il sera également discuté des spécificités de l'outil de mesure utilisé durant cette étude. Cette validation sera présentée à travers l'exemple de l'étude de l'effet du recuit sur l'empilement Si/SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>/TiN, exemple déjà connu de la littérature. L'étude de la variation de la température de recuit nous permettra ensuite de confirmer cette méthode par l'implémentation à notre protocole de mesure des résultats issus de la méthode COCOS, qui nous permet de comparer les résultats obtenus par XPS à la quantité de charges présentes dans l'empilement.

Le quatrième et dernier chapitre de cette étude consistera en la mise en application de cette méthodologie. Cette mise en application sera fait en étudiant l'impact de la durée du recuit sur l'empilement étudié dans le chapitre 3, soit Si/SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>/TiN, mais également en utilisant cette méthodologie sur d'autres empilements, en remplaçant tour à tour la grille métallique, l'oxyde de grille dit oxyde high-k et l'oxyde interfacial. Ces différentes expériences nous

permettront de définir les conditions nécessaires pour que cette méthode soit applicable mais permettront également, dans le cas du remplacement de l'oxyde interfacial, la confrontation des résultats obtenus par XPS aux valeurs de tension de seuil obtenues par C-V sur des transistors intégrés.

Enfin, une conclusion générale synthétisera les résultats obtenus durant cette étude, et présentera les perspectives de ce travail.

# **Chapitre 1 :**

## **Contexte historique et scientifique du sujet – plan de l'étude**

---

Dans ce premier chapitre, nous allons nous intéresser au contexte général encadrant cette étude, ce qui nous permettra de comprendre les enjeux économiques et scientifiques entourant un monde complexe tel que celui de la microélectronique, mais également les motivations nous ayant poussé à effectuer cette étude. Pour cela, un court historique du monde de la micro-électronique et de l'évolution du transistor sera effectué. Cela nous amènera à introduire les nouveaux matériaux utilisés pour s'adapter à cette évolution, et à introduire ainsi le contexte scientifique de cette étude. Nous parlerons enfin de la problématique de cette dernière.

---

## **I/ Contexte de l'étude**

### **I-1) Le transistor MOS et la naissance de la micro-électronique**

L'origine de la microélectronique repose sur l'invention, en 1906, de la lampe triode par l'ingénieur américain L. De Forest [1]. Ce dispositif permet, pour la première fois, d'amplifier un signal électronique, ce qui révolutionnera des domaines tels que la radiodiffusion ou les communications longues distance. Cette lampe se compose de trois électrodes, l'anode, la cathode et la grille, qui sont toutes contenues dans une enceinte de verre mise sous vide. Son principe repose sur une émission d'électrons réalisée par application de chauffage au niveau de la cathode. Ces électrons sont ensuite guidés selon un champ électrique créé entre l'anode et la cathode. Enfin, le courant entre l'anode et la cathode est modulé grâce à une tension appliquée au niveau de la grille permettant la création d'un champ électrique secondaire. Cependant, le défaut de ce premier transistor repose sur le fait qu'ils nécessitent une consommation énergétique très importante. La création de systèmes plus économes, mais également plus fiables s'avère donc une nécessité pour globaliser l'utilisation de ce nouveau type de dispositif.

C'est environ 20 ans plus tard que ce vœu sera exaucé. En effet, en 1925, le physicien J. Lilienfeld dépose un brevet dans lequel est conceptualisé une triode à l'état solide permettant de contrôler un courant entre deux solides conducteurs en appliquant un potentiel sur une troisième électrode placée au centre des deux [2]. Ce concept sera la base de ce qui sera par la suite appelée le transistor à effet de champ ou FET pour Field Effect Transistor. Cependant, les avancées techniques et technologiques de l'époque ne permettent pas de concrétiser les idées de Lilienfeld.

Cela sera le cas jusqu'en 1947, date à laquelle J. Bardeen, W. Brattain et W. B. Shockley mettent au point un transistor dit bipolaire, qui sera réalisé sur un substrat de germanium [3]. Ce transistor est nommé bipolaire ou à doubles-jonctions car il utilise deux types de porteurs de charges, les électrons et les trous, pour assurer le passage du courant en son sein. Cette invention leur permettra par la suite de remporter le prix Nobel en 1956. En 1954, c'est le premier transistor en silicium qui est réalisé par l'entreprise Texas Instrument, mais ce n'est qu'à la toute fin des années 50 que l'industrialisation des transistors se développe, grâce à l'utilisation de transistors au sein de circuits intégrés fraîchement inventés. Cette nouvelle combinaison de composants électroniques permet le développement de nouvelles applications et de toucher de nouveaux marchés tel que l'informatique, qui sera complètement révolutionné par ces innovations.

La dernière grande évolution de l'industrie des semi-conducteurs intervient en 1960 avec la création du premier transistor de structure « métal-oxyde-semi-conducteur » à effet de champ (MOSFET) très proche du transistor actuel [4]. Ce type de transistor au sein de circuits intégrés sera ensuite utilisé seulement quelques années plus tard, après maturation des

procédés industriels. La voie est désormais ouverte pour la création de circuits intégrés à bas-coûts et performants.

Ce transistor MOSFET est, encore aujourd'hui, le dispositif élémentaire permettant de coder l'information numérique. Son fonctionnement est expliqué ici à travers le schéma de sa structure représenté figure 1.

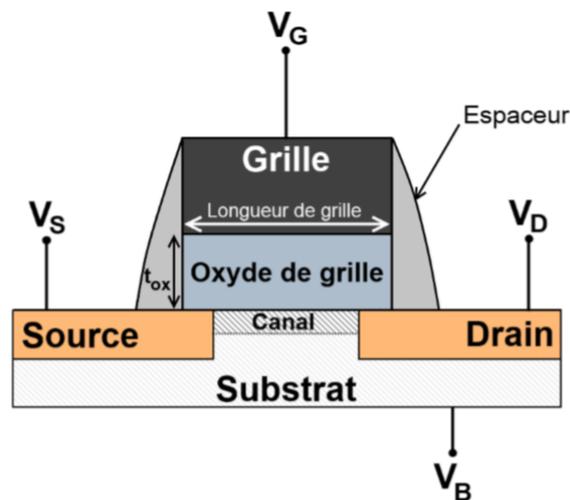


Figure 1 : architecture planaire d'une structure MOS

On peut voir sur ce schéma que le transistor est divisé en quatre zones électriquement contrôlables : la grille, la source, le drain et le substrat. Entre la grille et le substrat se situe un oxyde diélectrique, dont le but est de ne pas mettre en court-circuit ces deux éléments. Les deux espaceurs sur les flancs de la grille permettent d'assurer la protection de l'empilement. Enfin, les dimensions caractéristiques principales des transistors sont la longueur de grille, et l'épaisseur d'oxyde  $t_{ox}$ .

La polarisation de la grille (différence de potentiel  $V_{GB}$  entre la grille et le substrat) crée un champ électrique vertical qui permet de moduler la densité de porteur libre dans le canal. Par exemple dans le cas d'un transistor nMOS, le substrat dopé p a majoritairement des trous chargés positivement en tant que porteur. Par conséquent, en appliquant une tension positive sur la grille, la zone du substrat proche de l'interface avec l'oxyde va peu à peu s'appauvrir en trous. Cela va engendrer, lorsque le champ électrique deviendra suffisamment fort, la formation d'un canal de conduction entre la source et le drain. En effet, les électrons devenus majoritaires (régime d'inversion) vont à ce moment pouvoir circuler, permettant la création d'un courant électrique. La tension à partir de laquelle se crée le canal de conduction se nomme tension de seuil, que l'on note également  $V_t$ , pour threshold voltage.

La polarisation horizontale, quant à elle, est réalisée en appliquant une différence de potentiel entre la source et le drain (couramment nommée  $V_{SD}$ ). Le champ électrique résultant permet de guider les porteurs de la source vers le drain lorsque le canal de conduction entre ces deux zones existe.

En résumé, on peut comparer le transistor MOS à un interrupteur contrôlable électriquement. Son état passant correspond à un 1, son état bloquant à un 0. Ce principe a permis au transistor MOS de s'imposer dans de multiples applications comme le stockage de l'information sous forme de bit, ou dans le traitement de l'information numérique. Pendant de nombreuses années, l'empilement de grille était composé d'un substrat de silicium, d'un l'oxyde de grille  $SiO_2$ , et d'une grille du silicium poly-cristallin dopé, mais des évolutions ont été nécessaires, comme nous allons le voir par la suite.

## **I-2) La course à la miniaturisation et la loi de Moore**

Afin de répondre à la demande croissante du grand public, l'industrie de la microélectronique doit proposer des produits toujours plus performants que ce soit en termes de vitesse, de capacité de calcul, de prix, de fiabilité ou de consommation électrique. Depuis l'apparition des premiers transistors, les progrès technologiques et scientifiques réalisés dans le domaine de la fabrication des circuits intégrés ont induit la réduction des dimensions des transistors MOS mais également des interconnexions. La miniaturisation des composants, principalement liée à l'amélioration des équipements et des procédés technologiques de gravure et de lithographie, a donc, par conséquent, permis au fil des années d'améliorer les performances et de réduire les coûts de fabrication. En effet, les dimensions d'un transistor étant plus petites, la densité d'intégration des transistors s'en retrouve plus importante, ce qui induit donc à la fois des coûts de fabrication moins grands en même temps qu'une amélioration des performances du circuit.

En 1965, Gordon Moore, l'un des trois co-fondateurs de la compagnie informatique Intel, prédit que le nombre de transistors par circuit va, à prix constant, être multiplié par 2 chaque année, et cela tous les ans [5]. Cette théorie est rapidement nommée «Loi de Moore». En 1975, cette loi est corrigée, avec une fréquence du doublement du nombre de transistors de 2 ans au lieu d'un. On illustre ici cette loi figure 2.



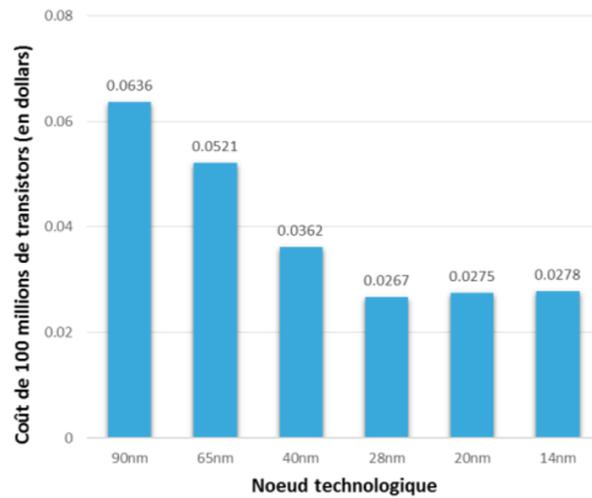


Figure 3 : Evolution du cout des transistors en fonction des nœuds technologiques

C'est pour répondre à ces nouveaux défis que les industriels travaillent actuellement sur des alternatives aux technologies conventionnelles, tel que le Fin-FET ou encore la technologie FD-SOI, comme nous allons le voir dans la prochaine partie.

### I-3) Introduction de nouvelles stratégies industrielles

Dans le but de répondre aux besoins technologiques croissants, les acteurs majeurs du monde de la microélectronique sont parvenus à repousser les limites actuelles en optant pour des alternatives innovantes par rapport aux technologies conventionnelles. C'est pour cette raison que la compagnie Intel a mis au point une intégration dite 3D en proposant un nouveau transistor : le Fin-FET (Fin Field Effet Transistor). Ce transistor est composé d'un aileron, "fin" en anglais que l'on grave dans le silicium. La grille est ensuite déposée sur cet aileron. La grille recouvre donc trois côtés de l'aileron, ce qui permet d'obtenir un contrôle électrostatique de bonne qualité. Une représentation schématique de cette architecture est représenté figure 4.

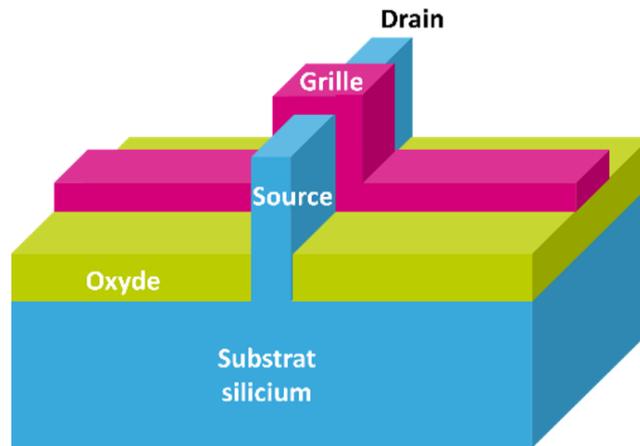


Figure 4 : Représentation schématique d'un transistor FinFET

Un autre exemple d'alternative innovante mise en place pour contourner les limites du transistor planaire est le transistor à grille enrobante, que l'on nomme également GAA pour Gate All Around, ou NWFET pour Nanowire Field Effect Transistor. Ce type de transistor a été développé notamment par IBM. Son principe repose sur le fait que l'on façonne un canal de silicium sous forme d'un nanofil que l'on entoure complètement par la grille. Les avantages majeurs de cette technologie sont d'améliorer de manière très importante le contrôle électrostatique du canal de conduction, plus encore que la technologie FinFET, mais également de s'affranchir des effets de canaux courts des nœuds technologiques avancés. On a représenté schématiquement cette architecture figure 5.



Figure 5 : Représentation schématique d'un transistor à grille enrobante (GAA)

Ces deux dernières technologies sont très prometteuses et permettent d'atteindre de hautes performances à courant faible. Néanmoins, elles possèdent comme défaut majeur de nécessiter un nombre d'étapes de fabrication plus importantes ainsi que de nouveaux équipements de production, et donc par conséquent un investissement dans la recherche important et un coût de fabrication bien plus élevé.

C'est pour cette raison que certains fabricants de transistors ont choisi d'opter pour des innovations pouvant s'adapter aux technologies planaires. C'est le cas de STMicroelectronics, qui a pris le parti de déployer une stratégie d'intégration sur des substrats dit FDSOI pour Fully Depleted Silicon On Insulator à partir du nœud technologique 28nm.

Les substrats SOI pour Silicon On Insulator remplacent dans cette technologie les substrats traditionnels composés de silicium pur. On retrouve dans ces substrats un oxyde de silicium, aussi appelé BOx, pour Buried Oxide, soit un oxyde enterré qui se situe entre la zone active et le substrat. On a représenté sur la figure 6 un schéma d'un transistor FDSOI.

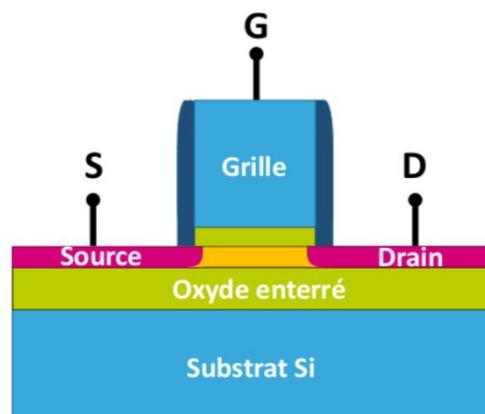


Figure 6 : représentation schématique d'un transistor FDSOI

La couche d'oxyde enterré a pour fonction de diminuer les capacités parasites entre la source et le drain et également de confiner les électrons dans le canal. Cela permet ainsi de diminuer grandement l'intensité des courants de fuite entre les jonctions et le substrat de silicium. On obtient donc en conséquence une vitesse de commutation plus importante que dans le cas d'une architecture conventionnelle, ainsi qu'une consommation en énergie du transistor plus faible.

Ces substrats SOI ont pu être commercialisés de manière industrielle grâce au procédé Smart-Cut®, développé par M. Bruel et al. [7] et par la société Soitec, qui est également la société produisant actuellement ces substrats. On notera ici que ce processus de Smart-Cut® s'adapte au transfert de n'importe quel matériau sur l'oxyde enterré, ce qui possède également l'avantage d'obtenir facilement des substrats de silicium contraint sur isolant, appelés sSOI ou strained SOI ou de Silicium-Germanium sur isolant, appelés SGOI. Le fait de fabriquer des transistors sur ces substrats permet d'obtenir des films de conduction complètement désertés, c'est pourquoi on appelle ces substrats de substrats FDSOI pour Fully Depleted SOI, soit un SOI complètement déplété.

L'avantage principal de cette intégration est donc d'améliorer les performances du transistor. Mais elle possède également comme atout de permettre l'augmentation de la densité de composants sur une même puce. En effet, les dispositifs étant isolés les uns des autres grâce à la couche d'oxyde enterrée, il n'est plus nécessaire d'isoler les transistors les uns par rapport aux autres à l'aide de caisson d'isolation. Enfin, contrairement au transistor FinFET ou GAA, le FDSOI conserve une architecture planaire, ce qui rend sa fabrication plus aisée et donc moins coûteuse.

Outre ces innovations technologiques permettant d'augmenter de façon toujours plus importantes les performances des transistors, les acteurs majeurs de la microélectronique ont également dû faire face à d'autres challenges. L'un d'entre eux était le fait que les matériaux utilisés pour l'empilement de grille jusqu'alors n'étaient pas adaptés à la fabrication de transistors de plus petites dimensions. Par exemple, la réduction des dimensions a induit la réduction de l'épaisseur de l'oxyde de silicium interfacial, qui n'était par conséquent plus assez épais pour isoler électriquement le canal du reste de l'empilement. Pour contourner ce problème, il a été choisi de faire appel à un nouvel empilement, que l'on appelle High K/Metal Gate, qui est composé notamment d'un matériau diélectrique et d'une grille métallique. Nous allons, dans la prochaine partie, détailler cette architecture ainsi que ces contraintes de manière plus approfondie.

## **II/ Etat de l'art de l'empilement high K/métal gate**

### **II-1) Les diélectriques**

Avant de rentrer dans le détail de l'architecture high k/ Metal gate, nous allons tout d'abord ici nous intéresser à la définition du matériau diélectrique, et de son comportement sous l'effet d'un champ électrique. La connaissance du comportement de ce matériau est ici importante car c'est sur lui que repose le principe de cette architecture.

Un diélectrique est un isolant électrique contenant peu de charges libres. Au contraire d'un matériau conducteur, ces charges ne peuvent se déplacer que sur de courtes distances sous l'effet d'un champ électromagnétique car elles sont piégées. Il ne peut donc pas avoir circulation d'un courant électrique. Malgré cela, il peut y avoir des déplacements de charges à l'échelle locale, soit moléculaire ou atomique, sous l'action d'un champ électromagnétique. Ce phénomène induit la polarisation du matériau et donc la formation de dipôles. Cette habilité à se polariser est ce qu'on appelle la polarisabilité.

On peut quantifier la capacité à se polariser d'un matériau en calculant la polarisation  $P$ , cette valeur correspondant au moment dipolaire par unité de volume, et étant définie comme :

$$\vec{P} = \frac{\langle d \rangle}{V} = \frac{1}{V} \sum q_i * d_i$$

Où  $V$  est l'unité de volume à considérer,  $\langle d \rangle$  est la moyenne du moment dipolaire au sein de ce volume,  $\langle d \rangle$  étant égale à la somme sur  $i$  du produit entre la charge  $q_i$  et son vecteur position  $d_i$ .

Le degré de polarisabilité du matériau diélectrique sous l'effet d'un champ électrique se quantifie à l'aide d'une grandeur que l'on nomme susceptibilité électrique et que l'on note  $\chi_e$ . Cette grandeur relie le champ électrique  $E$  à la polarisation  $P$  par la relation suivante :

$$\vec{P} = \epsilon_0 * \chi_e * \vec{E}$$

Où  $\epsilon_0$  est la permittivité diélectrique du vide.

La susceptibilité diélectrique du matériau est reliée à sa permittivité relative  $\epsilon_r$  par la relation suivante :

$$\chi_e = \epsilon_r - 1$$

En conséquence, plus la susceptibilité électrique, ou permittivité relative du matériau est élevée, et plus la polarisation sera forte sous l'effet d'un champ électrique.

La polarisation électrique est due à quatre effets physiques principaux à l'échelle microscopique que nous allons ici détailler [8]:

1. La polarisabilité électronique, phénomène toujours présent, est induite par le déplacement d'électrons par rapport au noyau, et par la déformation des nuages électroniques présent au dans le matériau. Cela consiste de manière plus simple à la réponse des atomes à l'effet du champ extérieur.

2. La polarisabilité ionique, quant à elle, est principalement présente dans les solides ioniques. En effet, ces solides, par nature, ont des dipôles dans leur structure. Dues à la symétrie cristalline de ces solides, ces dipôles se compensent mais lorsqu'un champ électrique est appliqué sur ces matériaux, on observe un léger déplacement des ions par rapport leur position d'équilibre, ce qui conduit à un moment dipolaire non nul.

3. La polarisabilité d'orientation ou dipolaire apparait dans un matériau lorsque ce dernier contient initialement des dipôles. En l'absence de champ électrique, ces dipôles s'orientent de façon aléatoire, ce qui a pour résultat un moment dipolaire global nul. En revanche, sous l'effet du champ électrique, ces dipôles s'alignent, ce qui est à l'origine de l'apparition d'un moment dipolaire moyen non nul.

4. La polarisation d'interface est elle présente lorsque qu'on a une accumulation de charge soit à une interface entre deux matériaux, soit entre deux régions au sein du même matériau. Tout matériau contient des imperfections, que ce soit des défauts, des impuretés ou encore d'autres porteurs de charges mobiles. Sous l'influence d'un champ électrique, des charges peuvent alors s'accumuler soit de part et d'autre de l'électrode soit au niveau des joints de grains dans le cas d'un diélectrique hétérogène, ce qui va engendrer la formation d'un moment dipolaire non nul. On notera que cette dernière polarisation est la plupart du temps négligeable par rapport aux trois précédentes sources de polarisation. Toutefois, elle peut être importante dans les dispositifs à basse fréquence ou pour la conversion d'énergie (condensateurs électrochimiques, capacité de double couche).

On a ici représenté schématiquement les trois mécanismes de polarisation principaux sur la figure 7.

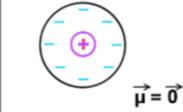
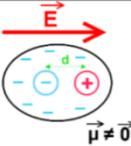
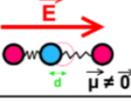
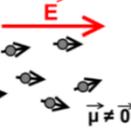
	$\vec{E} = \vec{0}$	$\vec{E} \neq \vec{0}$
<b>Polarisabilité électronique</b>	 $\vec{\mu} = \vec{0}$	 $\vec{\mu} \neq \vec{0}$
<b>Polarisabilité ionique</b>	 $\vec{\mu} = \vec{0}$	 $\vec{\mu} \neq \vec{0}$
<b>Polarisabilité dipolaire</b>	 $\vec{\mu} = \vec{0}$	 $\vec{\mu} \neq \vec{0}$

Figure 7 : représentation schématique des principaux mécanismes de polarisation d'un diélectrique

Dans le cas où sont présents les mécanismes de polarisation électronique, ionique et dipolaires, la valeur moyenne du moment dipolaire induit par une molécule se calcule tel que :

$$\mu_{\text{moy}} = (\alpha_e + \alpha_i + \alpha_d) * E_{\text{local}}$$

Avec  $\alpha_e$ ,  $\alpha_i$  et  $\alpha_d$  respectivement les valeurs de la contributions de la polarisabilité électronique, ionique et dipolaire.

Selon l'atome ou la molécule considérée, l'apport de chaque contribution sera différent. Par exemple, dans un cristal monoatomique, il n'existe pas de dipôles intrinsèques dans le matériau, et les liaisons présentes sont très majoritairement de types covalentes. Par conséquent, la polarisabilité électrique aura un rôle prépondérant sur la valeur du moment dipolaire par rapport aux autres types de polarisation. Il est aussi important de noter que plus le numéro atomique est élevé, plus le rôle de la polarisation électronique sur la valeur total du moment dipolaire sera important. En effet, plus la molécule ou l'atome possède un nuage atomique volumineux, et plus elle sera polarisable électriquement.

Afin de comprendre l'importance du rôle du diélectrique dans la fabrication du transistor, nous allons ici nous intéresser à la définition d'une capacité. En effet l'empilement de grille d'un transistor consiste en une capacité MIM composé de deux électrodes séparés par un isolant, ici le diélectrique. L'objectif principal d'une capacité est le stockage de charges électriques. Son aptitude à accumuler ces charges est donnée par la relation suivante :

$$Q = C * V$$

Avec Q la quantité de charge, C la capacité et V la valeur de la tension appliqué.

La valeur de la capacité d'un matériau se définit tel que :

$$C = \epsilon_0 * \epsilon_r * \frac{S}{t}$$

Avec  $\epsilon_0$  la permittivité du vide,  $\epsilon_r$  la constante diélectrique du matériau,  $S$  la surface de l'électrode et  $t$  l'épaisseur du diélectrique.

On peut donc augmenter la capacité d'un dispositif en diminuant l'épaisseur de diélectrique, ou en augmentant la permittivité diélectrique du matériau. Le premier de ces deux paramètres, l'épaisseur, est généralement le paramètre qui est le plus facilement modifiable. Toutefois, l'épaisseur minimale de l'isolant est limitée, elle ne peut pas être réduite infiniment à cause de la forte augmentation du champ électrique (la norme du champ électrique est proportionnelle à  $1/d$ ). On observe également l'apparition de courant tunnel pour des épaisseurs d'oxydes inférieures ou égales à 2nm. Or, un champ électrique trop important conduit à des problèmes de courants de fuites [9] et de fiabilité [10]. De plus, cela rend également le condensateur plus fragile en diminuant la valeur du champ de claquage. Ce champ est défini comme la valeur seuil du champ appliqué aux bornes du diélectrique au-delà de laquelle ce dernier devient conducteur et se dégrade de manière irréversible. Le champ de claquage est notée usuellement  $E_{bd}$ . Afin de conserver des valeurs de capacités élevées et ne pouvant plus diminuer l'épaisseur de l'oxyde, la seule alternative a été d'introduire des matériaux à plus haute permittivité diélectrique.

En microélectronique, quatre paramètres sont principalement importants pour choisir un diélectrique performant. Outre la permittivité relative du matériau, il faut aussi prendre en compte la largeur de sa bande interdite, que l'on appelle gap, ainsi que sa hauteur de barrière de potentiel, et la valeur de son champ de claquage.

En effet, on peut minimiser les courants de fuites en imposant une forte barrière de potentiel entre le diélectrique et ses matériaux en contact [27,28]. Une fois en contact avec le substrat (ou le métal de grille), la différence entre les bandes de valence à l'interface ou valence band offset (VBO) d'une part, et entre les bandes de conduction ou conduction band offset (CBO) d'autre part doivent être supérieurs à 1,0 eV [11,12]. On a représenté sur la figure 8 la structure de bande idéale d'un empilement de grille sans polarisation.

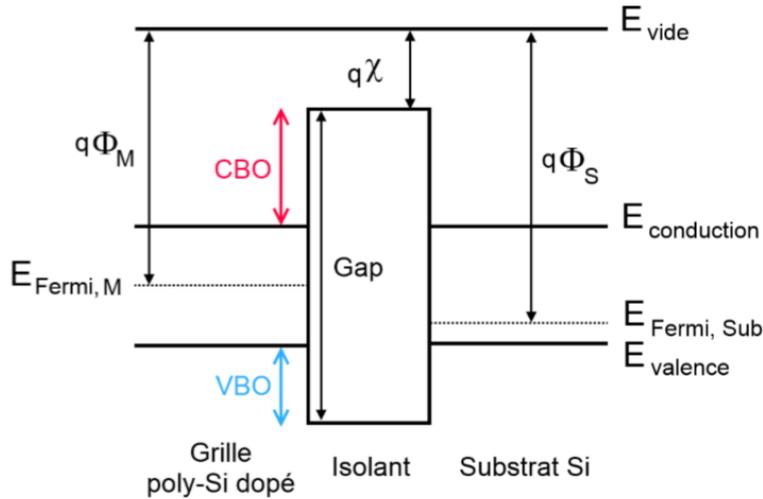


Figure 8 : structure de bande idéale d'un empilement MIS dans des conditions de bandes plates avec  $q\Phi_M$  le travail de sortie du métal,  $q\Phi_S$  le travail de sortie du substrat,  $q\chi$  l'affinité électronique, VBO la bande de valence de l'oxyde et CBO la bande de conduction de l'oxyde

On peut voir sur ce schéma que plus la valeur de l'affinité électronique de l'isolant, que l'on a notée  $q\chi$  sur cette figure et qui correspond à la différence entre l'énergie du vide et la bande de conduction du diélectrique sera grande, moins la CBO sera importante.

On a également représenté sur la figure 9 la largeur de la bande interdite en fonction de la constante diélectrique [13], ainsi que l'alignement sur du silicium des bandes de valence et de conduction de diélectriques dérivés du hafnium [14].

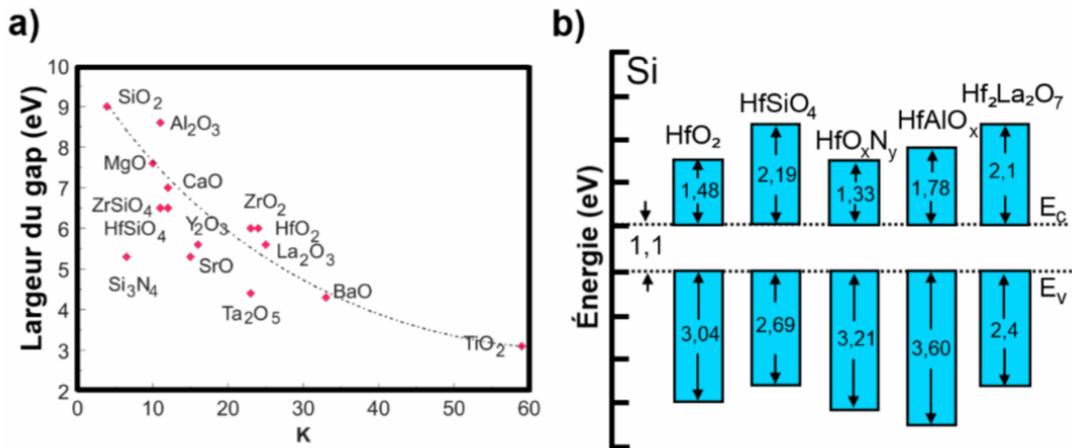


Figure 9 : a) évolution de la largeur de la bande interdite en eV en fonction de la constante diélectrique. b) alignement de la bande de valence et de conduction de différents oxydes dérivés de hafnium sur du silicium

On peut voir sur la figure 9 a) que la constante diélectrique évolue de manière opposée à la largeur de la bande interdite, ce qui est aussi le cas pour le champ de claquage [15]. En conséquence, certains matériaux de très haute permittivité comme  $\text{SrTiO}_3$  ( $\epsilon_r = 200$ ,  $E_{\text{gap}} = 3 \text{ eV}$ ,  $E_{\text{bd}} = 2,2 \text{ MV.cm}^{-1}$ ) ne sont pas adaptés dans le cadre d'applications CMOS du fait de leur faible gap. Le choix du diélectrique a donc été primordial pour l'introduction de l'architecture high k Metal Gate, comme on va le voir dans la partie suivante.

## II-2) L'architecture high k-metal gate

Due à la diminution de la taille des transistors, la miniaturisation de cette architecture a atteint ses limites au début du siècle. En effet, réduire la longueur de grille nécessite la diminution d'autres dimensions du transistor, et notamment l'épaisseur du diélectrique. A partir du nœud technologique 32 nm, qui nécessitait une épaisseur d'oxyde de l'ordre de 1,3 nm, les courants de fuite par effet tunnel entre le canal et la grille sont très élevés, impactant de manière importante les performances du transistor [16,17] et nécessitant de fait un courant supérieur aux spécifications de basse consommation et aux applications de type mémoire [18,19]. Il a donc fallu remplacer la couche de  $\text{SiO}_2$  par un matériau possédant une plus haute permittivité diélectrique.

Dans le but de quantifier le gain fourni par les matériaux high-k par rapport au  $\text{SiO}_2$ , une grandeur nommée épaisseur équivalente d'oxyde (EOT) a été définie, tel que :

$$t_{eq} = EOT = \left( \frac{t_{\text{SiO}_2}}{\epsilon_{\text{high}} - k} \right) * t_{ox}$$

Le terme  $t_{eq}$  représente l'épaisseur théorique de  $\text{SiO}_2$  permettant d'obtenir la même capacité qu'avec l'épaisseur  $t_{ox}$  de high-k. Par exemple dans le cas d'un matériau high-k de permittivité égale à deux fois celle de  $\text{SiO}_2$ , 2 nm déposé de high-k seront équivalent, d'un point de vue capacitif, à une couche de 1 nm de  $\text{SiO}_2$ . L'objectif est donc d'utiliser des high-k qui permettent d'atteindre des EOT de plus en plus faibles, et de repousser un peu plus la loi de Moore.

L'augmentation de l'épaisseur du diélectrique présente plusieurs avantages. Tout d'abord, cela permet de diminuer exponentiellement les courants parasites tunnels, et permettre un contrôle efficace du transistor [16], comme cela est illustré figure 10.

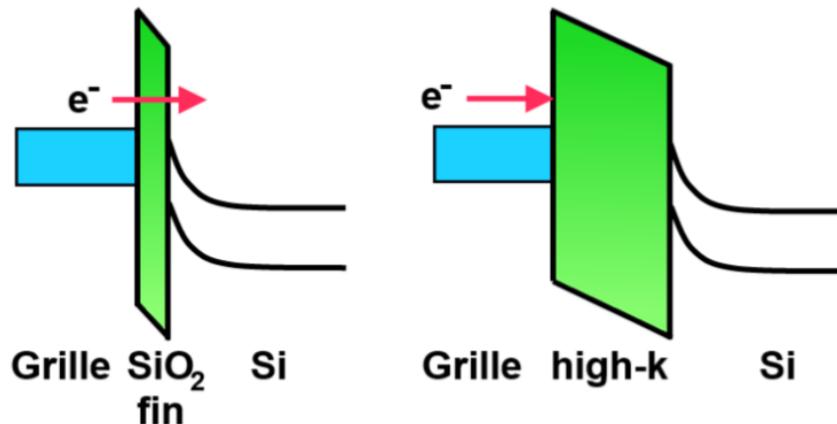


Figure 10 : illustration schématique d'un courant tunnel à travers une couche de  $\text{SiO}_2$  fin, et sa forte atténuation avec une couche d'oxyde high-k plus épaisse

Concernant la sélection du matériau high-k, en plus des critères déjà cités dans la partie précédente, il est important de s'intéresser à la stabilité thermique du matériau, car le processus de fabrication de transistors contient de nombreuses étapes se déroulant à haute température. Il faut donc que la nature du matériau ne soit pas dégradée durant ces étapes. La sélection de ce matériau a donc été un vrai défi pour le monde de la microélectronique [20].

Le choix des industries s'est rapidement porté sur le dioxyde d'hafnium  $\text{HfO}_2$ . D'un point de vue théorique, ce choix correspond en effet aux exigences de la microélectronique : la constante diélectrique de l' $\text{HfO}_2$  est de 18 dans sa forme amorphe et les valeurs de ses bandes de valence et de conduction sont respectivement de 3,04 et 1,48 eV. De plus, le dioxyde d'hafnium possède l'avantage de présenter une enthalpie libre de formation supérieure à celle du  $\text{SiO}_2$ , ce qui lui permet d'être stable chimiquement et thermiquement sur du silicium [21-23].

Toutefois, de nombreuses difficultés d'intégration, que nous allons décrire ici, ont ralenti le déploiement de l'utilisation des matériaux à base d'hafnium dans l'industrie de la microélectronique [24].

La première difficulté a été la dégradation de la mobilité des porteurs dans le canal par rapport à la technologie tout silicium. En effet, les mobilités des électrons et des trous dépendent uniquement du champ électrique créé par la polarisation de l'empilement et de l'orientation du substrat [25]. Selon le module du champ électrique vertical, les phénomènes qui dégradent la mobilité des porteurs varient.

À faible module, il s'agit du mécanisme Remote Coulomb Scattering (RCS). Son principe consiste en l'interaction coulombienne entre les porteurs de charges du canal et le nombre élevé de charges piégées dans l'oxyde ou aux interfaces oxyde/substrat et oxyde/électrode de grille [26,27].

À module modéré, le mécanisme appelé Remote Phonon Scattering (RPS) devient la cause principale de cette dégradation. Il est du à l'interaction entre les porteurs du canal et les phonons de faible intensité du high-k [28].

Enfin, le mécanisme responsable de la dégradation à plus fort module est le Remote Surface Roughness (RSR). Il est induit par rugosité de l'interface oxyde/électrode de grille qui vient perturber les électrons du canal [29,30].

Dans le cas du CMOS, ce sont les deux premiers effets qui sont prépondérants vis-à-vis de la dégradation de l'interface[20]. Afin de remédier à ce problème, il a été décidé d'insérer une couche d'oxyde SiO<sub>2</sub> entre le high-k et le substrat. En effet, l'ajout de cet oxyde interfacial présente l'avantage de diminuer l'intensité des interactions types RPS et RCS en éloignant l'oxyde du canal [28]. Cette couche de SiO<sub>2</sub> sert de plus de couche de nucléation pour les dépôts de HfO<sub>2</sub> par procédé de dépôt par couche atomique (ALD) [31,32].

La seconde difficulté majeure est le fait que le dioxyde d'hafnium est difficilement compatible avec la grille en polysilicium dopé pour deux raisons majoritaires :

Premièrement, la qualité de l'interface entre le high-k et le poly-Si est mauvaise car elle contient beaucoup de défauts connus, comme par exemple les lacunes d'oxygènes dans le diélectrique. Cela a pour conséquence de dégrader la mobilité des porteurs du canal et la tension de seuil du transistor, rendant son contrôle difficile [33,34].

Deuxièmement, l'EOT du diélectrique est lui aussi dégradé due à la présence de zones de déplétion dans le poly-Si. Ces dernières induisent en effet la création de capacités parasites en série avec celle de l'oxyde de grille. Or la capacité de l'empilement en régime d'inversion s'écrit [16] :

$$\frac{1}{C_{inv}} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{Si}} + \frac{1}{C_{poly}}$$

On peut ensuite déterminer une épaisseur d'oxyde équivalente en régime d'inversion ( $t_{inv}$ ) en utilisant la relation suivante:

$$C_{inv} = \epsilon_0 * \epsilon_{ox} * \frac{S}{t_{inv}}$$

On voit donc que la capacité engendré par ces zones de déplétions vont entrainer une diminution de la valeur de la capacité en régime d'inversion  $C_{inv}$ , et donc une augmentation de l'EOT, influant ainsi sur les performances du transistor [67].

Dans le but de quantifier l'influence de ces phénomènes, il a été choisi de définir une grandeur nommée la capacité équivalente d'oxyde, ou CET, qui correspond à l'épaisseur de SiO<sub>2</sub> nécessaire pour obtenir la même valeur de capacité à une tension de grille donnée. Elle est donnée par la formule :

$$CET = \epsilon_0 * \epsilon_{SiO_2} * \frac{S}{C}$$

Avec S est la surface de l'électrode et C la capacité mesurée

Afin de diminuer la valeur de cette grandeur, il a donc été choisi d'utiliser une grille métallique. En effet, cette dernière a l'avantage de ne pas posséder de zone de déplétion grâce à sa forte densité de porteurs de charge. De plus, elle permet aussi d'augmenter la mobilité des porteurs de charges du canal. En effet, contrairement au poly-Si, l'ajout de dopants dans le matériau n'est pas nécessaire. Or, une partie des dopants implantés dans le poly-Si peut se retrouver dans le canal, ce qui a pour conséquence de dégrader la mobilité [35,36]. On peut voir sur la figure 11 une comparaison de la mobilité des électrons dans le cas où le poly silicium est utilisé et dans le cas où une grille métallique, ici le TiN, est utilisé [36].

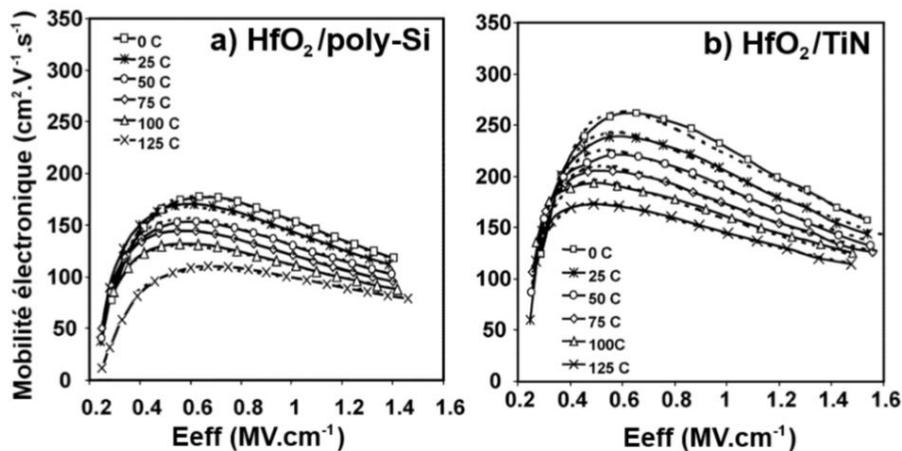


Figure 11 : mobilités électroniques expérimentales en fonction de la température et de l'intensité du champ électrique efficace  $E_{eff}$  pour un empilement a)  $HfO_2/poly-Si$  et b)  $HfO_2/TiN$

Encore, une fois, le choix du matériau utilisé pour cette grille métallique est ici important. Le métal de grille doit répondre à quatre critères primordiaux :

1. Avoir une faible résistivité
2. Être facilement intégré dans les procédés existants
3. Posséder un travail de sortie adéquat pour le nMOS et pMOS
4. Avoir une bonne stabilité thermique en contact avec le diélectrique sous-jacent

Comme cela a été vu précédemment, le travail de sortie d'un métal est défini par la différence d'énergie entre le niveau du vide et son énergie de Fermi. L'alignement du niveau de Fermi du métal avec la bande de conduction dans le cas du nMOS et avec la bande de valence

dans le cas du pMOS est ici nécessaire pour avoir un bon contrôle des transistors. Les plages typiques des travaux de sortie nécessaires sont de 4,1-4,3 eV et 5,0-5,2 eV [37].

Le travail de sortie du métal est également important car il a une grande influence sur les performances du transistor. En effet, la tension de seuil  $V_t$  du dispositif y est directement liée par la relation suivante [38,39] :

$$V_t = \phi_M - \phi_S + \phi_{surf} - \frac{Q_{dep} - Q_{ox}}{C_{ox}}$$

Avec  $\phi_M$  le travail de sortie du métal,  $\phi_S$  le travail de sortie du substrat,  $\phi_{surf}$  le potentiel de surface du substrat semi-conducteur,  $Q_{dep}$  la charge totale présente dans la couche de déplétion,  $Q_{ox}$  la charge totale dans l'oxyde et  $C_{ox}$  la capacité de l'oxyde de grille.

Comme une trop faible valeur de tension de seuil empêche un contrôle efficace du transistor, et qu'une forte valeur augmente la consommation électrique, sa valeur est donc très importante. De ce fait, le contrôle du travail de sortie  $\phi_M$  permet celui de la tension de seuil. Le problème ici est que contrairement au cas du poly-Si, où la valeur du travail de sortie est contrôlée par le dopage, le cas de la grille métallique se révèle moins simple. En effet, le travail de sortie intrinsèque du métal se retrouve aisément modifié par des interactions chimiques, physiques ou électriques. Un bon contrôle de l'environnement du métal de grille lors du procédé de fabrication est donc nécessaire.

Afin de permettre la fabrication de transistor nMOS et pMOS avec le même métal, on peut utiliser un matériau ayant un travail de sortie intermédiaire entre les valeurs nécessaires pour les deux types de transistor. C'est ce qu'on appelle un métal mid-gap.

Chez STMicroelectronics, le choix a été fait d'utiliser le métal de grille TiN à partir du nœud technologique de 32 nm, son travail de sortie étant de 4,65 eV [40]. Comme précisé plus haut, le contrôle de l'environnement du transistor est indispensable afin d'ajuster son niveau de performance. Or, l'empilement HKMG possède une instabilité intrinsèque, que nous allons développer dans la partie suivante.

### II-3) Contraintes liées à l'architecture high k -metal gate

Un nombre important d'étapes de production des circuits ayant lieu à haute température, de nombreuses réactions parasites peuvent avoir lieu au sein de l'empilement de grille, ce qui a pour conséquence la modification de ses propriétés. Nous allons ici voir les principaux mécanismes pouvant être à l'origine de cette instabilité.

Le premier mécanisme en jeu concerne la diffusion de l'oxygène entre les différentes couches. En effet, cette diffusion est très aisée dans les matériaux high-k [41]. Durant un recuit à

haute température, on peut ainsi observer la diffusion de l'oxygène de l'oxyde interfacial  $\text{SiO}_2$  en direction du métal, mais aussi une réduction du métal accompagné d'une diffusion d'oxygène vers le substrat. La conséquence de ce dernier phénomène est l'augmentation de l'épaisseur de la couche de  $\text{SiO}_2$  et donc de l'EOT de la structure MOS. Dans le premier cas, ce mécanisme est appelé scavenging, soit récupération en anglais, et le second mécanisme est appelé recroissance ou réoxydation de l'oxyde interfacial. La conséquence de ces deux phénomènes est la modification de l'épaisseur totale de l'oxyde de grille, donc de l'EOT de l'empilement [42], et de ses performances [43,44].

Dans l'empilement, le sens de la diffusion de l'oxygène dépend de l'affinité du métal avec l'oxygène. Afin de déterminer cette affinité, il est nécessaire de regarder l'énergie libre de formation par atome d'oxygène de sa forme oxydée. On a représenté sur la figure 12 la valeur de cette grandeur pour différents métaux [45].

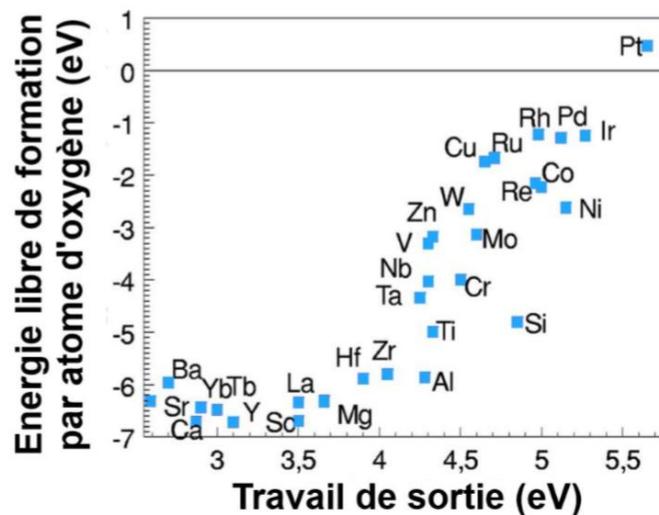


Figure 12 : Enthalpies libres expérimentales par atome d'oxygène (eV) de différents oxydes de type  $\text{MOn}$  classées par travail de sortie du métal (eV)

Pour le titane, on voit que l'enthalpie libre (ou  $\Delta G$ ) du silicium est inférieure à 0, ce qui a pour conséquence que le titane va avoir tendance à réduire les oxydes métalliques.

Il est important de noter que lorsque la phase gazeuse du recuit contient de l'oxygène, même avec une faible concentration, on observe une diffusion de l'oxygène vers le silicium [46] et ainsi une augmentation de l'EOT. Le nitrure de titane possédant une solubilité de l'oxygène élevée [70], celui-ci va donc se solubiliser dans le  $\text{TiN}$  puis diffuser vers le silicium. Il se produira donc dans notre cas préférentiellement un phénomène de recroissance d'oxyde.

Outre l'EOT, la valeur de la tension de seuil  $V_t$  est également soumise à des instabilités dues à l'empilement high-k/ Metal gate, et ce peu importe le métal de grille utilisé [34]. Il a

également été observé que ce décalage était plus important lorsque le travail de sortie du métal était élevé [47]. On a représenté sur la figure 13 le courant du canal en fonction de la polarisation de grille, avec et sans l'usage de high-k [48].

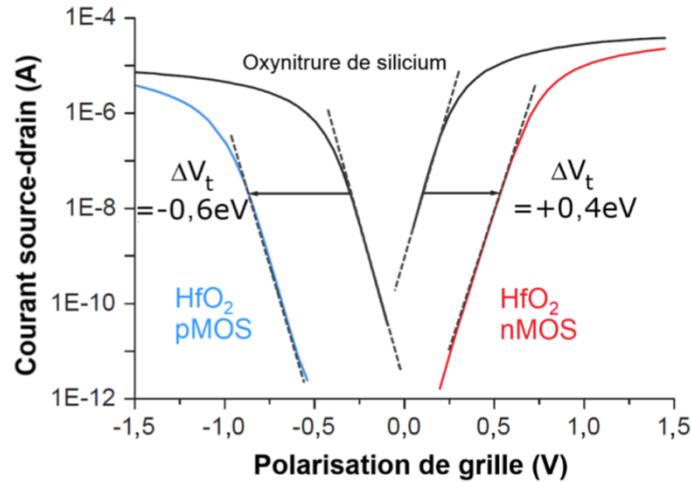
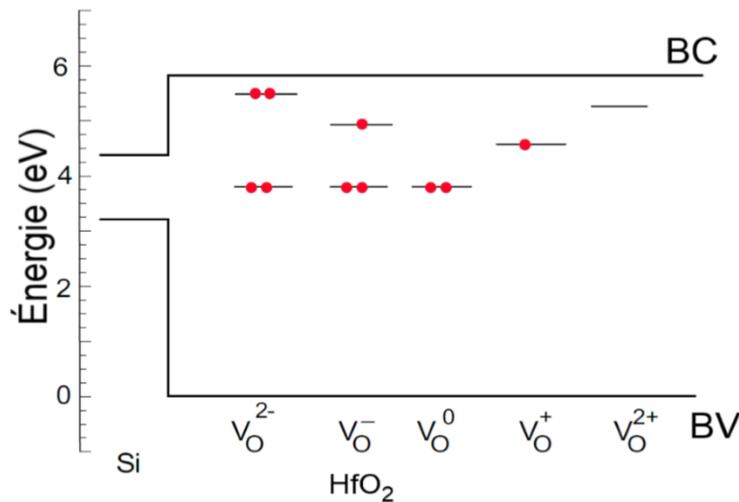


Figure 13 : Caractéristiques I-V, courant source-drain (A) en fonction de la polarisation de grille (V) pour un pMOS et nMOS dans le cadre de l'utilisation d'un oxyde de grille d'oxynitride de silicium (SiON) ou du high-k HfO<sub>2</sub>

La tension de seuil d'un transistor p-MOS est inférieure de -0,6V lors de l'emploi du high-k HfO<sub>2</sub>, est supérieure de +0,4 V pour un n-MOS. L'origine de ces décalages est intimement liée au comportement de l'oxygène au sein de l'empilement [45, 49, 50]. Plusieurs hypothèses ont été avancées dans la littérature afin d'expliquer l'apparition de ce décalage [50-54], mais il semblerait qu'un modèle en particulier, que l'on appelle Fermi Level Pinning extrinsèque, soit celui créant le plus large consensus au sein de la communauté scientifique.

Ce modèle met en avant l'influence des lacunes d'oxygène présentes dans le high-k, leur présence pouvant conduire à des décalages de tension de seuil [49,50,55]. Les lacunes d'oxygène présentes dans le diélectrique vont créer des niveaux énergétiques dans la bande interdite du diélectrique, induisant ainsi des mécanismes réactionnels extrinsèques [56-59]. On a représenté figure 14 les niveaux théoriques des lacunes d'oxygènes dans le dioxyde d'hafnium sur des empilements Si/HfO<sub>2</sub> en fonction de la charge de la lacune [59]. Dans notre cas, la lacune d'oxygène la plus stable est celle contenant deux charges positives, V<sub>O2+</sub> [59].

Figure 14 : niveau énergétique des lacunes d'oxygène dans le HfO<sub>2</sub>

Le principe du modèle Fermi Level Pinning extrinsèque, résumé figure 15, est le suivant :

1. On a dans un premier temps la création d'une lacune d'oxygène dans le high-k avec deux électrons dont le niveau d'énergie est situé dans la bande interdite de l'oxyde. Cette réaction est endothermique.
2. On observe ensuite une diffusion de l'oxygène présent dans le high-k vers le substrat, créant ainsi une couche de SiO<sub>2</sub> (réaction exothermique).
3. Le niveau d'énergie de la lacune étant supérieur à celui du métal, on va donc observer un transfert de ces électrons de la lacune dans le niveau du métal, et on a donc une lacune d'oxygène chargée V<sub>O2+</sub> (réaction exothermique). Le gain en  $\Delta G$  de la réaction associé au gain de la croissance de l'oxyde avec création de lacune et du transfert des électrons conduit à un gain en enthalpie libre pour l'ensemble de cette réaction électrochimique, ce qui est résumé dans l'équation suivante :

$$\Delta G(\text{SiO}_2)_{<0} + \Delta G(\text{création de lacunes})_{>0} + \Delta G(\text{transfert électrons})_{<0} = \Delta G(\text{tot})_{<0}$$

4. On obtient donc un plan de charge positif dans l'oxyde et un plan de charge négatif dans l'électrode, ce qui conduit à une variation de potentiel électrostatique local. Les lacunes d'oxygène chargées vont alors s'agréger par interactions coulombiennes avec leur charge image proche de l'interface high-k/métal. On va donc avoir la création d'un dipôle à cette interface, ce qui a pour conséquence de décaler le niveau énergétique du métal, et donc la tension de seuil du transistor.

5. Ce mécanisme atteint un équilibre thermodynamique lorsque l'écart d'énergie entre le niveau de la lacune d'oxygène neutre et le métal n'est plus suffisant pour permettre un gain d'enthalpie libre.

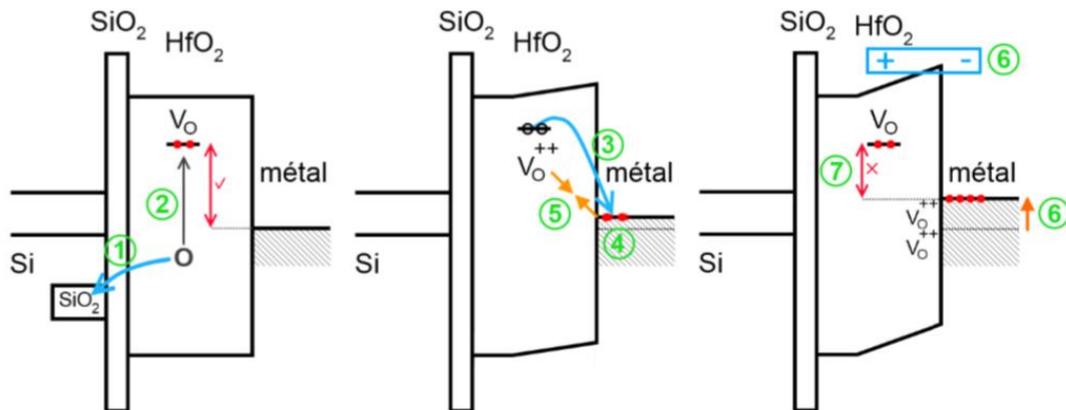


Figure 15 : représentation schématique du mécanisme du Fermi Level Pinning

Ce phénomène est associé à d'autres interactions au sein de l'empilement, qui sont notamment responsables de la présence d'autres plans de charges à l'interface Si/SiO<sub>2</sub> notamment. Bersuker a par exemple décrit ce phénomène de création de charges à l'interface Si/SiO<sub>2</sub> d'un empilement HKMG [53]. Il observe qu'à cette interface, les liaisons sont sous contraintes et donc fragiles. Il est donc aisé de casser une liaison Si-O afin que l'oxygène diffuse vers le high-k pour compenser des lacunes. En effet, la thermodynamique nous apprend que si dans un système SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub> le dioxyde d'hafnium est lacunaire, alors l'oxygène contenu dans le SiO<sub>2</sub> va diffuser dans le HfO<sub>2</sub>. Au contraire, dans le cas d'un excédent d'espèces oxygènes dans le high-k et la grille métallique, on peut observer une recroissance de l'oxyde interfacial SiO<sub>2</sub>, et donc une diffusion d'ions oxygènes au sein de cette couche. Ces ions oxygènes, issus majoritairement de l'oxyde high-k, vont être chargés négativement et vont diffuser jusqu'à l'interface entre le silicium et son oxyde, induisant la formation d'un plan de charges images positives dans le silicium. On aura donc la création d'un champ électrique à l'interface Si/SiO<sub>2</sub>, induisant une variation de potentiel électrostatique. Ce phénomène a été décrit par Zheng et al. [60] dans une publication dont est issue la figure 16.

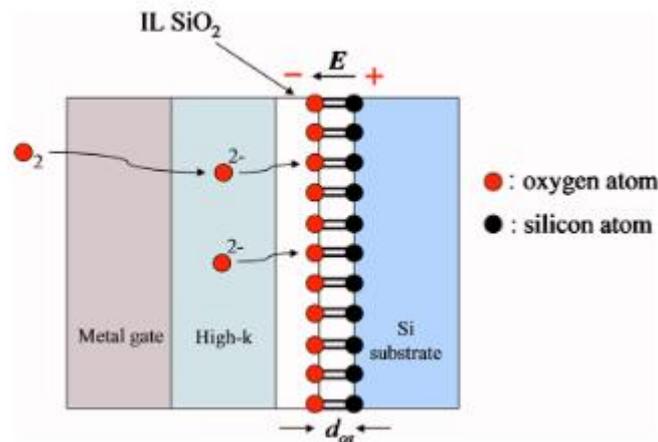


Figure 16 : représentation schématique de la diffusion de l'oxygène du matériau high-k vers l'oxyde interfacial SiO<sub>2</sub> au sein d'un empilement HKMG et création d'un dipôle à l'interface Si/SiO<sub>2</sub> [60]

Enfin, il a également été montré que des charges négatives sont présentes de manière intrinsèque dans l'oxyde interfacial SiO<sub>2</sub>, ces charges étant toutefois présentes en quantités relativement faible comparativement aux cas des deux phénomènes précédemment cités [61].

Il existe de multiples mécanismes conduisant à la présence de défauts à l'interface Si/SiO<sub>2</sub> et on voit qu'il existe encore différentes hypothèses. Néanmoins, on observe que quel que soit le sens d'échange des espèces oxygènes, il a été observé la création de charges proches de cette interface, ce que nous allons ici essayer de détecter.

#### II-4) Limitations des techniques de caractérisations actuelles

Il a été montré que des charges étaient présentes dans les empilements HKMG, que ce soit des lacunes d'oxygènes ou des plans de charges à l'interface HfO<sub>2</sub>/TiN ou à l'interface Si/SiO<sub>2</sub>. Ces charges vont induire des modifications de la tension de seuil, qu'il faudra donc être capable de contrôler. Or, actuellement, on utilise la méthode C-V pour obtenir ces informations, ce qui nécessite l'intégration complète des transistors. Cela a premièrement un coût très important, mais nécessite également un temps d'intégration de plusieurs semaines, ce qui est parfois trop long par rapport aux contraintes du monde industriel. Il serait donc judicieux d'identifier une méthode de caractérisation pouvant être effectuée juste après la fabrication de l'empilement. Le challenge de cette étude réside dans le fait qu'il est actuellement très difficile de déterminer les phénomènes explicités précédemment avec précision, notamment la présence dans nos empilements de lacunes d'oxygènes. Il existe de plus peu de techniques nous permettant de relier ces phénomènes aux propriétés électriques des transistors fabriqués à

partir d'empilement HKMG. Cinq techniques ont été dénombrées pour tenter de déterminer la présence de ces charges dans ces empilements :

1. La spectroscopie d'annihilation de positron (terme couramment employé « PALS » pour « Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy). Le principe de cette technique est basé sur la mesure de la durée de vie d'un positron une fois incorporé dans l'échantillon. Les positrons ayant tendance à être piégés dans les défauts, cela permet donc de déterminer la présence de ces derniers. En revanche, les positrons ne peuvent être piégés que par les défauts neutres ou chargés négativement, ce qui rend la détection de lacunes d'oxygènes positives impossible. De plus, cette technique est encore rarement utilisée dans le cadre de la microélectronique. Seule une équipe japonaise menée par Akira Uedono a obtenu des résultats probants dans ce domaine [62-66]. Toutefois, cette technique ne nous permet pas d'obtenir d'informations sur les propriétés électriques de nos empilements tel que la quantité de charges totale en présence ou la tension de seuil.

2. La résonance Paramagnétique Electronique (ou RPE). Le principe de cette technique est lui basé sur l'application d'un champ magnétique sur l'échantillon permettant de lever la dégénérescence d'un spin  $S$  en  $2S+1$  niveaux selon le principe de l'effet Zeeman. Si l'on prend le cas d'un spin  $\frac{1}{2}$ , deux niveaux apparaissent avec l'application du champ magnétique. Un électron peut alors osciller entre les deux niveaux en absorbant ou en émettant un photon d'une énergie égale à  $\Delta E = g e \mu_B B_0$  où  $\mu_B$  le magnéton de Bohr,  $B$  l'intensité du champ magnétique appliqué, et  $g$  le facteur de Landé. Ce facteur n'est pas fixe et dépend de l'environnement de l'orbitale. Ainsi, en fixant la fréquence de l'onde électromagnétique et en faisant varier la valeur du champ, on peut obtenir une résonance particulière spécifique à un type de défaut. Le problème de cette technique dans le cadre de notre étude est qu'une résonance n'est possible que lorsqu'un seul électron occupe le niveau de la lacune, le spin devant en effet être non nul pour permettre une détection. Par conséquent, seules les lacunes  $VO^+$  et  $VO^-$  sont ici observables, ce qui est encore une fois un problème pour cette étude, et comme précédemment, cette méthode ne nous permet pas d'obtenir des informations sur l'état global de l'échantillon d'un point de vue électrique mais seulement des informations concernant certains types de défauts.

3. La mise en évidence des états dans le gap par Ellipsométrie Spectroscopique (ES). Cette technique de caractérisation permet l'analyse de couches minces par voie optique. Son principe repose sur l'envoi d'une onde polarisée sur l'échantillon permettant la mesure de la modification de l'état de polarisation après réflexion par sa surface. On extrait ensuite ce qu'on appelle les angles ellipsométriques  $\psi$  et  $\Delta$  qui permettent ensuite, par calcul, d'obtenir la partie imaginaire du coefficient diélectrique, donnée qui caractérise l'absorption de l'échantillon à une énergie incidente donnée. Il est donc possible de déterminer les états d'absorption d'un matériau diélectrique tel que le  $HfO_2$  en travaillant à hautes énergies, comme cela est décrit dans la publication de Price et Bersuker [67]. Le problème ici est que cette méthode nécessite une connaissance très précise, c'est à dire à l'angstrom près, de l'épaisseur de toutes les couches présentes dans l'empilement, ce qui n'est pas le cas ici après l'effet du recuit. Cette méthode

requiert également une concentration élevée de lacunes afin de pouvoir les observer. Or, typiquement, on observe moins d'une lacune pour 100 atomes d'oxygènes.

4. La Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire à temps de vol (ToF-SIMS) permet quant à elle l'analyse de l'extrême surface d'un échantillon par bombardement d'un faisceau d'ions primaires de faible énergie, soit environ quelques keV. Ce bombardement permet l'ionisation d'une partie des atomes éjectés. Ces ions sont par la suite analysés par un spectromètre de masse, ce qui nous permet d'obtenir la composition de l'échantillon en surface, et ainsi déterminer le pourcentage d'oxygène présent, mais ne nous donne pas d'information sur l'état de charge des différentes espèces en présence. De plus, la concentration de lacunes d'oxygènes étant inférieur à 1%, cela serait difficilement détectable.

5. La Spectroscopie de Photoémission X (XPS) est une technique largement employée au sein de l'industrie de la microélectronique. Son principe, qui sera détaillé largement par la suite, consiste à utiliser un photon incident X, ce qui va entraîner l'éjection d'un électron de cœur de l'atome sondé. On peut ensuite, grâce à la mesure de l'énergie cinétique de l'électron photo-émis, obtenir l'environnement chimique de l'atome considéré. L'électron étant une particule chargée, l'énergie cinétique est modifiée par la présence de champs électriques induits par la présence de charges dans l'empilement qu'il traverse, ce qui peut permettre d'observer des décalages en énergie de liaison. Dans le cadre du Fermi Level Pinning, cette technique est la plus prometteuse, et permet en théorie de sonder aux différentes interfaces des dipôles et donc indirectement des lacunes d'oxygène chargées par exemple. Seules quelques publications existent sur ce sujet [68,69]. Le choix a été fait d'emprunter cette piste dans le cadre de ces travaux.

## II-5) Problématique de l'étude

Avec l'introduction du contexte de l'étude, nous avons ici pu voir à la fois l'importance pour les industriels de la microélectronique du contrôle de la diffusion de l'oxygène dans l'empilement de grille et des propriétés électriques des transistors, ainsi que le lien entre ces deux paramètres. Nous avons également pu voir qu'il était compliqué de déterminer l'influence des procédés de fabrications sur ces propriétés de manière rapide et efficace.

L'objectif ici est donc développer une méthode fiable basé sur la spectroscopie XPS nous permettant de pouvoir à terme d'utiliser une technique simple et rapide pour déterminer l'influence des procédés sur la tension de seuil d'un transistor. Il sera donc nécessaire durant cette étude de s'appuyer sur des outils de mesures reproductibles nous permettant d'analyser sans délai des empilements high-k Metal Gate. Nous aurons pour cela à disposition un outil de métrologie en ligne utilisé par la production de STMicroelectronics, outil dont nous détaillerons les spécificités dans ce manuscrit. Afin que cette mesure ait un sens, il sera également nécessaire de baser cette étude sur une méthodologie claire et solide afin de suivre l'évolution de nos résultats de manière la plus fiable possible. La mise en place d'un protocole expérimental est l'un

des objectifs de cette étude. On profitera également du fait que l'on a à notre disposition des procédés de fabrication très reproductibles car utilisés pour la production.

Un autre objectif sera de tenter d'évaluer la capacité de la spectroscopie XPS à détecter une présence de charges avec précision et d'ainsi pouvoir mesurer l'effet de ces charges. Certaines de nos étapes de procédés ayant lieu à haute température, il est très probable que la structure de nos matériaux s'en trouve modifiée, il sera donc important de pouvoir décorréler ces effets à ceux induits par une présence de charges. Pour tenter de répondre à ces interrogations, la spectroscopie XPS sera dans cette étude associée la plupart du temps à une méthode de détection de charges appelée COCOS dont nous détaillerons le principe ultérieurement dans ce manuscrit. Cela nous permettra de relier les effets observés par XPS aux propriétés électriques de nos échantillons, et de déterminer si nous sommes en mesure de corrélérer nos résultats à une modification de la tension de seuil des transistors. Nous pourrons ainsi, à travers l'étude de différents procédés, tenter dans ce manuscrit de déterminer ou non la validité de l'utilisation de notre protocole dans la prédiction de l'évolution des valeurs de tensions de seuil. Nous aurons également durant cette étude l'opportunité de nous interroger sur les conditions d'utilisation et les limitations de cette méthode.

## **Bibliographie**

- [1] Lee De Forest, US841387, 1906
- [2] J. S. E. Lilienfeld, US1745175, 1925
- [3] J. Bardeen, and W.H. Brattain, "The Transistor, A Semi-Conductor Triode", *Physics Review*, 74, (1948), p. 230-231.
- [4] D. Kahng and M. M. Attala, "Silicon-silicon dioxide field induced surface devices," in IRE-AIEE Solide State Device Res. Conf, Pittsburgh, 1960
- [5] G.E. Moore, "Cramming more component onto integrated circuits", *IEEE SolidState Circuits Society Newsletter*, 11(5), (1965, réédité en 2006), p. 33-35
- [6] P. McLellan, "The Scariest Graph I've Seen Recently", publié en ligne sur semiwiki.com (2012).
- [7] M. Bruel, B. Aspar, and A.-J. Auberton-Hervé, "Smart-Cut: A New Silicon On Insulator Material Technology Based on Hydrogen Implantation and Wafer Bonding", *Japanese journal of applied physics*, 36(3S), (1997), p. 1636-1641.
- [8] G. Raju, *Dielectrics in Electric Fields*. New-York (États-Unis): Marcel Dekker, 2003, p. 37.
- [9] S.H. Lo et al. *IEEE Electron Device Letters* 18, 5(1997).
- [10] J.H. Stathis and D.J. DiMaria in *Electron Devices Meeting, 1998. IEDM '98. Technical Digest., International*, 1998.
- [11] J. Robertson, "Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices," *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 18, no. 3, pp. 1785-1791, 2000.
- [12] J. Robertson and C. W. Chen, "Schottky barrier heights of tantalum oxide, barium strontium titanate, lead titanate, and strontium bismuth tantalate," *Applied Physics Letters*, vol. 74, no. 8, pp. 1168-1170, 1999.
- [13] J. Robertson, "High dielectric constant oxides," *The european Physical Journal Applied Physics*, vol. 28, pp. 265-291, 2004.
- [14] J.H. Choi, "Development of hafnium based high-k materials—A review," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 72, no. 6, pp. 97-136, 2011.
- [15] Eric Gerritsen, "Evolution of materials technology for stacked-capacitors in 65 nm embedded-DRAM," *Solid-State Electronics*, vol. 49, pp. 1767-1775, 2005.

- 
- [16] G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony, "High- $\kappa$  gate dielectrics: Current status and materials properties considerations," *Applied Physics Letters*, vol. 89, p. 5243, 2001.
- [17] S.-H. Lo, D.A. Buchanan, Y. Taur, and W.L. Wang, "Quantum-mechanical modeling of electron tunneling current from the inversion layer of ultra-thin-oxide nMOSFET's," *Electron Device Letters, IEEE*, vol. 18, no. 5, pp. 209-211, 1997.
- [18] ITRS, "Roadmap for Semiconductors - Process Integration, Devices, and Structures," 2003.
- [19] N.S. Kim et al., "Leakage current: Moore's law meets static power," *Computer*, vol. 36, no. 12, pp. 68-75, 2003.
- [20] H. Iwaia and S. Ohmib, "Trend of CMOS downsizing and its reliability," *Microelectronics Reliability*, vol. 42, no. 9-11, pp. 1251-1258, 2002.
- [21] John Robertson, "High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors," *Reports on Progress in Physics* Email alert RSS feed, vol. 69, no. 2, p. 327, 2006.
- [22] K. J. Hubbard and D. G. Schlom, "Thermodynamic stability of binary oxides in contact with silicon," *Journal of Materials Research*, vol. 11, no. 11, pp. 2757-2776, 1996.
- [23] P. W. Peacock and J. Robertson, "Band offsets and Schottky barrier heights of high dielectric constant oxides," *Journal of Applied Physics*, vol. 92, no. 2, pp. 4712-4711, 2002.
- [24] Mark T. Bohr, Robert S. Chau, Tahir Ghani, and Kaizad Mistry, "The high- $\kappa$  solution," | *IEEE Spectrum*, vol. 44, no. 10, pp. 30-35, 2007.
- [25] Shin-ichi Takagi, "On the Universality of Inversion Layer Mobility in Si MOSFET's: Part I- Effects of Substrate Impurity Concentration," *IEEE Transactions on Electronic Devices*, vol. 41, no. 12, pp. 2357-2362, 1994.
- [26] Kazuyoshi Torii, Yasuhiro Shimamoto, and Shin-ichi Saito, "Effect of interfacial oxide on electron mobility in metal insulator semiconductor field effect transistors with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gate dielectrics," *Microelectronic Engineering*, vol. 65, no. 4, pp. 447-453, 2003.
- [27] S. Saito, D. Hisamoto, S. Kimura, and M. Hiratani, "Unified Mobility Model for High-Ic Gate Stacks," in *IEDM '03 Technical Digest. IEEE International, Washington (ÉtatsUnis)*, 2003, pp. 33.3.1-33.3.4.
- [28] Massimo V. Fischetti, Deborah A. Neumayer, and Eduard A. Cartier, "Effective electron mobility in Si inversion layers in metal-oxide-semiconductor systems with a high- $\kappa$  insulator: The role of remote phonon scattering," *Journal of Applied Physics*, vol. 90, no. 9, p. 4587, 2001.
- [29] Shin-ichi Saito, Kazuyoshi Torii, and Yasuhiro Shimamoto, "Effects of remote-surface roughness scattering on carrier mobility in field-effect-transistors with ultrathin gate dielectrics," *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 8, p. 1395, 2003.

- 
- [30] F. Gamiz and J. B. Roldan, "Scattering of electrons in silicon inversion layers by remote surface roughness," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 1, pp. 392-399, 2003.
- [31] Martin M. Frank, Martin L. Green, and Glen D. Wilk, "Enhanced initial growth of atomic-layer-deposited metal oxides on hydrogen-terminated silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 4, pp. 740-742, 2003.
- [32] Justin C. Hackley, Theodosia Gougousi, and J. Derek Demaree, "Nucleation of HfO<sub>2</sub> atomic layer deposition films on chemical oxide and H-terminated Si," *Journal of Applied Physics*, vol. 102, no. 3, pp. 034101-034107, 2007.
- [33] Robert Chau, "Gate Dielectric Scaling for High-Performance CMOS: from SiO<sub>2</sub>/PolySi to High-K/Metal-Gate," 2003.
- [34] Christopher C Fonseca Hobbs and Andrey Knizhnik, "Fermi-Level Pinning at the Polysilicon / Metal Oxide Interface — Part I," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 51, no. 6, pp. 971-977, 2004.
- [35] Robert Chau, "The high-k solution," in *IEEE Spectrum*, Octobre 2007, pp. 30-35.
- [36] Robert Chau, "High-k/Metal–Gate Stack and Its MOSFET Characteristics," *IEEE Electron device letters*, vol. 25, no. 6, pp. 408-410, Juin 2004.
- [37] H.-C. Wen, P. Lysaght, and H. N. Alshareef, "Thermal response of Ru electrodes in contact with SiO<sub>2</sub> and Hf-based high-k gate dielectrics," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 4, p. 043520, 2005.
- [38] Jean-Pierre Colinge, *FinFETs and Other Multi-Gate Transistors.*: Springer US, 2008.
- [39] Donald A. Neamen, *Semiconductor Physics And Devices: Basic Principles.*: McGrawHill, 2011.
- [40] Hei Wong and Hiroshi Iwai, "On the scaling issues and high-k replacement of ultrathin gate dielectrics for nanoscale MOS transistors," *Microelectronic Engineering*, vol. 83, pp. 1867-1904, 2006.
- [41] S. Ferrari and G. Scarel, "Oxygen diffusion in atomic layer deposited ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub> thin films on Si (100)," *Journal of Applied Physics*, vol. 96, no. 1, pp. 144-148, 2004.
- [42] L.-Å. Ragnarsson et al., "Ultrathin EOT high-κ/metal gate devices for future technologies: Challenges, achievements and perspectives," *Microelectronic Engineering*, vol. 88, no. 7, pp. 1317-1322, 2011.
- [43] V. Cosnier et al., "Understanding of the thermal stability of the hafnium oxide/TiN stack via 2 "high k" and 2 metal deposition techniques," *Microelectronic Engineering*, vol. 84, no. 9-10, pp. 1886-1889, 2007.

- [44] ITRS. (2012) Process Integration, Devices, and Structures. [Online]. [http://www.itrs.net/Links/2012ITRS/2012Tables/PIDS\\_2012Tables.xlsx](http://www.itrs.net/Links/2012ITRS/2012Tables/PIDS_2012Tables.xlsx)
- [45] J. Robertson, O. Sharia, and A. Demkov, "Fermi level pinning by defects in HfO<sub>2</sub> metal gate stacks," *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 13, p. 132912, 2007.
- [46] Darrell G. Schlom, Supratik Guha, and Suman Datta, "Gate Oxides Beyond SiO<sub>2</sub>," *MRS Bulletin*, vol. 33, no. 11, pp. 1014-1025, 2008.
- [47] Byoung Hun Lee, Jungwoo Oh, Hsing Huang Tseng, Rajarao Jammy, and Howard Huff, "Gate stack technology for nanoscale devices," *Materials Today*, vol. 9, no. 6, pp. 32-40, 2006.
- [48] E. Gusev, D. Buchanan, and E. Cartier, "Ultrathin high-K gate stacks for advanced CMOS devices," in *Electron Devices Meeting, 2001. IEDM '01. Technical Digest. International, Washington (États-Unis), 2001*, pp. 20.1.1-20.1.4.
- [49] Kenji Shiraishi et al., "Oxygen Vacancy Induced Substantial Threshold Voltage Shifts in the Hf-based High- K MISFET with p+poly-Si Gates -A Theoretical Approach," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 43, no. 11A, pp. L1413-L1415, 2004.
- [50] E. Cartier, F R Mcfeely, V Narayanan, P Jamison, and B P Linder, "Role of oxygen vacancies in Vfb//Vt stability of pFET metals on HfO<sub>2</sub>," in *VLSI Technology, 2005. Digest of Technical Papers. 2005 Symposium on, Kyoto (Japon), 2005*, pp. 230-231.
- [51] K. Akiyama et al., "Roles of oxygen vacancy in HfO<sub>2</sub> ultra-thin SiO<sub>2</sub> gate stacks - Comprehensive understanding of VFB roll-off -," in *2008 Symposium on VLSI Technology, Hyderabad (Inde), 2008*, pp. 80-81.
- [52] Koji Kita and Akira Toriumi, "Origin of electric dipoles formed at high-k/SiO<sub>2</sub> interface," *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 13, p. 132902, 2009.
- [53] G Bersuker et al., "Origin of the Flatband-Voltage Roll-Off Phenomenon in Metal/High- Gate Stacks," *ESSDERC 2008 38th European SolidState Device Research Conference*, vol. 57, no. 9, pp. 2047-2056, 2010.
- [54] John Robertson, "Band alignment at metal-semiconductor and metal-oxide interfaces," *Physica Status Solidi (a)*, vol. 207, no. 2, pp. 261-269, 2010.
- [55] Supratik Guha and Vijay Narayanan, "Oxygen Vacancies in High Dielectric Constant Oxide-Semiconductor Films," *Physical Review Letters*, vol. 98, no. 19, p. 196101, 2007.
- [56] S.J. Clark, L. Lin, and J. Robertson, "On the identification of the oxygen vacancy in HfO<sub>2</sub>," *Microelectronic Engineering*, vol. 88, no. 7, pp. 1464-1466, 2011.

- [57] Peter Broqvist, Audrius Alkauskas, and Alfredo Pasquarello, "Band alignments and defect levels in Si–HfO<sub>2</sub> gate stacks: Oxygen vacancy and Fermi-level pinning," *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 13, p. 132911, 2008.
- [58] D. Liu and J. Robertson, "Oxygen vacancy levels and interfaces of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Microelectronic Engineering*, vol. 86, no. 7-9, pp. 1668-1671, 2009.
- [59] K. Tse, D. Liu, K. Xiong, and J. Robertson, "Oxygen vacancies in high-k oxides," *Microelectronic Engineering*, vol. 84, no. 9-10, pp. 2028-2031, 2007.
- [60] X. H. Zheng et al. "Origin of flat-band voltage sharp roll-off in metalgate/high-k/ultrathin-SiO<sub>2</sub>/ Si p-channel metal-oxide-semiconductor stacks", *Applied Physics Letters*, vol. 97, p. 132908, 2010
- [61] Evan Oudot, « Oxydes métalliques pour la passivation de l'interface Si / SiO<sub>2</sub> des capteurs d'images CMOS », theses.fr
- [62] Akira Uedono et al., "Oxygen-related defects in O<sup>+</sup>-implanted 6H–SiC studied by a monoenergetic positron beam," *Journal of Applied Physics*, vol. 86, no. 10, p. 5392, 1999.
- [63] A. Uedono et al., "Characterization of HfSiON gate dielectrics using monoenergetic positron beams," *Journal of Applied Physics*, vol. 99, no. 5, p. 054507, 2006.
- [64] A. Uedono et al., "Vacancy-impurity complexes in polycrystalline Si used as gate electrodes of HfSiON-based metal-oxide-semiconductors probed using monoenergetic positron beams," *Journal of Applied Physics*, vol. 100, no. 3, p. 034509, 2006.
- [65] R. W. Siegel, "Positron Annihilation Spectroscopy," *Annual Review of Materials Science*, vol. 10, pp. 393-425, 1980.
- [66] David W. Gidley, Hua-Gen Peng, and Richard S. Vallery, "Positron annihilation as a method to characterize porous materials," *Annual Review of Materials Research*, vol. 36, pp. 49-79, 2006.
- [67] J. Price, G. Bersuker, and P. S. Lysaght, "Identification of electrically active defects in thin dielectric films by spectroscopic ellipsometry," *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 4, p. 043507, 2012.
- [68] A. Uedono et al., "Introduction of defects into HfO<sub>2</sub> gate dielectrics by metal-gate deposition studied using x-ray photoelectron spectroscopy and positron annihilation," *Journal of Applied Physics*, vol. 100, no. 6, p. 064501, 2006.
- [69] T. L. Duan, H. Y. Yu, L. Wu, Z. R. Wang, and Y. L. Foo, "Investigation of HfO<sub>2</sub> highk dielectrics electronic structure on SiO<sub>2</sub>/Si substrate by x-ray photoelectron spectroscopy," *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 1, p. 012902, 2011.

# Chapitre 2 :

## Dispositifs expérimentaux

---

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux différentes méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude. Cette description sera divisée en 2 grandes parties :

- Dans la première d'entre elles, nous décrirons les différents procédés nous permettant l'obtention de nos empilements. Cette description sera faite en plusieurs étapes, qui correspondent à des phases majeures de notre processus d'intégration. Ces étapes seront décrites selon l'ordre chronologique de fabrication des échantillons, c'est à dire l'ordre suivant : la préparation du substrat, le dépôt de  $\text{HfO}_2$ , le dépôt de TiN et le recuit de l'empilement. Cette partie nous permettra donc à la fois d'explicitier et de détailler les procédés utilisés, mais également de justifier leur utilisation.

- Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous nous intéresserons aux méthodes de caractérisation que l'on a principalement utilisées dans le cadre de nos travaux. Nous décrirons ainsi de manière détaillée la spectroscopie XPS, qui est au cœur de notre étude, mais également la méthode COCOS ainsi le logiciel de simulation BandDiagramProgram, qui sont deux outils complémentaires indispensable à la validation de nos travaux.

---

## **I/ Procédés de fabrications pour l'élaboration de l'empilement**

### **I-1) Préparation du substrat**

La première étape de notre procédé consiste à préparer le substrat que l'on utilisera pour la suite de notre étude. Il s'agit de plaques de 300mm de diamètre que l'on appelle "wafers", composées de silicium orienté (100) et dopé p à  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  et que l'on appelle substrat p-. La résistivité de ce substrat résultant de ce dopage est situé entre 1 et 50  $\Omega \cdot \text{cm}$ .

Toutefois, le silicium est un matériau s'oxydant à l'air, ce qui va avoir pour conséquence la formation d'une couche de  $\text{SiO}_2$  de l'ordre du nanomètre environ sur la face avant et la face arrière des wafers [1]. Cet oxyde dit natif est un oxyde de "mauvaise qualité", c'est à dire qu'il possède une stœchiométrie et une uniformité ne nous permettant pas d'être dans des conditions optimales pour la suite de notre processus de fabrication. L'équivalence du substrat d'un wafer à un autre n'est donc pas garantie sans traitement préalable.

De plus, bien que le fournisseur de plaques assure une contamination particulière limitée, celle-ci est potentiellement élevée pour les applications de la microélectronique. En effet, nos fournisseurs nous assurent bien que chaque wafer a moins de 100 particules de diamètre supérieur à 90 nm, mais ils n'effectuent pas de mesure concernant les particules ayant une taille inférieure à 90 nm. Enfin, les wafers sont reçus dans des contenants différents de ceux utilisés en milieu de production de salle blanche.

En effet, à la réception, ces wafers vierges sont stockés dans des boîtes appelées FOSB (Front Opening Shipping Box). Afin de pouvoir utiliser les plaques de silicium dans les équipements de production de la salle blanche, un transfert vers un autre type de boîte nommé FOUP (Front Opening Unified Pod) est effectué. Les FOUPs sont des boîtes universelles contenant les wafers, et pouvant être arrimés sur chaque appareil de l'usine, qui s'occupe alors d'ouvrir la boîte et prendre les wafers demandés. Une illustration de ces containers est proposée en Figure 1. Le passage du FOSB au FOUP induit une exposition, bien que limitée, à l'environnement de la salle blanche, ce qui peut induire de la contamination supplémentaire.

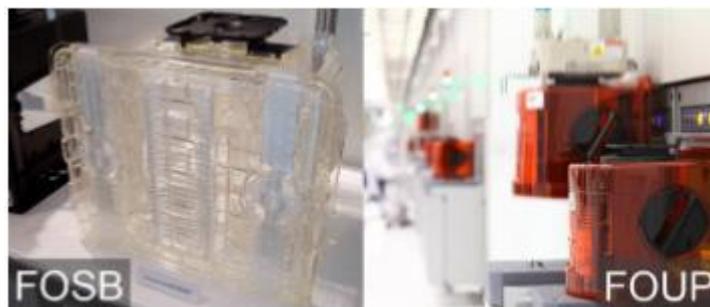


Figure 1 : photographie d'un FOSB (à gauche), et d'un FOUP (à droite)

C'est pour toutes ces raisons qu'il est nécessaire d'effectuer une préparation du substrat avant de pouvoir déposer notre empilement. Cette préparation inclut à la fois le nettoyage de nos wafers mais aussi la création d'un oxyde de silicium fin de meilleure qualité que l'oxyde natif, que l'on appellera oxyde chimique. Cette étape est schématiquement résumée figure 2.

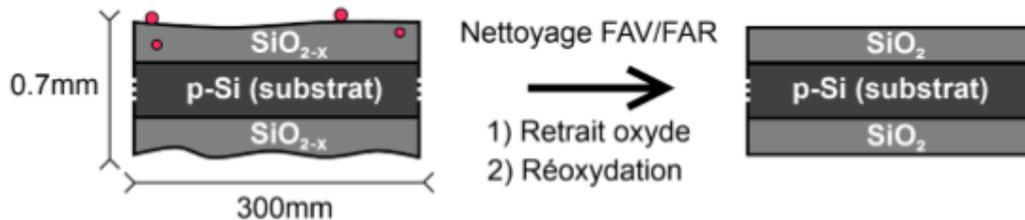


Figure 2 : préparation du substrat par nettoyage de la face avant (FAV) et de la face arrière (FAR) du substrat

Au sein de la salle blanche 300mm de STMicronics, cette étape s'effectue grâce à un équipement de type « single-wafer » Aquaspin SU-3100 fourni par l'équipementier japonais DNSE. « Single-wafer » signifie que chaque wafer d'un même FOUP peut subir son propre procédé indépendamment des autres. Cela s'oppose aux équipements dits "batch", où l'on plonge l'ensemble des plaques dans des bains de nettoyage d'une même chimie. Cette manière de procéder permet de plus un meilleur contrôle de la contamination et un meilleur flux de production de wafers [2-4].

Ce procédé est composé d'un nettoyage nommé HF-SC1, composé de deux étapes. La première est une attaque chimique par de l'acide fluorhydrique HF à 2,5% d'une durée de 40 secondes. Cette étape a pour objectif de dissoudre non seulement la couche d'oxyde natif  $\text{SiO}_2$  présente en surface, mais également les premières couches du substrat. La seconde étape du nettoyage est nommée SC1 (pour Standard Clean 1). Ce nettoyage est essentiellement utilisé pour le retrait des contaminants particuliers par mécanisme cyclique de croissance et gravure d'oxyde. Dans notre cas, cela permet également de créer une couche d'oxyde de bonne qualité, qui plus est uniforme en surface du substrat. La composition chimique de la solution utilisée est de l'ammoniaque ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), de l'eau oxygénée ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) dans un solvant d'eau dé-ionisée ( $\text{H}_2\text{O}$  ou EDI). Le mélange est défini par les quantités volumiques constituant la solution, avec dans l'ordre  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ . Le procédé standard utilisé est en proportions 1:2:80 à une température de 60°C. Cette étape permet d'obtenir un oxyde d'une épaisseur d'environ 8 angströms.

## I-2) Croissance de l'oxyde interfacial SiO<sub>2</sub>

La qualité de l'oxyde chimique obtenue par nettoyage HFSC1 n'est cependant pas suffisante pour les applications de la microélectronique, il est donc nécessaire de chauffer nos échantillons afin d'obtenir des oxydes thermiques, plus épais et ayant une stœchiométrie et une uniformité plus contrôlées. Pour la réalisation de ces oxydes thermiques, il a été choisi dans le cadre de cette étude d'effectuer des oxydations thermiques rapides, afin de former ce qu'on appelle dans le milieu de la microélectronique des oxydes RTO, pour Rapid Thermal Oxide. Les chambres utilisées pour effectuer des recuits RTO permettent d'obtenir des temps de chauffe courts, de quelques secondes à quelques minutes. Ces équipements sont, comme dans le cas des équipements de nettoyage, des équipements de type "single wafer". Une photographie d'une chambre de recuit RTO est présentée figure 3.

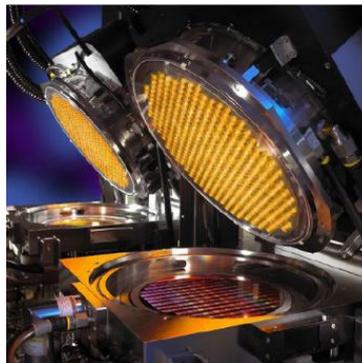


Figure 3 : photographie d'une chambre de recuit RTO

Comme on peut le voir sur cette figure, ces chambres sont composées d'un ensemble de lampes halogènes disposées en nid d'abeille, dont la lumière infrarouge est utilisée pour chauffer la plaque à la température désirée. Bien que, contrairement aux fours d'oxydations, ces chambres ne permettent pas le recuit de plusieurs plaques simultanément, ce système de chauffe possède de nombreux avantages par rapport à ces derniers. En effet, en plus d'offrir une large gamme de températures d'oxydation (entre 800°C et 1200°C de manière générale), il permet, grâce au contrôle de la puissance envoyée à chaque lampe halogène, l'obtention d'un résultat très homogène sur l'ensemble de la plaque. En ce qui concerne la température, elle est uniforme à travers l'épaisseur du wafer, et est calculée à partir de la mesure de l'émissivité de la face arrière du wafer faite en utilisant un pyromètre. La bonne uniformité de ce paramètre est assurée par le fait que le wafer est en rotation continue. Un diagramme temporel de l'évolution de la température d'un processus RTO est présenté Figure 4.

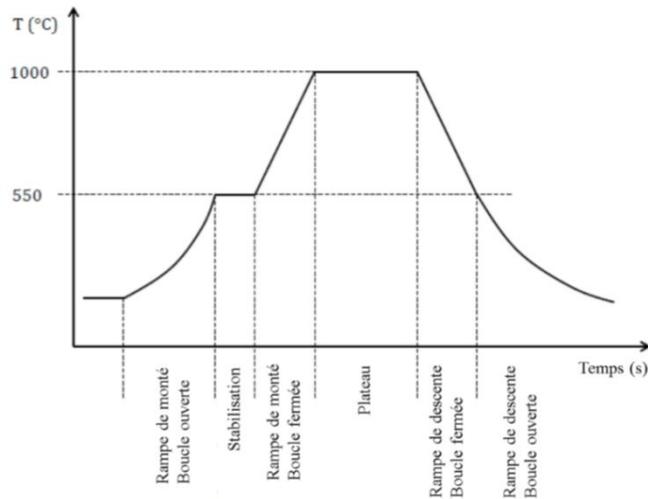


Figure 4 : profil de température d'un procédé RTO

Il se compose de plusieurs grandes étapes :

- Une première rampe de température permet d'atteindre 550 °C, la préchauffe. Dans ce régime, les pyromètres ne peuvent pas mesurer de manière précise la température des différentes zones de la plaque. Par conséquent, la puissance des lampes est contrôlée par un système dit « en boucle ouverte » et est réglée manuellement.
- Ensuite, un plateau de quelques secondes à 550 °C permet au système de contrôle de la température de se stabiliser.
- Au cours de la deuxième rampe en température, la puissance des lampes est contrôlée par un système dit « en boucle fermée ». À chaque instant le profil de température mesuré est comparé au profil visé et la puissance des lampes est réajustée. La pente de la rampe en température est généralement de  $50 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ .
- Lorsque la température cible est atteinte, celle-ci est maintenue, par une boucle de contre-réaction, pendant une durée définissant le temps d'oxydation.
- Enfin une rampe de descente en température contrôlée en boucle fermée permet d'atteindre 550 °C. En-deçà de 550 °C, la rampe en température est contrôlée à nouveau en boucle ouverte avec une puissance de lampe fixe.

La conséquence de ce processus est qu'il permet également une réduction importante du budget thermique par rapport aux fours d'oxydation standard grâce à une montée rapide vers la température cible ainsi qu'un refroidissement rapide de la plaque, et donc par conséquent l'obtention d'un oxyde interfacial relativement fin, de l'ordre de 11 angströms dans notre cas. Cela permet ainsi de ne pas augmenter l'EOT de notre empilement de manière trop importante et donc de ne pas dégrader les propriétés électriques des transistors.

L'atmosphère d'oxydation de ce procédé est dite d' "oxydation sèche", c'est à dire que l'atmosphère est composée d'oxygène (O<sub>2</sub>) pur ou dilué avec un gaz porteur (N<sub>2</sub>). Dans notre cas, les rampes de montée et descente en température sont respectivement de 75 et 30 °C.s<sup>-1</sup>. Le but est de limiter au maximum l'oxydation pendant les rampes en température. Ainsi l'oxydation pendant les rampes en température est négligeable par rapport à l'oxydation au cours du plateau d'oxydation, ce qui nous permet l'obtention encore une fois d'un oxyde interfacial de bonne qualité, pré-requis indispensable pour la croissance du dioxyde d'hafnium.

### I-3) Dépôt du matériau à haute permittivité diélectrique

Les différents matériaux high-k déposés durant ces travaux, soit l'HfO<sub>2</sub> et l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ont tout deux été déposés par une technique de dépôt appelée « Atomic Layer Deposition » (ALD), ou dépôt chimique en phase vapeur par flux alternés. Cette technique fut inventée par Suntola dans les années 70 [5]. Elle fut inspirée par la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et consiste à déposer sur la surface du wafer des molécules réactives en phase gazeuse. A la différence de la CVD, il n'existe en revanche pas de pré-réaction dans la phase gazeuse grâce à l'introduction séquentielle de précurseurs. En effet, afin d'éviter les réactions entre les différents précurseurs, chaque injection de précurseur, que l'on appelle également pulse, est séparée de la suivante par une purge d'un gaz inerte. Cette étape permet de s'assurer de l'absence de résidus de précurseurs gazeux dans la chambre.

Lors de chaque pulse, une monocouche saturée d'adsorbat est déposée, permettant le dépôt de films uniformes et conformes. Ce procédé permet le dépôt du matériau souhaité couche par couche, chaque couche pouvant être partielle du fait de l'encombrement stérique induit par la taille des précurseurs. Le dépôt d'une couche du matériau correspond à ce qu'on appelle communément un cycle ALD. Le nombre de cycle permet donc de contrôler à l'échelle atomique l'épaisseur de la couche.

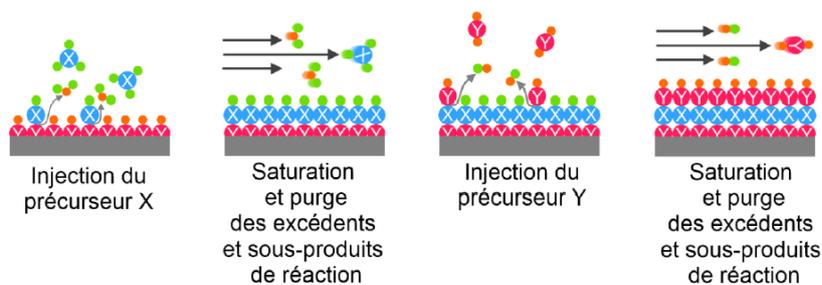


Figure 5 : illustration schématique du principe de la méthode de dépôt ALD

Un cycle ALD est composé, comme on peut le voir figure 5, de quatre étapes :

1. Le premier pulse permet l'introduction du précurseur X dans la chambre de réaction. Un gaz porteur neutre est généralement utilisé pour faciliter le transport du précurseur. Ce dernier s'adsorbe à la surface du substrat par chimisorption (création d'une liaison forte avec le substrat après la perte d'un ligand) ou dans certains cas par physisorption (création d'une liaison faible sans perte de ligand).

2. Ensuite une première purge à l'aide d'un gaz neutre (généralement azote (N<sub>2</sub>) ou Argon (Ar)) permet l'évacuation du réactif X en excès et des sous-produits gazeux

3. Lors du deuxième pulse, le précurseur Y est introduit dans la chambre. Il vient réagir avec le réactif X déjà adsorbé en surface de l'échantillon pour ainsi former le matériau à déposer. Les sous-produits de la réaction sont alors libérés dans la phase gazeuse.

4. Enfin une deuxième purge permet l'évacuation du réactif Y en excès et des sous-produits gazeux.

L'avantage est le contrôle au niveau atomique de l'épaisseur du film, ainsi qu'une température de dépôt relativement faible [6], entre 200 et 400°C, par rapport à d'autres techniques de dépôt comme la MOCVD, avec laquelle la température usuelle pour déposer un film d'oxyde d'hafnium est comprise entre 400°C et 600°C. Ce dernier avantage permet dans notre cas de limiter l'oxydation du substrat.

Dans notre cas, on utilise un équipement fabriqué par l'équipementier ASM nommé Eagle TM XP4 et équipé de chambre "Pulsar" pour le dépôt d'HfO<sub>2</sub> et un équipement Eagle Tm XP5 équipé de chambres Synopsis pour le dépôt d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Comme les équipements décrits dans les parties précédentes, ce sont des équipements de type "single wafer". Les précurseurs utilisés pour le dépôt de HfO<sub>2</sub> et de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont respectivement le tétrachlorure d'hafnium HfCl<sub>4</sub> et le triméthylaluminium TMA, et de l'eau. Nos dépôts seront ici effectués à une température de 300°C.

#### I-4) Dépôt de la grille métallique

L'ensemble des dépôts de métaux dans le cadre de cette thèse ont été réalisés par voie physique. Les techniques de dépôt basées sur la pulvérisation ou la vaporisation de matériau sont regroupées sous l'appellation « PVD » (Physical Vapor Deposition). L'utilisation de la PVD se justifie par le fait que cette méthode permet des dépôts à des températures relativement faibles, voire à la température ambiante, contrairement au dépôt effectué par voie chimique (CVD), qui nécessitent une température de réacteur situé entre 200 et 1000°C. Or, il est nécessaire dans notre cas que ce dépôt soit effectué à basse température. En effet, une partie de cette étude repose sur la diffusion de l'oxygène au sein de l'empilement final TiN/HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si. Un dépôt du métal à haute température conduirait à une diffusion de

l'oxygène importante durant cette étape, ce qui pourrait compromettre la pertinence des résultats à venir.

Le type de dépôt utilisé ici est un dépôt par pulvérisation cathodique qui consiste en l'application d'une différence de potentiel entre une cible constituée du matériau à déposer (cathode), et les parois du réacteur (anode). Sous atmosphère inerte, cette différence de potentiel a pour effet le déplacement d'électrons qui ionisent le gaz, et créent ainsi un plasma. Sous l'effet du champ électrique, les ions du plasma bombardent la cible, et en éjectent des atomes dont une partie se dépose à la surface du substrat.

Afin de déposer un matériau composé, il est nécessaire d'introduire un gaz réactif. On parle alors de « pulvérisation réactive ». Dans le cas du TiN, la chambre de dépôt est donc pourvue d'une cible en titane, d'une arrivée d'argon, et d'une arrivée d'azote. Le plasma dissocie l'azote pour former des radicaux libres qui réagissent avec le titane.

Les dépôts à STMicroelectronics ont été réalisés sur un appareil Applied Materials Endura par méthode RF-PVD, dont le principe est résumé figure 6.

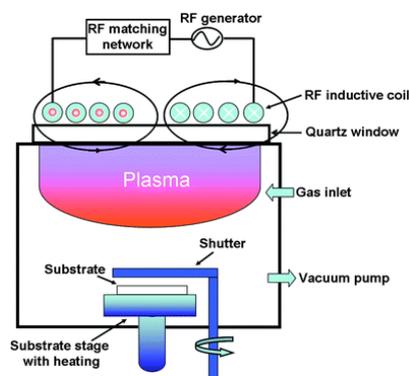


Figure 6 : schéma du principe de la méthode RF PVD

La température de dépôt est inférieure à  $50^{\circ}\text{C}$  à une pression de  $4,00 \cdot 10^{-1}$  Pa (3 mTorr). La puissance utilisée lors du dépôt (rapport des puissances RF/DC) est choisie afin d'obtenir une vitesse de dépôt de  $1 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$ . Par ailleurs les cibles des chambres de dépôts sont choisies profilées afin d'améliorer l'uniformité de dépôt.

## I-5) Traitements thermiques utilisés dans le cas des études paramétriques

Dans le cadre de cette étude, il était important d'effectuer le recuit de manière à pouvoir avoir un très bon contrôle des 4 paramètres clés influençant la diffusion d'oxygène dans l'empilement durant cette étape : la température, la durée et la pression de la chambre durant

le recuit, ainsi que la nature de la phase gazeuse durant le recuit, notamment sa teneur en oxygène. Comme il a été choisi durant cette étude d'étudier l'influence de la température de ce recuit, il était également nécessaire d'utiliser un équipement nous permettant d'obtenir une large gamme de ce paramètre. Au vu des possibilités à notre disposition dans la salle blanche de STMicroelectronics, il a été décidé d'utiliser le même équipement que dans le cas de la recroissance de l'oxyde interfacial RTO.

La chambre de recuit est donc identique à celle utilisée pour la réalisation des oxydes thermiques. Ce système nous permet d'étudier des échantillons ayant été recuit à une température comprise entre 500°C à 1100°C. La seule différence avec le procédé RTO décrit précédemment se situe au niveau des températures de consigne. La première rampe permet d'atteindre 435°C. Ensuite une rampe de montée de 10°C.s<sup>-1</sup> permet d'atteindre la température de consigne du recuit. Le temps de recuit, qui sera un paramètre important pour la suite de cette étude désigne la durée du plateau maintenu à la température de consigne souhaitée. La rampe de descente est de 25°C.s<sup>-1</sup>. Comme précédemment, cette technique nous donne donc en outre accès à des temps de recuit courts, de quelques dizaines de secondes à 5 minutes. Ici, nos recuits se dérouleront sous une atmosphère uniquement d'azote (avec une teneur en oxygène résiduel de 0,5 ppm) afin de pouvoir au mieux étudier la diffusion de l'oxygène dans notre empilement et son influence sur la présence de charges.

## I-6) Echantillons étudiés

Nous allons ici introduire l'empilement référence que nous utiliserons dans la suite de cette étude à l'aide des procédés que nous venons de décrire. Nous allons effectuer nos analyses sur des échantillons dont la composition est représenté Figure 7. Il est constitué d'un substrat de silicium, d'une fine couche d'oxyde interfacial de SiO<sub>2</sub> d'environ 9 Å, une couche d'oxyde high-k HfO<sub>2</sub> de 18Å et une grille métallique de TiN de 35Å. Ces dépôts sont ensuite suivis d'un recuit sous atmosphère N<sub>2</sub> à une température de 800°C.

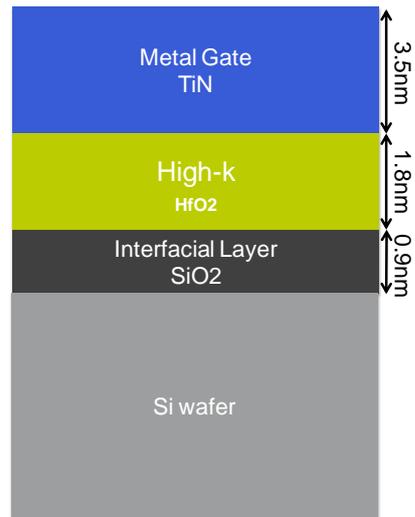


Figure 7 : schéma de l'empilement référence de cette étude, avec le substrat de silicium en gris, l'oxyde interfacial en noir, l'oxyde high-k en vert et la grille métallique en bleu

## **II/ Méthodes de caractérisation**

### **II-1) La spectrométrie XPS**

#### ***II-1-1 Principe de base et historique***

La spectroscopie de photoémission X, aussi appelée X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), est une technique de caractérisation de surface couramment employée dans l'industrie de la microélectronique. Son origine remonte au 19<sup>ème</sup> siècle, et plus précisément en 1887, date de la publication d'Heinrich Hertz dans laquelle il découvre qu'un matériau électriquement chargé est plus à même de se décharger lorsqu'il est exposé à un rayonnement ultraviolet [7]. Ce phénomène fut ensuite expliqué par Albert Einstein en 1905. Il explique en effet pleinement l'effet photoélectrique en publiant ses articles "Annus Mirabilis" [8]. Notamment, il décrit la lumière d'une nouvelle manière, comme étant composée de photons d'énergie discrète. Einstein affirme que l'énergie de chaque photon est égale à la fréquence de la radiation multipliée par une constante (la constante de Planck). Il explique par conséquent que l'effet photoélectrique consiste en l'interaction entre un matériau et un photon dont la fréquence est supérieure à un seuil. Ce photon possède alors une énergie suffisante pour arracher un électron du matériau irradié.

C'est sur ce principe que vont se développer de nombreuses applications dont la spectroscopie XPS, et l'une d'entre elles notamment va être développée à la fin des années 50 par Kai Siegbahn. Il conçoit en effet un appareil de spectroscopie de photoémission X permettant d'étudier le niveau d'énergie d'électrons de cœur, initialement de solides [9]. Ce sont ses travaux qui sont à la base de la spectroscopie XPS, ce qui lui vaudra d'ailleurs par la suite un prix Nobel de physique en 1981 [10].

Le principe de cette technique repose donc sur l'effet photoélectrique induit par un rayonnement X. En effet, la surface d'un échantillon va être irradiée par un faisceau d'énergie soigneusement choisie, ce qui va engendrer l'émission d'électrons. Les informations sur l'échantillon vont ensuite être obtenues à l'aide de la collecte et de l'analyse de l'énergie cinétique de ces électrons. Ces informations vont concerner la nature chimique du matériau, mais peuvent aussi donner des renseignements concernant sa concentration atomique, son épaisseur ou encore la répartition des charges en son sein. Elle permet en outre, comme on pourra le voir par la suite, de déterminer les interactions intervenant entre les couches d'un empilement.

Il est important de noter que cette technique de caractérisation est adaptée à l'étude surfacique de l'échantillon plus qu'à son étude en volume. En effet, le libre parcours moyen des photoélectrons émis dans la matière est très faible (de l'ordre du nanomètre), ce qui a pour conséquence que la profondeur d'analyse ne dépasse généralement pas 10 nm [11].

### II-1-2 Principe physique

Le principe de la spectroscopie à photoémission est basé sur la conservation de l'énergie du photon incident. L'équation d'Einstein relative à la conservation de l'énergie est la suivante :

$$h\nu = E_c + E_l + \phi_{ech}$$

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

L'énergie totale du photoélectron  $h\nu$  est donc la somme de l'énergie cinétique, de l'énergie de liaison, et du travail de sortie (différence entre énergie du vide et niveau de Fermi). Une représentation schématique de ces paramètres est donnée figure 8.

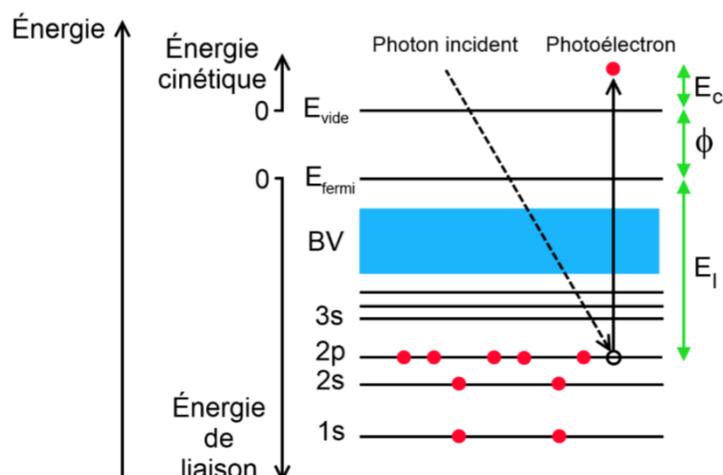


Figure 8 : représentation de la conservation de l'énergie de l'effet photoélectrique. L'énergie totale du photon incident est égale à la somme de l'énergie cinétique  $E_c$ , du travail de sortie  $\Phi$  et de l'énergie de liaison  $E_l$  du photoélectron

En pratique, la caractérisation XPS revient à mesurer l'énergie cinétique du photoélectron, et en déduire son énergie de liaison, le travail de sortie du spectromètre ainsi que l'énergie des photons incidents étant des paramètres connus du montage expérimental. En conséquence, l'énergie de liaison est d'autant plus forte que l'orbitale atomique considérée est loin de la bande de valence. Il est alors important de bien choisir la source de photons afin de sonder préférentiellement les orbitales souhaitées. Des sources de rayons X, telle que la raie  $K\alpha$  de l'aluminium classiquement utilisées possèdent une énergie plus importante, 1486,6 eV. Les états profonds pourront être sondés grâce à l'utilisation de ces photoélectrons plus énergétiques. Enfin, chaque atome possède ses énergies de liaison propres, nous permettant ainsi de connaître les espèces chimiques présentes grâce à cette technique. Néanmoins, de nombreux paramètres peuvent influencer ces énergies de liaisons, comme nous allons le voir ici.

Nous l'avons vu, le but de la mesure XPS est de pouvoir donner la structure électronique des éléments étudiés grâce à la détermination des énergies de liaison d'un élément contribuant aux spectres des niveaux de cœur. Il faut cependant garder en mémoire que, pour les solides, l'énergie de liaison est définie par rapport au niveau de Fermi.

En pratique, le porte échantillon est conducteur et on considère ici le cas d'un échantillon conducteur également. Ainsi, le niveau de Fermi de l'échantillon est aligné à celui du porte échantillon, et est relié à la masse. Si l'on reprend l'équation précédente, l'énergie du photoélectron issu d'un niveau de cœur de ce dernier est égale à :

$$E = h\nu = E_{c,ech} + E_l + \phi_{ech}$$

Hors, comme on peut le voir figure 9, le spectromètre possède un niveau de Fermi dont le travail de sortie effectif n'est pas le même que celui de l'échantillon. Etant également relié à la masse, son niveau de Fermi est aligné avec celui de l'échantillon, et il faut introduire dans notre équation une variation « $\phi_{shift}$ » entre l'énergie cinétique du photoélectron issu de l'échantillon notée  $E_{c,ech}$ , et l'énergie cinétique du photoélectron mesurée notée  $E_{c,mes}$ . En considérant que l'énergie totale des électrons est conservée et que les niveaux de Fermi alignés, on peut ainsi écrire :

$$E_{c,ech} = E_{c,mes} + \phi_{spec} - \phi_{ech} = E_{c,mes} + \phi_{shift}$$

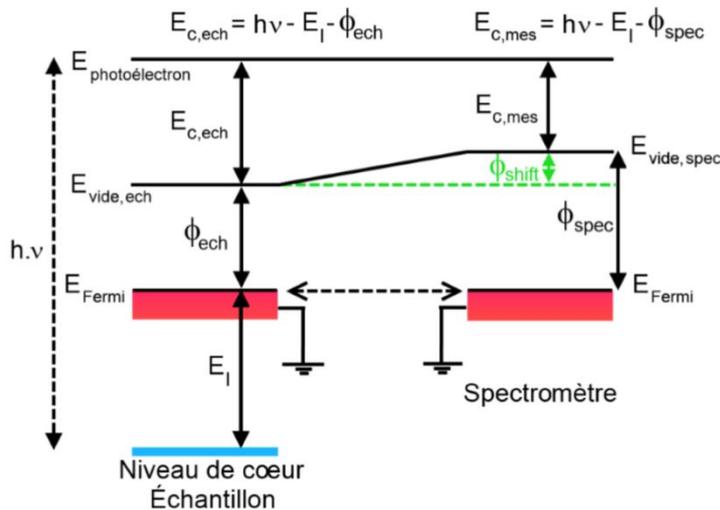


Figure 9 : Représentation schématique des niveaux d'énergies lors de l'analyse XPS d'un échantillon

Le travail de sortie du spectromètre étant connu par étalonnages réguliers, il est donc aisé de déduire, grâce à la connaissance de l'énergie des photons incidents ainsi que la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons, l'énergie de liaison du niveau de cœur considéré.

Malgré tout, l'énergie de liaison d'un électron, même de cœur, d'un élément dans un ensemble est différente de la valeur théorique lorsqu'il n'est plus isolé. Cela vient du fait que l'électron est très sensible aux modifications de l'environnement chimique de l'atome. Cet écart entre l'énergie de liaison théorique et celle de l'atome non isolé se notent  $\Delta E_I$ , et a plusieurs origines, que nous allons ici lister :

1. Le déplacement chimique  $\Delta e_I$ , qui correspond à la modification de l'énergie  $e_I$  de l'orbitale sondée. Celle-ci est due à une modification du potentiel exercé sur l'électron lors de la création d'une liaison chimique avec d'autres atomes. De manière qualitative, l'énergie de liaison d'un électron de cœur est déterminée par l'interaction électrostatique entre le noyau et l'électron. C'est pourquoi cette énergie est d'autant plus faible que l'électron considéré est loin du noyau. De même, l'ajout ou le retrait d'une charge électronique va conduire à la modification de celle-ci. Par exemple dans le cas d'une oxydation, le nuage électronique va légèrement se contracter autour du noyau car la répulsion entre électrons, moins nombreux, diminue. Cela augmente l'énergie de liaison. À l'inverse, la réduction d'un élément, équivalente à l'ajout d'un électron de valence, va dilater le nuage électronique, diminuant ainsi l'énergie de liaison d'un électron de cœur. Les liaisons chimiques entre deux atomes différents, ne possédant donc par conséquent pas la même électronégativité engendrent également un déplacement chimique. En effet, prenons un atome B plus électronégatif qu'un atome A. En liant ces deux atomes chimiquement, la plus forte électronégativité de B va entraîner un rapprochement des électrons impliqués dans la liaison vers ce dernier. La répulsion entre électrons pour l'atome A va alors diminuer et les électrons de cœur vont se rapprocher du noyau. On observe donc une augmentation de l'énergie de liaison des électrons de cœur de l'atome. Ce phénomène est schématisé figure 10.

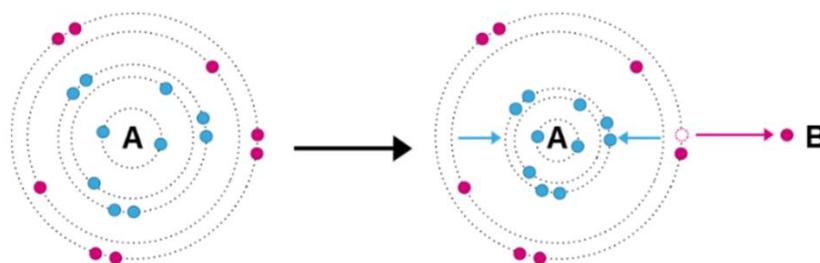


Figure 10 : représentation schématique d'une liaison entre un atome A et un autre atome B possédant une électronégativité plus importante

2. La relaxation post-photoémission est un autre phénomène qui tend à modifier l'énergie de liaison d'un électron de cœur par rapport à sa valeur théorique. Après photoémission, la relaxation des  $N-1$  électrons restant sur l'atome conduit à une contraction des orbitales autour du trou créé. La charge positive est alors écrantée partiellement ou totalement, et l'énergie de liaison est diminuée de  $\Delta E_R$ .

3. Une variation de l'énergie de Fermi  $\Delta E_F$  contribue également au décalage en énergie de liaison d'un photoélectron lorsqu'il n'est plus isolé. Ce phénomène correspond à un déplacement statique de toutes les orbitales atomiques dans la même direction. La modification de l'énergie de liaison est donc la même pour tous les électrons de cœur, indépendamment de l'atome considéré.

4. L'effet de charge  $\Delta E_C$  peut quant à lui être lié à deux choses. La première est l'irradiation X durant la mesure. Ce phénomène intervient lorsque le matériau étudié est un isolant. En effet, lors de l'éjection des photoélectrons de l'échantillon, ils restent dans ce dernier des charges positives non compensées. On a donc par conséquent un échantillon chargé positivement. Le potentiel de surface qui apparaît va alors ralentir les photoélectrons, ce qui a pour effet de déplacer les énergies de liaison mesurées vers de plus hautes énergies. La deuxième est dû aux charges intrinsèques présentes dans l'échantillon qui vont induire des différences de potentiel électrostatique, ce dont on parlera plus tard.

Pour résumer, on a donc :

$$\Delta E_l = \Delta \epsilon_l + \Delta E_R + \Delta E_F + \Delta E_C$$

Avec  $\Delta E_l$  l'écart d'énergie de liaison,  $\Delta \epsilon_l$  le déplacement chimique,  $\Delta E_R$  la relation post-photoémission,  $\Delta E_F$  la variation de la position de l'énergie de Fermi, et  $\Delta E_C$  la variation de charges.

Dans la pratique, les termes  $\Delta E_R$  et  $\Delta E_F$  sont très difficiles à évaluer. C'est pourquoi lorsque l'on parle de modification d'énergie de liaison, on ne fait en général référence qu'au déplacement chimique de l'état initial  $\Delta \epsilon_l$ .

Enfin, le déplacement chimique donne des informations sur l'état d'oxydation des différents éléments sondés. Plus l'élément considéré est oxydé, plus son énergie de liaison est élevée. Un même élément possède donc plusieurs pics de photoémission qui correspondent à différentes orbitales ou environnements chimiques. Ceux-ci sont tabulés, et référencés dans des bases de données telles que celles du National Institute of Standards and Technology (NIST).

La valeur de l'énergie de liaison d'un atome peut aussi être influencée par un autre phénomène, le couplage spin-orbite. Son principe est basé sur l'interaction entre le spin de l'électron et son mouvement. Au sein du champ électrique nucléaire, le mouvement de l'électron crée alors un champ magnétique proportionnel à son moment angulaire  $L$ . Ce champ magnétique peut alors interagir avec le moment magnétique intrinsèque à l'électron (moment angulaire de spin  $S$ ). On parle de couplage spin-orbite.

Dans un système à plusieurs électrons, l'effet de ce couplage est une levée de dégénérescence de niveaux d'énergie. Afin de décrire le système, il faut prendre en considération le moment cinétique total noté  $J$ , avec :

$$\vec{j} = \vec{L} + \vec{S}$$

Le nombre quantique J a donc des valeurs égales à  $|L-S|$  ou  $|L+S|$ . Si l'on prend par exemple le cas du silicium, les électrons des niveaux de cœur 2p ( $L = 2$  ;  $S = -1/2$  ou  $+1/2$ ) peuvent avoir une valeur de J égale à  $1/2$  ou  $3/2$ . Pour cette orbitale, le spectre XPS présentera un doublet, comme on peut le voir figure 11.

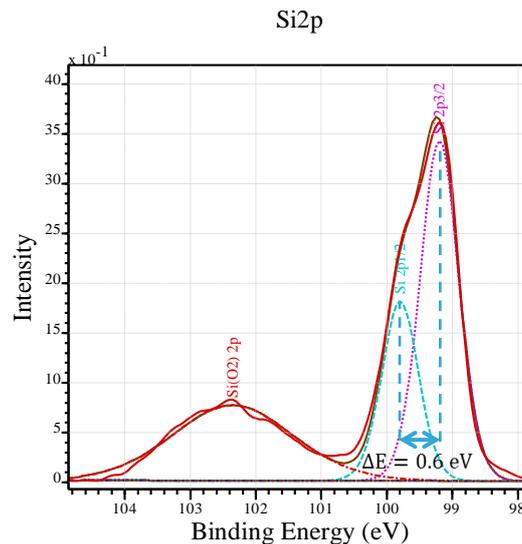


Figure 11 : spectre Si2p du silicium

Le décalage en énergie entre les deux composantes du doublet est fixe et caractéristique de l'atome considéré. Pour la couche 2p du silicium, le décalage est ainsi de 0,6 eV.

Le rapport d'aire entre les deux composantes est lui aussi fixe et peut être déterminé en utilisant l'équation suivante [12] :

$$\frac{A_j^+}{A_j^-} = \frac{2j_- + 1}{2j_+ + 1}$$

Avec  $j_-$  la valeur minimale de j ( $1/2$  pour la couche 2p du silicium),  $j_+$  la valeur maximale de j ( $3/2$  pour la couche 2p du silicium),  $A_{j-}$  l'aire du pic associé à la valeur  $j_-$  et  $A_{j+}$  l'aire du pic associé à la valeur  $j_+$ . Dans le cas du silicium, on a donc un rapport d'aire de 0,5.

Nous allons donc maintenant nous intéresser aux paramètres influençant l'intensité des pics de photoémission, qui permettent notamment de quantifier les éléments présents dans un échantillon.

L'intensité d'un pic XPS est donnée en coups par seconde, c'est-à-dire qu'elle est directement liée au nombre de photoélectrons détectés. La collecte de photoélectrons quant à elle dépend de plusieurs facteurs :

- Le flux de photons incidents, qui va plus ou moins créer des photoélectrons
- Le nombre d'atomes ou molécules sondés
- L'efficacité du matériau à émettre le photoélectron après irradiation
- La probabilité que le photoélectron une fois émis puisse sortir du matériau, et arriver jusqu'au détecteur
- L'efficacité de détection de l'appareillage.

D'un point de vue mathématique, en considérant les photoélectrons collectés émis d'une couche d'épaisseur  $z$ , et émis dans une direction  $\theta$ , l'expression de l'intensité est la suivante :

$$I = \phi N \frac{d\sigma}{d\Omega} L \lambda (1 - \exp(-\frac{z}{\lambda \cos\theta})) \Omega \cdot T a \cdot A \cdot D$$

Avec  $\phi$  le flux de photons incidents,  $N$  la concentration volumique de l'atome considérée,  $d\sigma/d\Omega$  la section efficace de photo-ionisation de l'atome considéré, dans un niveau de cœur donné, rapporté à l'angle solide de détection des photoélectrons,  $\lambda$  le libre parcours moyen du photoélectron,  $L$  l'anisotropie d'émission,  $\exp(-z/\lambda \cos\theta)$  l'atténuation dans le solide,  $\Omega$  l'angle solide d'acceptation de l'analyseur,  $T a$  le coefficient de transmission de l'analyseur,  $D$  l'efficacité du détecteur,  $A$  l'aire analysée.

Afin d'explicitier cette formule, nous allons maintenant nous intéresser aux phénomènes de photo-ionisation, de libre parcours moyen et d'atténuation :

- Section efficace de photo-ionisation :

L'analyse quantitative d'un matériau par spectroscopie de photoémission dépend de plusieurs paramètres. L'un des paramètres essentiels est la section efficace de photo-ionisation notée  $\sigma$ . Pour les énergies 1486,6 eV et 1253,6 eV, on utilisera la table de Scofield. Pour d'autres énergies il existe d'autres tables de  $\sigma$ . Cette grandeur représente la probabilité d'ioniser une orbitale par irradiation et dont l'expression est donnée en Mégabarn (homogène à une surface). Sa valeur dépend de l'atome, du niveau de cœur considéré, mais aussi de l'énergie des photons incidents [13], comme on peut le voir figure 12 dans le cas du silicium. On remarque que d'une manière générale, plus le niveau est profond plus la section efficace est grande. De même, plus l'énergie du photon incident est élevée, et plus la section efficace d'ionisation est faible.

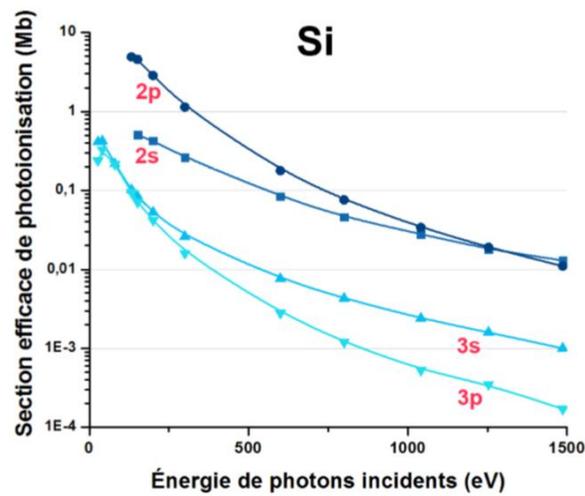


Figure 12 : sections efficaces de photo-ionisation du silicium pour les orbitales 2s, 2p, 3s, 3p en fonction de l'énergie de photons incidents

Un autre paramètre important influant sur l'intensité d'un pic XPS est le libre parcours moyen du photoélectron noté  $\lambda$ . Le libre parcours-moyen représente la distance moyenne entre deux chocs inélastiques lors de la diffusion du photoélectron au sein du matériau solide vers la surface. Ce paramètre est dépendant de la densité du matériau, de sa nature, et augmente avec l'énergie cinétique du photoélectron. C'est pourquoi d'après l'équation de conservation d'énergie, plus le photon incident sera énergétique, et plus le libre parcours moyen sera grand.

En adoptant les conventions de notation de la Figure 11, l'atténuation  $A$  d'un photoélectron émis à la profondeur  $z$  et orienté vers l'analyseur selon un angle  $\theta$  vaut :

$$A = \exp\left(\frac{-z}{\lambda \cos\theta}\right)$$

La contribution d'une couche surfacique d'épaisseur  $z$  à l'intensité du signal XPS vaut donc :

$$I = K\left(1 - \exp\left(\frac{-z}{\lambda \cos\theta}\right)\right)$$

D'après cette équation, une couche d'épaisseur  $z = \lambda \cos\theta$  contribue au signal XPS à hauteur de 63%. Cette valeur monte à 86% pour  $z = 2\lambda \cos\theta$ , et à 95% pour  $z = 3\lambda \cos\theta$ . En d'autres termes, cela signifie que les atomes loin de la surface vont avoir un signal atténué. C'est pourquoi la profondeur d'analyse peut s'approcher à :

$$d \approx 3\lambda \cos\theta$$

Ainsi, il est possible de jouer sur l'angle de collection afin de sonder préférentiellement l'extrême surface ou un peu plus dans le volume du matériau.

Pour les appareils XPS, l'une des sources classiques de rayons X est la raie  $K\alpha$  de l'aluminium, qui se trouve à une énergie de 1486,6 eV. Pour cette énergie incidente, la plupart

des libres parcours-moyens ont une valeur comprise entre 1 et 3,5 nanomètres. Par conséquent, l'épaisseur sondée se situe entre 3 et 10 nanomètres selon les matériaux.

### II-1-3 Dispositif expérimental

Un spectromètre de photoélectrons X est composé d'une source de rayonnement X disposant d'un monochromateur, d'un manipulateur d'échantillons, d'un assemblage de lentilles de collection, d'un analyseur d'électrons, d'un système de détection des électrons et de traitement des données et d'une pompe à ultravide permettant de produire un vide poussé (environ  $10^{-9}$  mbar) [12].

En ce qui concerne le rayonnement X, il est obtenu en bombardant une anode en métal avec des électrons énergétiques. L'émission de photons caractéristiques de ce métal est ensuite induite par l'impact de ces électrons énergétiques. La représentation schématique d'une source de rayon X est représentée sur la figure 13.

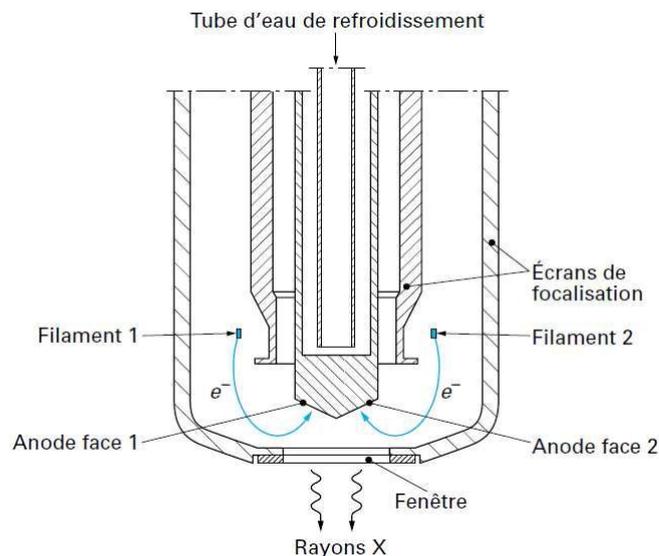


Figure 13 : Schéma d'une source de rayon X

Un courant de plusieurs ampères parcourt le filament de tungstène entourant l'anode, qui est par conséquent chauffée par effet Joule, ce qui entraîne la thermo-ionisation des électrons du filament. Ensuite, une haute tension (20 kV) permet d'accélérer ces derniers, leur permettant de percuter l'anode métallique. Ce phénomène provoque une émission de rayons X, émission qui est à l'origine de deux processus de rayonnement se produisant simultanément : le spectre d'émission de raies caractéristiques par relaxation radiative de l'état excité des atomes de l'anode et le spectre blanc continu (le bruit de fond) induit par le ralentissement des électrons, que l'on nomme également rayonnement de freinage ou bremsstrahlung. Un circuit

de refroidissement est mis en place au niveau de l'anode afin que cette dernière ne s'abîme pas avec l'échauffement causé par les multiples impacts qu'elle subit. Le vide poussé permet quant à lui de ne pas détériorer le filament ainsi que les autres éléments de la source soumis à la haute tension mais aussi d'éviter l'interaction entre les électrons et les photons avec des impuretés.

En ce qui concerne maintenant le monochromateur, son intérêt réside dans le fait qu'il permet de sélectionner une raie unique du doublet non résolu  $K\alpha_{1,2}$  du rayonnement X ainsi que d'éliminer les pics satellites et de supprimer le spectre blanc continu. La technique utilisée pour réaliser un monochromateur repose sur la dispersion de rayons X par diffraction sur un cristal, selon la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Avec  $n$  l'ordre de diffraction,  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement X,  $d$  la distance interréticulaire du cristal et  $\theta$  l'angle de Bragg. On a représenté sur la figure 14 un schéma du monochromateur.

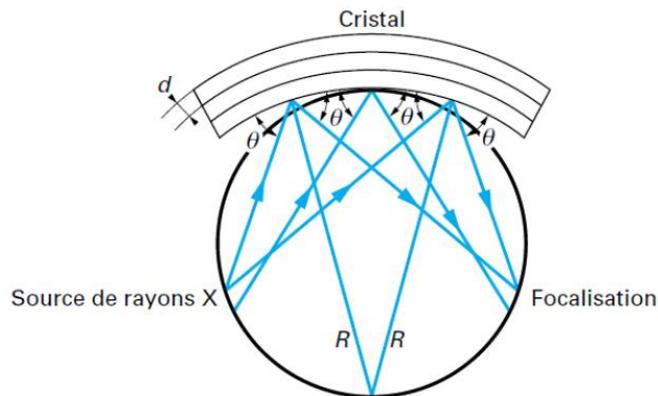


Figure 14 : schéma du principe d'un monochromateur

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

Il s'agit à présent de s'intéresser à la collecte et à l'analyse des photoélectrons. Cela est réalisé à l'aide d'un analyseur hémisphérique dont la présentation est réalisée ci-après. L'analyseur hémisphérique concentrique est le dispositif le plus souvent utilisé pour analyser l'énergie des électrons en ce qui concerne la spectroscopie XPS. Le montage se compose de deux électrodes hémisphériques concentriques en acier inoxydable, avec  $R_1$  le rayon de l'hémisphère interne, et  $R_2$  celui de l'hémisphère externe. Ces deux hémisphères sont à un potentiel fixe, soit  $V_1$  pour l'hémisphère interne et  $V_2$  pour l'hémisphère externe. Le champ électrique dérivant de ces potentiels va permettre de guider les électrons linéairement depuis l'entrée de l'analyseur jusqu'à la sortie. Ce dispositif est représenté de façon schématique figure 15.

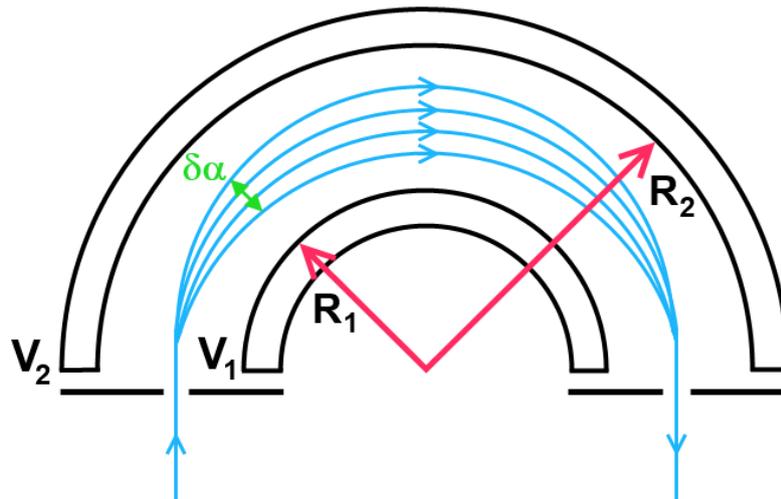


Figure 15 : représentation schématique de l'analyseur hémisphérique

Le champ électrique créé dans cet analyseur a pour effet de répartir la trajectoire des photoélectrons éjectés en fonction de leur énergie cinétique, par rapport à une énergie caractéristique  $E_a$  qui dépend de la géométrie de l'analyseur et de la différence de potentiel  $V_2 - V_1$ , telle que :

$$E_a = e \frac{V_2 - V_1}{\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2}}$$

Les électrons entrants dans l'analyseur avec une énergie inférieure à  $E_a$  seront par la suite fortement déviés par le champ électrique. Par conséquent, ils percuteront la sphère intérieure, tout comme les électrons possédant une énergie supérieure à  $E_a$  qui seront eux faiblement déviés et percuteront la sphère extérieure. De cette façon, seuls les électrons d'énergie  $E_a$  peuvent traverser l'analyseur en empruntant la trajectoire circulaire médiane.

#### **II-1-4 Instrumentation XPS utilisé lors de cette étude**

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

Le pARXPS permet de collecter les photoélectrons sur plusieurs angles de photoémission simultanément. Cet appareil se compose notamment :

- D'une source de rayons X avec anode en aluminium. La taille du faisceau à la surface de l'échantillon peut varier de 25µm à 400µm
- D'un canon ionique d'argon qui permet soit de nettoyer la surface pour des ions de faible énergie, soit d'abraser mécaniquement les échantillons pour des ions de plus forte énergie
- D'un canon à électrons, aussi appelé flood gun qui permet de compenser les effets de charges en envoyant des électrons sur l'échantillon

- D'un analyseur sphérique 180° à double focus, permettant de réaliser des mesures en angle, mais également des mesures dites standard, c'est-à-dire un seul spectre, correspondant à la somme sur tous les angles de mesure
- D'un détecteur multi canaux, à deux dimensions
- D'un porte échantillon 300mm. La possibilité de coller des échantillons sur une plaque support 300mm permet de mesurer des échantillons de toutes tailles, jusqu'à 1cm<sup>2</sup> environ

L'XPS industriel permet l'acquisition des photoélectrons sur un seul angle : l'angle normal à l'échantillon. Cet appareil se compose notamment :

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

Ces deux instruments présentent de nombreuses différences. D'un côté, le pARXPS donne accès, grâce à sa meilleure résolution (0,4 eV pour le pARXPS contre 1eV pour l'XPS industriel) et à l'information angulaire, à une information plus fine et permet de réaliser des reconstructions de profils chimique. L'XPS industriel présente, malgré sa moins bonne résolution, de nombreux avantages. Tout d'abord, le temps de mesure d'un échantillon est très faible, seulement quelques minutes, contre plus d'une heure dans le cas du Theta 300, avec un rendement d'environ 8 plaques par heure, ce qui permet de mesurer facilement un ensemble d'échantillons plus important. De plus, cet appareil est totalement automatisé, de l'acquisition des spectres XPS au traitement de ces derniers, ce qui permet un accès direct à l'information recherchée (e.g. composition, épaisseur...). Enfin, l'XPS industriel est très stable en énergie et présente, comme nous le montrerons dans la suite de cette étude, une excellente reproductibilité, ce qui s'avèrera nécessaire dans le cadre de notre étude. Cette stabilité est assurée entre autres par le fait qu'une vérification de la calibration en énergie de cet équipement est effectuée deux fois par semaine.

### **II-1-5 Analyse des spectres**

Durant cette étude, nous nous sommes particulièrement intéressés aux pics XPS du silicium, de l'hafnium et du titane.

En ce qui concerne le silicium, on peut décomposer le spectre de son orbitale 2p en fonctions 4 gaussienne-lorentziennes, comme on peut le voir sur la figure 16.

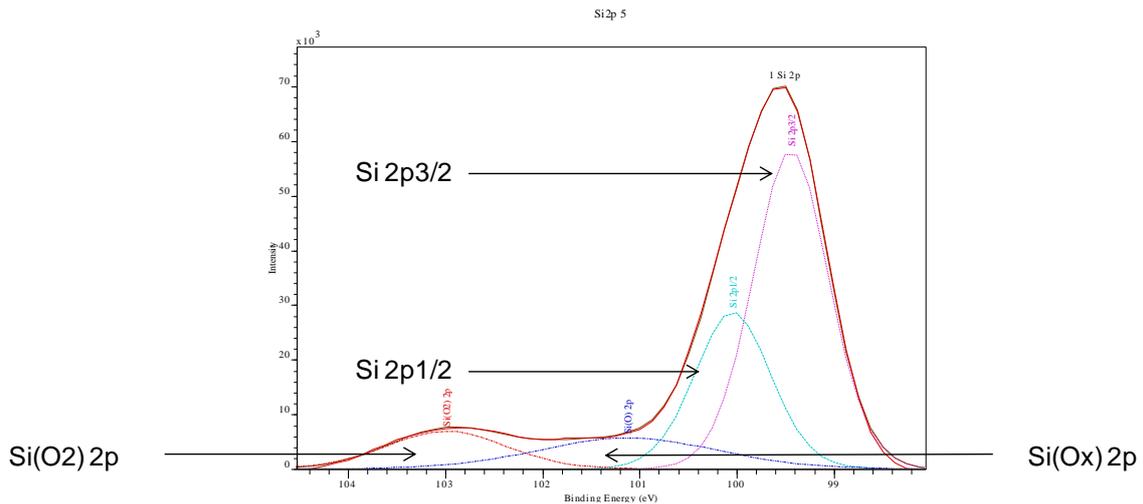


Figure 16 : spectre XPS de la composante 2p du silicium décomposés à l'aide de gaussienne-lorentzienne

Entre 99 et 101 eV, on peut trouver les pics correspondant aux orbitales 2p<sub>1/2</sub> et 2p<sub>3/2</sub> de la contribution des liaisons Si-Si alors que les deux autres contributions correspondent à des états oxydés du silicium, Si+IV pour la contribution de plus haute énergie, ce qui correspond généralement aux liaisons O-Si-O, l'autre contribution étant généralement associé aux liaisons SiO<sub>x</sub> (avec x<2) ou Si-O-Hf par exemple.

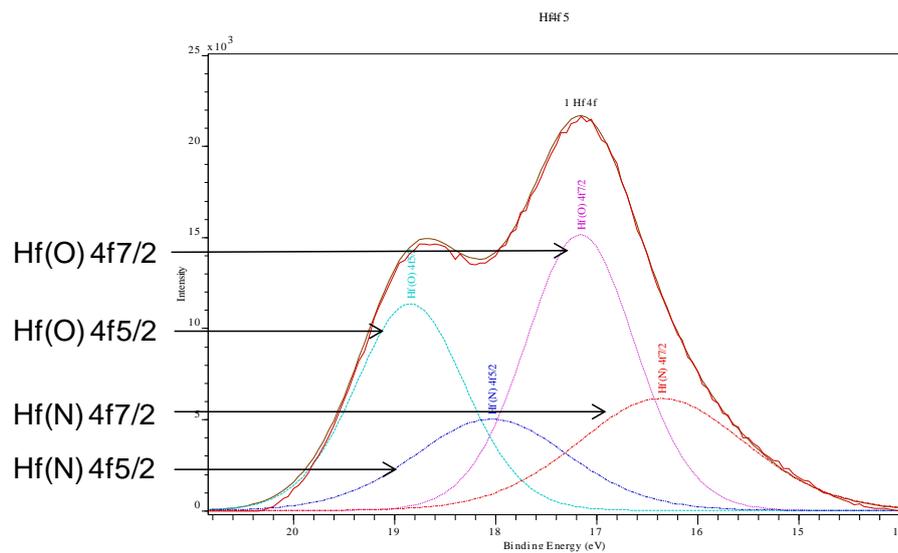


Figure 17 : spectre XPS de la composante 4f de l'hafnium décomposés à l'aide de gaussienne-lorentzienne

En ce qui concerne l'hafnium, on décompose également le spectre de son orbitale 4f en 4 composantes tel que représenté sur la figure 17. Les deux pics principaux correspondent aux

orbitales 4f7/2 et 4f5/2 des liaisons Hf-O tandis que les 2 autres pics, ayant ici une intensité plus faible et une largeur à mi-hauteur plus importante, correspondent aux orbitales 4f7/2 et 4f5/2 des liaisons Hf-N se formant à l'interface entre l'HfO<sub>2</sub> et le TiN.

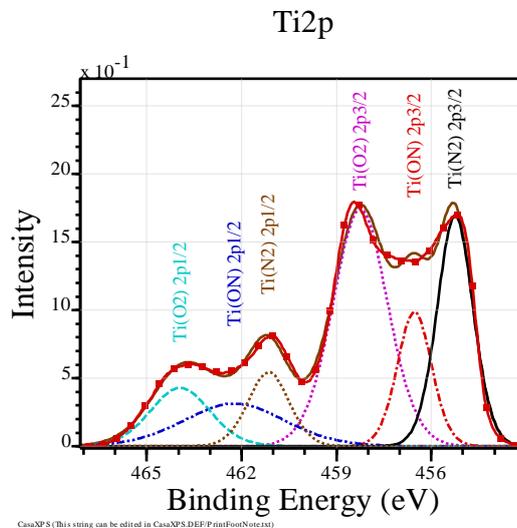


Figure 18 : spectre XPS de la composante 2p du titane décomposés à l'aide de gaussienne-lorentzienne

Le spectre 2p du titane se décompose quant à lui en 6 gaussiennes-lorentziennes (voir figure 18). Ce spectre peut se décomposer en 2 ensemble de 3 gaussiennes, avec les 3 gaussiennes de plus basse énergie correspondant aux orbitales 2p3/2 des liaisons Ti-O, TiON et TiN qui se situent respectivement à 458,5 eV, 457,1 eV et 455,7 eV. Les 3 gaussiennes de plus haute énergie correspondent aux orbitales 2p1/2 de ces liaisons, et sont présentes dans le même ordre que dans le cas des orbitales 2p3/2.

Pour ces 3 spectres, la décomposition en gaussiennes-lorentziennes se fait à l'aide du logiciel CasaXPS en imposant des contraintes en énergie, en intensité et en largeur à mi-hauteur entre les pics, afin de pouvoir ensuite comparer au mieux les échantillons entre eux.

### II-1-6 Mesure d'épaisseur

La mesure XPS permet également de déterminer l'épaisseur de nos couches de matériaux. Le principe de cette mesure est basé sur la mesure de rapport d'intensité de pics. Considérons par exemple une fine couche homogène A d'épaisseur  $d$  que l'on dépose sur un substrat B (également homogène). Ce cas de figure est représenté sur la figure 19.

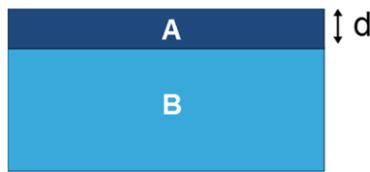


Figure 19 : schéma d'un empilement composé d'une fine couche homogène A déposée sur un substrat B

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

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

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

Le signal issu du substrat B peut, quant à lui s'exprimer comme suit :

$$I_B = I_{B\infty} \left[ \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{B,A} \cos\theta}\right) \right]$$

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

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

Avec  $R_{\infty} = I_{A\infty} / I_{B\infty}$

Deux équations différentes sont disponibles afin de calculer les valeurs des longueurs d'atténuation, l'équation de Cumpson and Seah [16] ou l'équation de Tanuma, Penn and Powell (TPP-2M) [17] [18]. L'angle  $\theta$  est un paramètre connu, il est en effet fixé lors de l'acquisition, il est possible de calculer numériquement les paramètres  $I_{A\infty}$  et  $I_{B\infty}$  qui sont, de plus, renseignés dans la littérature pour des matériaux comme le  $\text{SiO}_2$ . Il est donc possible, avec cette équation, d'obtenir la valeur de l'épaisseur  $d$  de la couche A en mesurant l'intensité des pics  $I_A$  et  $I_B$ .

### II-1-7 Effet de charging XPS

L'effet de charge, dont nous avons déjà parlé précédemment dans le paragraphe II-1-2 est, dans le cas de cette étude, un phénomène qui peut s'avérer problématique. Pour rappel, l'émission des photoélectrons a pour effet de générer des charges positives résiduelles sur l'échantillon qui dans le cas des isolants ne s'écoulent pas. La conséquence de cela est le chargement de la surface positivement. Les photoélectrons sont alors ralentis par ce potentiel

de surface et les énergies de liaison mesurées ont donc des valeurs plus élevées. En outre, on peut également observer dans certain cas un élargissement des pics dû au fait que ce potentiel est souvent inhomogène à la surface de l'isolant. Enfin, cet effet peut également induire le dédoublement de pics simples. Il y a dans ce cas un risque d'attribuer de façon erronée ces pics à l'existence de plusieurs formes chimiques dans le matériau. L'effet de charge est surtout important lorsque l'équipement utilisé dispose d'un faisceau monochromatique. Avec un faisceau X non monochromatique, l'échantillon est en présence d'une atmosphère d'électrons secondaires venant de la rétrodiffusion des électrons primaires excitateurs sur l'anode et les parois du tube à rayons X, mais également des photoélectrons émis par la fenêtre d'aluminium séparant le tube de l'échantillon. Ces électrons vont permettre la neutralisation des charges positives résiduelles sur la surface de l'échantillon isolant. L'utilisation d'un monochromateur, comme c'est le cas pour notre étude, ne donne pas lieu à la génération de ces électrons et ne permet donc pas la neutralisation de la surface. Comme la surface de l'échantillon est constituée d'une fine couche d'oxyde de titane, il est important ici de rester vigilant à ce que ce phénomène ne vienne pas perturber nos mesures. La plupart du temps, la neutralisation de la surface de l'échantillon est permise par l'utilisation de ce qu'on appelle un flood gun. Il s'agit d'un procédé irradiant l'échantillon avec un faisceau de faible énergie et permettant cette neutralisation.

Une surface conductrice de dimension importante par rapport à la zone analysée peut permettre d'évacuer les charges mobiles contenues dans la zone d'analyse, à condition que les couches analysées puissent échanger des charges. Nous verrons plus tard dans ce manuscrit que ce phénomène nous a permis d'obtenir une référence de potentiel particulièrement stable dans le cadre de cette étude. Dans le cas d'oxydes isolants, des épaisseurs de 3-4 nm permettent aux charges de se trouver à moins de 2nm du silicium ou de la grille métallique. Les 2 étant conducteurs, l'évacuation des charges est donc possible par effet tunnel.

## II-2) La méthode COCOS : description et domaine d'application

La mesure COCOS (Corona Oxide Characterization of Semiconductor) [19] est présentée comme équivalente à une mesure C-V classique. En effet, elle permet d'obtenir les mêmes informations, telles que la tension de bande plate ( $V_{FB}$ ), la charge totale dans l'oxyde ( $Q_{tot}$ ) et la densité d'états d'interface ( $D_{it}$ ). Elle possède en outre l'avantage d'être sans contact, autrement dit sans utilisation d'une grille. Cette technique permet donc de caractériser le matériau en question directement après l'étape de procédé considérée et de manière moins intrusive.

Le principe est basé, par analogie aux mesures C-V [20], dans un premier temps, sur l'utilisation d'une charge corona permettant le dépôt de charges à la surface de l'oxyde. Ce dépôt va ensuite induire la création d'un champ électrique. Dans un deuxième temps, une mesure de la différence de potentiel de contact ( $V_{CPD}$ ) est effectuée à l'aide d'une sonde de Kelvin [21,22]. Le fonctionnement de cette sonde est représenté figure 20 (a). Comme on peut le voir, le substrat est mis à la masse, ce grâce à une pointe en face arrière.

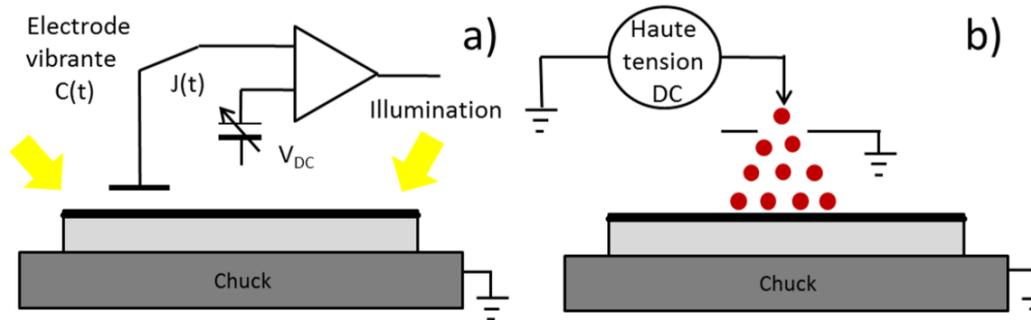


Figure 20 : Représentation schématique de la sonde de Kelvin pour la mesure VCPD (a) et du dispositif des charges Corona (b)

La charge déposée provient d'ions produits par ce qu'on appelle un corona gun, que l'on a ici représenté Figure 20 b). Son principe est qu'une haute tension est appliquée sur un filament, permettant l'ionisation des molécules d'eau ( $(\text{H}_2\text{O})\text{nH}^+$ ) et des composés carbonés ( $\text{CO}_3^-$ ). Selon le signe de la tension appliquée, une espèce est favorisée par rapport à l'autre, ce qui permet à l'appareil de mesure de déterminer le signe de la charge déposée. On note ici que les ions sont déposés sur une surface d'environ  $1 \text{ cm}^2$  et que le contrôle de la charge déposée est assuré par un système interne basé sur le principe d'une capacité. Afin de connaître la quantité de charges déposées sur l'échantillon à chaque dépôt, on dépose simultanément la même quantité de charge sur le wafer et sur la capacité interne. On a représenté figure 21 les potentiels mis en jeu lors de la mesure COCOS, avec  $\chi S$  symbolisant l'affinité électronique,  $\Phi S/m$  les travaux de sortie du silicium et de l'électrode métallique,  $V_F$  le potentiel de Fermi,  $V_{OX}$  la chute de potentiel dans l'oxyde et  $V_{CPD}$  la différence de potentiel de contact.

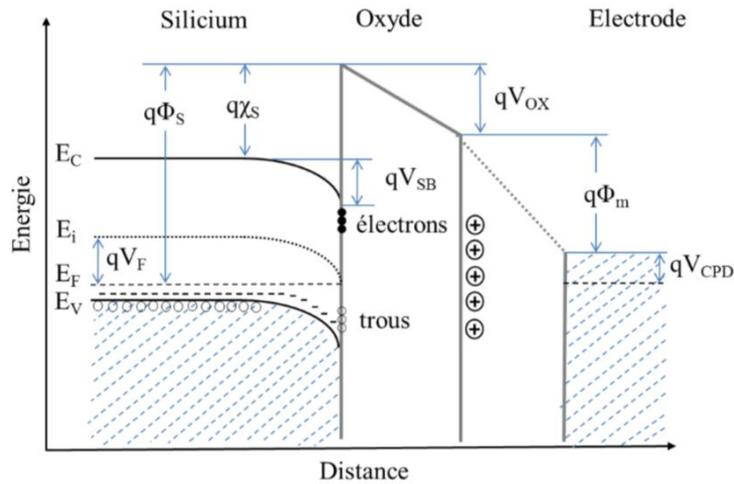


Figure 21 : Répartition des potentiels lors de la mesure COCOS

La différence de potentiel de contact ( $V_{CPD}$ ), correspondant à la différence de potentiel entre l'électrode de la sonde de Kelvin et la surface de la plaque est mesurée afin de suivre l'évolution de la différence entre la quantité de charges corona ( $Q_C$ ) déposées sur l'oxyde et la barrière de potentiel à la surface du semi-conducteur ( $V_{SB}$ ), autrement dit le potentiel correspondant à la courbure de bande à l'interface silicium / oxyde. La différence de potentiel de contact ( $V_{CPD}$ ) est mesurée à l'aide d'une sonde de Kelvin (Figure 20 b)) positionnée environ 1mm au-dessus de la surface du wafer. Elle se compose d'une électrode vibrant dans l'axe Z au-dessus du wafer. Cette vibration de l'électrode induit une variation de la capacité entre l'électrode et la surface du wafer induisant lui-même un courant alternatif. Ce courant est directement proportionnel à la différence de potentiel de contact tel que :

$$J = V_{CDP} dC dt$$

Avec J le courant alternatif et C la capacité entre l'électrode et le wafer.

La modification de  $V_{CPD}$ ,  $\Delta V_{CPD}$ , induite par l'application d'une dose de charge corona,  $\Delta Q_C$  sur la surface de la plaque, est la somme de la chute de potentiel dans l'oxyde ( $V_{OX}$ ) et de la chute de potentiel dans le silicium ( $V_{SB}$ ), comme cela est décrit par cette équation :

$$\Delta V_{CPD} = \Delta V_{OX} + \Delta V_{SB}$$

Afin d'obtenir la valeur de  $\Delta V_{SB}$ , deux mesures sont réalisées. Tout d'abord, une mesure initiale du  $V_{CPD}$  à l'obscurité, qui permet de donner l'effet combiné de la chute de potentiel à la fois dans l'oxyde et dans le silicium comme décrit dans l'équation précédente. Ensuite, une mesure du  $V_{CPD}$  sous illumination ( $\Delta V_{CPD,ill}$ ), qui permet de supprimer la chute de potentiel dans le silicium,  $V_{SB} = 0$ , l'illumination n'ayant aucun effet sur la chute de potentiel dans l'oxyde. L'influence de la charge corona additionnelle sur le  $\Delta V_{SB}$  est par conséquent la différence entre ces deux valeurs de  $\Delta V_{CPD}$ , tel que :

$$\Delta V_{SB} = \Delta V_{CPD,dark} - \Delta V_{CPD,ill}$$

La charge dans l'oxyde étant considérée fixe, si l'on définit  $\Delta Q_C$  comme la charge corona déposée entre deux cycles de mesures consécutifs,  $\Delta Q_C$  implique également une charge image dans le silicium. Une partie de cette charge image est compensée par la charge de la zone de charge d'espace,  $\Delta Q_{SC}$ , et le reste de cette charge est compensé par la charge piégée dans les états d'interface,  $\Delta Q_{it}$ . La charge créée dans la zone de charge d'espace,  $Q_{SC}$  est obtenue à partir de la dépendance de la fonction de charge d'espace  $F_s$ , au potentiel  $V_{SB}$ , décrit par l'équation suivante [23] :

$$Q_{SC} = \pm q N_A L_D F_s \left[ V_{SB}, \frac{n_0}{p_0} \right]$$

Avec  $L_D$  la longueur effective de Debye,  $n_0$  et  $p_0$  les concentrations d'électrons et de trous libres dans le volume du silicium et  $F_s$  une fonction tel que :

$$F_s \left[ V_{SB}, \frac{n_0}{p_0} \right] = \pm \left[ \exp \left( -\frac{qV_{SB}}{kT} \right) + \frac{qV_{SB}}{kT} - 1 \right] + \frac{n_0}{p_0} \left[ \exp \left( \frac{qV_{SB}}{kT} \right) - \frac{qV_{SB}}{kT} - 1 \right]^{1/2}$$

Où  $F_s$  donne la valeur de la barrière de surface en fonction de la valeur nette de la charge présente en surface, et  $kT$  est l'énergie thermique. La différence de charge piégée dans les états d'interface,  $\Delta Q_{it}$ , est considérée insensible à la charge fixe de l'oxyde, elle peut donc être calculée à partir de la relation charge-charge suivante :

$$\Delta Q_{it} = \Delta Q_{SC} - \Delta Q_C$$

Ensuite la densité d'états d'interface,  $D_{it}$ , est calculée à partir du rapport :

$$D_{it} = \frac{\Delta Q_{it}}{\Delta V_{SB}}$$

Où  $\Delta V_{SB}$  est la modification de la barrière de surface induite par une dose de charge corona  $\Delta Q_C$ . Un spectre est obtenu en calculant  $D_{it}$  sur la plage de  $V_{SB}$  allant des conditions de bande plate à l'inversion faible. Le  $D_{it}$  est ainsi représenté en fonction de  $V_{SB}$ . Cependant, chaque valeur de  $V_{SB}$  représente un niveau d'énergie  $E$  donné dans le gap du silicium. Il est donc possible de représenter  $D_{it}$  en fonction de l'énergie dans le gap du silicium. En effet pour les conditions de bandes plates,  $V_{SB} = 0$ , la position du niveau de Fermi est déterminée par le dopage du silicium. La différence en énergie entre le niveau de Fermi intrinsèque  $E_{Fi}$  et le niveau de Fermi d'un silicium dopé p  $E_{Fp}$  est donnée par l'équation suivante :

$$E_{Fi} - E_{Fp} = kT(\ln n_i)$$

Avec  $p$  le dopage du silicium,  $kT$  est l'énergie thermique et  $n_i$  la concentration de porteur intrinsèque donnée par :

$$n_i = (N_C N_V)^{1/2} \exp \left( -\frac{E_g}{2kT} \right)$$

Avec  $E_g$  le gap du silicium,  $N_C$  et  $N_V$  les densités d'états de la bande de conduction et de valence décrites par :

$$N_{C(V)} = 2,5 * 10^{19} \left(\frac{m_{C(V)}}{m_0}\right)^{3/2} \left(\frac{T}{300}\right)^{3/2}$$

Avec  $T$  la température du système,  $m_C$  et  $m_V$  respectivement les masses effectives de densité d'états de la bande de conduction et de valence,  $\frac{m_C}{m_0} = 1.06$  et  $\frac{m_V}{m_0} = 0.59$  [24]. Dans notre cas, le silicium est dopé p à  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , ce qui correspond à un niveau d'énergie d'environ 0,28 eV au-dessus de la bande de valence. Ce décalage est appliqué à l'ensemble du spectre pour bien situer les niveaux d'énergie des défauts par rapport au gap du silicium.

Il faut toutefois noter que la gamme d'énergie de la mesure COCOS est limitée, pour sa valeur supérieure, par le redressement incomplet des bandes pour des valeurs élevées de  $V_{sb}$ . Pour une certaine valeur de  $V_{sb}$ , l'intensité de la lumière n'est plus suffisante pour générer la quantité d'électrons nécessaire pour compenser la chute de potentiel de surface  $V_{sb}$ .

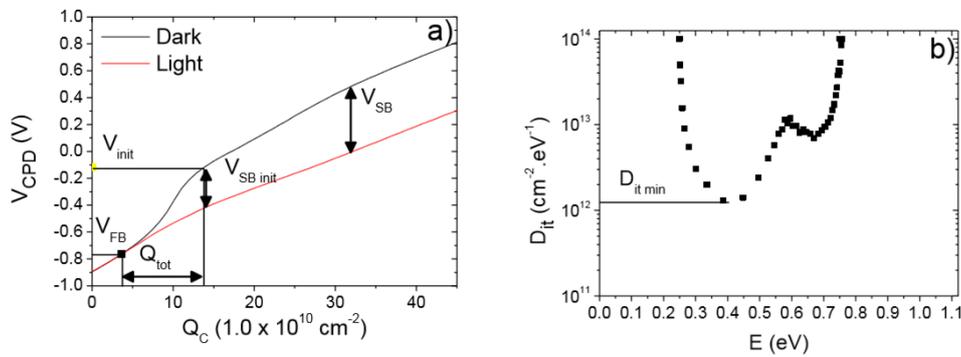


Figure 22 : Potentiel VCPD en fonction de la charge Corona (a) et densités d'états d'interface en fonction de l'énergie dans le gap du silicium

La Figure 22 présente les graphiques obtenus à partir de la mesure COCOS qui permettent l'extraction des paramètres. La Figure 22 a) montre l'évolution des potentiels,  $V_{CPD,dark}$  et  $V_{CPD,light}$  en fonction de la charge corona,  $Q_C$ .  $V_{init}$  correspond au potentiel initial de l'échantillon au début de la mesure COCOS.  $V_{FB}$  correspond aux conditions de bandes plates, c'est-à-dire  $V_{sb} = 0$ . La charge nécessaire pour faire passer  $V_{sb}$  de sa valeur initiale aux conditions de bandes plates représente la charge totale contenue dans l'échantillon,  $Q_{tot}$ . La Figure 22 b) montre un exemple de distribution de  $D_{it}$  en fonction de l'énergie dans le gap du silicium obtenue pour un empilement Si/SiO<sub>2</sub>.

L'appareil de mesure utilisé pour la mesure COCOS, est un appareil de l'équipementier Semiconductor Diagnostic Incorporation (SDI). Le modèle de l'appareil est un FAaST TM 300 SL, pour Film Analysis and Substrate Testing. Il s'agit d'un système de diagnostic qui implémente

différentes techniques de caractérisation développées par SDI. Il permet de mesurer un grand nombre de paramètres utilisés pour le suivi des procédés. Nous pouvons citer par exemple, la quantité de métaux lourds, le dopage en surface, la charge mobile dans les oxydes, la fuite et la tension de claquage d'un oxyde, ou encore l'épaisseur équivalente d'oxyde (EOT) et la capacité équivalente de l'oxyde (COT) et permet d'effectuer des mesures COCOS.

### II-3) Utilisation d'un logiciel de simulation de diagramme de bandes

Afin de pouvoir comparer nos résultats expérimentaux à la théorie, nous avons utilisé un logiciel de simulation nous permettant de modéliser les diagrammes de bandes de nos empilements. Cela nous permet de simuler de manière quantitative l'impact électrostatique induit par les charges mesurées par la méthode COCOS, et ainsi comparer son impact au potentiel électrostatique. Cela nous permettra d'émettre ou de valider nos hypothèses concernant la position ou la concentration de charges dans nos empilements.

La problématique de cette partie est que de nombreux logiciels permettant ce type de calcul peuvent se montrer très complexes à utiliser et/ou requièrent une puissance de calcul non disponible dans le cadre de cette étude. Aucun logiciel répondant aux critères recherchés n'étant à disposition lorsque cette dernière a démarré, il a été décidé d'utiliser un logiciel développé par l'université d'état de Boise.

Ce logiciel, dénommé BandDiagramProgram, est un outil de simulation permettant l'étude entre autres de dispositifs MOS, MIM ou encore de système contenant plusieurs couches de matériaux diélectriques. Contrairement à de nombreux logiciels disponibles sur le marché, il ne calcule pas le champ électrique présent dans un empilement en utilisant l'équation de Poisson mais résout de manière analytique un ensemble d'équations permettant de décrire la structure du diagramme de bande [25]. Ce programme permet donc, en entrant des paramètres connus du matériau considéré tel que son affinité électronique, son énergie de bande interdite, sa constante diélectrique ou encore son épaisseur dans le cas d'un matériau diélectrique, de déterminer le champ électrique présent au sein d'un empilement défini. Outre la visualisation du diagramme de bande de l'empilement, ce logiciel permet d'obtenir de façon rapide la valeur théorique de certains paramètres tels que l'épaisseur équivalente d'oxyde (EOT), la tension de bande plate  $V_{fb}$  ou encore l'évolution du potentiel au sein de l'empilement.

Concernant la construction du diagramme de bande, il permet l'obtention de représentation graphique tel que représenté figure 23.

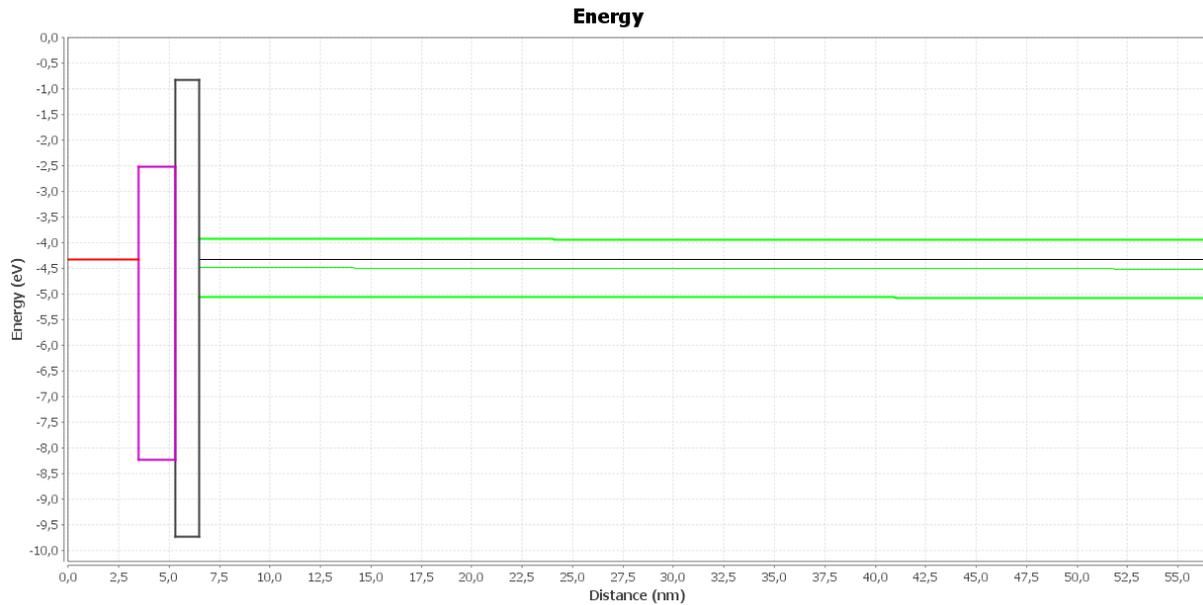


Figure 23 : diagramme de bande d'un empilement TiN (3,5nm) (en rouge)/HfO<sub>2</sub> (1,8nm) (en violet)/SiO<sub>2</sub> (1,2nm) (en gris) /Si (50nm) (en vert)

Sur ce graphique est représenté un diagramme de bande correspondant à notre empilement référence en absence de charges, avec en vert 50 nm de silicium bulk dopé p à une concentration de  $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , en gris une couche de SiO<sub>2</sub> d'une épaisseur de 1,2nm, en violet une couche de HfO<sub>2</sub> de 1,8nm et la grille métallique TiN en rouge, d'une épaisseur de 3,5nm.

Par la suite, ce diagramme d'énergie sera utilisé comme une référence et nous essaierons de déterminer les effets de l'ajout de charge dans notre empilement sur ce diagramme. Pour cela, nous utiliserons les valeurs de charges mesurées par COCOS pour ajouter dans nos simulations des plans de charges ou encore des dipôles à différentes localisations selon les hypothèses que nous formulerons. Cela nous permettra d'observer l'effet théorique qu'auraient ces charges sur le diagramme de bande de l'empilement, et donc par extension sur les variations de potentiel électrostatique au sein des échantillons.

Commençons tout d'abord par l'ajout de charges négatives au sein de l'oxyde interfacial, avec l'introduction d'un plan de charges négatives d'une valeur de  $-1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  au milieu de celui-ci. On peut observer le diagramme de bande résultant de cette modification figure 24.

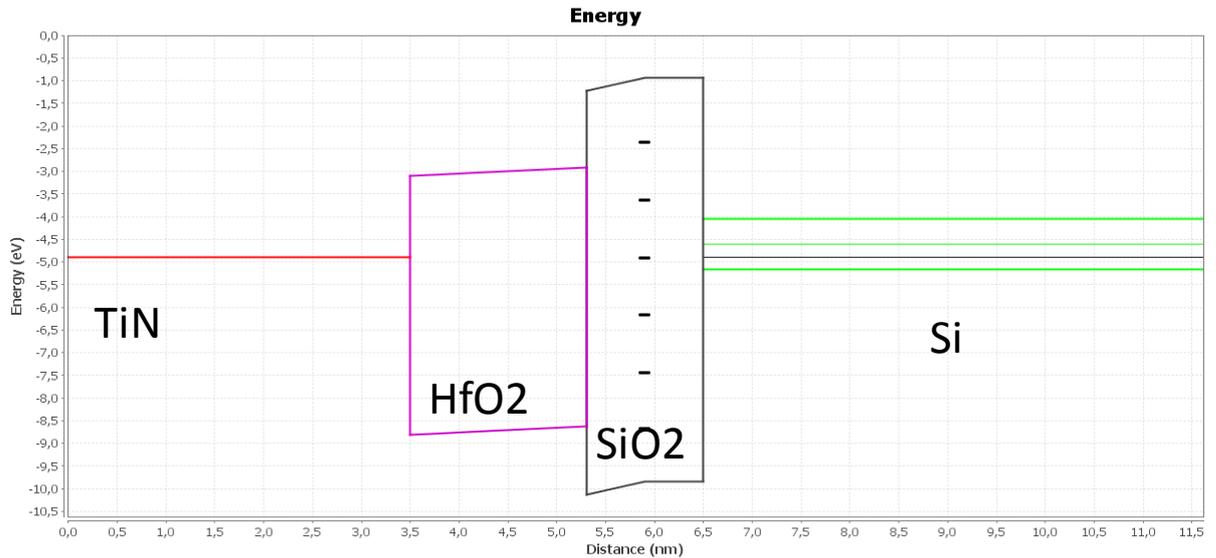


Figure 24 : diagramme de bande d'un empilement TiN (3,5nm)/HfO<sub>2</sub> (1,8nm)/SiO<sub>2</sub> (1,2nm)/Si (50nm) contenant un plan de charges négatives de 1E13 cm<sup>-3</sup> à 5,9nm

On peut voir sur ce graphique que l'ajout de ce plan de charge permet d'observer une courbure de bande au niveau non seulement au niveau du SiO<sub>2</sub> mais également au niveau de la couche de HfO<sub>2</sub>, qui subit donc également les effets de ce plan de charges, comme on peut le voir sur la figure 25 représentant l'évolution du potentiel électrique au sein de cet empilement. On peut également observer en comparant la figure 23 et la figure 24 que l'ajout de ce plan de charge a également pour effet de créer une zone de charge d'espace dans le silicium, ce qui a pour conséquence le décalage du niveau de Fermi à l'interface entre le substrat et l'oxyde interfacial.

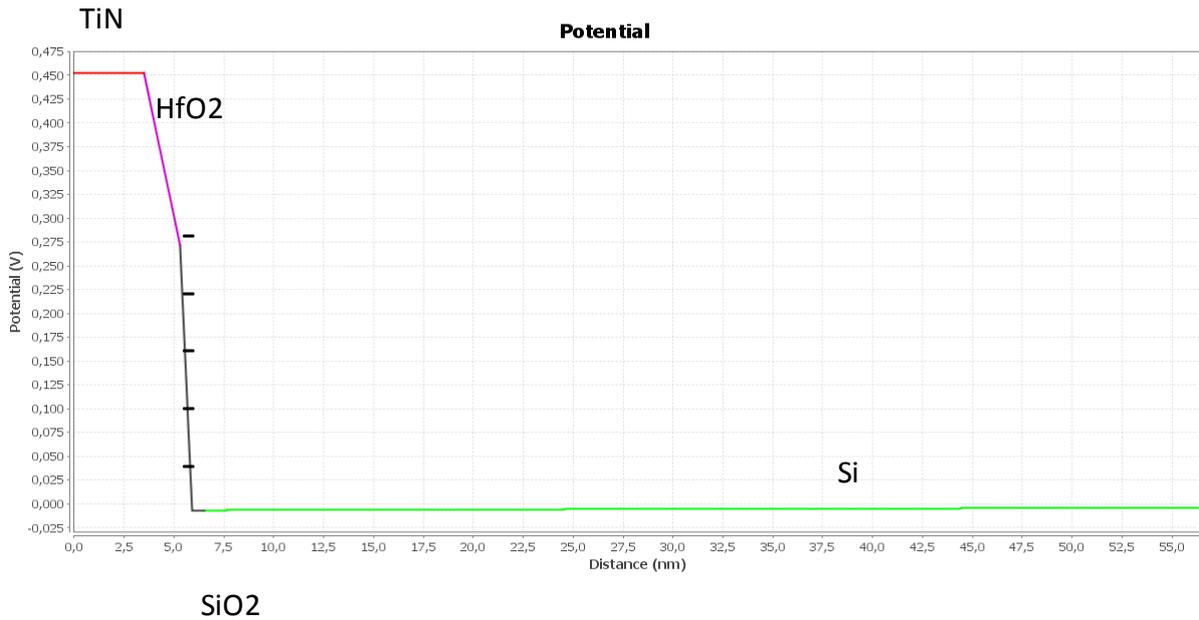
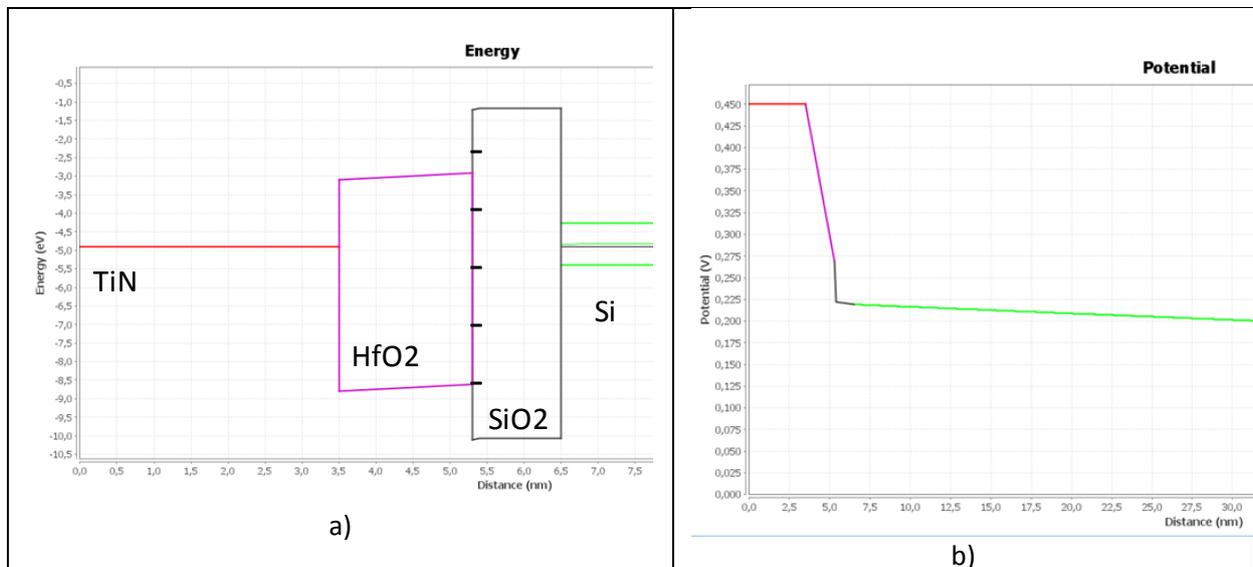


Figure 25 : évolution du potentiel d'un empilement TiN (3,5nm)/HfO<sub>2</sub> (1,8nm)/SiO<sub>2</sub> (1,2nm)/Si (50nm) contenant un plan de charges négatives de 1E13 cm<sup>-3</sup> à 5,9nm

Afin de montrer qu'il est important de déterminer la localisation de ces plans de charges, nous avons par la suite placé ce même plan de charges négatives à deux autres emplacements, soit proches de l'interface SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>, soit proche de l'interface Si/SiO<sub>2</sub>, tout en les laissant contenus dans la couche de SiO<sub>2</sub>. Les diagrammes de bandes et potentiels électriques correspondant sont représentés figure 26.



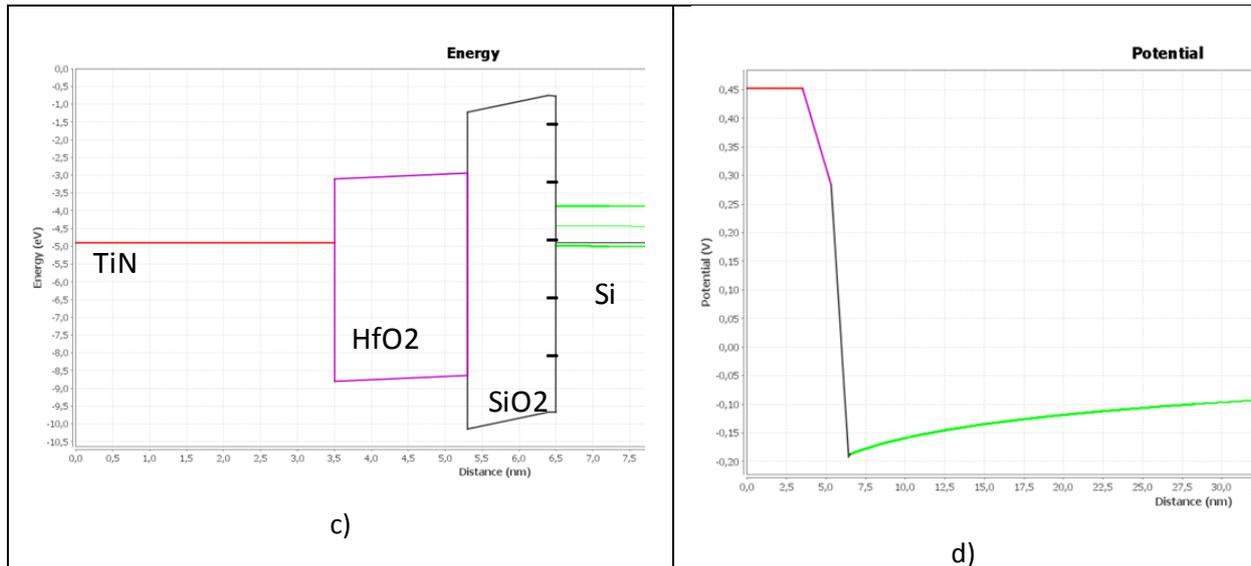


Figure 26 : diagramme de bande et évolution du potentiel d'un empilement TiN (3,5nm)/HfO<sub>2</sub> (1,8nm)/SiO<sub>2</sub> (1,2nm)/Si (50nm) contenant un plan de charges négatives de 1E13 cm<sup>-2</sup> à 5,4nm (a) et (b) et contenant un plan de charges négatives de 1E13 cm<sup>-2</sup> à 6,4nm

On peut voir sur cette figure l'importance de ce paramètre pour nos simulations. En effet, on observe sur ces deux diagrammes de bandes que dans le cas où le plan de charge est proche de la couche de HfO<sub>2</sub>, ce dernier a pour effet majeur de modifier la courbure de bande de l'oxyde high-k. En revanche, dans le cas où le plan de charge est proche du substrat, la courbure de bande est observée très majoritairement au niveau de l'oxyde SiO<sub>2</sub>. A noter que dans cette dernière disposition, la modification du niveau de Fermi par rapport au cas référence est bien plus important. Sur les représentations graphiques de l'évolution du potentiel dans l'empilement, on peut observer des différences de l'ordre de 0,25V, équivalentes à celles mentionnées dans la littérature, mais l'on peut voir également que la chute de potentiel est plus importante dans notre deuxième cas de figure, avec une différence de l'ordre de 0.40V. Il sera donc en conclusion de cet exemple très important de prendre en compte dans les hypothèses que nous allons formuler par la suite l'influence de la position de nos charges dans l'empilement. Il sera aussi important dans la suite de ces travaux de comprendre si les charges étudiées sont préférentiellement contenues dans un plan de charge seul et dont la charge image est répartie dans le reste de l'empilement ou si il existe dans l'empilement des dipôles, soit 2 plans de charges de signes opposées et de valeur absolue identique accolés l'un à l'autre. Nous avons donc représenté figure 27 les résultats d'une simulation dans laquelle nous avons ajouté à l'interface HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> deux plans de charges de signes opposées, tout deux d'une valeur absolue de 1E13 cm<sup>-3</sup>. Ces résultats seront à comparer avec ceux représentés figure 26 a) et b).

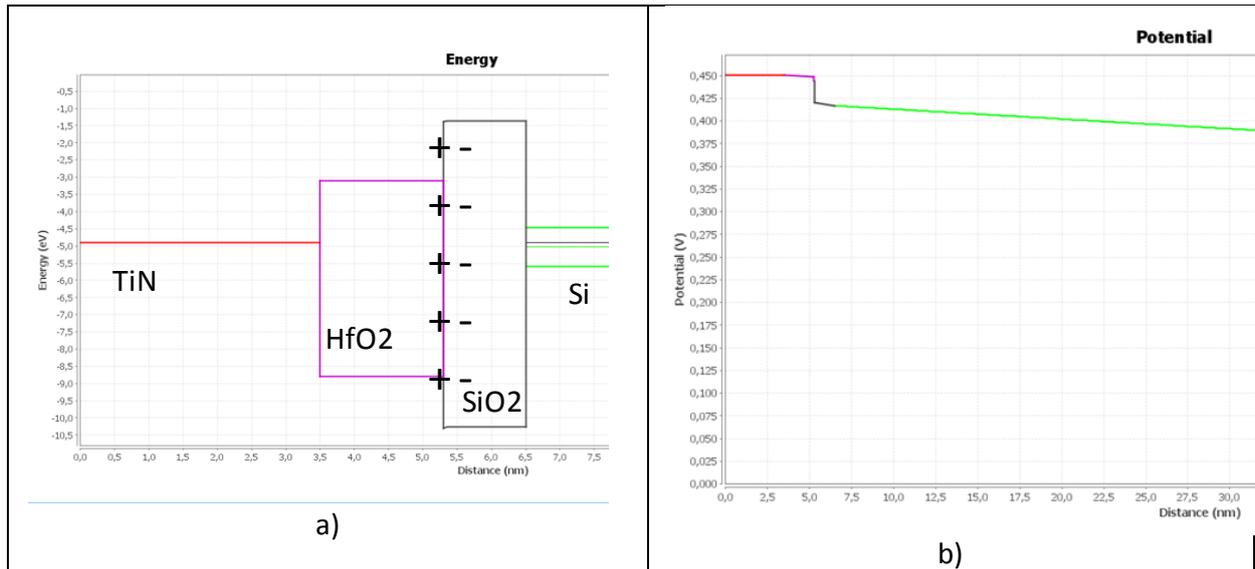


Figure 27 : diagramme de bande et évolution du potentiel d'un empilement TiN (3,5nm)/HfO<sub>2</sub> (1,8nm)/SiO<sub>2</sub> (1,2nm)/Si (50nm) contenant deux plans de charges opposées de 1E13 cm<sup>-3</sup> à 5,4nm (a) et (b)

Ce que l'on observe ici est que l'on a, contrairement à lorsque l'on ajoute un seul plan de charge, une modification à la fois du diagramme de bande et du potentiel électrique qui est très localisé du fait qu'il soit compensé par un plan de charge de signe opposées. On observe tout particulièrement au niveau du diagramme de bande que le reste de l'empilement ne semble pas avoir subi des modifications dues à l'apparition du dipôle. Ce que l'on voit également sur le graphique représentant l'évolution du potentiel est que la chute de cette dernière valeur est environ 10 fois moins importante dans le cas d'un dipôle que dans le cas d'un seul plan de charges.

En conclusion, ces deux exemples ont montré que, malgré le fait que la mesure COCOS nous donnait la valeur de la charge totale, il était important de réfléchir à la position et l'agencement de ces charges dans le volume de l'empilement afin d'évaluer au mieux les variations de potentiel électrostatique dans les différents échantillons que nous avons fabriqués.

## II-4) Utilisation de la spectroscopie XPS pour étudier l'effet de la présence de charges dans un empilement high K metal gate

Afin d'utiliser la spectroscopie XPS dans le cadre de notre étude, c'est-à-dire dans le but de détecter et de quantifier des charges au sein de notre empilement high-k/ Metal gate [26,27], on va donc dans cette partie développer la méthodologie que l'on utilisera de façon systématique par la suite. Cela nous permettra par la suite de comparer les résultats obtenus selon les différents échantillons et les différentes campagnes d'essais.

Lorsqu'on mesure les énergies de liaison dans un empilement à l'aide de la spectroscopie XPS, on utilise usuellement la composante référence sur laquelle on s'aligne. Cela permet de pouvoir comparer les échantillons de façon équivalente.

Nous allons donc tout d'abord nous intéresser aux références usuelles utilisées dans la littérature. On retrouve la majorité du temps la composante relative au silicium dit bulk du spectre issu de l'orbitale Si2p du silicium comme référence [28], ou encore les spectres de l'orbitale C1s du carbone [29]. Le problème est que ces alignements peuvent avoir leurs limitations.

En effet, en ce qui concerne l'alignement sur le signal relatif à la contamination d'espèces carbonées, celui-ci a l'avantage de ne pas être lié à la nature des matériaux de l'empilement, et est uniquement lié à la contamination organique en surface des wafers. Elle dépend donc du type d'environnement vu par l'échantillon, telle que l'atmosphère des différents équipements dans lesquels les procédés ont lieu, ou celui du FOUP par exemple. Or ces environnements ne sont pas toujours équivalents. De plus, cette méthode d'alignement est dans notre cas inutilisable pour la majeure partie de nos expériences. En effet, les procédés de fabrication se déroulant exclusivement en salle blanches avec des temps d'attente faibles entre chaque étape, la contamination carbonée est très faible. Le spectre XPS C1s du carbone obtenu est donc peu résolu, rendant cette méthode d'alignement des spectres impossible à mettre en pratique.

En ce qui concerne le silicium, ce matériau étant le matériau composant le substrat de nos échantillons, il est également par conséquent le matériau le plus enfoui de notre empilement. Ainsi, les photoélectrons issus du silicium vont, sur leur chemin jusqu'au détecteur XPS, passer à travers l'ensemble des matériaux déposés durant le procédé, et donc à travers les éventuels plans de charges ou dipôles créés au cours de celui-ci. Cela peut donc, selon le potentiel de la zone de laquelle les photoélectrons sont extraits, modifier l'énergie cinétique de ces photoélectrons. En effet, prenons l'exemple d'un électron émis depuis le silicium. Ce photoélectron possède une énergie cinétique initiale égale à la différence entre le niveau du vide et l'énergie totale du photoélectron. Pour rappel, le détecteur de l'appareil XPS mesure cette énergie cinétique et en déduit l'énergie de liaison du photoélectron. Supposons que cet électron ait à traverser un plan de charges dans le volume du dioxyde d'hafnium, ou un plan dipolaire à l'interface high-k/métal gate. Cela va créer un champ électrique local au niveau de ces charges, induisant donc une variation du potentiel électrostatique, comme cela est montré sur la figure 28, où l'on a comparé l'évolution du potentiel au sein de l'empilement en l'absence de plan de charge a) et en présence de 2 plans de charges de signes opposées à l'interface HfO<sub>2</sub>/TiN b).

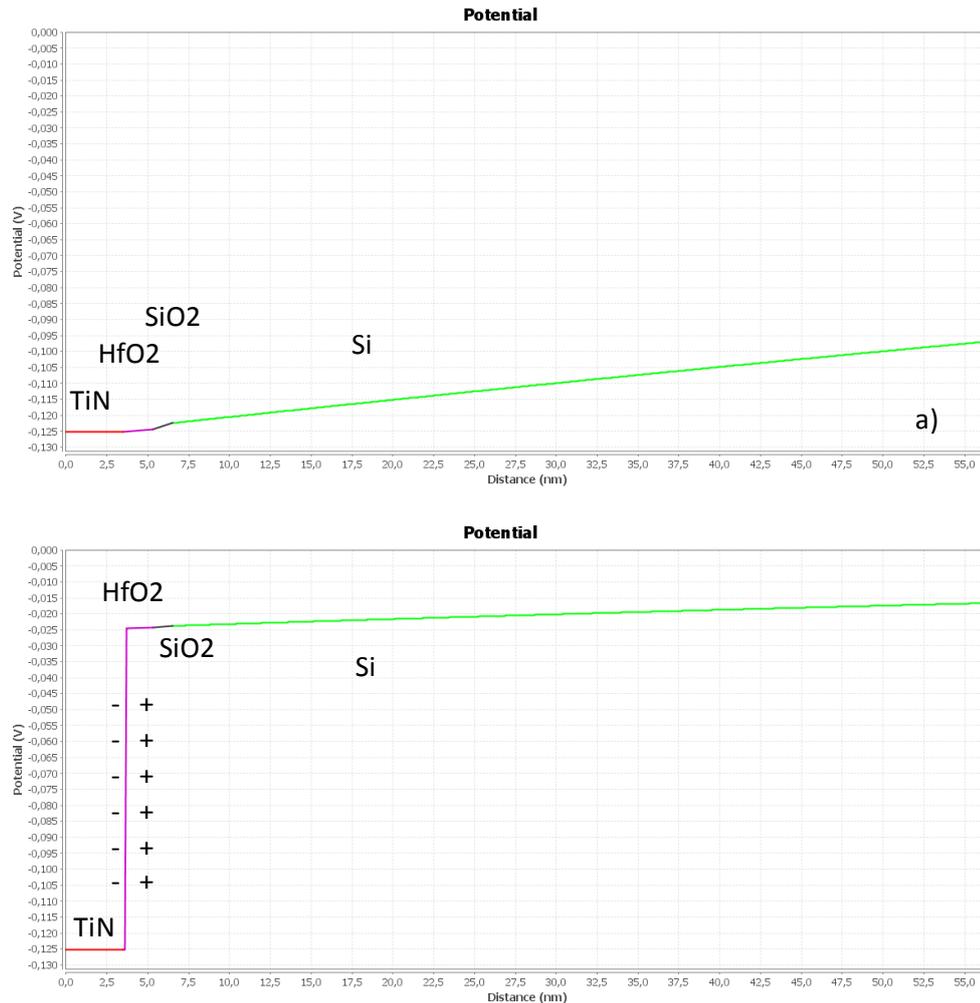


Figure 28 : évolution du potentiel électrique au sein de l'empilement en l'absence de charge a) et en présence de 2 plans de charges de signes opposées à l'interface HfO<sub>2</sub>/TiN b).

Nous allons maintenant nous intéresser à l'effet de cette variation de potentiel sur l'énergie de liaison du silicium mesuré par XPS. Pour cela, on a tout d'abord représenté le diagramme de bande de l'empilement sans dipôles aux interfaces figure 29, ainsi que l'orbitale atomique 2p sondée pour le silicium. L'énergie de liaison représentée sur cette figure correspond à l'écart énergétique entre le niveau de l'orbitale considérée et le niveau de Fermi, et l'énergie cinétique correspond à l'écart entre l'énergie du vide et l'énergie totale du photoélectron. On représente ensuite figure 29 le diagramme de bande de cette empilement en prenant en compte l'apparition d'un dipôle à l'interface HfO<sub>2</sub>/TiN.

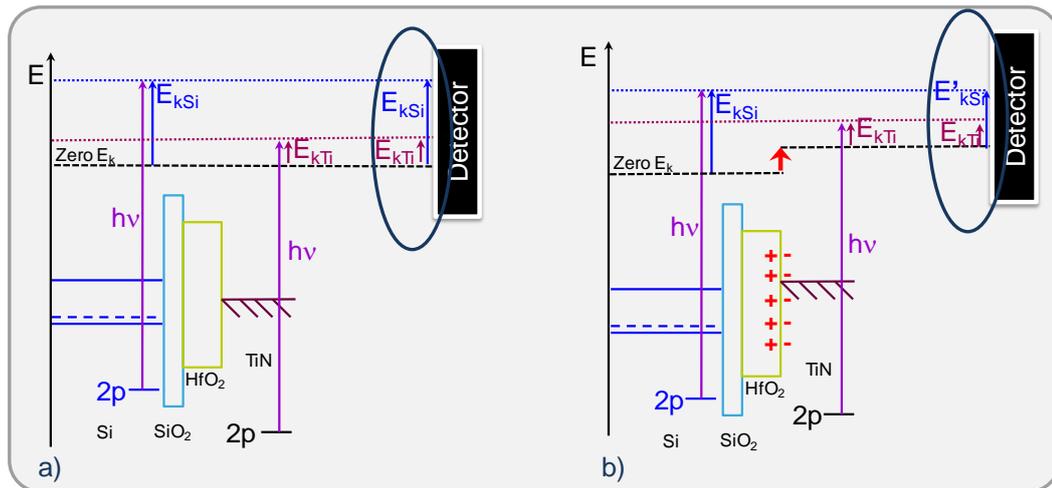


Figure 29 : représentation du diagramme d'énergie d'un empilement Si/SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>/TiN et de l'énergie cinétique du silicium et du titane a) en l'absence de charges et b) en présence de deux plans de charges de signes opposés à l'interface HfO<sub>2</sub>/TiN

On constate tout d'abord sur le schéma représentant le cas en absence de charge que l'on observe aucune différence entre l'énergie cinétique au point d'extraction du matériau et l'énergie cinétique mesurée au niveau du détecteur, ce qui est vrai pour l'énergie cinétique du silicium comme pour celle du titane.

Si l'on observe à présent le schéma présent à droite de la figure 29, qui représente le cas où on est en présence de charges, on observe certaines différences. Pour illustrer notre propos, on a ajouté à notre schéma initial deux plans de charges à l'interface entre le matériau high-k et l'électrode métallique, soit un plan de charges positives au niveau du HfO<sub>2</sub> et un plan de charges négatives au sein du TiN. Si on considère l'effet de ce plan dipolaire à l'interface high-k/électrode, on se rend compte que les électrons provenant du substrat et des sous-couches SiO<sub>2</sub> et HfO<sub>2</sub> doivent voir leur énergie de liaison effective varier lorsqu'on module la densité de dipôles, et donc leur énergie cinétique sera modifiée.

Dans le cas de notre schéma, on observe que l'énergie cinétique des électrons du silicium, qui traversent ce dipôle, va se retrouver diminuée. En conséquence, sa valeur au niveau du détecteur XPS, noté ici Ek'Si, sera différente de sa valeur au point d'extraction, noté ici EkSi, et donc de la valeur mesurée par le détecteur XPS dans le cas d'un empilement en absence de charge. Pour cette raison, il n'est pas possible d'utiliser l'énergie de liaison du silicium comme référence.

En revanche, les électrons provenant de la couche de titane n'ayant pas à traverser ce dipôle, leur énergie cinétique va se retrouver inchangée, et sera donc la même au point d'extraction qu'au niveau du détecteur XPS, que ce soit en présence ou en l'absence de charge. Ce phénomène justifie l'utilisation de l'énergie de liaison du titane comme référence, et nous permet donc de baser nos études sur la mesure de la différence entre l'énergie de

liaison du titane et celle du silicium que l'on extrait à partir de leur spectre XPS, comme nous allons voir dans le chapitre 3.

On a vu précédemment que l'on avait ici choisi de déconvoluer le spectre du titane en 3 contributions. En énergie de liaison croissante sont sondées les liaisons Ti-N, O-Ti-N, et Ti-O. On choisit ici d'utiliser la composante correspondant aux liaisons Ti-O du titane, que l'on retrouve majoritairement dans la couche de titane oxydé. Le métal TiN s'oxyde à l'air et possède toujours une couche de TiO<sub>2</sub> en surface. Étant la couche superficielle du matériau, celle-ci sera toujours visible par XPS quelle que soit l'épaisseur totale de l'échantillon, et elle ne traversera donc aucune charge pouvant apparaître durant le procédé de fabrication de nos échantillons, ce qui rend donc sa mesure aisée et reproductible.

### **III/ Conclusion du chapitre**

En conclusion, nous avons, à travers ce chapitre, dans un premier temps décrit brièvement les procédés utilisés pour la réalisation des empilements et des différents échantillons étudiés.

Ensuite, dans un second temps, nous avons présenté avec plus de détails les techniques de caractérisations utilisées durant cette étude, c'est-à-dire la spectroscopie XPS et le COCOS. En effet, ces deux techniques ont été très largement utilisées pour la caractérisation des échantillons que nous avons réalisés. La technique XPS nous permet d'extraire des valeurs de décalages en énergie des pics étudiés qui sont, comme nous l'avons présenté ici, étroitement liés au phénomènes électriques intervenant dans notre empilement alors que la technique COCOS nous donne accès à la valeur de la charge totale présent dans l'empilement. Nous verrons dans la suite de cette étude que la comparaison de l'évolution de ces deux valeurs nous permettra d'émettre des hypothèses concernant la présence de charges dans nos empilements.

Nous avons enfin également dans cette partie présenté le logiciel de simulation de diagramme de bande que nous allons, grâce à la valeur de charge obtenue par COCOS, utiliser dans la suite de cette étude pour étudier les différentes hypothèses que nous formulerons.

## **Bibliographie**

- [1] M. Morita et al., "Growth of native oxide on a silicon surface," *Journal of Applied Physics*, vol. 68, no. 3, p. 1272, 1990.
- [2] Werner Kern, "The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology" *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 137, no. 6, pp. 1890-1891, 1990.
- [3] O. Bonnin, "Single-wafer/mini-batch approach for fast cycle time in advanced 300-mm fab," *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, vol. 16, no. 2, pp. 111-120, 2003.
- [4] Takeshi Hattori, "Novel Single-Wafer Single-Chamber Dry and Wet Hybrid System for Stripping and In Situ Cleaning of High-Dose Ion-Implanted Photoresists," *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, vol. 22, no. 4, pp. 468-474, 2009.
- [5] T. Suntola, "Atomic layer epitaxy," *Materials Science Reports*, vol. 4, no. 5, pp. 261-312, Jan. 1989.
- [6] M. Leskelä, "Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures," *Thin Solid Films*, vol. 409, pp. 138-146, 2002
- [7] H. Hertz, "Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf meurent electrische Entladung," *Annalen der Physik*, vol. 267, no. 8, pp. 983-1000, 1887
- [8] Albert Einstein, "über einen die erzeugung und verwandlung des lichtet betreffenden heuristischen gesichtspunkt," *Annalen der Physik*, vol. 17, no. 6, pp. 132-148, 1905.
- [9] Kai Siegbahn, Carl Nordling, and Evelyn Sokolowski, "Precision Method for Obtaining Absolute Values of Atomic Binding Energies," *Physical Review*, vol. 105, no. 5, pp. 1676-1677, 1957.
- [10] Nobel Foundation. The Official Web Site of the Nobel Prize. [Online]. [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1981/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1981/)
- [11] D. Briggs, and M.P. Seah, *Practical Surface Analysis, Second edition, Volume 1 Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons, (1990).
- [12] D. Tran Minh, *Analyse de surface par ESCA, Principe et instrumentation*, (1998), p. 2625.
- [13] J.J. Yeh and I. Lindau, "Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters:  $1 \leq Z \leq 103$ ," *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, vol. 32, no. 1, pp. 1-155, 1985.

- [14] National Institute of Standards and Technology. X-Ray Transition Energies Database. [Online]. <http://goo.gl/FUM2ts>
- [15] Thermo Fisher scientific. (2008) Microfocus X-ray Monochromator. [Online]. <http://goo.gl/GvOjVk>.
- [16] P.J. Cumpson, and M. P. Seah, "Elastic Scattering Corrections in AES and XPS. II. Estimating Attenuation Lengths and Conditions Required for their Valid Use in Overlayer/Substrate Experiments", *Surface and Interface Analysis*, 25, (1997), p. 430-446.
- [17] S. Tanuma, C.J. Powell, and D.R. Penn, "Calculations of electron inelastic mean free paths for 31 materials", *Surface and Interface Analysis*, 11(11), (1988), p. 577-589.
- [18] S. Tanuma, C.J. Powell, and D.R. Penn, "Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50–2000 eV range", *Surface and Interface Analysis*, 21(3), (1994), p. 165-176.
- [19] M. Wilson, J. Lagowski, L. Jastrzebski, A. Savtchouk, and V. Faifer, "COCOS (corona oxide characterization of semiconductor) non-contact metrology for gate dielectrics," in AIP Conference Proceedings, 2001, vol. 550, pp. 220–225.
- [20] P. Edelman et al., "Contact potential difference methods for full wafer characterization of Si/SiO<sub>2</sub> interface defects induced by plasma processing," presented at the In-Line Characterization Techniques for Performance and Yield Enhancement in Microelectronic Manufacturing II, 1998, vol. 3509, pp. 126–137.
- [21] D. K. Schroder, "Surface voltage and surface photovoltage: history, theory and applications," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 12, no. 3, p. R16, 2001.
- [22] D. K. Schroder, "Contactless surface charge semiconductor characterization," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 91–92, pp. 196–210, Apr. 2002.
- [23] A. M. Hoff, D. K. DeBusk, and R. W. Schanzer, "COCOS oxide film characterization and monitoring," presented at the In-Line Methods and Monitors for Process and Yield Improvement, 1999, vol. 3884, pp. 207–216.
- [24] Livre : Physiques des semi-conducteurs et des composants électroniques, H. Mathieu, 2001
- [25] R. Southwick III, M. Ogas and W. B. Knowlton, "Interactive dual oxide MOS energy band diagram program", poster presentation at the 2005 IEEE International Integrated Reliability Workshop, (October 2005).

- [26] A. Uedono et Al., "Introduction of defects into HfO<sub>2</sub> gate dielectrics by metal-gate deposition studied using x-ray photoelectron spectroscopy and positron annihilation", *Journal of Applied Physics*, Vol. 100, 2006
- [27] T. L. Duan, "Investigation of HfO<sub>2</sub> high k dielectrics electronic structure on SiO<sub>2</sub>/Si substrate by x-ray photoelectron spectroscopy", *Applied Physics Letters*, Vol. 99, 2011
- [28] S. Oswald and S. Baunack, "Application of XPS and factor analysis for non-conducting materials", *Surface and interface Analysis*, Vol. 25, 1998
- [29] Y.-Y. Wang, K. Kusumoto and C.-J. Li, "XPS analysis of SiC films prepared by radio frequency plasma sputtering", *Physics Procedia*, Vol. 32, 2012

# **Chapitre 3 :**

## **Etude de la faisabilité et de la validité de la méthode**

---

Ce chapitre a pour objectif de déterminer la validité de notre méthodologie ainsi que les conditions de sa mise en application. Pour cela, nous allons donc étudier la reproductibilité et la répétabilité de nos mesures, et également nous assurer que des artefacts de mesure ne modifient pas nos résultats. Ce chapitre aura aussi pour objectif la mise en place d'un protocole d'utilisation de la méthodologie de mesure. L'étude de deux exemples d'applications de cette méthodologie nous permettra également d'effectuer une validation de celle-ci en comparant les résultats obtenus par XPS avec des résultats électriques mais également des résultats de simulation.

---

## **I/ Etude de la validité de la méthode XPS**

Dans le cadre de cette étude, nous avons à notre disposition deux spectromètres : un spectromètre à finalité industriel, le Revera Veraflex II, et un spectromètre dit de laboratoire, le Theta 300 de la marque ThermoFischer Scientific. Ces deux équipements, comme cela a été présenté précédemment, présentent des caractéristiques très différentes. Des résultats préliminaires ont déjà été obtenus sur le spectromètre Revera Veraflex II [1]. Ce dernier étant également celui à notre disposition en salle blanche, nous allons dans le début de notre étude effectuer nos mesures sur celui-ci.

Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'un phénomène de charging XPS peut venir perturber les positions de pics XPS des différents éléments analysés. Une modification des couches pendant la mesure peut également parasiter les résultats.

### **I-1 Phénomène d'accumulation de charges**

Nous allons tout d'abord vérifier que nos mesures ne sont pas sensibles à une dérive du phénomène d'accumulation de charges, qui s'avère être fréquemment un problème lors des mesures XPS [2,3].

Lors de l'émission des photoélectrons, des charges positives non compensées se créent et s'accumulent dans le matériau. L'échantillon se charge alors positivement. Le potentiel de surface qui apparait ralentit les photoélectrons, ce qui a pour effet de déplacer artificiellement les énergies de liaison mesurées vers de plus hautes énergies.

Afin de vérifier si ce phénomène a une influence sur la stabilité de nos mesures, nous avons effectué 30 mesures consécutives sur le même point d'un échantillon Si/SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>/TiN. Les spectres XPS de l'orbitale Ti2p du titane issus de cette expérience sont représentés figure 1.

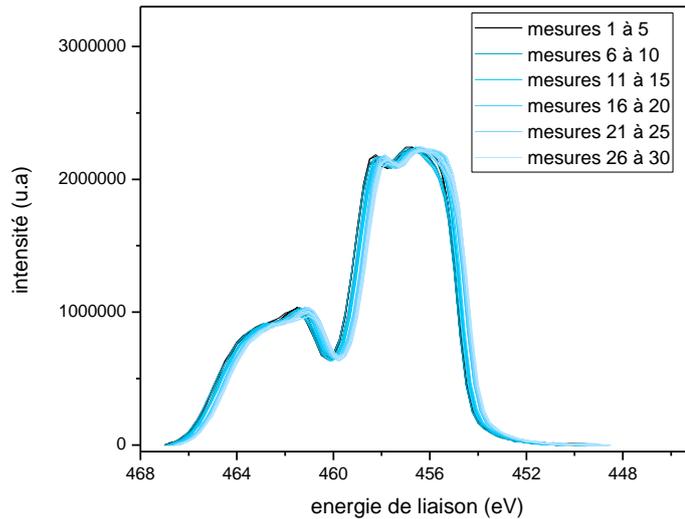


Figure 1 : spectres XPS bruts superposés de l'orbitale Ti2p du titane pour 30 acquisitions successives sur un même point de l'échantillon, une acquisition durant environ 3 minutes et les acquisitions successives s'effectuant sans temps d'attente

On voit sur ce graphique que dans le cas des 7 premières mesures, on n'observe quasiment aucune dérive du spectre du titane (moins de 0.01eV). La mesure XPS n'introduit donc pas de décalage en énergie dû à ce phénomène, et ne parasite donc pas nos acquisitions. On peut donc utiliser ce spectromètre XPS dans le cadre de notre étude sans crainte de voir nos résultats faussés par un phénomène d'accumulation de charges dû à la mesure. On observe en revanche que, à partir de la huitième mesure, l'énergie de liaison commence à se décaler. Cela pourrait être dû à cet effet d'accumulation de charge ou alors à la modification du matériau que pourrait engendrer l'application de façon prolongé du faisceau de rayon X. Néanmoins, comme l'on se contente ici d'une seule acquisition lors de nos mesures, ce décalage ne sera donc pas un problème.

## I-2 Reproductibilité de la mesure XPS

Il a été montré pour les structures MOS que la présence de charges ou de dipôles dans les oxydes génère des décalages de niveau d'énergie, soit des variations de potentiel électrostatique de l'ordre de quelques centaines de millivolts [4,5,6]. Nous avons donc cherché à vérifier si la précision de la mesure XPS est significative, c'est-à-dire si le bruit de mesure ou l'effet de la reproductibilité permettait de valider ou d'invalider la fiabilité de nos résultats. Cela nous permettra, dans un second temps, d'observer si les résultats obtenus peuvent être corrélés à des phénomènes électriques. La réponse à ces questions nous permettra pour la suite de notre étude de délimiter le domaine d'application de notre étude et d'établir un protocole expérimental clair pour obtenir des résultats exploitables.

Nous avons donc tout d'abord analysé le même échantillon 4 fois en réglant le spectromètre de la même manière c'est-à-dire en gardant entre autres le même temps d'acquisition, la même énergie du rayons X ou encore le même nombre de cycles d'acquisition. Tous ces paramètres sont inscrits dans une « recette » écrite informatiquement sur le logiciel du spectromètre XPS. Cette recette sera ici utilisée de façon systématique, ce qui nous permettra de garder des conditions d'acquisitions identiques pour tous nos échantillons.

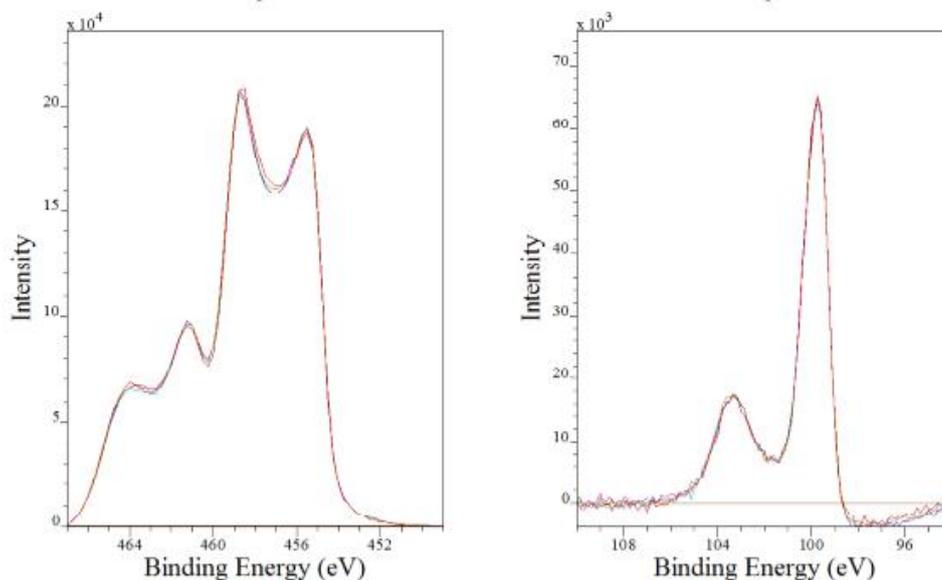


Figure 2 : superposition de plusieurs spectres XPS de la composante 2p du titane (à gauche) et 2p du silicium (à droite) effectué à la suite

Sur la figure 2, nous avons représenté les 4 spectres superposés de la composante Ti2p du titane à gauche et les 4 spectres superposés de la composante Si2p du silicium à droite. On peut observer ici que l'on obtient une superposition visuelle des spectres obtenus par XPS, que ce soit pour les spectres de la composante Ti2p du titane comme pour ceux de la composante Si2p du silicium. Cette quasi-superposition se traduit d'un point de vue numérique par un écart en énergie cinétique de 0.022 eV pour le titane, 0.01 eV pour le silicium et de 0.023 eV pour l'écart maximal de la différence entre l'énergie du titane et celle du silicium.

On voit aussi sur cette figure que, de la même façon que pour les décalages en énergie, la variation d'intensité entre les différentes mesures est très faible. On a, par exemple, dans le cas du pic correspondant aux liaisons Ti-O, une décroissance inférieure à 2,5% de l'intensité du pic.

On peut donc conclure à partir de ces mesures que l'on a une très faible erreur sur la mesure, d'environ 0,025 eV, ce qui nous permet donc de dire que la mesure est suffisamment reproductible.

Le spectromètre XPS utilisé ici l'étant également par les équipes de production, il est parfois difficile d'y avoir accès rapidement. Afin de déterminer si le temps d'attente entre la fin du procédé de fabrication et la mesure pouvait avoir un impact sur les résultats obtenus, il a été décidé d'effectuer de nouveau 4 mesures sur un échantillon, qui a subi le même processus de fabrication que lors de l'étude précédente, mais cette fois en ajoutant un temps d'attente de 2h entre chaque mesure. Ces mesures nous permettront également de savoir s'il y a un impact du vieillissement des échantillons sur nos mesures.

On a représenté sur la figure 3, les 4 spectres de la composante Ti2p du titane obtenus lors de cette expérience à gauche ainsi que les 4 spectres de la composante Si2p du silicium à droite.

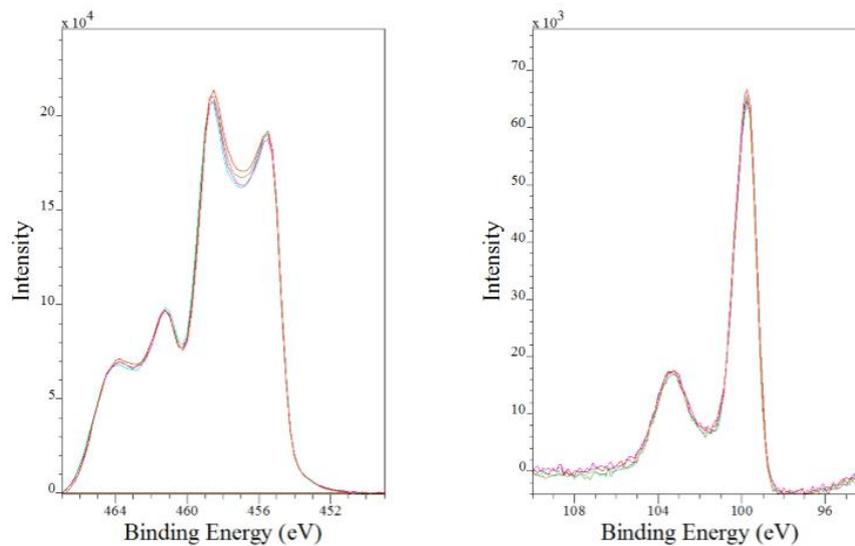


Figure 3 : superposition de plusieurs spectres XPS de la composante 2p du titane (à gauche) et 2p du silicium (à droite) effectué avec un temps d'attente régulier entre chaque mesure

Cette figure nous permet de constater que, dans le cas du silicium comme dans celui du titane, les spectres se superposent, avec notamment un décalage en énergie très faible, ce qui sera discuté au paragraphe suivant. On observe cependant une variation de l'intensité de certains pics selon le spectre observé. C'est notamment le cas lorsque l'on regarde le spectre du titane, et notamment le pic correspondant aux liaisons Ti-O, dont l'intensité décroît d'environ 5%.

Si l'on revient maintenant au décalage énergétique présent sur cette figure, on voit que le maximum du pic Si2p varie entre 99,630eV et 99,654eV, ce qui correspond donc à un écart de 0.024eV. Dans le cas du spectre Ti2p, le maximum du pic correspondant à la liaison Ti-O varie entre 455,493eV et 455,542eV, ce qui correspond donc à un écart de 0.048eV. En ce qui concerne l'écart maximal de la différence entre l'énergie cinétique du titane et celle du silicium, qui nous sera par la suite utile pour prédire la tension de seuil de l'empilement, il est

d'environ 0.06 eV, soit environ 3 fois supérieur à la valeur obtenue dans le cas des mesures effectuées sans temps d'attente.

Ces valeurs, sans être rédhibitoires, peuvent toutefois s'avérer être suffisamment importantes pour masquer certains effets dus aux charges dans l'empilement et donc être un frein à la compréhension des modifications électriques se déroulant lors de certains procédés sur l'empilement high K/Metal gate.

Le fait qu'il y ait des changements plus importants dans le cas d'une mesure effectuée après un certain temps d'attente pourrait s'expliquer de plusieurs façons. Une première hypothèse serait de supposer que l'état de surface change très légèrement à cause du fait que la surface des échantillons évolue rapidement en quelques heures. Le dégazage intervenant lors de la mise sous vide de l'échantillon durant la mesure puis sa remise à l'air pourrait également avoir une influence sur l'état de surface du matériau. Or, l'échantillon dont les spectres n'ont pas été acquis de manière consécutive subit cette étape à chaque nouvelle mesure, contrairement à l'échantillon dont on a effectué les mesures de manière consécutive, et qui ne subit donc cette étape qu'une seule fois. Cette différence dans le procédé de mesure pourrait expliquer la différence dans ces résultats.

Toutes ces hypothèses nous amènent donc à penser qu'il est préférable d'effectuer, pour une même série d'échantillons, l'ensemble des mesures XPS de manière consécutives, même si un faible temps d'attente ne semble pas totalement rédhibitoire. Il sera également préférable d'effectuer ces mesures directement après la dernière étape du procédé, afin d'éviter tout changement dans l'empilement pouvant être induit par le vieillissement des échantillons.

### **I-3 Répétabilité de la mesure XPS et des procédés de fabrication**

Maintenant que l'on a pu observer que la mesure est suffisamment reproductible pour que l'on puisse exploiter les spectres mesurés en salle blanche, on peut ensuite se poser la question de savoir s'il n'y a pas une modification de l'énergie mesurée par XPS à travers le temps dû à l'évolution de l'équipement en lui-même, ou encore des équipements permettant la croissance ou le dépôt de nos couches.

En ce qui concerne le spectromètre, ce dernier est recalibré en énergie environ 2 fois par semaine pour les besoins de la production. Malgré tout, la précision requise par l'étude menée ici et le nombre de mesures effectuées hebdomadairement par celui-ci nous incite à nous assurer de la fiabilité de nos mesures quel que soit le moment auquel ces dernières sont effectuées.

Afin de clarifier ce point, deux échantillons identiques ont été réalisés à plusieurs mois d'intervalle, puis mesurés par le spectromètre XPS. Nous avons représenté sur la figure 4 les spectres XPS de ces 2 échantillons, avec à gauche les spectres XPS de la composante Ti2p du titane et à droite la composante Si2p du silicium. Les spectres rouges représentent le premier échantillon (échantillon 1) et les spectres noirs correspondent à l'échantillon effectué 2 mois plus tard (échantillon 2).

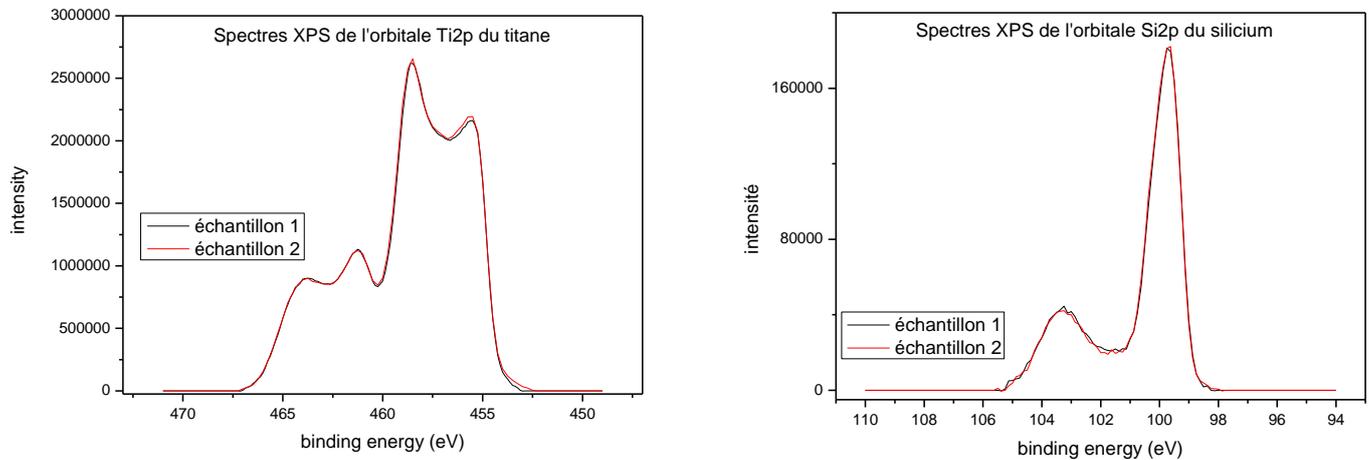


Figure 4 : spectres XPS de la composante Ti2p du titane (à gauche) et Si2p du silicium (à droite) pour deux échantillons identiques élaborés à 2 mois d'intervalle

On peut voir sur cette figure que ces deux échantillons présentent des spectres très similaires, avec seulement une légère différence visible sur le spectre du titane, avec une faible modification de l'intensité du pic correspondant aux liaisons Ti-N (augmentation d'environ 1% en ce qui concerne l'échantillon 2).

Afin d'effectuer numériquement une vérification de la similitude de ces deux résultats, nous avons calculé, pour ces deux échantillons, la différence entre les valeurs d'énergie de liaison de la composante Ti-O du titane et d'énergie de liaison de la composante Si-Si du silicium. On a représenté les résultats correspondant sur la figure 5.

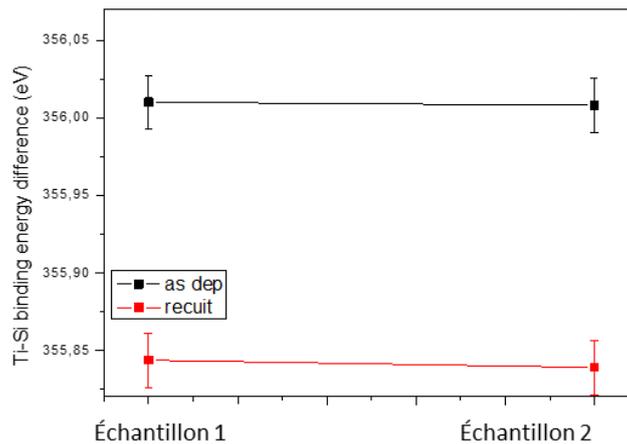


Figure 5 : représentation graphique de l'évolution de la différence d'énergie de liaison entre la composante Ti2p du titane et Si2p du silicium avant et après recuit pour 2 échantillons identiques élaborés à 2 mois d'intervalle

On peut voir sur ce graphique que, avant comme après recuit, l'écart entre les valeurs de différence d'énergie de liaison des échantillons 1 et 2 sont très faibles, environ 0,005 eV, et est de plus compris dans l'erreur de mesure que nous avons estimée, celle-ci étant de 0,0250 eV.

En prenant en compte qu'il y a également peu de variations en intensité et qu'il n'y a pas de modification de la forme des spectres, cette expérience nous permet donc de conclure que l'appareil de mesure utilisé dans le cadre de cette étude nous permet d'obtenir des résultats stables dans le temps.

De plus, ce résultat nous permet également de conclure que l'on peut considérer les procédés de fabrications utilisés lors de la réalisation de notre empilement comme reproductibles, les deux échantillons ayant été réalisés avec les mêmes recettes sur les mêmes équipements.

Il est donc possible, en faisant varier certains paramètres, d'observer leur influence sur les résultats obtenus par la méthode de mesure XPS, les variations que l'on observera ne pouvant pas être attribuées à une dérive due à la mesure ou à une évolution de l'une des différentes étapes de fabrication de l'échantillon.

En conclusion, le protocole permettant d'effectuer des mesures XPS dans des conditions optimales est le suivant : pour une série d'échantillons donnée, les mesures XPS doivent être faites sans temps d'attente après la dernière étape de leur fabrication. De plus, tous les échantillons doivent être mesurés à la suite et non en plusieurs fois. Enfin, grâce à la bonne répétabilité de nos équipements de mesures et de fabrication, l'erreur de mesure sur les résultats XPS étant d'environ 0,022 eV pour le titane et de 0,001 eV pour le silicium, il est possible de comparer des résultats provenant de deux sets d'échantillons différents et ayant été réalisés ou non de manière simultanée, à condition que ces derniers aient respectés le protocole présenté ici.

Nous allons donc ici tenter d'appliquer cette méthodologie sur deux échantillons différents, l'un ayant subi un recuit dont nous préciserons les conditions et l'autre ne l'ayant pas subi.

## **II/ Test de la méthodologie : Effet du recuit sur un empilement Si/SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>/TiN**

Les traitements appliqués aux échantillons de notre étude peuvent avoir une influence sur leurs propriétés chimiques et/ou leurs propriétés structurales, telles que des changements de stœchiométrie au sein des matériaux, la cristallisation partielle ou complète de certaines couches ou encore l'oxydation des composés métalliques.

Il est notamment connu dans la littérature que le recuit joue un rôle très important dans l'apparition de phénomènes physico-chimiques au sein d'un empilement High-k Metal Gate. En effet, il est responsable de nombreux phénomènes physiques que nous allons lister :

- Dans un premier temps, il a été observé que le dioxyde d'hafnium est de manière générale amorphe lorsqu'il est déposé par ALD [7]. Ce matériau existe néanmoins dans une phase cristalline. Les principales phases cristallines connues pour le HfO<sub>2</sub> sont la phase monoclinique qui est la plus courante, la phase cubique et la phase quadratique. Il a été vu par Ho et. al que la cristallisation de ce matériau dépendait fortement de la température de recuit [8]. A noter qu'en 2011, une phase orthorhombique conduisant à un effet photoélectrique a été mis en évidence. Plusieurs études mentionnent que cette cristallisation intervient à partir de 400°C ou 500°C [9,10,11]. On obtient en premier lieu la phase cubique de ce matériau, qui subit de nouveau une transition cristalline à 750°C pour passer dans sa phase monoclinique [12].

- En outre, le fait d'augmenter la température du recuit a aussi comme effet d'obtenir un HfO<sub>2</sub> plus dense [13,14], et également comme conséquence d'augmenter la valeur de sa constante diélectrique [15], ce qui va modifier la tension de seuil du transistor.

- A partir de 900°C environ, l'apparition de liaison Hf-O-Si a également été observée, témoignant du début de la formation de silicates d'hafnium [16], ce qui a pour effet de diminuer la valeur de la constante diélectrique [17]. A partir de cette température, les modifications de notre empilement seront donc très importantes d'un point de vue chimique.

- L'application du budget thermique a également comme conséquence d'induire le déplacement de certaines espèces chimiques. On observe en effet la migration d'atomes d'azote présents dans le TiN vers l'HfO<sub>2</sub>, ce qui s'accompagne de la formation de liaison Hf-N et d'une augmentation des courants de fuites [18].

- L'oxygène a aussi tendance à migrer aisément durant un recuit [19,20], entraînant d'une part la recroissance de l'oxyde [21,22], pouvant induire un effet de charging par XPS, mais également la création de lacunes d'oxygène au sein du HfO<sub>2</sub> [23,24]. Ces dernières induisent la création de bandes interdites dans le gap du diélectrique, ainsi qu'une instabilité de la tension de seuil du transistor [25,26].

Après avoir vu l'importance du recuit sur le comportement d'un empilement high-k/Metal Gate, il a donc été choisi ici de commencer notre étude en nous focalisant sur l'effet

de cette étape sur l'empilement et sur ses propriétés électriques. Pour cela, nous allons tout d'abord déterminer l'effet d'un recuit dit "standard". Cela correspond ici à un recuit utilisé d'un point de vue industriel. Pour cela, nous allons comparer deux échantillons différents, l'un ayant subi ce recuit à la fin de son processus de fabrication et l'autre n'ayant subi aucun recuit. La durée de ce recuit est de 60 secondes, sa température est de 800°C et sa pression est de 5 torrs avec un flux gazeux de N<sub>2</sub> contenant un résiduel d'O<sub>2</sub> de 0,5 ppm.

Ces deux échantillons ont ensuite été analysés par XPS, ce qui a permis d'obtenir les spectres du silicium, de l'hafnium et du titane.

## II-1 Analyse des spectres XPS du titane

Nous allons tout d'abord nous intéresser ici au spectre Ti2p du titane représenté sur la figure 6 pour un échantillon non recuit (en noir) et recuit (en rouge).

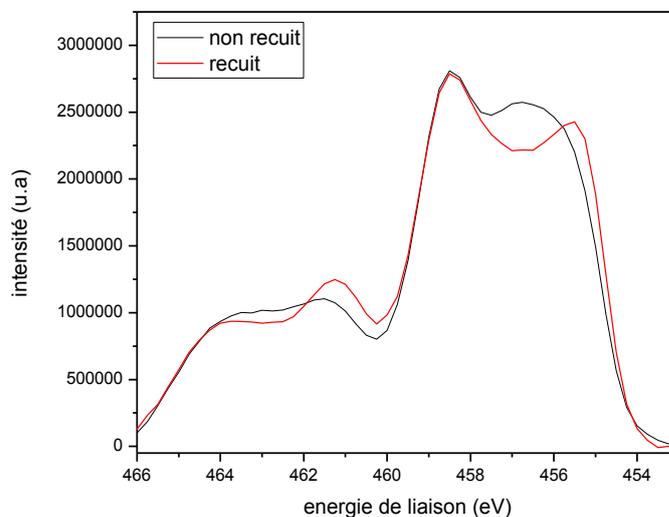


Figure 6 : Spectres XPS de l'orbitale Ti2p du titane avant recuit (en noir) et après recuit (en rouge)

Le spectre a été traité tel que décrit précédemment dans le chapitre 2. On peut décomposer ce spectre en 2 parties principales, l'une correspondant aux orbitales Ti2p<sub>3/2</sub> du titane, entre 454 et 460 eV, et l'autre correspondant aux orbitales Ti2p<sub>1/2</sub> du titane, entre 460 et 466 eV.

Si l'on observe le spectre Ti2p du titane de l'échantillon non recuit, on remarque que la composante correspondant aux liaisons Ti-O du titane est importante. En effet, il est connu que le TiN est un matériau qui s'oxyde de manière spontanée lorsqu'il est exposé à l'air

ambient [15]. Ce phénomène provoque la croissance d'une couche de dioxyde de titane ainsi que d'une couche d'oxyde titane nitruré TiON, ce qui sera le cas pour tous nos échantillons.

Si l'on observe maintenant le spectre du titane de l'échantillon ayant subi un recuit, on peut remarquer certains changements. En effet, on voit tout d'abord une augmentation de l'intensité de la composante Ti-N (+19%), associée à une décroissance en intensité de la composante Ti-ON de ce spectre (-12%), correspondant majoritairement à l'oxyde nitruré de titane TiON se formant au sein de l'empilement entre la couche de TiN et le TiO<sub>2</sub> formé par oxydation à l'air. Cette décroissance de l'intensité du pic est due à un déplacement des ions oxygènes. En ce qui concerne l'intensité du pic correspondant aux liaisons TiO<sub>2</sub>, elle reste stable durant le recuit.

En revanche, on observe également que, malgré ces variations des composantes chimiques, on a une stabilité de la position des pics en ce qui concerne leur énergie de liaison. Ceci qui est tout particulièrement visible au niveau de la composante Ti-O de ce spectre du titane. On a en effet la même valeur d'énergie de liaison de cette composante avant et après recuit ( $458.494 \pm 0.012$  eV avant recuit et  $458.491 \pm 0.012$  après recuit). Le TiO<sub>2</sub> se trouvant en haut de l'empilement, on peut utiliser la position de ce pic comme référence dans le cadre de ce travail et les énergies des autres pics seront évaluées par rapport à ce pic.

## II-2 Analyse des spectres XPS de l'hafnium

Nous allons maintenant nous intéresser au spectre 4f de l'hafnium représenté sur la figure 7 avec, comme précédemment, le spectre correspondant à l'échantillon non recuit en noir et celui correspondant à l'échantillon recuit en rouge.

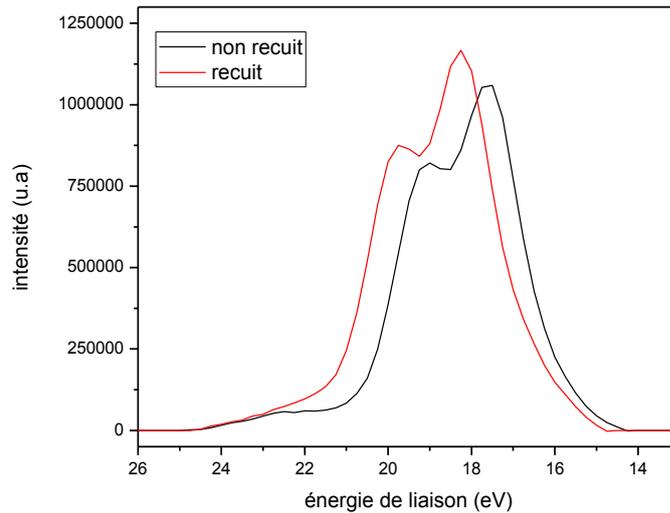


Figure 7 : Spectres XPS de l'orbitale Hf4f de l'hafnium avant recuit (en noir) et après recuit (en rouge)

La déconvolution spectrale de l'orbitale 4f de l'hafnium met en évidence 4 composantes, comme détaillé dans le chapitre 2.

On peut ici observer de façon très claire que, contrairement au spectre du titane, on obtient ici un décalage de l'énergie de liaison de l'hafnium avant et après recuit d'environ 0.5eV. Cette variation ne s'accompagne ni d'un changement notable de la forme du spectre dû à une modification chimique de l'échantillon ni d'une modification du rapport d'intensité entre l'aire de la composante Hf-O et celle de la composante Hf-N (moins de 1%). On n'a donc pas de modification structurale importante hormis peut-être une modification mineur du degré de cristallinité de la couche, et donc pas de changement de l'environnement de liaison de l'hafnium. La différence d'énergie de liaison observée serait plutôt la conséquence de la mise en contact d'une électrode métallique, ici le nitrure de titane, et d'un matériau high-k, ici le dioxyde d'hafnium. En effet, comme vu précédemment, cela induit la création de charge au niveau de cette interface et donc l'apparition d'une variation de potentiel électrostatique.

On notera ici également que l'augmentation globale de l'intensité du spectre d'hafnium après recuit vient très probablement du fait que l'on a une modification chimique des couches supérieures de l'échantillon contenant du titane, avec une augmentation de l'intensité du pic de TiN au détriment de la couche de TiON. Cette couche serait probablement moins riche en oxygène après recuit, et également moins épaisse, la couche de TiN étant au contraire plus épaisse. Or d'après Fuentes et al. [27], le libre parcours moyen des électrons est plus important dans un nitrure de titane que dans un oxyde de titane. On aurait donc ici un effet d'écrantage de ce dernier matériau.

### II-3 Analyse des spectres XPS du silicium

Le dernier élément auquel nous allons nous intéresser ici est le silicium, au travers de l'étude du spectre de son orbitale 2p représenté sur la figure 8, avec en noir le spectre correspondant à l'échantillon non recuit et en rouge celui correspondant à l'échantillon recuit.

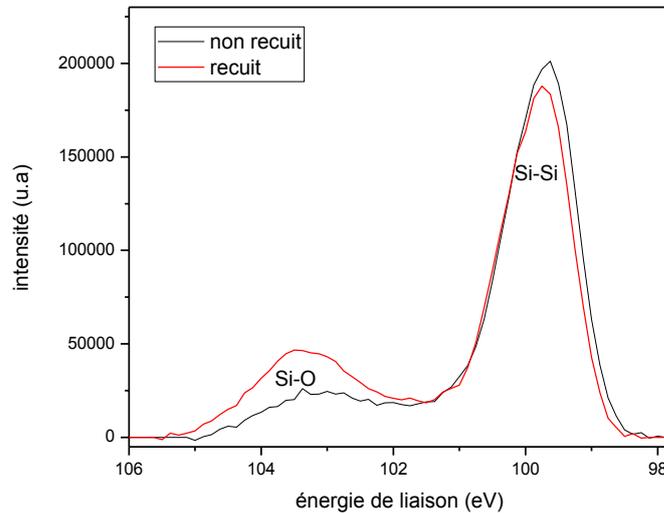


Figure 8 : Spectres XPS de l'orbitale Si2p du silicium avant recuit (en noir) et après recuit (en rouge)

Une description détaillée de cette déconvolution est présente dans le chapitre 2. On observe tout d'abord qu'entre 99 et 101 eV, on peut trouver les pics correspondant aux orbitales 2p<sub>1/2</sub> et 2p<sub>3/2</sub> de la contribution des liaisons Si-Si. Les deux autres contributions correspondent à des états oxydés du silicium, Si+IV pour la contribution de plus haute énergie, ce qui correspond généralement aux liaisons O-Si-O, l'autre contribution étant généralement associé aux liaisons SiO<sub>x</sub> (avec x<2) ou Si-O-Hf par exemple.

Ce graphique nous permet d'observer que le traitement thermique induit une augmentation importante de l'intensité de la composante Si-O, qui se traduit par une augmentation de l'épaisseur de SiO<sub>2</sub> (+4Å environ). Si l'on associe cette observation à celle effectuée lors de l'analyse des spectres Ti2p du titane, soit le départ d'ions oxygène provenant de la couche d'oxyde de titane nitruré, on peut raisonnablement penser que, durant le recuit, le résiduel d'oxygène contenu dans le N<sub>2</sub> ainsi que l'oxygène provenant de la partie oxydée du TiN, diffuse au sein de l'empilement jusqu'à l'interface Si/SiO<sub>2</sub> pour être capté par les atomes de silicium. Cela induirait par conséquent la croissance de l'oxyde de silicium interfacial. Cette augmentation de l'épaisseur de SiO<sub>2</sub> induit la légère diminution de l'intensité du pic Si-Si après recuit, qui reste toutefois peu importante.

On observe également sur ce graphique un décalage en énergie du pic correspond aux liaisons Si-Si après recuit, ce que nous allons détailler ci-après.

Nous avons montré plus haut que la position du pic de Ti-O ne change pas avant et après recuit, et nous verrons plus tard que c'est le cas pour tous nos empilements contenant une électrode de TiN, nous avons par conséquent considéré le pic de Ti-O comme référence. Les différences d'énergies entre l'énergie de liaison du titane et celle du silicium d'une part et la différence entre l'énergie du titane et celle de l'hafnium d'autre part avant et après recuit ont été résumées dans le Tableau 1.

	$\Delta$ (Ti - Si)	$\Delta$ (Ti - Hf)
avant recuit (eV)	$359,00 \pm 0,012$	$438,05 \pm 0,012$
après recuit (eV)	$358,82 \pm 0,012$	$437,53 \pm 0,012$
différence (eV)	$0,18 \pm 0,012$	$0,52 \pm 0,012$

Tableau 1 : tableau résumé des différences d'énergie avant et après recuit entre l'énergie de liaison du titane et du silicium à gauche et entre l'énergie de liaison du titane et de l'hafnium à droite

## II-4 Interprétation des décalages observés

En ce qui concerne l'énergie de liaison du pic correspondant à la composante Si-Si du silicium, nous observons après recuit un décalage de la différence entre l'énergie de liaison du titane et celle du silicium, que nous appellerons à partir de maintenant  $\Delta(\text{TiSi})$ , d'environ 0.18 eV. Cette différence est plus faible que celle vue précédemment dans le cas de l'hafnium, qui est de 0.52 eV, ce qui implique que les électrons extraits du silicium ne traversent pas seulement le dipôle se formant à l'interface high K/metal gate, mais qu'un autre phénomène se produit au niveau de la couche de dioxyde de silicium ou à l'interface entre cette couche et celle de dioxyde d'hafnium.

Pour expliquer cela, nous avons ici émis deux hypothèses :

- L'apparition de plans de charges au sein de l'empilement dues à des déplacements d'atomes et/ou d'électrons tel que décrit dans le chapitre 1 dans le cas du Fermi Level Pinning
- La deuxième concerne le processus de photo-émission en lui-même via le phénomène de charge, comme décrit précédemment dans le chapitre 2

Développons dans un premier temps la première de ces deux hypothèses, c'est-à-dire, l'apparition d'un ou plusieurs plans de charges dans l'empilement. Cette hypothèse vient du fait que, durant le recuit, l'apparition de charges positives au sein de la couche d'oxyde interfacial ainsi que d'un plan de charge image négatives, soit en volume soit à l'interface entre le silicium et son oxyde, ont déjà pu être observés par de nombreux auteurs [28]. Ces

charges auraient pour conséquence l' "atténuation" des effets du dipôle présent à l'interface entre le matériau high-k et l'électrode métallique. En effet, les électrons extraits du silicium devraient d'abord traverser une variation de potentiel présent dans la région du  $\text{SiO}_2$ , ce qui aurait pour effet de les accélérer, avant de traverser ce second dipôle présent à l'interface entre l' $\text{HfO}_2$  et le TiN qui auraient lui comme effet de ralentir les électrons. La formation de ces charges à l'interface  $\text{HfO}_2/\text{TiN}$  est d'ailleurs cohérente avec l'apparition de lacunes d'oxygènes. Cette hypothèse est décrite par le schéma présenté sur la figure 9, qui représente le diagramme d'énergie de l'empilement  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{HfO}_2/\text{TiN}$  en prenant en compte les différences de potentiel induit par les phénomènes expliqués ci-dessus.

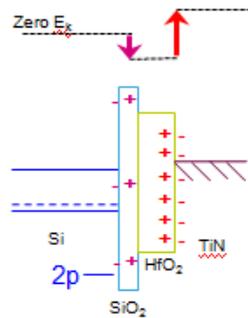


Figure 9 : schéma de l'évolution du diagramme de bande d'un empilement HKMG due aux dipôles formés durant le recuit

## II-5 Simulation des effets des plans de charges induit par le recuit

Une simulation de cette hypothèse a été effectuée à l'aide du logiciel Band Diagram Program présenté dans le chapitre 2. Pour cela, on a pris comme hypothèse que l'échantillon sans recuit correspond à un échantillon dans lequel n'est contenue aucune charge. Ensuite, nous avons rajouté un dipôle à l'interface  $\text{HfO}_2/\text{TiN}$  tel que la différence de potentiel entre ces deux matériaux soit égale à 0,52 V, correspondant à la différence entre l'énergie de liaison du titane et celle de l'hafnium après recuit. Une fois ce dipôle ajouté, un autre dipôle est ajouté dans le volume du  $\text{SiO}_2$  tel que la différence de potentiel entre le TiN et le silicium soit de 0,18 V. Le diagramme de bande et le potentiel électrostatique résultants sont représentés figure 10a) et 10b) respectivement.

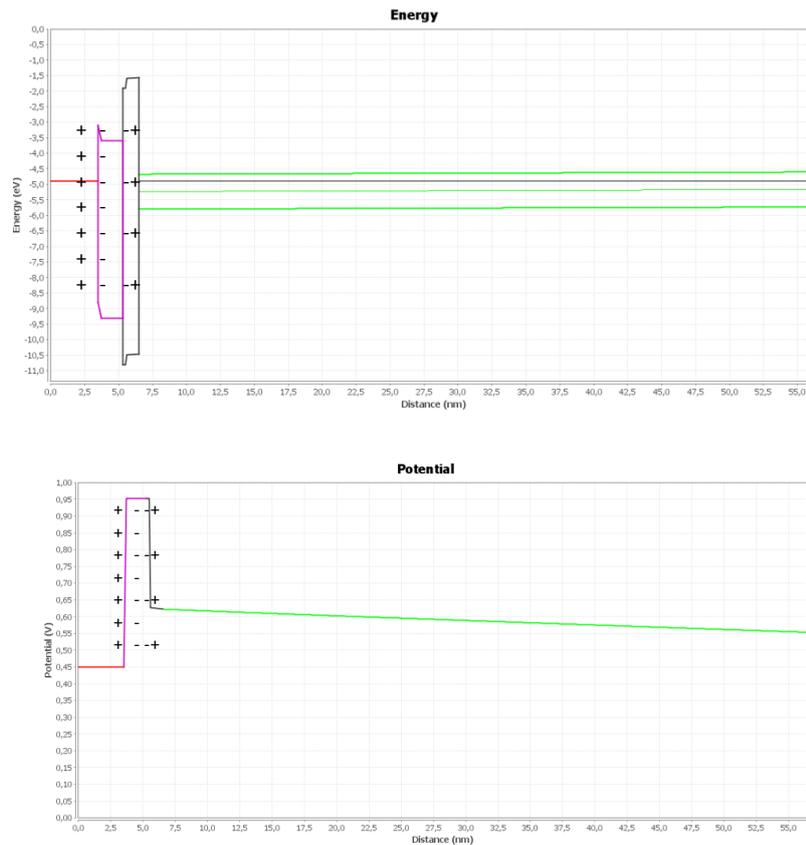


Figure 10 :a) diagramme de bande et b) évolution du potentiel obtenus par Band Diagram Program

On voit sur le diagramme de bande de l'empilement que ces dipôles ont bien comme effet de modifier le niveau de Fermi de l'électrode, de 0,5 V dans ce cas. Pour l'interface TiN/HfO<sub>2</sub>, nous avons choisi arbitrairement une distance de 1Å entre le plan de charges positives et le plan de charges négatives, et pour obtenir 0,52eV la valeur absolue de la densité de charges pour ces 2 plans est 2,5E14 cm<sup>-3</sup>, ce qui est la valeur typique donnée dans la littérature. En ce qui concerne le dipôle contenu dans le volume du SiO<sub>2</sub>, sa valeur est de 5E13 cm<sup>-3</sup>, ce qui est également cohérent avec les données de la littérature [11].

En ce qui concerne la deuxième hypothèse, nous discuterons de cela dans la partie suivante, car nous avons besoin de plus d'expériences et de mesures pour évaluer cette hypothèse.

En conclusion de l'étude de ces échantillons, on a pu voir que l'utilisation de cette méthode permettait d'observer des décalages d'énergie de liaison et de les relier, à priori, à l'apparition de charges. Pour émettre les hypothèses présentes dans cette étude, nous nous sommes appuyés sur des cas connus dans la littérature. Néanmoins, il paraît nécessaire pour la suite de cette étude de pouvoir comparer l'évolution des différences d'énergies observés par XPS à d'autres paramètres témoignant notamment de l'évolution des matériaux dans l'empilement ainsi que de la quantité de charges réellement présente dans celui-ci. A noter qu'à partir de maintenant, on définit la notion de  $\Delta(\text{TiSi})$ , qui correspond à la différence entre

l'énergie de liaison du titane et celle du silicium, grandeur qui nous permettra d'observer l'évolution de notre empilement par XPS. Nous allons maintenant, à travers l'étude de la variation de la température de recuit, présenter comment nous avons utilisé les différents outils à notre disposition pour effectuer notre étude.

### **III/ Validation de la méthodologie dans le cas de la variation de la température de recuit pour un empilement Si/SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>/TiN**

Nous avons pour cette expérience gardé le même procédé de recuit, soit un recuit final d'une durée de 60 secondes à une pression de 5 torrs avec un flux gazeux de N<sub>2</sub> ayant une teneur en dioxygène de 0.5ppm, tout en faisant varier la température de 500°C à 900°C comme indiqué dans le tableau 2.

	température (°C)	temps (s)	pression (Torrs)
1	500	60	5
2	600	60	5
3	700	60	5
4	800	60	5
5	900	60	5

Tableau 2 : Description des paramètres du recuit des échantillons étudiés dans le cas de la variation de la température de recuit

On notera qu'il a été choisi de ne pas effectuer de recuit en dessous de la température de 500°C car le four utilisé ne dispose pas d'une précision suffisante à plus basse température pour obtenir un procédé reproductible. Il a également été décidé de ne pas chauffer au-delà de la température de 900°C afin d'éviter le phénomène de délaminage des matériaux à hautes températures ainsi qu'une recristallisation trop importante de ces derniers, notamment en ce qui concerne le dioxyde d'hafnium.

#### **III-1 Analyse des spectres XPS**

Nous allons maintenant passer à l'analyse des résultats XPS, en commençant par ceux du silicium. Pour cela, on représente sur la figure 11 les spectres Si2p du silicium après recuit en fonction de la température.

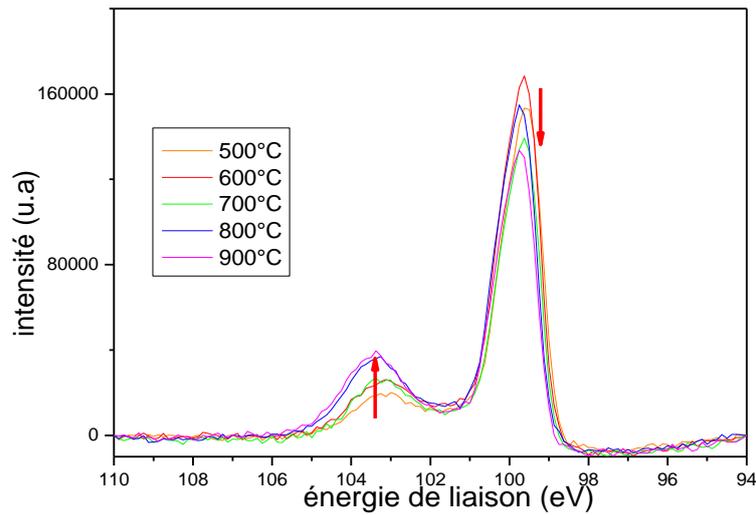


Figure 11 : Spectres XPS de l'orbitale Si2p du silicium après recuit avec en orange, rouge, vert, bleu et magenta les spectres correspondant aux échantillons recuits respectivement à 500°C, 600°C, 700°C, 800°C et 900°C

On observe que l'on a une augmentation du rapport entre l'intensité du pic correspondant à la couche de SiO<sub>2</sub> et l'intensité du pic Si-Si avec celle de la température de recuit. Cet effet est encore plus prononcé pour les échantillons recuits à 800 et 900°C, ce qui pourrait indiquer soit une recroissance de l'oxyde plus importante à plus haute température, soit un changement structural au sein de l'empilement ou encore une modification de la couche de SiO<sub>2</sub>.

On constate également sur ce graphique un décalage de l'énergie de liaison du pic correspondant aux liaisons Si-Si pour les échantillons recuits à 800°C et 900°C (environ 0,15 eV) par rapport aux échantillons recuits à 500, 600 et 700°C, ce qui peut être corrélée soit à une modification d'origine structurale soit d'origine électrique au sein de l'empilement.

Nous avons représenté sur la figure 12 les spectres XPS de l'hafnium en fonction de la température.

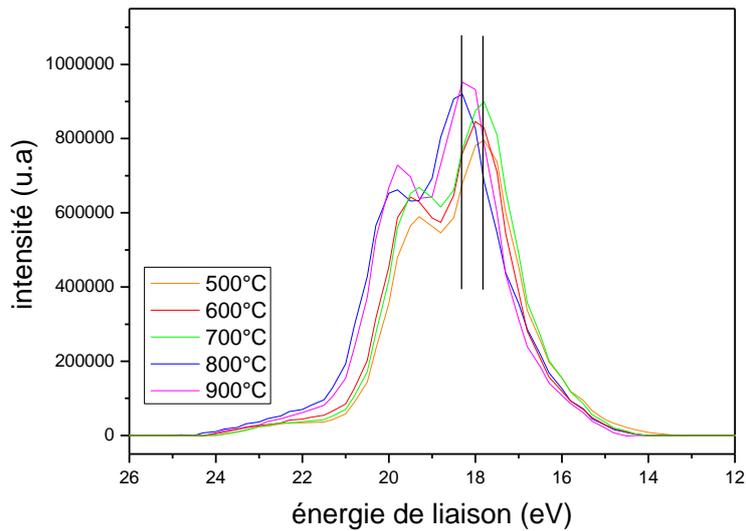


Figure 12 : Spectres XPS de l'orbitale Hf4f de l'hafnium après recuit avec en orange, rouge, vert, bleu et magenta les spectres correspondant aux échantillons recuits respectivement à 500°C, 600°C, 700°C, 800°C et 900°C

On constate sur ce graphique que l'on a un comportement similaire à celui observé sur les spectres du silicium, avec un décalage en énergie du spectre 4f de l'hafnium pour les échantillons recuits à une température de 800°C et 900°C par rapport aux spectres des échantillons recuits à de plus faibles températures (environ 0.35 eV). Comme précédemment, la forme des spectres et l'intensité relative des composantes chimiques ne varient pas, ce qui nous indique que l'on ne semble pas observer de modification chimique ou structurale importante.

Il semblerait donc que la variation d'énergie de liaison du silicium à 800 et 900°C soit corrélée à celle de l'énergie de liaison de l'hafnium. Cette variation étant vue par les deux matériaux, elle serait par conséquent due à un phénomène se déroulant dans la couche de HfO<sub>2</sub> ou à l'interface HfO<sub>2</sub>/TiN. Ce phénomène constaté à haute température sera détaillé plus tard.

Nous avons également tracé sur la figure 13 les spectres XPS de l'orbitale Ti2p du titane mesurés juste après recuit.

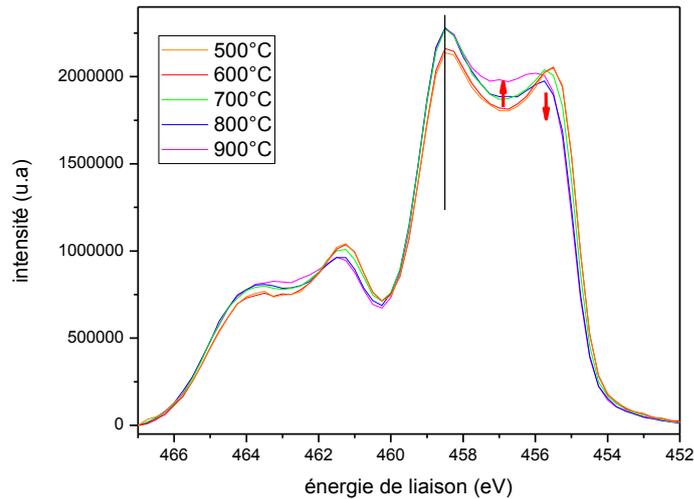


Figure 13 : spectres XPS de l'orbitale Ti2p du titane après recuit avec en orange, rouge, vert, bleu et magenta les spectres correspondant aux échantillons recuits respectivement à 500°C, 600°C, 700°C, 800°C et 900°C

On s'aperçoit ici tout d'abord que, en ce qui concerne l'intensité des pics, on a, à partir de 700°C, une augmentation de l'intensité des composantes Ti-O, mais également des composantes TiON. Cela peut s'expliquer par le fait que l'oxydation est favorisée à haute température. Malgré ces différences dues à des changements d'ordre chimiques, nous pouvons observer une valeur d'énergie de liaison de la composante Ti-O identique quelle que soit la température. Ceci nous permet donc de continuer à utiliser l'énergie de liaison du titane en tant que référence.

Avant d'utiliser les informations extraites de ces spectres pour comparer nos échantillons, nous allons tout d'abord nous assurer que les informations que l'on extrait des résultats bruts recueillis expérimentalement sont valides, c'est-à-dire que la méthode d'extraction et d'obtention des valeurs d'énergie de liaison telle que décrite précédemment avec les spectres de l'hafnium, du titane et du silicium est valide.

### III-2 Comparaison des résultats en utilisant différents logiciels de traitement des spectres

Afin d'effectuer cette comparaison, nous nous sommes servis de la série d'expériences dont nous venons d'étudier les résultats. Les composantes bruts Si2p et Ti2p des spectres obtenus ont été étudiés grâce à deux logiciels d'interprétation de données différents de façon indépendante : Casa XPS, qui est le logiciel utilisé dans le cadre de cette étude, et QED, qui est le logiciel associé au spectromètre XPS Revera Veraflex II, et qui a été mis à notre disposition dans le cadre de cette expérience. Pour cette étude, les paramètres de traitement des spectres

que l'on a imposé sur Casa XPS pour les différentes composantes des orbitales, en énergie comme en intensité, ont été conservés lors de l'utilisation du logiciel fourni par Revera.

On a donc représenté sur la figure 14 la différence entre l'énergie de liaison de la composante Ti-O et l'énergie de liaison de la composante Si-Si en fonction de la température de recuit. Cette courbe a été tracée avec les données recueillies par le logiciel Casa XPS en bleu et avec les données recueillies par le logiciel QED en noir afin de les comparer.

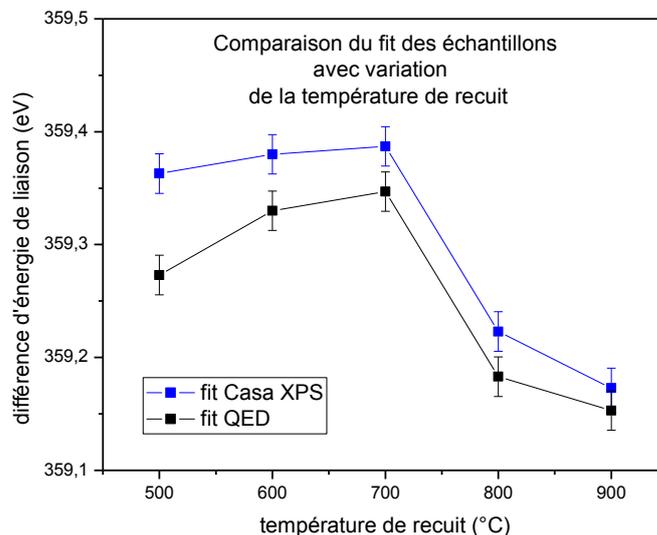


Figure 14 : représentation graphique de l'évolution de la différence d'énergie de liaison entre la composante Ti2p du titane et Si2p du silicium selon la température de recuit calculé avec QED (en noir) et Casa XPS (en bleu)

On voit sur la figure 14 que l'on obtient des valeurs de  $\Delta(\text{TiSi})$  légèrement différentes selon que l'on utilise le logiciel Casa XPS ou le logiciel QED pour interpréter les données XPS. On note en revanche que la tendance de la courbe est la même dans les deux cas, et que la différence entre les deux courbes reste relativement constante.

En prenant en compte le fait que cette différence entre les deux courbes est présente de façon similaire sur d'autres séries d'expériences, on peut raisonnablement conclure que le traitement numérique des spectres effectués par Casa XPS nous permet d'obtenir des résultats comparatifs fiables pour une série d'expérience donnée. On peut donc maintenant utiliser les données recueillies à l'aide du logiciel Casa XPS pour effectuer nos interprétations. Nous allons maintenant nous intéresser aux deux hypothèses présentés dans la partie II-4 de ce chapitre, en commençant par étudier l'évolution de l'épaisseur de l'oxyde interfacial en fonction de la température de recuit.

### III-3 Evolution de la valeur de $\Delta(\text{TiSi})$ en fonction de la température

Nous avons tracé l'évolution de la valeur du  $\Delta(\text{TiSi})$  en fonction de la température du recuit final sur la figure 15. La ligne bleue représente la moyenne de cette différence avant recuit pour tous les échantillons.

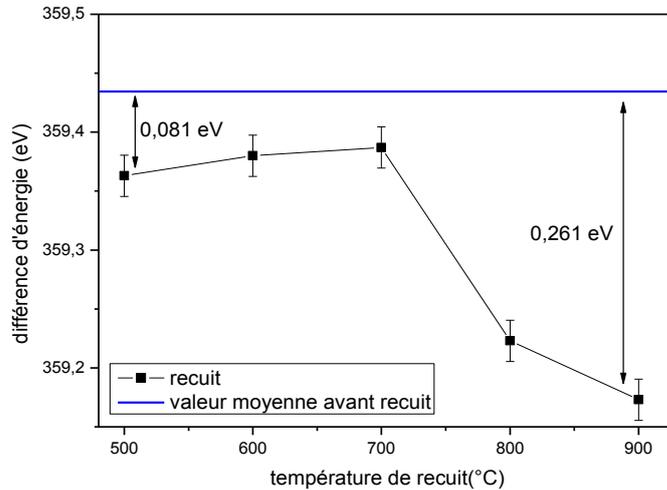


Figure 15 : Evolution du  $\Delta(\text{TiSi})$  en fonction de la température de recuit

On observe sur le graphique la présence de deux paliers de différences d'énergie de liaison après recuit, l'un concernant les recuits effectués jusqu'à 700°C, et l'autre concernant les recuits à plus hautes températures. A hautes températures, les valeurs mesurées sont sensiblement plus éloignées de la valeur moyenne de cette différence avant recuit (environ 0,25 eV) que pour les échantillons recuits à basse température (moins de 0,1 eV). Cela nous montre donc que l'on a une évolution plus importante des matériaux à ces hautes températures. Cela peut s'expliquer par les deux hypothèses émises dans la partie II-4, soit par un phénomène d'apparitions de charges dans l'empilement, soit par un phénomène d'accumulation de charges apparaissant lors de la mesure XPS. La première hypothèse sera discutée en étudiant la quantité de charges présentes dans ces échantillons avec la méthode COCOS, tandis que la deuxième sera étudiée par la suite en comparant l'évolution de la valeur de  $\Delta(\text{TiSi})$  avec celle de l'épaisseur de  $\text{SiO}_2$ .

### III-4 Effet de la recroissance du SiO<sub>2</sub> sur le $\Delta(\text{TiSi})$

L'évolution du  $\Delta(\text{TiSi})$  en fonction de la température du recuit final a été comparée à l'évolution de l'épaisseur du SiO<sub>2</sub> mesurée par XPS selon la température de recuit, ce que l'on a représenté sur la figure 16.

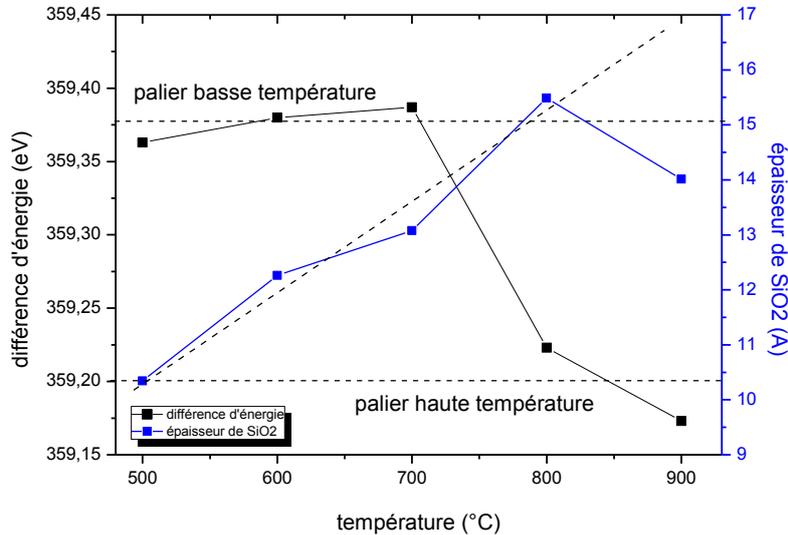


Figure 16 : comparaison entre le  $\Delta(\text{TiSi})$  et l'épaisseur de SiO<sub>2</sub> après recuit en fonction de la température de recuit

On peut constater sur ce graphique que l'épaisseur de SiO<sub>2</sub> augmente de façon relativement linéaire avec la température. Or, comme cela a été observé précédemment, l'évolution du  $\Delta(\text{TiSi})$  n'est quant à elle pas linéaire mais est plutôt composée de 2 paliers, l'un entre 500 et 700°C, l'autre entre 800 et 900°C. Le phénomène de croissance de l'oxyde à l'interface Si/SiO<sub>2</sub> est donc clairement décorrélé des variations de  $\Delta(\text{TiSi})$  observés par XPS. Ces variations ne sont donc pas majoritairement dues à un effet de charging XPS due au processus de photoémission. Il est donc important maintenant de comparer les résultats obtenus par XPS avec des résultats mettant en évidence la présence de charges présentes intrinsèquement dans l'empilement.

Afin de déterminer si il existe ou non une corrélation expérimentale entre les valeurs d'énergie de liaison mesurées par XPS et les propriétés électriques de notre empilement, nous avons effectué des mesures COCOS (Corona oxide characterization of semiconductor), qui permet comme cela a été vu auparavant d'obtenir des résultats électriques sur un empilement d'oxydes, ce qui nous donne accès à la valeur du nombre de charges totales présents dans l'empilement.

### III-5) Intégration de la mesure COCOS à notre protocole de mesure

#### III-5-1 Intérêt du recuit avant le dépôt du nitrure de titane pour la mesure COCOS

Il est important de noter ici que la mesure COCOS doit être effectuée avant le dépôt du nitrure de titane, car la présence d'une couche métallique pour cette mesure a pour effet un écrantage qui empêcherait la mesure de charge. Cela pose ici un problème du fait qu'une partie des phénomènes d'apparitions de charges observés durant notre étude sont dus à la présence de cette couche de TiN. L'autre alternative aurait été d'effectuer comme précédemment le dépôt de la couche de TiN et le recuit puis de graver cette dernière couche, mais cette gravure est aussi responsable de l'apparition de nombreuses charges de surface, ce qui aurait pour conséquence de fausser la mesure COCOS.

Pour contourner ce problème, une hypothèse a été effectuée afin de pouvoir tenir compte des résultats de quantité de charges  $Q_{tot}$  obtenues avant le dépôt du nitrure de titane. On considère que la quantité de charge induite par la mise en contact entre le matériau high K et la grille métallique est constante pour un même empilement donné et une température de recuit donnée.

En s'appuyant sur cette hypothèse, on peut donc considérer que les résultats obtenus par la méthode COCOS en l'absence de grille métallique reflètent tout de même le comportement global de l'empilement complet, ce qui nous permet donc de s'appuyer sur ces résultats dans le cadre de cette étude.

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus par XPS aux résultats électriques obtenus par COCOS, un autre groupe d'échantillons a donc été réalisé. Pour celui-ci, nous avons fait varier la température de la même manière que pour le premier groupe d'échantillons (voir tableau 1), mais en effectuant le recuit avant le dépôt du TiN. Le TiN est ensuite déposé afin d'avoir notre référence Ti-O pour la mesure XPS. L'ensemble de ce processus est résumé sur la figure 17.

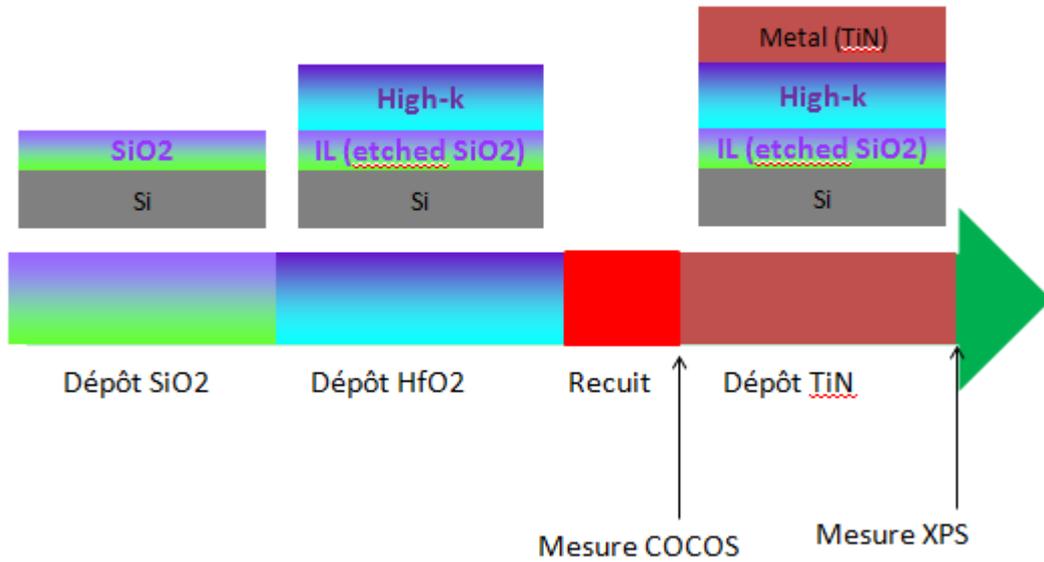


Figure 17 : schéma représentant l'enchaînement des procédés et des analyses réalisés

### III-5-2 Analyse des résultats XPS

Dans un premier temps, nous avons comme précédemment observé les spectres Si2p du silicium obtenus par XPS après recuit selon les températures étudiées, comme on peut le voir sur la figure 18. Ces résultats ont été obtenus après le dépôt du TiN.

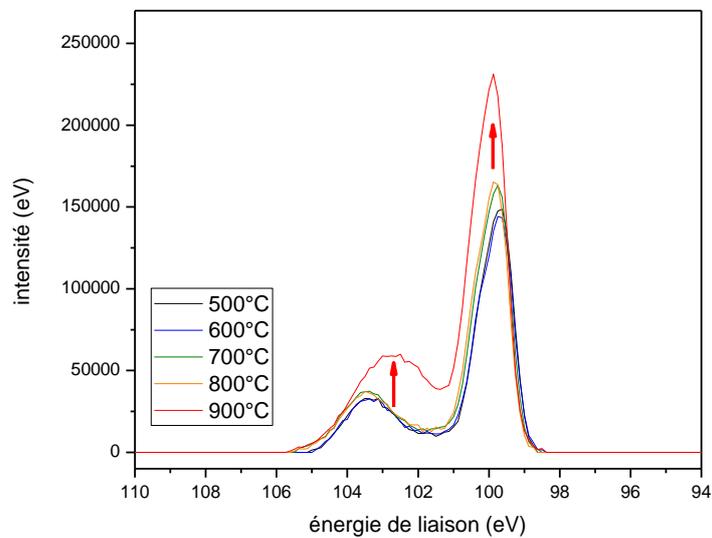


Figure 18 : Spectres XPS de l'orbitale Si2p du silicium après recuit avec en noir, bleu, vert, orange et rouge les spectres correspondant aux échantillons recuits respectivement à 500°C, 600°C, 700°C, 800°C et 900°C

En premier lieu, on peut constater sur ce graphique que, à une température de 900°C on obtient une intensité du spectre plus importante, que ce soit pour la composante Si-Si comme pour la composante Si-O, par rapport aux spectres mesurés après un recuit à plus faible température. De plus, on constate également pour cette température un élargissement du pic Si-O en direction des faibles énergies, ce qui pourrait indiquer la présence de manière plus importante de liaisons Si-Ox. Cela nous permet ici d'émettre comme hypothèse que l'on serait dans ce cas en présence d'un oxyde de silicium sous stœchiométrique ou encore que ce budget thermique plus important engendrerait la formation de silicate d'hafnium.

On notera que l'on peut également observer un léger décalage en énergie de la composante Si-Si (environ 0,1 eV) pour les échantillons recuit à 700 et 800°C par rapport à ceux recuit à 500 et 600°C, ce qui correspondrait au changement de comportement de notre échantillon tel que constaté dans le cas d'échantillons recuit à haute température après le dépôt du TiN. Il serait cette fois-ci présent dès 700°C du fait de l'absence de TiN pour le premier recuit.

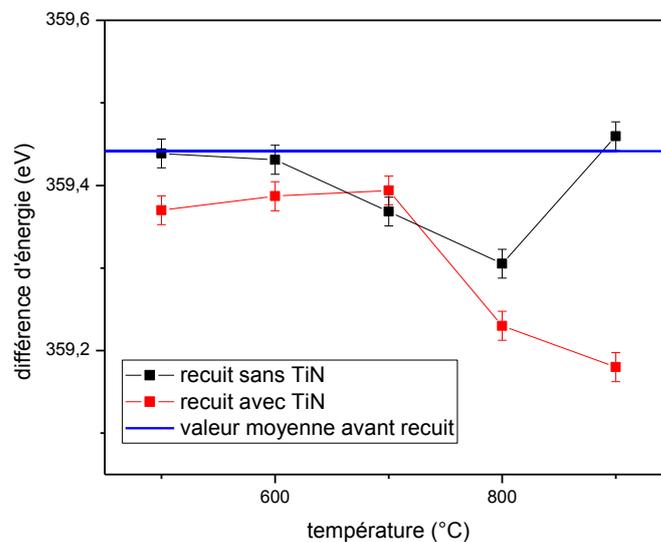


Figure 19 : Evolution du  $\Delta(\text{TiSi})$  en fonction de la température du recuit dans le cas d'un recuit effectué avant le dépôt du TiN (en noir) et après le dépôt du TiN (en rouge)

Ces observations sont confirmées sur la figure 19, sur laquelle ont été représentées le  $\Delta(\text{TiSi})$  en fonction de la température du recuit dans le cas d'un recuit avant le dépôt du TiN. On a également représenté pour comparaison les résultats obtenus dans la partie précédente pour un recuit effectué après le dépôt du TiN. La ligne bleue représente la moyenne de la différence d'énergie avant recuit.

Pour cette série d'échantillons, on a bien un  $\Delta(\text{TiSi})$  stable pour en ce qui concerne les recuits à 500°C et 600°C puis une modification du comportement des échantillons à partir du

recuit effectués à 700°C. Ce graphique nous permet également de constater que, si l'on ne prend pas en compte les valeurs mesurées pour l'échantillon recuit à 900°C, qui semble avoir subi des modifications chimiques importantes, on observe que l'on n'a pas la présence de deux plateaux de valeurs comme c'était le cas dans la série d'échantillons précédente. De plus, la différence d'énergie est plus faible que dans le cas où le recuit est effectué après le dépôt de TiN. On en déduit que l'évolution des couches de SiO<sub>2</sub> et de HfO<sub>2</sub> n'expliquent pas à elles seules les observations effectuées par XPS et que la présence de TiN a un effet significatif dans le mécanisme de créations de charges dans l'empilement.

### III-5-3 Comparaison des résultats obtenus par XPS à l'évolution de la charge totale

Afin de comparer la valeur des décalages en énergie à la présence de charge, nous avons effectué sur notre série d'échantillons des mesures COCOS afin d'en extraire les valeurs de charges totales dans l'empilement. Ces valeurs de charges  $Q_{tot}$  ont été représentés sur la figure 20 en fonction de la température de recuit final. Nous avons vu précédemment que l'échantillon recuit à 900°C semblait être un point atypique. A cette température, de nombreux phénomènes peuvent être observés. Nous y reviendrons plus tard dans ce chapitre et nous allons donc faire abstraction de ce point pour l'instant dans notre analyse.

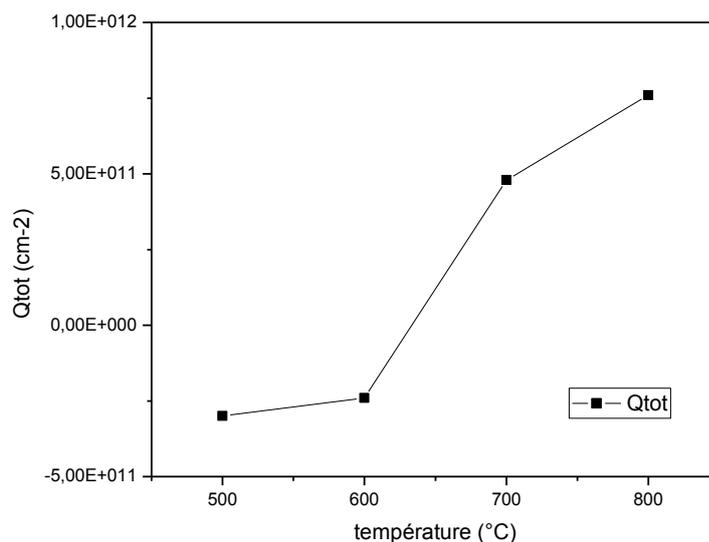


Figure 20 : évolution de la charge totale dans l'empilement mesuré par COCOS en fonction de la température de recuit

On voit sur cette figure que l'empilement Si/SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub> contient des charges négatives pour les échantillons recuit à 500°C et 600°C et des charges positives à partir de 700°C. De plus, la quantité de charges positives augmente en fonction de la température.

Les valeurs de  $\Delta(\text{TiSi})$  obtenues par XPS pour ces échantillons ont ensuite été tracées en ordonnée figure 21 en fonction de la charge totale dans l'empilement  $Q_{\text{tot}}$  mesurée par la méthode COCOS en abscisse.

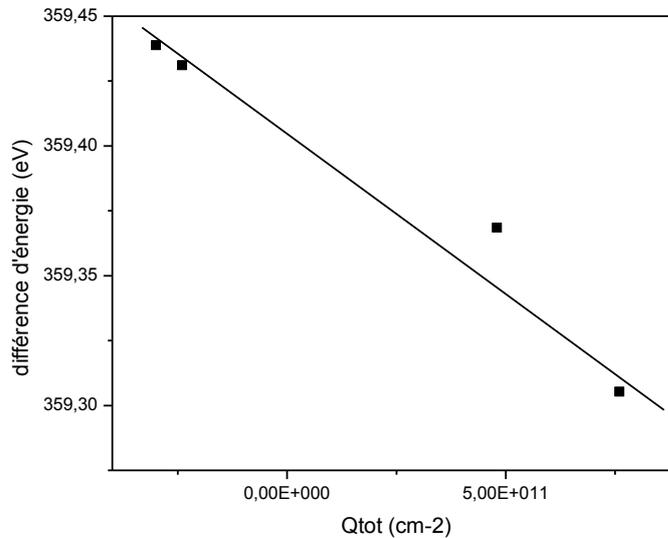


Figure 21 : Graphique représentatif de la différence entre l'énergie de liaison du titane et du silicium mesurée par XPS en fonction de la charge totale dans l'empilement  $Q_{\text{tot}}$  mesurée par COCOS

On peut observer sur ce graphique que l'on a une très bonne corrélation entre ces deux paramètres. Cela nous permet d'arriver à la conclusion qu'il semblerait y avoir un effet de l'apparition de charges dans l'empilement sur les différences d'énergies de liaisons mesurées par XPS. Ces charges peuvent provenir de changements d'ordre structuraux ou aux déplacements de créations de lacunes d'oxygènes au sein de l'empilement.

#### III-5-4 Simulation des variations de potentiel électrostatiques observés

Dans la suite de cette partie, nous allons tenter d'utiliser les valeurs de charges totales présentes dans l'empilement pour simuler les variations de potentiel électrostatique par le logiciel Band Diagram Program. Comme cela a été expliqué dans le chapitre 2, nous allons utiliser les valeurs de charges mesurées par COCOS comme données d'entrées pour ajouter dans nos simulations des plans de charges ou encore des dipôles à différentes localisations selon les hypothèses que nous formulerons. Nous comparerons ensuite les valeurs de variation du potentiel électrostatique simulées aux valeurs de  $\Delta(\text{TiSi})$  mesurées pour nos échantillons.

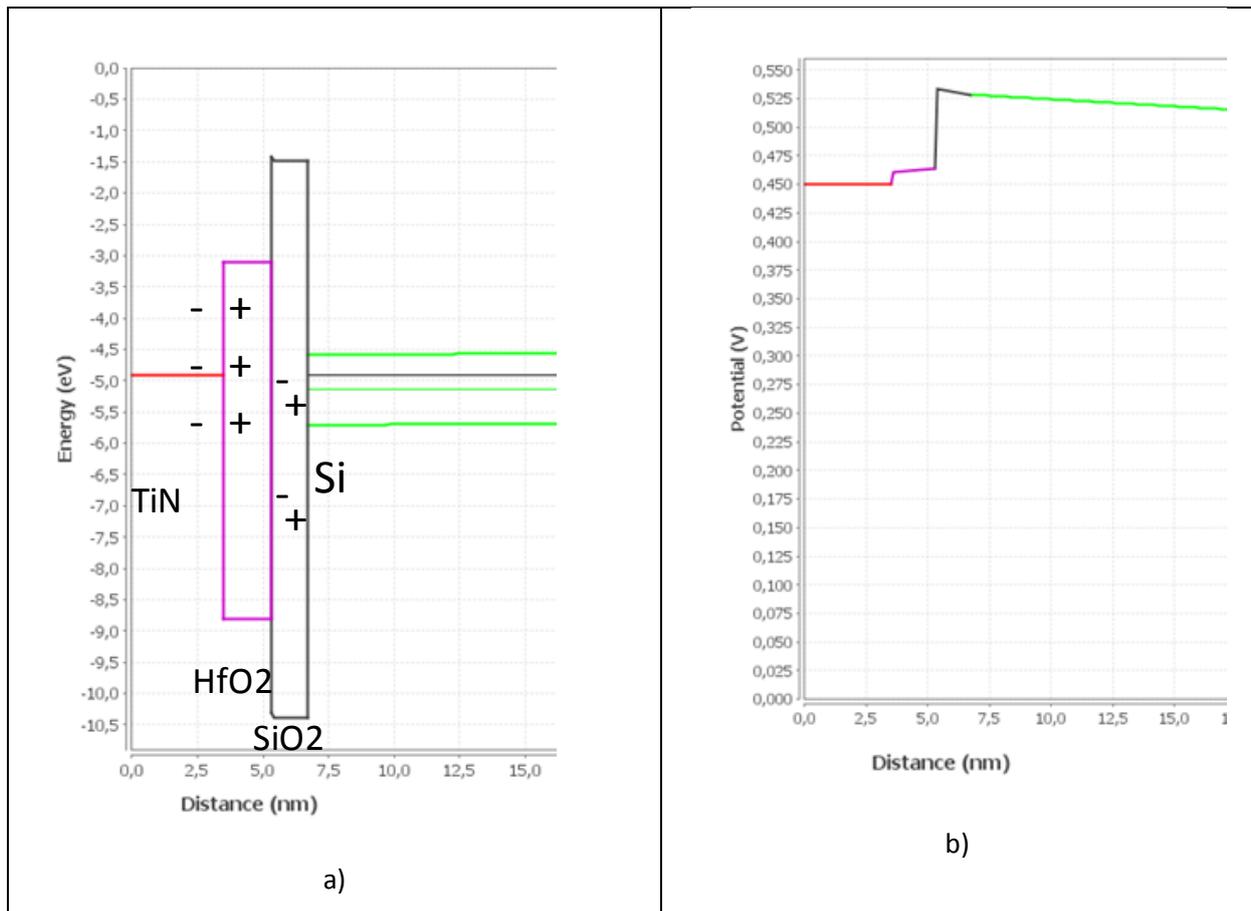
On a pris le cas d'un échantillon recuit à 500°C, correspondant au premier palier de valeur de  $\Delta(\text{TiSi})$  de la figure 16, et celui d'un échantillon recuit à 700°C, correspondant au deuxième palier d'énergie de cette même série. On a noté dans le tableau 3 la valeur des charges en  $e^-/\text{cm}^{-2}$  des différents plans de charges qui ont été introduits afin d'obtenir des

valeurs concordants aux résultats obtenus par XPS et par COCOS. La position des charges a ici été choisie en accord avec les résultats de l'expérience précédente et seront décrites dans la suite de cette partie.

	Ti-Hf (eV)	Ti-Si (eV)	charges	dans le SiO2	dans le HfO2
500°C	0,02 eV	0,08 eV	+	1E12 à 6,5 nm	1E13 à 3,65 nm
			-	1,4E12 à 6,4 nm	1E13 à 3,5 nm
	Ti-Hf (eV)	Ti-Si (eV)	charges	dans le SiO2	dans le HfO2
700°C	0,45 eV	0,2 eV	+	4,94E13 à 5,3 nm et 1E12 à 6,5 nm	3E14 à 0,15 nm
			-	5E13 à 5,4 nm et 1,3E12 à 6,4 nm	3E14 à 0 nm

Tableau 3 : tableau décrivant la position et l'intensité des plans de charges introduits lors des simulations, ainsi que les valeurs de  $\Delta(TiSi)$  obtenus expérimentalement pour ces échantillons entre le titane et le silicium d'un part, et entre le titane et l'hafnium d'autre part

Les diagrammes de bandes et les évolutions du potentiel dans l'empilement dans ces deux cas sont représentés figure 22. Les positions et les valeurs des plans de charges introduits correspondent à celles précisées dans le tableau 3, en accord avec les mesures COCOS effectuées.



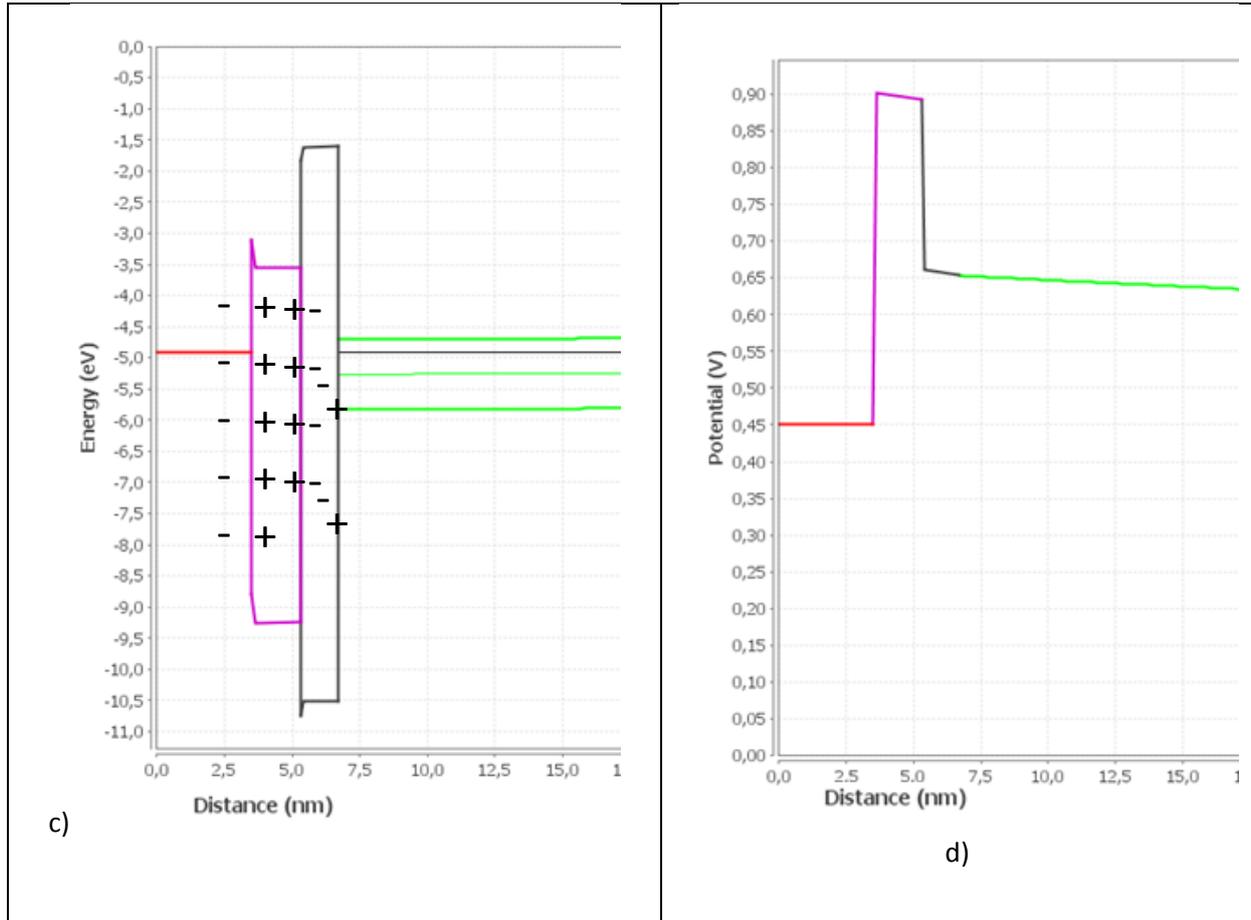


Figure 22: diagramme de bande et évolution du potentiel d'un empilement  $\text{TiN}(3,5\text{nm})/\text{HfO}_2(1,8\text{nm})/\text{SiO}_2(1,2\text{nm})/\text{Si}(50\text{nm})$  après un recuit à  $500^\circ\text{C}$  (a) et (b) d'une part et après un recuit à  $700^\circ\text{C}$  (c) et (d) d'autre part. Les plans de charges sur ces figures sont introduits tels que décrit dans le tableau 3

Dans le cas de l'échantillon recuit à  $500^\circ$ , on observe une faible différence d'énergie mesurée par XPS. Notre hypothèse pour expliquer ceci est que l'on observerait l'apparition d'un dipôle de faible intensité à l'interface  $\text{TiN}/\text{HfO}_2$  au moment de la mise en contact des 2 matériaux, comme le mentionne Robertson [6]. Nous avons donc modélisé ce phénomène par deux plans de charges de signes opposées au niveau de cette interface. On a aussi observé que, à basse température, le  $\text{SiO}_2$  commence à croître (voir figure 18), ce qui induirait potentiellement l'apparition de charge à l'interface  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ , d'où l'introduction de plans de charges à l'interface  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ . Cela se traduit par le diagramme de bande que l'on voit figure 22 a) où l'on constate peu de modifications de la courbure des bandes et donc des propriétés électriques de l'empilement.

En ce qui concerne l'échantillon recuit à  $700^\circ\text{C}$ , on observe l'apparition d'une quantité de charges plus importante mesurée par la méthode COCOS. Nous avons ici proposé de modéliser les effets de ce recuit de façon similaire à ce que nous avons proposé dans la première étude de ce chapitre concernant l'application du protocole à l'effet du recuit, (voir figure 9), avec 2 plans de charges de mêmes valeurs et de signes opposés à l'interface  $\text{HfO}_2/\text{TiN}$ , et 2 autres plans de charges de plus faibles intensités à l'interface  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ . Notre hypothèse repose donc sur la création de lacunes dans la couche de  $\text{HfO}_2$  accompagnée d'un transfert d'électrons vers le  $\text{TiN}$ ,

créant un dipôle de plus forte intensité à l'interface  $\text{HfO}_2/\text{TiN}$ . Dans un même temps, on observe expérimentalement que la valeur de la différence d'énergie de liaison entre le titane et l'hafnium est plus importante que la valeur du  $\Delta(\text{TiSi})$  pour ces échantillons. Il y a donc une apparition de charges qui vont accélérer les électrons quelque part entre le silicium et le dioxyde d'hafnium. Il est difficile de connaître avec précision l'emplacement de ces charges, on voit juste qu'il y a une apparition de charges positives vers le matériau high-k et de charges négatives vers le silicium. Ces charges négatives pourraient être dues au déplacement d'ions oxygènes se trouvant proche de l'interface  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ , qui peuvent être chargés négativement, et qui se dirigeraient vers le silicium [28,29], engendrant une croissance de  $\text{SiO}_2$ . Nous avons choisi de représenter ces charges présentes entre le  $\text{HfO}_2$  et le silicium par 2 barycentres de charges, l'un positif vers l'interface  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ , et l'autre négatif, vers l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Nous avons résumé figure 23 un schéma de l'empilement et des charges présentes telles que nous l'avons expliqué dans ce paragraphe pour les deux températures de recuit.

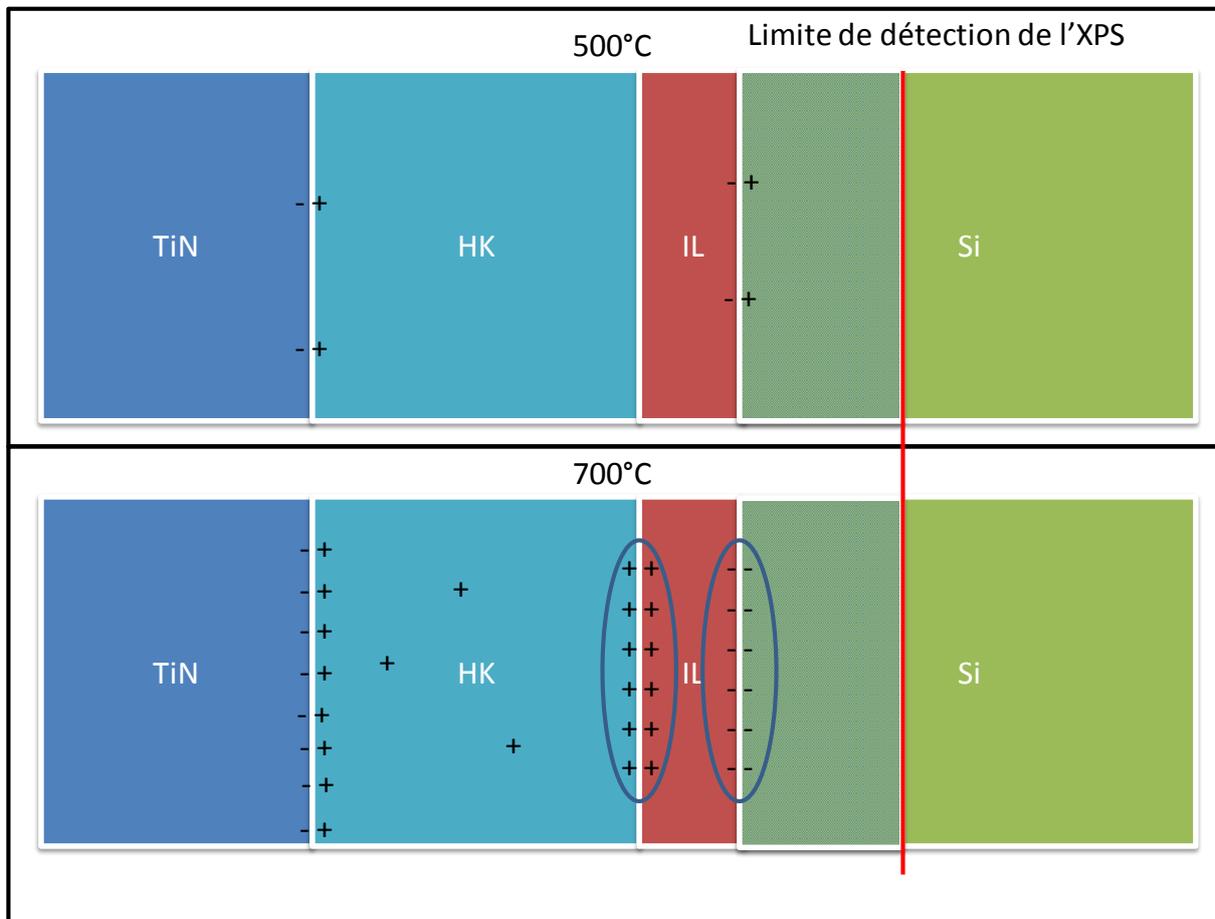


Figure 23 : schéma représentatif des charges présentes dans l'empilement à 500°C et 700°C

### III-5-5 Etude physico-chimique du comportement de l'échantillon recuit à 900°C

A ce stade de l'analyse, le comportement de l'échantillon recuit à 900°C paraît être différent de celui des autres échantillons. En effet, nous avons observé pour cet échantillon un élargissement du pic Si-O vers les faibles énergies accompagné d'une épaisseur d'oxyde mesuré par XPS beaucoup plus importante que pour les autres échantillons. Sa différence d'énergie de liaison est également plus importante que celle obtenue à 800°C. Or, pour les autres échantillons, cette valeur a tendance à décroître avec l'augmentation de la température. Nous allons donc ici nous focaliser sur l'analyse de l'effet du recuit à 900°C sur l'empilement.

Pour cela, nous avons choisi d'effectuer des mesures FTIR afin de déterminer si l'échantillon avait subi des modifications structurales importantes par rapport aux autres échantillons, ce que nous avons rapporté sur la figure 24.

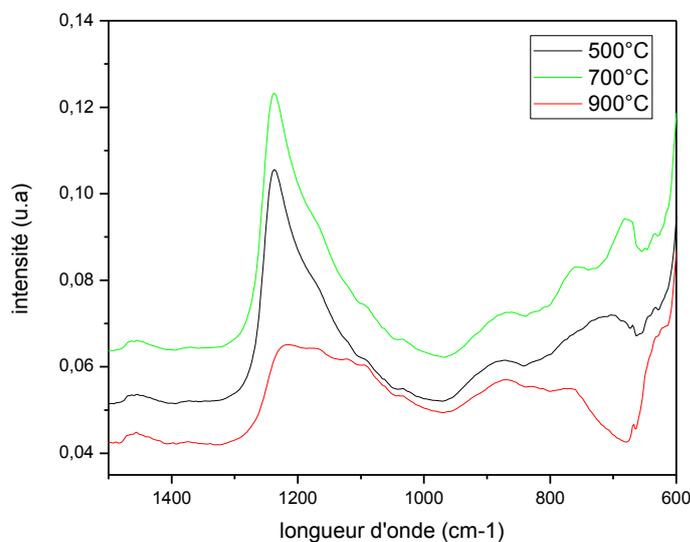


Figure 24 : Spectres FTIR de l'hafnium après recuit à 500°C (en noir), 700°C (en vert) et 900°C (en rouge)

Sur cette figure ont été représentés les pics d'absorptions de l'hafnium pour les échantillons recuit à 500°C en noir, 700°C en vert et 900°C en rouge.

On peut voir ici tout d'abord que les échantillons recuits à 500°C et 700°C présentent un spectre très similaire, confirmant le fait qu'il n'y a pas de modifications structurales de l'hafnium à ces températures. En revanche, le spectre d'absorptions de l'hafnium de l'échantillon recuit à 900°C n'a pas le même aspect que ces deux derniers, notamment aux longueurs d'onde 1200 cm-1 et 680 cm-1. Ces différences seraient attribuables à des changements structuraux qui pourraient être causés soit par la formation de silicate d'hafnium, soit par la recristallisation partielle de l'hafnium.

En conclusion, comme on a pu le voir ici avec l'échantillon recuit à 900°C notamment, l'étude de la variation de température induit de nombreux changements simultanés dans nos échantillons, ce qui ne nous permet pas de dégager d'hypothèses claires quant aux mécanismes induisant l'apparition de nos charges.

### **III-6 Tentative d'application de la méthode avec un spectromètre de laboratoire**

Dans la précédente partie, nous avons donc montré qu'il était possible de déterminer avec l'aide du Revera Veraflex II des valeurs de  $\Delta(\text{TiSi})$  attribuables à des phénomènes physico-chimiques ou de charges. Néanmoins, l'utilisation du spectromètre Theta 300 nous permettrait d'avoir à notre disposition un panel d'analyse bien plus étendu, grâce notamment à l'utilisation du canon d'électron présent sur l'équipement ou encore la possibilité d'effectuer des mesures avec différents angles de mesure. Nous avons donc ici choisi de tester ce spectromètre de laboratoire, qui a, de plus, l'avantage, comme cela a été dit précédemment, d'avoir une bien meilleure résolution en énergie (0.4 eV) que le Revera Veraflex II (1eV).

Cependant, l'un de ses désavantages dans le cadre de cette étude, et l'une des raisons pour laquelle les premières études ont été effectuées sur l'XPS à finalité industriel, est qu'il possède une source de rayons X moins stable que celle du Revera Veraflex II, ce qui nuit à sa reproductibilité [30]. On note que cela est seulement vrai lorsque l'on compare plusieurs échantillons, cette instabilité venant du fait que l'on éteint la source de rayons X au moment où l'on procède au chargement ou au déchargement de l'échantillon. Pour tenter de contourner ce problème, il est nécessaire de mesurer les différents échantillons que l'on souhaite comparer dans le même cycle de mesure sans éteindre la source de rayons X. Pour cela, il a été choisi de coller sur un même substrat de silicium quatre morceaux provenant de quatre échantillons différents afin de pouvoir les comparer entre eux.

Afin de pouvoir en premier lieu déterminer la reproductibilité de ce spectromètre XPS, nous avons tout d'abord effectué cette expérience avec trois morceaux du même échantillon sur lesquels nous avons à chaque fois réalisé une mesure.

Les spectres obtenus grâce au spectromètre Theta300 ont été représentés figure 25, avec à gauche les 3 spectres de l'orbitale Si2p du silicium et à droite les 3 spectres de l'orbitale Ti2p du titane.

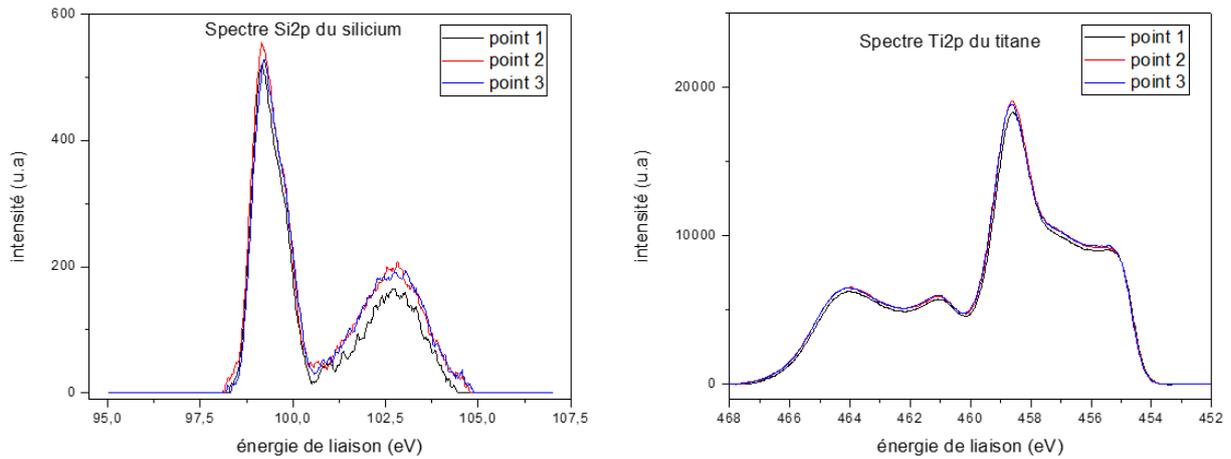


Figure 25 : spectres XPS du silicium à gauche) et du titane (à droite) correspondant à différents morceaux d'un même échantillon mesuré par un XPS de laboratoire

On observe tout d'abord que, concernant les spectres XPS du titane, on dispose ici d'une très bonne reproductibilité, que ce soit en énergie comme en intensité. En revanche, en ce qui concerne le spectre du silicium, on observe une certaine variabilité au niveau de l'intensité des pics, avec par exemple une diminution de l'intensité du pic correspondant aux liaisons Si-O de l'ordre de 23% entre la mesure 1 et la mesure 2. La valeur de l'énergie de liaison du silicium semble toutefois stable. On notera ici également le fait que l'intensité du pic correspondant à la liaison Ti-O est plus importante que dans le cas des mesures effectuées avec le Revera Veraflex. Cela vient du fait que les mesures ont été faites après un temps beaucoup plus long, mais aussi car les échantillons ont été soumis à une atmosphère autre que celle de la salle blanche, notamment durant le transport, et donc par exemple à un air présentant un taux d'humidité plus important.

Nous avons représenté l'évolution du  $\Delta(\text{TiSi})$  pour ces 3 points de mesure sur la figure 26.

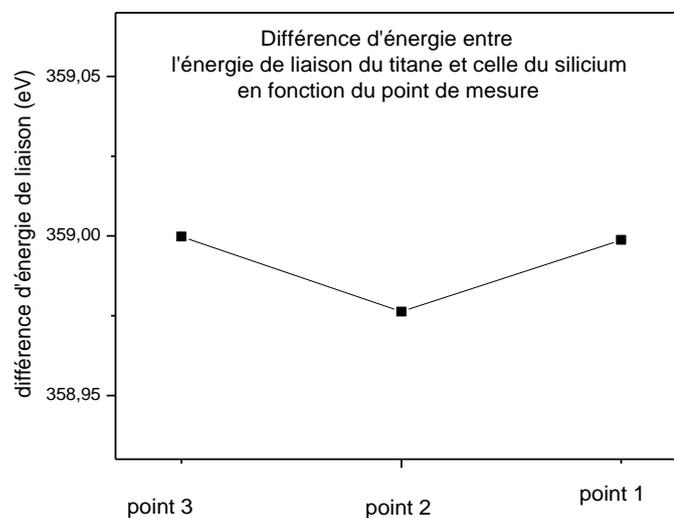


Figure 26 : graphique représentant le  $\Delta(\text{TiSi})$  en fonction du point mesuré pour les mesures effectuées sur le Theta 300

On s'aperçoit sur cette figure que, comme cela avait été constaté sur les spectres XPS correspondant à ces mesures, on a ici une très faible variation de la valeur du  $\Delta(\text{TiSi})$ , celle-ci étant au maximum d'environ 0.022 eV, ce qui serait une valeur suffisamment faible pour nous permettre d'observer les variations d'énergies que l'on obtient dans le cadre de cette étude. Nous allons donc maintenant pouvoir étudier la variation de l'énergie mesurée grâce au spectromètre Theta300 lorsque l'on effectue cette fois-ci l'acquisition des spectres XPS à partir de morceaux d'échantillons non-identiques.

On a pour cela effectué des mesures XPS sur des échantillons sur lesquels nous avons fait varier la température du recuit final, c'est-à-dire la température du recuit après dépôt du nitrure de titane. Nous avons représenté sur la figure 27 les spectres de l'orbitale Ti2p du titane de ces échantillons.

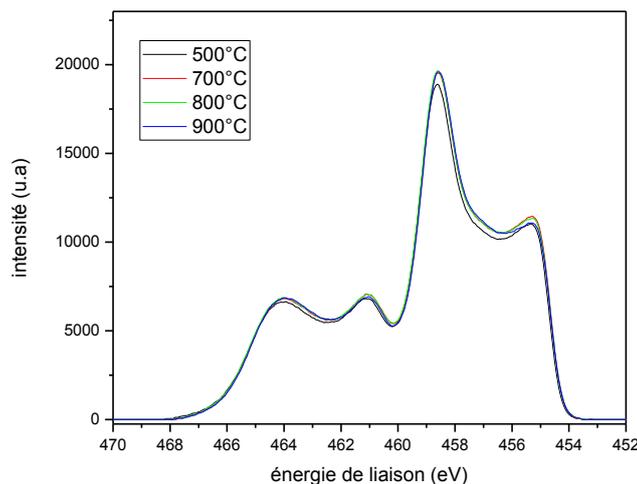


Figure 27 : Spectres XPS de l'orbitale Ti2p du titane pour plusieurs température, avec en noir, rouge, vert et bleu les spectres correspondant respectivement aux échantillons recuit à 500, 700, 800 et 900°C

On peut voir sur cette figure que, comme précédemment, les spectres du titane sont très semblables entre les différentes mesures, même si l'on peut observer que le spectre correspondant à l'échantillon recuit à la plus basse température, ici 500°C, a une intensité d'environ 5% plus faible que les autres échantillons. En revanche, comme cela était attendu, on n'observe pas de variation de l'énergie de liaison entre ces différents échantillons, le nitrure de titane étant ici notre référence.

Nous avons représenté figure 28 les spectres XPS de l'orbitale Si2p du silicium mesurés sur les mêmes échantillons.

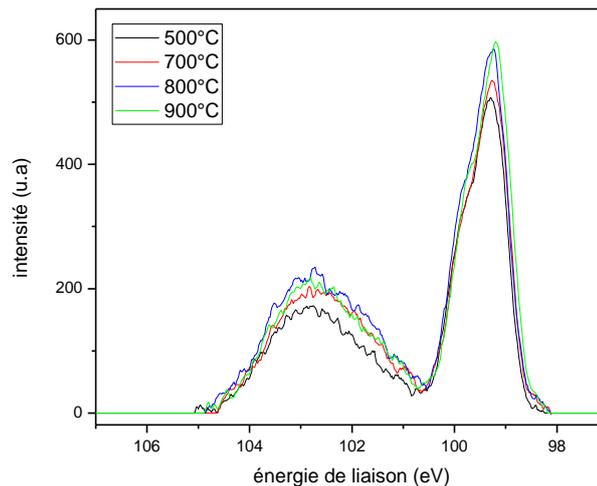


Figure 28 : Spectres XPS de l'orbitale Si2p du silicium pour plusieurs température, avec en noir, rouge, vert et bleu les spectres correspondant respectivement aux échantillons recuit à 500, 700, 800 et 900°C

On observe ici tout d'abord une variation en intensité plus importante que dans le cas du spectre de titane, avec notamment une différence importante entre l'intensité du pic Si-Si des échantillons recuits à 500°C et ceux recuits à une température plus importantes, soit 800°C et 900°C, avec une augmentation de l'intensité d'environ 15% pour ces deux derniers échantillons. De plus, la résolution du spectre n'est pas optimale, cela étant probablement dû au fait que le silicium et son oxyde soient dans cet empilement recouvert de 18 Angströms de dioxyde d'hafnium et de 35 Angströms de nitrure de titane. Or, la source dont dispose ce spectromètre est bien moins puissante que la source du spectromètre Revera Veraflex II, ce qui rend plus difficile la mesure plus précise des éléments présents dans le bas de l'empilement.

Enfin, si l'on observe les valeurs d'énergies de liaisons du pic correspondant aux liaisons Si-Si, on s'aperçoit que l'on a des valeurs très similaires pour les échantillons recuits à 500°C, 700°C et 800°C (99,24 eV en moyenne) alors que ce pic est décalé vers les basses énergies dans le cas de l'échantillon recuit à 900°C (99,20 eV). Afin de s'intéresser de manière plus approfondie à ces changements observés, le  $\Delta(\text{TiSi})$  a été calculée pour ces quatre échantillons.

On a donc représenté sur la Figure 29 la valeur de ce  $\Delta(\text{TiSi})$  en fonction de la température de recuit.

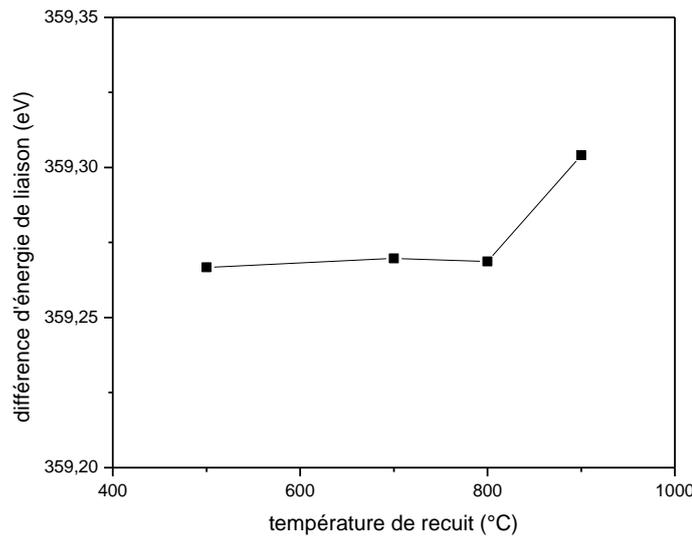


Figure 29: représentation du  $\Delta(\text{TiSi})$  en fonction de la température de recuit final

Cette figure nous permet de valider nos précédentes observations, qui sont que l'on n'a pratiquement aucune variation de l'énergie de liaison pour les échantillons recuits à 500, 700 et 800°C alors que la valeur du  $\Delta(\text{TiSi})$  augmente d'environ 0,03 eV par rapport aux autres échantillons à 900°C, ce qui reste très faible. De plus, cette valeur reste dans le même ordre de grandeur que l'erreur maximale sur la mesure que l'on avait observée figure 26, qui était de 0.022eV. Il est donc compliqué ici d'affirmer avec certitude que cette différence d'énergie de liaison de 0.03 eV ait réellement une signification physique et ne soit pas liée à une incertitude de mesure. Enfin, si l'on se réfère à la variation d'énergie de liaison vu sur le Revera Veraflex II figure 15, on voit que la différence d'énergie entre les échantillons recuits à basse température et ceux recuits à une température plus haute est censée être plus importante, et que ce changement s'opère dès 800°C. Comme les résultats obtenus avec le spectromètre à finalité industriel semble être plus fiables, le fait que les écarts mesurés avec le Theta 300 soient en désaccord avec ces derniers nous donnent des raisons supplémentaires de douter de leur pertinence. Le temps d'attente dû au transport ainsi que le transport en lui-même, comme discuté auparavant, pourrait être à l'origine d'une dégradation des échantillons et pourrait expliquer ce résultat.

On en conclut donc que, malgré la bonne reproductibilité des mesures effectuées sur ce spectromètre, cet appareil ne semble pas adapté dans le cadre de cette étude, notamment car il ne semble pas en mesure d'observer des variations d'énergies dues à des changements d'ordre électriques dans l'empilement. De plus, son utilisation se serait révélé trop contraignante, car il ne permet pas la comparaison de plus de quatre échantillons entre eux et que sa résolution en profondeur semble trop limité par rapport à la dimension de nos échantillons.

En conséquence de cela, il a été choisi dans le cadre de cette étude d'effectuer nos mesures à l'aide du spectromètre Revera Verflex II, que nous savons compatibles avec ce type de mesure.

## **IV/ Conclusion du chapitre**

On a vu dans cette partie que, en utilisant le spectromètre dit industriel, soit le Revera Veraflex II, nous sommes capables de mesurer de faibles variations d'énergie de liaison de façon reproductible et répétable. Cela est dû au fait que l'on dispose pour cette étude d'outils de mesures et de procédés fiables et stables dans le temps. Ces mesures ne sont de plus pas sensibles au charging XPS, grâce au fait que tous nos dépôts sont effectués sur des plaques de 300mm de diamètre. Les charges induits par XPS sont donc en théorie évacués par une électrode de grande surface. Afin de se placer dans des conditions d'analyses optimales, les mesures XPS sont effectuées immédiatement après l'étape de procédé (dépôt ou recuit), et ce pour toutes les expériences réalisées durant cette étude. De plus, la comparaison des résultats obtenus par la méthode COCOS avec les résultats XPS semblent montrer que les décalages en énergie de liaison sont principalement corrélés à des apparitions de charges. Il est donc nécessaire d'intégrer la mesure COCOS dans notre protocole expérimental de mesure.

Pour effectuer ces mesures, un recuit est effectué après la croissance du SiO<sub>2</sub> interfacial et le dépôt du dioxyde d'hafnium, afin d'effectuer les mesures COCOS sur des matériaux ayant déjà subi un traitement thermique. Comme cela été dit précédemment, il est effectivement impossible de mesurer les charges présentes dans l'empilement en présence du nitrure de titane. Ce dernier est par conséquent déposé après la mesure. Ensuite, la mesure XPS est réalisée, afin de corréliser ces résultats à ceux obtenus par COCOS.

Outre l'établissement d'un protocole de mesure clair, ce chapitre nous a aussi permis d'analyser l'effet du recuit sur nos échantillons. Nous avons tout d'abord pu voir ici que l'énergie de liaison de la composante Ti-O du spectre Ti2p du titane reste constante quel que soit l'échantillon, alors que les valeurs d'énergie de liaison de l'hafnium et du silicium varient d'un échantillon à l'autre. Cela nous a par conséquent permis d'utiliser la composante Ti-O comme référence pour nos interprétations, ainsi que de définir la notion de  $\Delta(\text{TiSi})$  qui correspond à la différence entre l'énergie de liaison du titane et celle du silicium.

Nous avons également observé, au travers de l'expérience durant laquelle on a fait varier la température de recuit que l'on n'avait pas de corrélation directe entre l'évolution de l'épaisseur de SiO<sub>2</sub> et du  $\Delta(\text{TiSi})$ . Cela permet de nous assurer qu'il n'y a pas d'effet d'accumulation de charges au sein de nos échantillons, et que les variations d'énergie de liaison observées ne sont pas dues à un artefact de mesure lié à la mesure en elle-même.

Nous avons pu constater avec cette expérience que l'on avait une bonne corrélation entre les valeurs recueillies par la méthode COCOS et celles recueillies par la spectroscopie XPS pour les échantillons recuit avant le dépôt du TiN, ce qui nous montre bien que les valeurs d'énergie de liaison peuvent être reliées à la quantité de charges présentes dans l'empilement.

En utilisant un logiciel de simulation de diagramme de bande, nous avons également montré que les variations de potentiel électrostatique générées par la présence de charges dans l'empilement permettaient d'interpréter les résultats observés par XPS et par COCOS, en

ajoutant des plans de charges dans l'oxyde interfacial, que ce soit à l'interface Si/SiO<sub>2</sub> ou SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub> ainsi qu'à l'interface HfO<sub>2</sub>/TiN, en accord avec la littérature étudiée. Les plans de charges introduits, tout spécialement ceux contenus dans l'oxyde de silicium, sont toutefois difficile à localiser avec cette méthode. Cela n'est cependant pas un obstacle majeur pour le technologue, pour qui la valeur du  $\Delta(\text{TiSi})$  est suffisante pour lui permettre d'avoir une idée de l'évolution de la tension de seuil du transistor.

Enfin, ce chapitre nous a également permis de déterminer que cette méthode n'était pas applicable à tous les échantillons, comme on en a eu l'exemple dans le cas des échantillons recuit à hautes températures. On a vu en effet qu'à partir de 800°C, on avait, dans le cadre de notre étude, de nombreuses modifications structurales qui pouvaient intervenir au sein de notre empilement, ce qui rend l'utilisation de notre méthode ardue. Elle ne permet en effet pas d'obtenir avec certitude l'information souhaitée, l'évolution de l'énergie de liaison pouvant à la fois être dû à l'évolution de la quantité de charges mais aussi à une modification de l'environnement chimique des éléments en présence.

Nous allons maintenant dans le prochain chapitre utiliser cette méthode dans différents cas de figure, en faisant varier la durée du recuit à différentes températures mais également en utilisant des empilements contenant de nouveaux matériaux, afin de déterminer avec plus de précision le domaine d'application de cette méthode ainsi que de définir ses limites.

## **Bibliographie**

- [1] Ardem Kechichian, " Impact de l'environnement du diélectrique sur les performances du transistor pour les nœuds technologiques de 32 nm à 14 nm", these.fr
- [2] H. Sezen and S. Suzer, "XPS for chemical- and charge-sensitive analyses", *Thin Solids Films*, Vol. 534, 2013
- [3] J.B. Metson, "Charge compensation and binding energy referencing in XPS analysis", *Surface and interface Analysis*, Vol. 27, 1999
- [4] K. Kakushima, K. Okamoto, and M. Adachi, "Origin of flat band voltage shift in HfO<sub>2</sub> gate dielectric with La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> insertion," *Solid-State Electronics*, vol. 52, no. 9, pp. 1280-1284, 2008.
- [5] Koji Kita and Akira Toriumi, "Origin of electric dipoles formed at high-k/SiO<sub>2</sub> interface," *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 13, p. 132902, 2009.
- [6] John Robertson, "Band alignment at metal-semiconductor and metal-oxide interfaces," *Physica Status Solidi (a)*, vol. 207, no. 2, pp. 261-269, 2010
- [7] P. McIntyre, "Bulk and Interfacial Oxygen Defects in HfO<sub>2</sub> Gate Dielectric Stacks: A Critical Assessment," *ECS Trans.*, vol. 11, no. 4, pp. 235–249, Sep. 2007
- [8] M.-Y. Ho et al., "Morphology and crystallization kinetics in HfO<sub>2</sub> thin films grown by atomic layer deposition," *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 3, pp. 1477–1481, Feb. 2003
- [9] T. C. Chen et al., "Characterization of the Ultrathin HfO<sub>2</sub> and HfSilicate Films Grown by Atomic Layer Deposition," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 54, no. 4, pp. 759–766, Apr. 2007.
- [10] Fan et al., "Physical Properties and electrical characteristics of H<sub>2</sub>O-based and O<sub>3</sub>-based HfO<sub>2</sub> films deposited by ALD", *Microelectronics Reliability*, vol. 52, pp. 1043-1049, Feb. 2012
- [11] E. Oudot, "Oxydes métalliques pour la passivation de l'interface Si/SiO<sub>2</sub> des capteurs d'images CMOS", theses.fr, 2018
- [12] Modreanu et al., "Investigations of thermal annealing effects on microstructural and optical properties of HfO<sub>2</sub> thin films", *Applied Surface Science*, vol. 253, pp. 328-334, Jul. 2006
- [13] Modreanu et al. "Solid Phase Crystallisation of HfO<sub>2</sub> thin films, *Material Science and Engineering*", vol. 118, pp. 127-131, 2005
- [14] Martinez et al. "Optical properties and structure of HfO<sub>2</sub> thin films grown by high pressure reactive sputtering", *J. Appl. Phys.*, vol. 40, pp. 5256-5265, 2007
- [15] J. Robertson, "High dielectric constant oxides", *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 28, pp. 265-291, 2004

- [16] Lee et al., "Thermal stability and electrical characteristics of ultrathin hafnium oxide gate dielectric reoxidized with rapid thermal annealing", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, pp 1926-1928, 2000
- [17] D. A. Neumayer et E. Cartier, "Materials characterization of binary oxides deposited by chemical solution deposition", *Journal of Applied Physics*, vol. 90, pp. 1801-1809, 2001
- [18] C. Gaumer et al., "Impact Of TiN electrode deposition on the HfO<sub>2</sub> band gap for advanced MOSFETs gate stacks", *Microelectronic Engineering*, vol. 88, pp 72-75, 2011
- [19] S. Ferrari and G. Scarel, "Oxygen diffusion in atomic layer deposited ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub> thin films on Si (100)", *Journal of Applied Physics*, vol. 96, no. 1, pp. 144-148, 2004.
- [20] Choi et al., "Effect of annealing conditions on hafnium dioxide reinforced SiO<sub>2</sub> gate dielectric deposited by plasma enhanced metallorganic CVD", *Journal of the electrochemical Society*, vol. 149, pp. 118-121, 2002
- [21] V. Cosnier et al., "Understanding of the thermal stability of the hafnium oxide/TiN stack via 2 "high k" and 2 metal deposition techniques," *Microelectronic Engineering*, vol. 84, no. 9-10, pp. 1886-1889, 2007.
- [22] L.-Å. Ragnarsson et al., "Ultrathin EOT high-κ/metal gate devices for future technologies: Challenges, achievements and perspectives," *Microelectronic Engineering*, vol. 88, no. 7, pp. 1317-1322, 2011
- [23] Tse et al., "Oxygen vacancies in high-k oxides", *Microelectronic Engineering*, vol. 84, pp. 2028-2031, 2007
- [24] Robertson, "Importance of Oxygen Vacancies in High K Gate Dielectrics", *IEEE International conference on integrated circuit design and technology*, 2007
- [25] Peter Broqvist, Audrius Alkauskas, and Alfredo Pasquarello, "Band alignments and defect levels in Si-HfO<sub>2</sub> gate stacks: Oxygen vacancy and Fermi-level pinning," *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 13, p. 132911, 2008
- [26] E. Cartier, F R Mcfeely, V Narayanan, P Jamison, and B P Linder, "Role of oxygen vacancies in V<sub>fb</sub>/V<sub>t</sub> stability of pFET metals on HfO<sub>2</sub>," in *VLSI Technology, 2005. Digest of Technical Papers. 2005 Symposium on, Kyoto (Japan), 2005*, pp. 230-231.
- [27] G. Fuentes et al., "Electron inelastic mean free path for Ti, TiC, TiN and TiO<sub>2</sub> as determined by quantitative reflection electron energy-loss spectroscopy," *Surface and interface analysis*, vol. 33, pp 230-237, 2002
- [28] G Bersuker et al., "Origin of the Flatband-Voltage Roll-Off Phenomenon in Metal/High- Gate Stacks," *ESSDERC 2008 38th European SolidState Device Research Conference*, vol. 57, no. 9, pp. 2047-2056, 2010

[29] Kenji Shiraishi et al., "Oxygen Vacancy Induced Substantial Threshold Voltage Shifts in the Hf-based High- K MISFET with p+poly-Si Gates -A Theoretical Approach," Japanese Journal of Applied Physics, vol. 43, no. 11A, pp. L1413-L1415, 2004.

[30] Laurent Fauquier, "Nouvelles approches d'utilisation de la spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS) pour le développement et le contrôle des technologies FDSOI avancées", theses.fr



# Chapitre 4 :

## Application de la méthode à d'autres conditions de procédés et d'autres empilements

---

Nous avons pu observer que la méthodologie que nous avons développée donnait des résultats pertinents en ce qui concerne l'évolution de la valeur du  $\Delta(\text{TiSi})$  et notamment sa corrélation avec les valeurs obtenues par COCOS. Néanmoins, nous avons également observé que dans le cas où les modifications chimiques ou structurales subies par l'échantillon étaient importantes, il est difficile de déterminer les causes de la variation du  $\Delta(\text{TiSi})$ . Nous allons dans ce chapitre, mettre en application notre protocole de mesure pour différents types d'échantillons. Pour cela, ce chapitre s'articulera en deux parties.

Dans un premier temps, nous allons étudier l'effet de la durée du recuit pour plusieurs températures données pour un empilement Si/SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>/TiN, ce qui nous permettra de nous appuyer sur les résultats présentés dans le chapitre précédent pour expliquer l'impact du recuit sur nos échantillons.

Ensuite, dans un deuxième temps, nous étudierons des empilements dans lequel nous avons introduit de nouveaux matériaux soit dans l'oxyde interfacial, en remplaçant le SiO<sub>2</sub> par du SiON, soit dans le high-k, en remplaçant l'HfO<sub>2</sub> par de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, soit dans l'électrode, en remplaçant le TiN par du TiAlN. Notre objectif sera d'observer si cette méthode peut également s'appliquer dans ces cas de figure. Pour certains échantillons, nous aurons accès aux caractéristiques des transistors fabriqués avec un même empilement et nous pourrons ainsi comparer nos données obtenues par XPS aux tensions de seuil mesurées pour de vrais transistors.

---

## **I/ Etude de l'effet de la durée du recuit sur l'empilement Si/SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>/TiN**

Nous avons choisi d'étudier un autre paramètre important du recuit, sa durée. Cela permet de garder la température de recuit constante tout en appliquant un budget thermique variable. Il a été choisi de faire deux séries d'expériences dans cette partie, l'une avec un recuit s'effectuant à une température de 500°C, et l'autre avec un recuit à une température de 800°C. Ce choix s'explique par le fait que, durant l'étude de la température de recuit, on a pu observer qu'à 500°C la transformation des matériaux au sein de l'empilement n'est pas activé. De plus, en dessous de 700°C, il y avait peu de modifications de la valeur de  $\Delta(\text{TiSi})$  par rapport à celle mesurée avant recuit. En revanche, à 800°C, on active thermiquement différents mécanismes et l'échantillon subit des modifications plus importantes électriques et/ou structurales, ce qui se traduit par une diminution de la valeur du  $\Delta(\text{TiSi})$ . On aura donc accès ici à ces deux cas de figure.

### **I-1) Etude de la variation du temps de recuit à 500°C**

#### ***I-1-1 Présentation des échantillons étudiés***

Pour cela, nous avons une nouvelle fois gardé le même procédé de recuit, soit un recuit final sous une pression de 5 torrs avec un flux gazeux de N<sub>2</sub> ayant une teneur en dioxygène de 0.5ppm et une température de 500°C tout en faisant varier le temps de recuit de 30s à 500s comme indiqué dans le tableau 1. Afin de comparer directement les résultats que nous obtiendrons par XPS à ceux du COCOS, ces recuits ont été effectués avant le dépôt du TiN.

n° échantillons	température (°C)	temps (s)	pression (Torrs)
1	500	30	5
2	500	60	5
3	500	120	5
4	500	500	5

Tableau 1 : Description des paramètres du recuit des échantillons étudiés dans le cas de la variation de la durée de recuit

### I-1-2 Analyse des résultats

Les valeurs de  $\Delta(\text{TiSi})$  extraites des spectres XPS pour cette série d'échantillons ont été représentés figure 1, avec en rouge l'évolution de cette valeur en fonction du temps de recuit final, et en bleu la valeur moyenne sur tous les échantillons de  $\Delta(\text{TiSi})$  avant recuit.

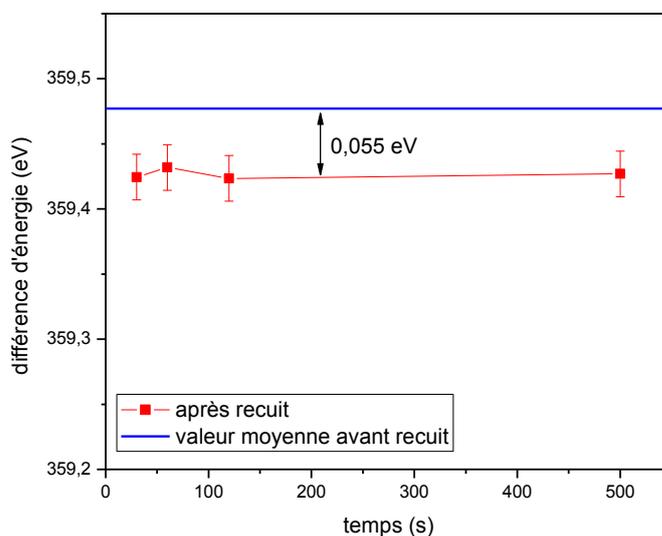


Figure 1 : Evolution du  $\Delta(\text{TiSi})$  en fonction du temps de recuit à 500°C

On voit tout d'abord sur cette figure que l'on a un  $\Delta(\text{TiSi})$  qui reste constante selon le temps de recuit, les valeurs étant toutes comprises dans l'erreur de mesure. On constate également que l'écart entre les valeurs avant recuit final et celle après ce recuit est assez faible, environ 0,05 eV. On peut supposer avec ces observations qu'il y a peu de modifications de la structure de l'échantillon ou de la quantité de charges qu'il contient à cette température, même si l'on recuit l'échantillon pendant un temps plus long, jusqu'à 500s.

D'autre part, on a représenté sur la figure 2 l'évolution de l'épaisseur du  $\text{SiO}_2$  en fonction de la durée du recuit pour ces échantillons.

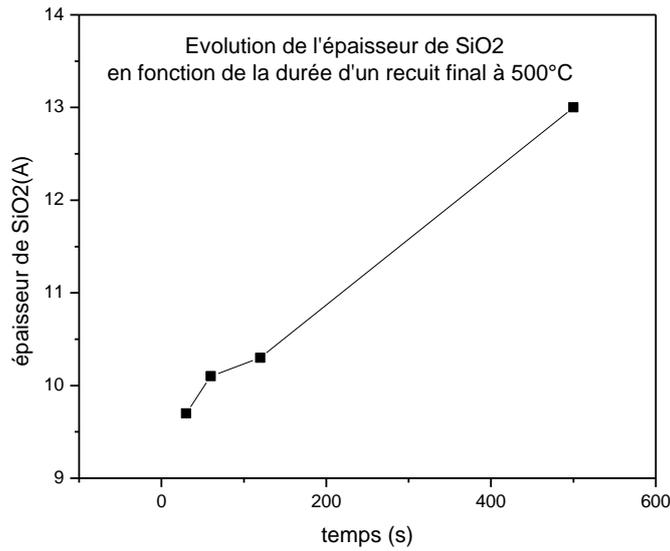


Figure 2 : Evolution de l'épaisseur de SiO<sub>2</sub> en fonction de la durée du recuit à 500°C

On peut voir que l'on a une croissance notable de l'oxyde interfacial dans l'empilement en fonction du temps de recuit. Cela a donc pour conséquence le fait que la variation de l'épaisseur de SiO<sub>2</sub> n'induit pas de variation au niveau du  $\Delta(\text{TiSi})$ . Ce résultat n'est donc pas la conséquence d'un phénomène de charging induit par la mesure XPS elle-même. Des mesures de charges dans l'empilement ont également été effectuées sur ces échantillons, et les résultats de ces mesures ont été représentés figure 3.

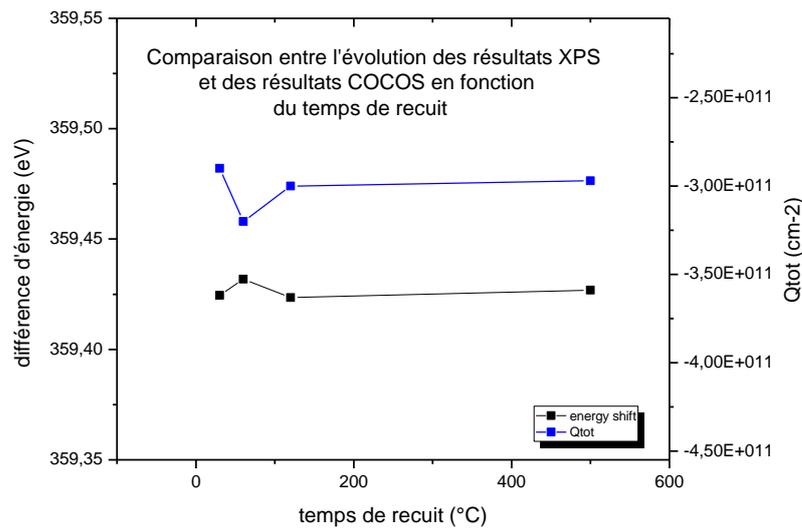


Figure 3 : Comparatif entre l'évolution de  $\Delta(TiSi)$  en fonction du temps de recuit à 500°C et l'évolution de la charge totale  $Q_{tot}$  en fonction du temps de recuit à 500°C

On voit sur ce graphique que, au même titre que pour le  $\Delta(TiSi)$  mesuré par XPS, les valeurs de charges totales  $Q_{tot}$  ne varient ici pas en fonction du temps de recuit. Cela montre qu'il y a une forte corrélation entre l'énergie de liaison et la densité de charges dans l'empilement. Cela nous permet également de confirmer que cette apparition de charges n'est pas liée à la variation d'épaisseur d'oxyde de silicium et donc à un effet de charging XPS.

## I-2) Etude de la variation du temps de recuit à 800°C

Nous allons ici étudier une série d'échantillons pour laquelle nous avons une nouvelle fois fait varier la durée du recuit après le dépôt du TiN, mais cette fois à une température plus élevée. Cela permettra notamment de déclencher des modifications dans l'empilement tels que des déplacements d'atomes ou la création de lacunes, comme nous avons pu le voir dans le chapitre 3.

### I-2-1 Présentation des échantillons étudiés

Nous avons donc ici fait varier la durée de recuit de la même manière que lors de l'étude précédente, mais le recuit est ici effectué à une température de 800°C. Les paramètres de ce

recuit sont résumés tableau 2. A noter que dans cette partie, le recuit est effectué après le dépôt du titane.

n° échantillons	température (°C)	temps (s)	pression (Torrs)
1	800	30	5
2	800	60	5
3	800	120	5
4	800	500	5

Tableau 2 : Description des paramètres du recuit des échantillons étudiés dans le cas de la variation de la durée de recuit à 800°C

## I-2-2 Analyse des résultats

### I-2-2-1 Analyse des résultats XPS

L'évolution de la valeur de  $\Delta(\text{TiSi})$  en fonction de la durée du recuit a été tracée figure 4. La ligne bleue représente la moyenne de la différence des énergies de liaisons des échantillons de cette série avant que le recuit final leur ait été appliqué, et la ligne noire représente la valeur moyenne de la différence d'énergie après recuit pour les échantillons recuits à 500°C que l'on a étudié précédemment.

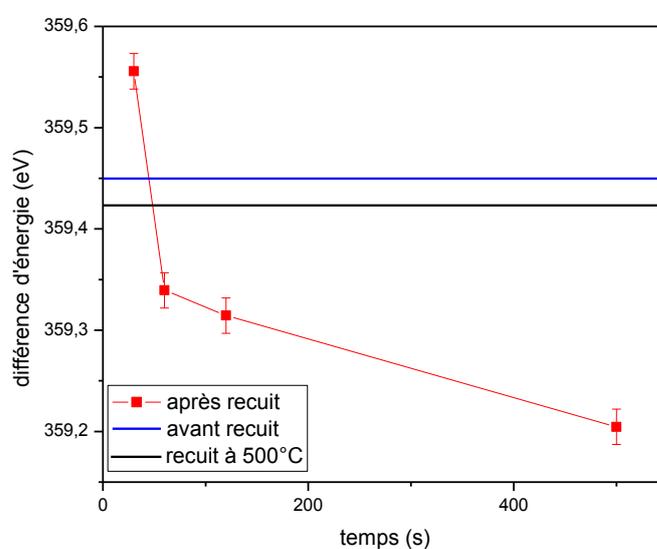


Figure 4 : Evolution du  $\Delta(\text{TiSi})$  en fonction du temps de recuit à 800°C

On peut tout d'abord observer sur ce graphique que l'on a une différence majeure du comportement de l'échantillon ayant subi un recuit de seulement 30 secondes, qui semble être un point atypique de cette série d'échantillons. Afin de vérifier que ce point n'était pas dû à un problème de procédés, plusieurs échantillons ont été fabriqués dans ces mêmes conditions, avec le même résultat, ce qui nous montre que l'effet est réel.

Cette courbe nous permet également de constater que, si l'on ne prend pas en compte la valeur mesurée pour l'échantillon recuit durant 30 secondes, pour lequel on peut considérer que l'on n'a pas encore atteint un état d'équilibre, on a une évolution du  $\Delta(\text{TiSi})$  qui semble linéaire en fonction de la durée du recuit.

Cette évolution pourrait être dû à un phénomène intervenant durant la croissance de l'oxyde interfacial qui, à cette température, peut générer des défauts, ou bien encore à la cristallisation de l' $\text{HfO}_2$ , à sa densification, ou à une modification de sa stœchiométrie.

#### I-2-2-2 Comparaison avec l'évolution de l'épaisseur du $\text{SiO}_2$

La comparaison entre l'évolution du  $\Delta(\text{TiSi})$  en fonction du temps de recuit à l'évolution de l'épaisseur du  $\text{SiO}_2$  en fonction de ce même paramètre est représentée sur la figure 5.

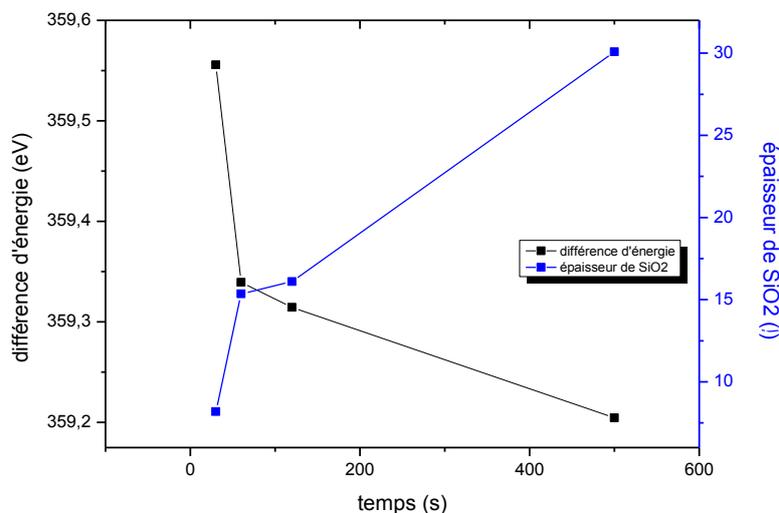


Figure 5 : comparaison entre le  $\Delta(\text{TiSi})$  et l'épaisseur de  $\text{SiO}_2$  après recuit en fonction du temps de recuit à  $800^\circ\text{C}$

On peut voir sur ce graphique que l'on a, pour cette série d'échantillons, une évolution de l'épaisseur de  $\text{SiO}_2$  qui semble être partiellement corrélée à l'évolution du  $\Delta(\text{TiSi})$ .

L'hypothèse selon laquelle on aurait une accumulation de charges au sein de l'oxyde interfacial due au processus de photoémission lui-même, soit un artefact de mesure, ne peut donc dans ce cas pas être complètement réfutée comme cela a été le cas pour les échantillons recuit à 500°C. De plus, ce comportement pourrait également s'expliquer par des phénomènes intervenant de façon concomitante à la recroissance de l'oxyde, tel que des modifications structurales ou une densification de l'oxyde interfacial.

A noter que pour un recuit de 30s, l'épaisseur de SiO<sub>2</sub> est d'environ 9Å, soit la valeur initiale déposée de cette couche. Il semble donc qu'à cette température, la recroissance de l'oxyde n'ait donc pas été amorcé et que le comportement atypique de ce point soit dû à d'autres facteurs.

### ***I-2-3 Variation de la durée d'un recuit précédant le recuit TiN et analyse COCOS***

Afin de comparer les résultats XPS obtenus dans ces conditions à la quantification des charges présentes au sein de l'empilement, une nouvelle série d'échantillons a été réalisée en reprenant les mêmes paramètres que ceux indiqués dans le tableau 5, soit avec un recuit à 800°C d'une durée de recuit variant entre 30 et 500s, mais pour laquelle on a, comme dans le cas de l'étude sur la température de recuit, effectué le recuit avant le dépôt de TiN afin de pouvoir effectuer les mesures COCOS.

Le  $\Delta(\text{TiSi})$  a tout d'abord été mesuré juste après le dépôt du TiN, ce qui a été représenté sur la figure 6. On a également représenté sur cette figure les données obtenues lors de l'étude des échantillons précédents, soit la valeur moyenne de cette différence avant le recuit final et l'évolution de la valeur du  $\Delta(\text{TiSi})$  lorsque le recuit est effectué après le dépôt du TiN.

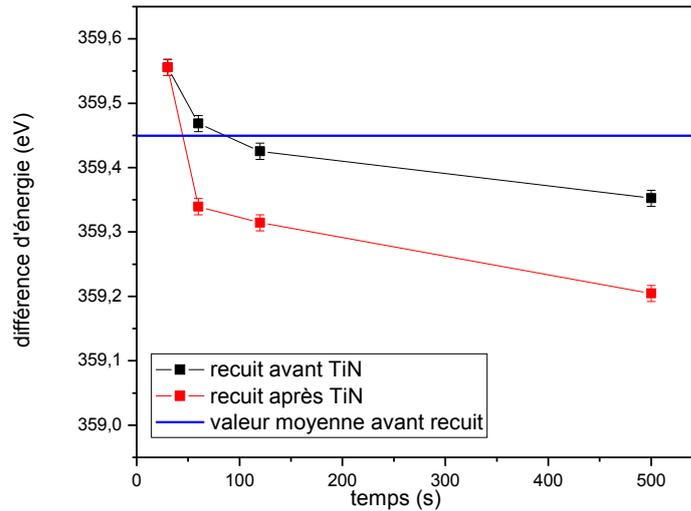


Figure 6 : Evolution du  $\Delta(\text{TiSi})$  en fonction du temps de recuit avant le recuit final (en noir) et après le recuit final (en rouge)

On voit sur ce graphique que l'on a ici une allure de courbe similaire à celle observée lors de l'analyse des échantillons précédents dans le cas d'un recuit effectué après le dépôt de TiN, avec la valeur du  $\Delta(\text{TiSi})$  qui diminue lorsque la durée du recuit augmente. En revanche, les valeurs dans le cas d'un recuit effectué avant le dépôt du TiN sont plus importantes que précédemment, sauf dans le cas du recuit de 30s, où la valeur est la même dans les deux cas. On peut donc ici conclure que le TiN a bien un effet sur les modifications dans l'empilement durant le recuit.

Nous avons réalisé des mesures COCOS sur ces échantillons, et nous avons tracé sur la figure 7 la courbe représentant l'évolution de la quantité de charges totale  $Q_{\text{tot}}$  dans l'empilement en fonction de la durée de recuit.

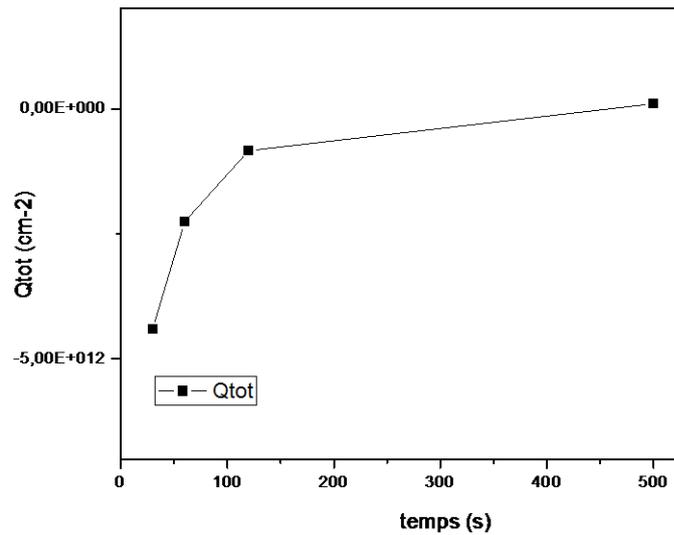


Figure 7 : Evolution de la charge totale dans l'empilement  $Q_{tot}$  mesurée par COCOS en fonction de la durée du recuit

On voit sur ce graphique que, pour les échantillons recuit à 30, 60 et 120 secondes, on a une augmentation de la quantité de charges positives en fonction du temps de recuit, qui pourrait correspondre à une augmentation de la quantité de lacunes d'oxygène au sein du dioxyde d'hafnium par exemple.

Nous avons également représenté sur la figure 8 l'évolution du  $\Delta(TiSi)$  en fonction de la charge totale mesurée par COCOS.

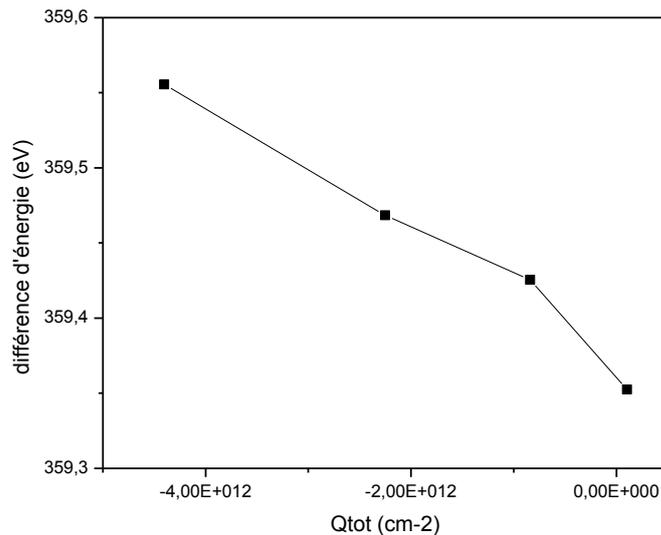


Figure 8 : Graphique représentatif du  $\Delta(\text{TiSi})$  mesurée par XPS en fonction de la charge totale dans l'empilement  $Q_{tot}$  mesurée par COCOS

On peut observer sur ce graphique que l'on a une nouvelle fois une très bonne corrélation entre ces deux paramètres. Cela nous conforte dans l'hypothèse que, malgré la corrélation partielle entre l'évolution de l'épaisseur de  $\text{SiO}_2$  et celle du  $\Delta(\text{TiSi})$ , il semble qu'il y ait un lien entre la quantité de charge dans l'empilement et les résultats obtenus par XPS.

### I-3) Conclusion intermédiaire

En conclusion de cette partie, l'étude de la durée du recuit nous a permis de voir, à travers l'étude effectuée à  $500^\circ\text{C}$ , que l'évolution du  $\Delta(\text{TiSi})$  mesuré n'était pas due à un effet d'accumulation de charges dans l'oxyde, que l'on a appelé ici charging XPS. Les modifications d'énergie de liaison observées sont donc bien dues à des effets physiques ou électriques. De plus, cette étude nous a également permis de confirmer la bonne corrélation entre les mesures effectuées par XPS et celles effectuées par la méthode COCOS, ce qui est également visible à travers l'étude de la durée du recuit à une température de  $800^\circ\text{C}$ . Cette dernière étude a également mis en évidence l'influence de la chronologie des étapes, ici le fait que le recuit soit effectué avant le dépôt du TiN afin d'effectuer des mesures COCOS ou après le dépôt du TiN dans notre cas standard. On a toutefois vu que le décalage en énergie induit par le fait que le recuit était effectué avant le dépôt du TiN était relativement constant selon la durée du recuit. Cette modification du protocole n'est donc pas un obstacle à la comparaison entre les résultats XPS et ceux obtenus par la méthode COCOS. La méthodologie mise en place semble donc être fonctionnelle dans le cas de l'empilement  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{HfO}_2/\text{TiN}$ .

## **II/ Etude d'empilements high K/ Metal Gate contenant de nouveaux matériaux**

Dans cette partie, nous allons maintenant tester notre méthodologie de mesure à d'autres empilements de grille, afin de déterminer si elle est fonctionnelle pour d'autres cas de figure. Pour cela, nous avons choisi d'effectuer trois séries d'expériences. Dans chacune d'entre elles, nous avons modifié un des trois matériaux constituant l'empilement de grille, l'oxyde de grille, le diélectrique high-k et la grille métallique.

### **II-1) Modification de la grille métallique par dopage du nitrure de titane avec de l'aluminium**

Pour commencer notre étude sur de nouveaux empilements, nous avons tout d'abord choisi de tester notre méthode sur un empilement dans lequel nous avons modifié la grille métallique. Pour cela, nous avons choisi de remplacer le nitrure de titane TiN par un nitrure de titane et d'aluminium TiAlN, qui est également un matériau utilisé à STMicroelectronics.

En effet, l'aluminium ayant un travail d'extraction moins important que celui du TiN (4,25eV dans le cas de l'aluminium contre 4,9 eV dans le cas du TiN)[1], son ajout permet de diminuer le travail de sortie, et ainsi modifier la tension de seuil du transistor [2,3]. Cette technique est à l'heure actuelle déjà utilisée pour le montage des transistors pMOS [4]. L'objectif ici est donc de déterminer si notre méthode est aussi valable pour cet empilement. Il est également connu que l'aluminium diffuse vers le SiO<sub>2</sub> pour former un dipôle d'interface lorsque la température de recuit s'approche des 1000°C. Nous allons voir si ces deux phénomènes sont détectables sur nos échantillons.

#### ***II-1-1 Description et plan de l'étude***

D'un point de vue du procédé de fabrication, cette couche est déposée avec le même procédé que celui du TiN, soit la RF-PVD. La différence ici est que deux cibles sont utilisées alternativement, une en titane et une en aluminium, de sorte à obtenir un empilement composé de 10Å de TiN, 2,2Å d'AlN et 25Å de TiN. La diffusion des atomes permise par le recuit permettra l'obtention d'un matériau que l'on assimile à du TiAlN. Le reste du procédé de fabrication est inchangé, et on obtient donc un empilement composé d'un substrat de silicium, d'un oxyde interfacial SiO<sub>2</sub> d'une épaisseur de 9Å environ, d'un oxyde high-k HfO<sub>2</sub> d'une épaisseur de 18Å et

d'une couche de TiAlN d'une épaisseur de 37,2Å (contre 35Å dans le cas d'une grille métallique de TiN). On a donc l'empilement schématisé figure 9.

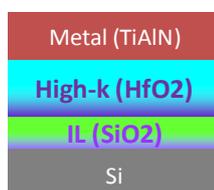


Figure 9 : schéma de l'empilement utilisé

Pour cette étude, nous avons choisi de comparer des échantillons contenant du TiAlN à ceux contenant du TiN pour trois températures de recuit différentes : 600, 700 et 800°C. La description de ce plan d'expérience est décrit tableau 3.

	grille métallique	température recuit	temps recuit
1	TiN	600	60
2	TiN	700	60
3	TiN	800	60
4	TiAlN	600	60
5	TiAlN	700	60
6	TiAlN	800	60

Tableau 3 : plan d'expérience de l'étude du TiAlN

### **II-1-2 Comparaison TiN/TiAlN avant recuit**

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux spectres XPS du titane avant l'étape de recuit. Ces derniers sont représentés sur la figure 10, avec en rouge le spectre d'un échantillon contenant une couche de TiN et en noir celui d'un échantillon contenant une couche de TiAlN.

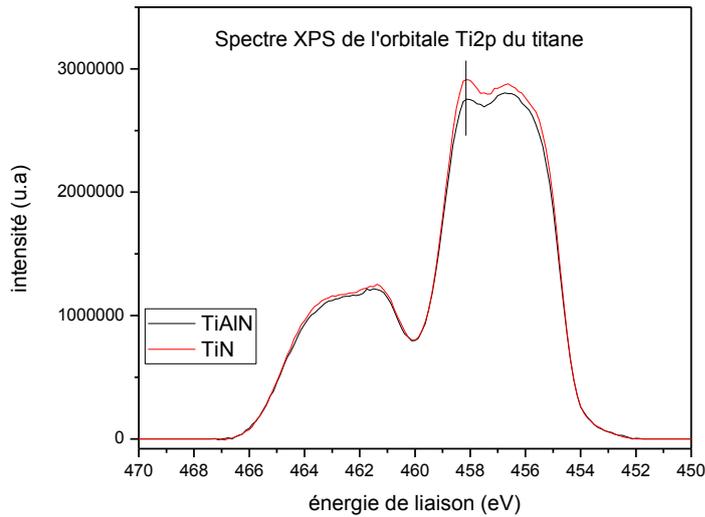


Figure 10 : Spectres XPS de l'orbitale Ti2p du silicium avant recuit pour TiN et TiAlN

On peut voir sur ce graphique que les deux spectres sont très similaires, en particulier en terme de position d'énergie. La seule différence notable concerne l'intensité globale du signal, qui est plus importante dans le cas du TiN. Le fait que les deux spectres soient semblables nous permet de supposer que, avant recuit, la fine couche d'AlN n'altère pas la structure du TiN et ne diffuse probablement pas dans la grille métallique.

Afin d'observer l'effet de cette couche d'AlN sur notre empilement, nous avons également étudié les spectres XPS du silicium avant recuit. On a donc représenté sur la figure 11 en rouge le spectre Si2p du silicium dans le cas d'un échantillon contenant une couche de TiN et en noir celui d'un échantillon contenant une couche de TiAlN.

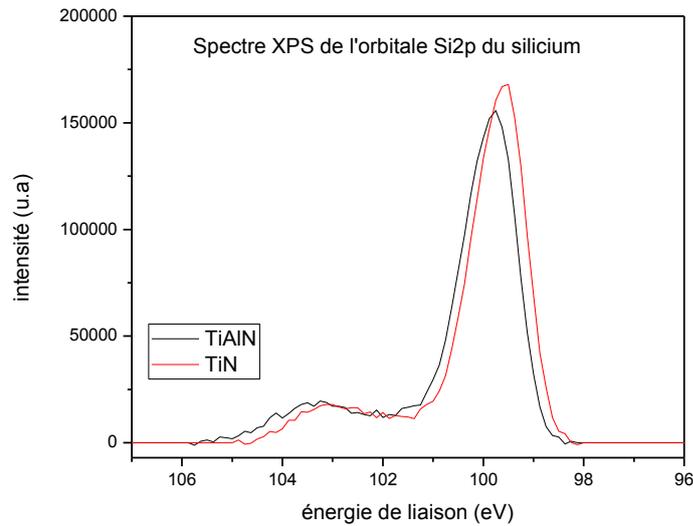


Figure 11 : Spectres XPS de l'orbitale Si2p du silicium avant recuit pour TiN et TiAlN

On observe sur ce graphique que, contrairement aux cas des spectres du titane, on a une modification de l'énergie de liaison du silicium dû à l'ajout de la couche d'AlN. On a ici en effet un décalage du pic Si-Si d'environ 0,17 eV vers les hautes énergies en présence d'aluminium. Une augmentation de l'énergie effective du silicium signifie que l'on a une énergie cinétique plus faible, et donc que les électrons sont ralentis. Par conséquent, on peut donc dire que l'on a une variation locale du potentiel électrostatique qui ne peut se situer que dans la grille métallique ou à l'interface  $\text{HfO}_2/\text{TiN}$  car en absence de budget thermique les différents éléments n'ont pas eu l'opportunité de diffuser. On peut donc ici émettre plusieurs hypothèses. La première est que l'aluminium interagit avec le high-k, induisant des variations du potentiel électrostatiques de type dipôle à l'interface. La seconde vient du fait que l'aluminium et le TiN n'ayant pas le même travail de sortie effectif, des électrons sont transférés de l'aluminium vers le TiN pour aligner les niveaux de Fermi, ce qui va donc créer des plans de charges, négatifs côté TiN, et positif côté AlN. L'épaisseur du TiN n'étant pas symétrique des deux côtés de la couche d'AlN, le transfert de charge ne sera pas le même des deux côtés de la couche d'AlN, entraînant donc un effet similaire à un dipôle, ce qu'on a illustré figure 12.

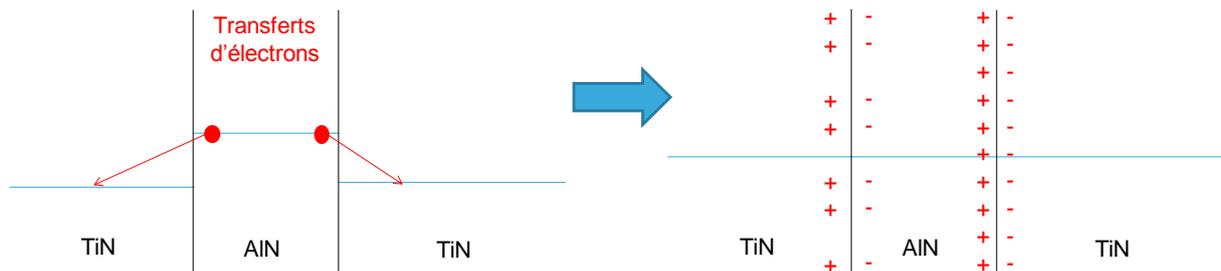


Figure 12 : représentation schématique de la création de dipôles aux interfaces AlN/TiN

### II-1-3 Comparaison TiN/TiAlN après recuit

Maintenant que l'on a observé l'effet de l'ajout d'une couche de nitrure d'aluminium dans notre empilement avant recuit, nous allons ici nous intéresser à l'effet du recuit sur cette couche. Pour cela, nous avons tout d'abord représenté sur la figure 13 les spectres XPS du titane des échantillons contenant du TiAlN après recuit à 600°C, 700°C et 800°C.

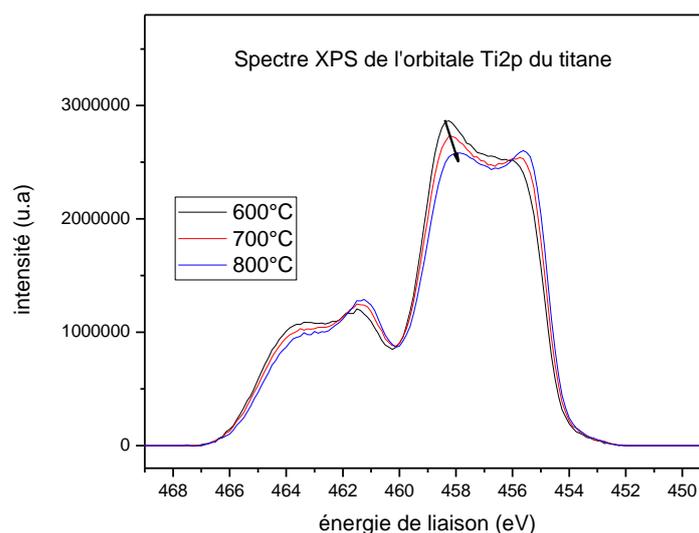


Figure 13 : Spectres XPS de l'orbitale Ti2p du titane après recuit avec en noir, rouge, et bleu les spectres correspondant respectivement aux échantillons recuits à 600°C, 700°C et 800°C contenant du TiAlN

On s'aperçoit sur cette figure que contrairement aux différentes études que l'on a vu précédemment, on a ici une modification du spectre XPS du titane en fonction de la température de recuit, avec notamment une augmentation de la composante Ti-N en fonction de la température accompagnée d'une diminution de la composante Ti-O. Surtout, on s'aperçoit ici que la valeur de l'énergie de liaison de la composante Ti-O varie en fonction de la température. Il est probable que la présence de l'aluminium entraîne ici l'apparition d'une autre composante correspondant aux liaisons Ti-O-Al créées durant le recuit. En effet, l'aluminium s'oxyde très facilement et par conséquent, une partie de l'oxygène apporté dans cette couche durant le recuit va préférentiellement oxyder l'aluminium et non le titane. L'environnement chimique de nos liaisons s'en trouve donc modifié, ce qui induit les modifications observées sur ces spectres. Malheureusement, le spectromètre XPS que nous utilisons dans le cadre de cette étude ne permet pas d'avoir une résolution spectrale suffisamment importante pour décorrélérer ces différentes contributions de manière satisfaisante.

Cela pose le problème que, dans le cadre de cette étude, la validité de nos résultats reposent sur le fait que l'on utilise la composante Ti-O du titane comme référence car elle possède, dans le cas de nos précédents échantillons, toujours la même valeur d'énergie de liaison. Or, nous n'avons ici pas accès à cette valeur référence. On est donc en droit de se demander si le fait de modifier la structure de la grille métallique, altérant ainsi notre référence, ne rend pas notre méthode inutilisable dans ce cas précis. Dans la suite de cette étude, nous avons donc pris le parti de considérer que la modification de l'énergie de liaison obtenue après traitement de nos spectres est due à une composante supplémentaire, soit TiAlO et non à une modification de la composante TiO. Par conséquent, le calcul du  $\Delta(\text{TiSi})$  présenté plus tard pour cette étude sera effectué en prenant pour nos 3 échantillons la position du pic TiO à 600°C.

Il est également important ici de rajouter que la modification de nos échantillons intervenant au niveau de la grille métallique, il nous est ici impossible d'utiliser la méthode COCOS pour corrélérer nos résultats XPS à la présence de charge dans l'empilement. Il sera donc important de traiter les résultats obtenus dans la suite de cette partie avec précautions, afin de ne pas conclure sur le comportement de ces échantillons de manière erronée.

Nous allons maintenant nous intéresser aux spectres Si2p du silicium de ces échantillons, que nous avons représenté sur la figure 14.

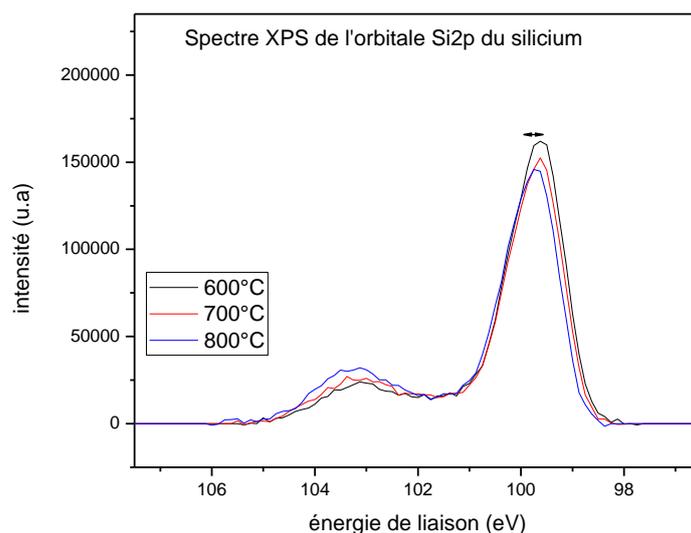


Figure 14 : Spectres XPS de l'orbitale Si2p du silicium après recuit avec en noir, rouge, et bleu les spectres correspondant respectivement aux échantillons recuits à 600°C, 700°C et 800°C contenant du TiAlN

On observe sur cette figure que, comme dans le cas des échantillons contenant une couche de TiN étudié précédemment, on a une augmentation du rapport entre l'aire du pic de

SiO<sub>2</sub> et celui du silicium bulk en fonction de la température, lié à une augmentation de l'épaisseur de l'oxyde interfacial. On remarque aussi un décalage en énergie de la composante Si-Si d'environ 0,09 eV entre l'échantillon recuit à 600°C et l'échantillon recuit à 800°C.

Nous avons également pour ces échantillons étudié la composante Al2p de l'aluminium. Les spectres correspondants à cette composante sont représentés figure 15.

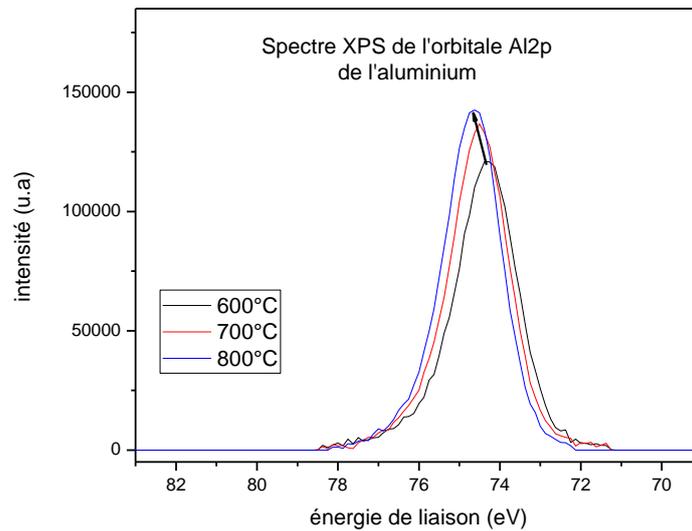


Figure 15 : Spectres XPS de l'orbitale Al2p de l'aluminium après recuit avec en noir, rouge, et bleu les spectres correspondant respectivement aux échantillons recuits à 600°C, 700°C et 800°C contenant du TiAlN

On voit sur ce graphique une augmentation croissante de l'intensité du spectre de l'aluminium avec la température, ce qui peut s'expliquer par une diffusion de ce dernier vers l'interface supérieure de notre empilement. On observe également un décalage en énergie avec la température, qui peut être attribué à l'oxydation de l'aluminium sous l'effet du recuit.

Nous avons sur la figure 16 comparé l'évolution du  $\Delta(\text{TiSi})$  en fonction de la température pour les échantillons contenant du TiN en noir et ceux contenant du TiAlN en rouge.

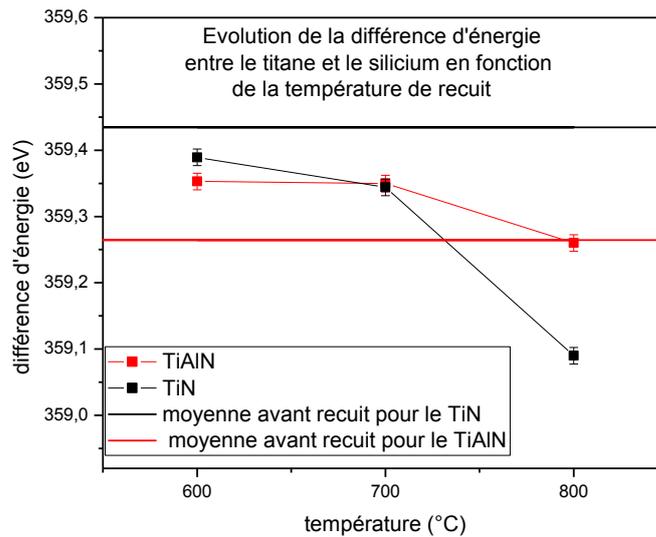


Figure 16 : Evolution du  $\Delta(TiSi)$  en fonction de la température du recuit pour les échantillons contenant du TiN (en noir) et du TiAlN (en rouge)

On peut s'apercevoir sur cette figure que l'on a bien un effet de l'ajout d'aluminium dans la grille métallique sur nos résultats XPS, avec une évolution du  $\Delta(TiSi)$  différente selon que l'on soit en présence ou non d'aluminium. Les échantillons contenant une couche de TiAlN subissent une variation de cette valeur beaucoup plus faible (environ 0,1 eV) que dans le cas d'une couche de TiN (environ 0,35 eV). Une hypothèse ici est que, comme vu précédemment, la diffusion d'oxygènes dans l'empilement joue un rôle majeur dans le phénomène d'apparition de charges. Or ici, il est possible qu'une partie des ions oxygènes issus de la surface de notre échantillon soit captée par l'aluminium, qui jouera donc un rôle de barrière à la diffusion de l'oxygène. Il est également connu que lorsque l'aluminium diffuse jusqu'à l'interface  $SiO_2/HfO_2$ , il crée un dipôle dont le sens s'oppose à celui présent à l'interface  $HfO_2/TiN$  [5] et qui contrebalance donc l'effet du recuit.

#### II-1-4 Etude de la diffusion de l'aluminium

Afin de vérifier si il y avait à ces températures une diffusion de l'aluminium dans le dioxyde d'hafnium, nous avons après le recuit final gravé la grille métallique, chimiquement puis à l'aide d'un plasma pour enlever les résidus éventuels, afin de déterminer si l'aluminium avait une influence sur le comportement des échantillons après cette gravure. La gravure pouvant être à l'origine de charge en surface susceptible de modifier nos résultats, un échantillon de référence contenant du TiN a également été gravé. Ensuite, afin de pouvoir analyser ces échantillons par XPS, une couche de TiN a été redéposée sur nos échantillons. Un schéma de ce

processus est représenté sur la figure 17. Les deux recuits représentés sur ce schéma ont été effectués à une température de 800°C.

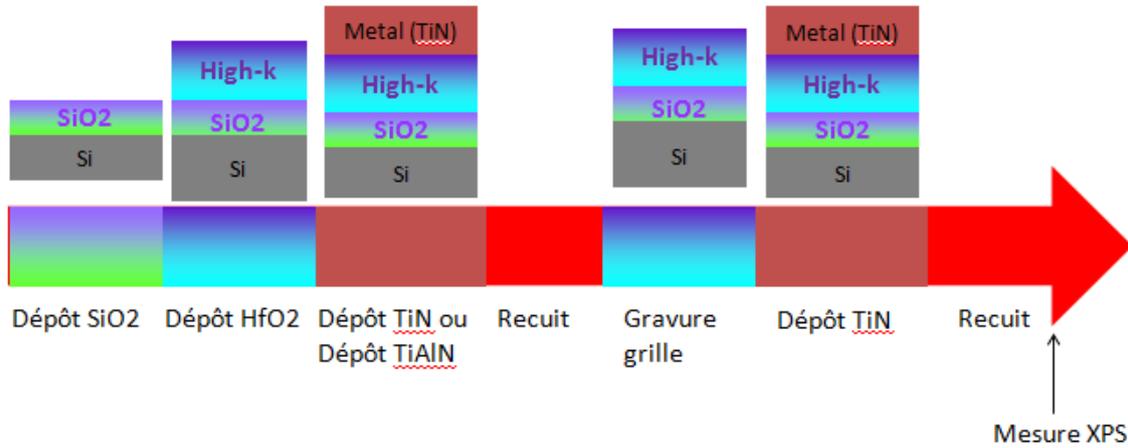


Figure 17 : schéma explicatif de la chronologie des procédés et des mesures des échantillons étudiés

On a représenté sur la figure 18 et 19 les résultats XPS de cette expérience, respectivement les spectres du titane et du silicium après gravure de la grille métallique puis dépôt du TiN dans le cas où la grille initiale était composée de TiN (en noir), et dans celui où la grille était composée de TiAlN (en rouge).

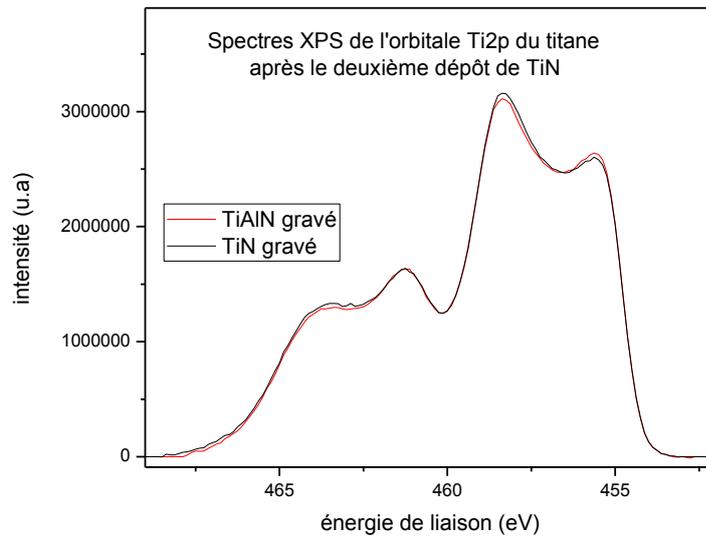


Figure 18 : Spectre XPS de l'orbitale Ti2p du silicium avant gravure (en noir) et après gravure (en rouge)

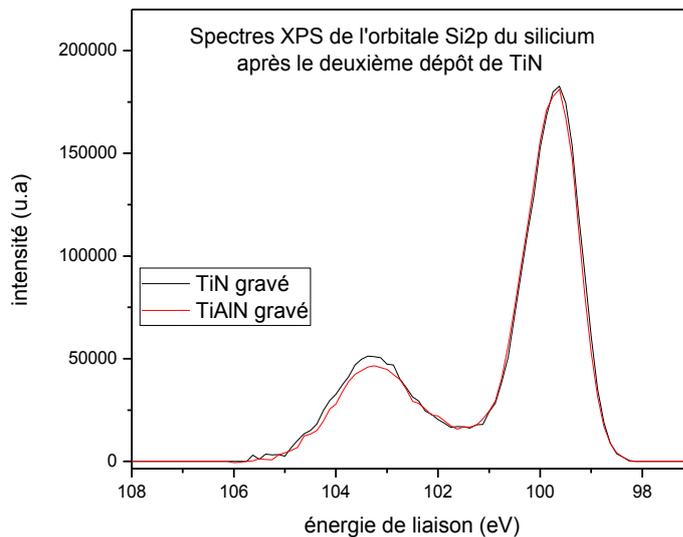


Figure 19 : Spectre XPS de l'orbitale Si2p du silicium avant gravure (en noir) et après gravure (en rouge)

On note ici une composante Si-O plus faible dans le cas du TiAlN ce qui tend à laisser penser à une consommation d'oxygène par l'aluminium, connu sous le nom de scavenging [5]. On peut voir dans les deux cas que l'on a une très bonne superposition entre les spectres de l'échantillon TiAlN et les spectres de l'échantillon TiN. Les échantillons contenant de l'aluminium ne semblent donc pas être affectés par cet élément une fois la grille métallique retirée. Il semblerait donc que, jusqu'à 800°C, ce dernier ne diffuse pas suffisamment dans l'empilement

pour être détectable et n'induit des modifications qu'au niveau de la grille métallique. Les décalages d'énergie de liaisons présents dans l'expérience précédentes ne sont donc probablement pas dus à une diffusion d'aluminium dans le diélectrique mais seulement à des phénomènes directement liés à la présence d'une grille métallique différente. Notre méthodologie pourrait donc ici être valide. Le fait que la modification de l'empilement se fasse au niveau de la grille métallique ne nous permettant pas d'utiliser la méthode COCOS pour comparer nos échantillons, cela n'a toutefois pas pu être confirmé. On voit néanmoins ici que notre méthode est dépendante de l'électrode utilisée et qu'il est préférable d'utiliser la même électrode lors d'une étude.

## **II-2) Remplacement du dioxyde d'hafnium par de l'alumine**

Pour continuer cette étude concernant l'étude de nouveaux empilements à l'aide de notre méthode, il a dans un second temps été choisi de déposer une couche d'oxyde high-k différente de l'oxyde d'hafnium. Notre choix s'est porté sur l'oxyde d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que l'on appelle plus communément alumine. Il a l'avantage de posséder une large bande interdite (environ 8.7 eV) et une bonne stabilité chimique, permettant de l'intégrer avec de nombreux métaux [5]. Il est notamment stable au contact du silicium [6]. Il est également relativement stable thermiquement, l'aluminium ne diffusant dans le silicium qu'à partir de 900°C [7]. De plus, il était déjà possible de le déposer au sein de la salle blanche de STMicroelectronics, Enfin, il est possible de le déposer à l'aide de deux précurseurs oxydants différents, l'ozone et l'eau, ce qui nous permettra également de déterminer l'influence du précurseur dans la présence de charges au sein du diélectrique.

### **II-2-1 Description et plan de l'étude**

Comme l' $\text{HfO}_2$ , l'alumine est déposée par ALD à une température de 300°C avec comme précurseur d'aluminium le TMA. L'épaisseur du diélectrique reste la même que dans le cas de l' $\text{HfO}_2$ , soit 18Å. Le reste du procédé de fabrication de notre empilement reste également inchangé, et on obtient l'empilement représenté figure 20.

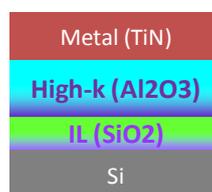


Figure 20 : schéma de l'empilement utilisé

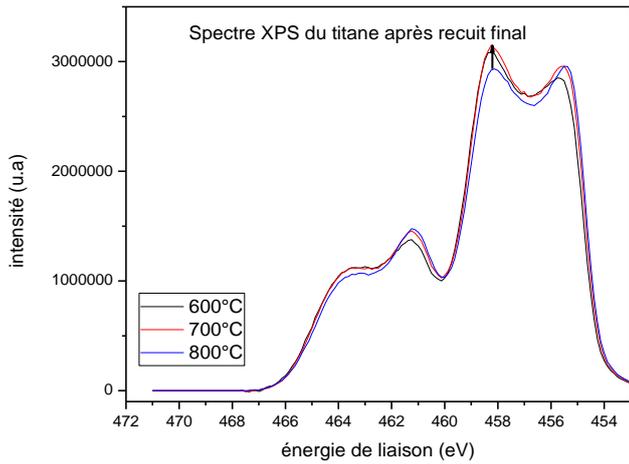
Pour cette étude, nous avons choisi de comparer des échantillons contenant de l'alumine élaborée avec de l'eau comme co-précurseur à d'autres contenant de l'alumine déposé avec de l'ozone comme co-précurseur. Cela sera effectué pour trois températures de recuit différentes : 600, 700 et 800°C. La description des échantillons est effectuée tableau 4.

	co-précurseur alumine	température recuit	temps recuit
1	H <sub>2</sub> O	600	60
2	H <sub>2</sub> O	700	60
3	H <sub>2</sub> O	800	60
4	O <sub>3</sub>	600	60
5	O <sub>3</sub>	700	60
6	O <sub>3</sub>	800	60

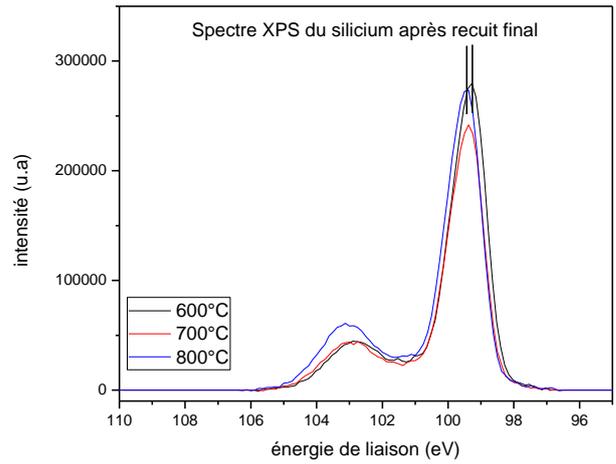
*Tableau 4 : description des échantillons étudiés*

### ***II-2-2 Analyse des spectres XPS des échantillons contenant de l'alumine déposée avec le précurseur H<sub>2</sub>O***

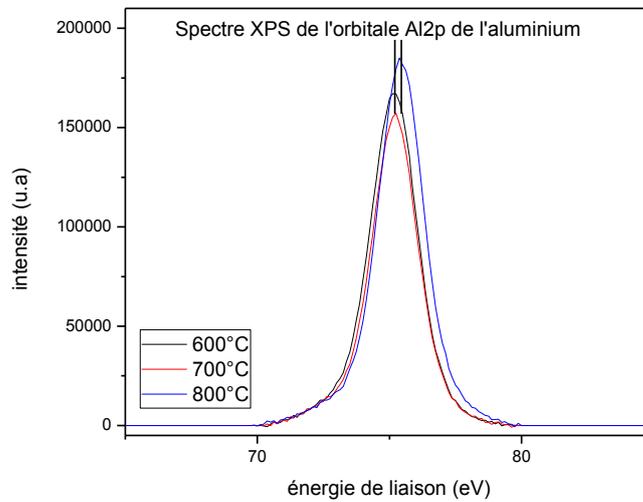
Dans un premier temps, nous allons nous intéresser au résultat obtenus en utilisant comme précurseur l'eau H<sub>2</sub>O. Nous avons représenté sur la figure 21 les spectres du titane, du silicium et de l'aluminium obtenus après recuit.



a)



b)



c)

Figure 21 : Spectres XPS de l'orbitale a)  $Ti2p$  du titane b)  $Si2p$  du silicium et c)  $Al2p$  de l'aluminium après recuit avec en noir, rouge, et bleu les spectre correspondant respectivement aux échantillons recuits à 600°C, 700°C et 800°C avec l'alumine déposé en présence de  $H_2O$

On voit tout d'abord sur la figure 20 a) qu'il n'y a pas de modification du pic Ti-O, ou de son énergie de liaison en fonction de la température du recuit. Cette donnée nous permet, contrairement au cas précédent concernant l'étude du TiAlN, d'utiliser de nouveau la composante Ti-O comme référence pour nos mesures.

En ce qui concerne la figure 20 b) montrant les spectres du silicium, on peut tout d'abord observer sur ce graphique une variation en intensité des différents pics selon la température de

recuit. En calculant le rapport entre l'intensité des liaisons Si-O et celle des liaisons Si-Si, on s'aperçoit que cette valeur augmente d'environ 15% entre 600°C et 700°C et de nouveau de 15% entre 700°C et 800°C, dû probablement à l'augmentation de l'épaisseur de SiO<sub>2</sub>. On observe également un décalage des pics vers les hautes énergies avec la température, avec un décalage d'environ 0,14 eV entre l'échantillon recuit à 600°C et celui recuit à 800°C.

Les derniers spectres étudiés ici sur la figure 20 c) sont ceux de l'aluminium. On voit ici qu'à 800°C, on obtient un spectre plus intense, mais également plus large et décalé d'environ 0,15 eV vers les basses énergies, témoignant d'une modification dans l'empilement à cette température.

Nous avons ensuite poursuivi cette étude en mesurant le  $\Delta(\text{TiSi})$  pour ces échantillons, et nous avons représenté sur la figure 22 l'évolution de ce  $\Delta(\text{TiSi})$  en fonction de la température.

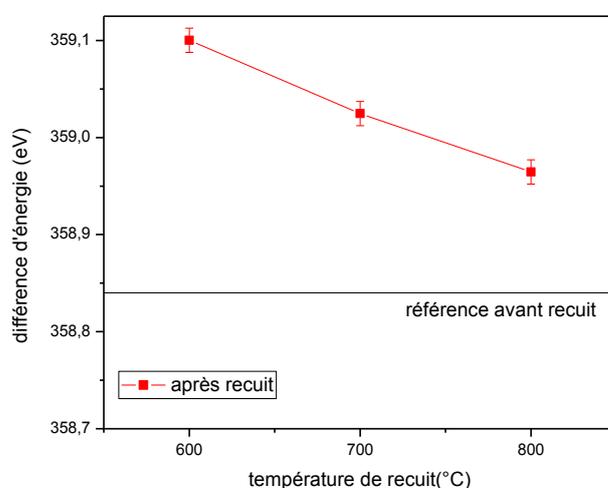
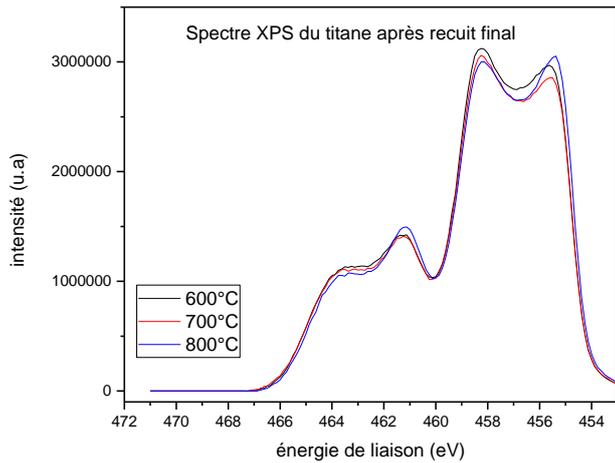


Figure 22 : Evolution du  $\Delta(\text{TiSi})$  en fonction de la température du recuit

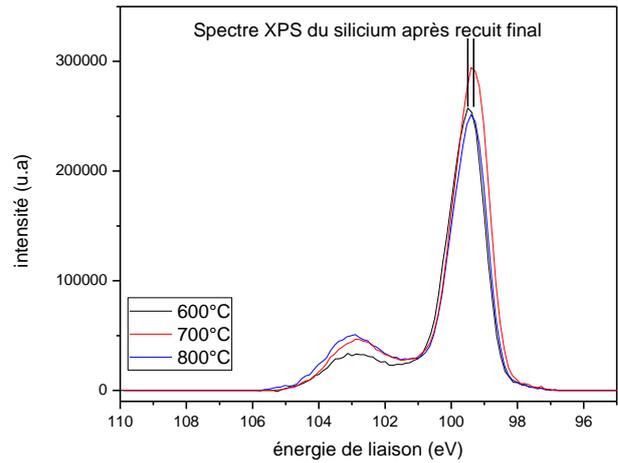
On observe dans un premier temps un comportement contraire à celui observé dans le cas d'un empilement contenant du HfO<sub>2</sub>. En effet, dans le cas de l'HfO<sub>2</sub>, le recuit avait pour effet de diminuer la valeur du  $\Delta(\text{TiSi})$ . Or ici, on voit qu'après recuit, on a une valeur de différence d'énergie supérieure à celle observée avant recuit pour les trois températures de recuit étudiées. On a donc un phénomène antagoniste à celui se déroulant en présence de HfO<sub>2</sub>. On constate en revanche que la tendance est la même en fonction de la température, soit une diminution de l'énergie de liaison. Nous reviendrons sur l'explication de cette observation un peu plus loin dans ce chapitre. Nous allons avant cela étudier les échantillons qui ont comme co-précurseur d'alumine l'ozone.

### II-2-3 Analyse des spectres XPS des échantillons contenant de l'alumine déposée avec le précurseur $O_3$

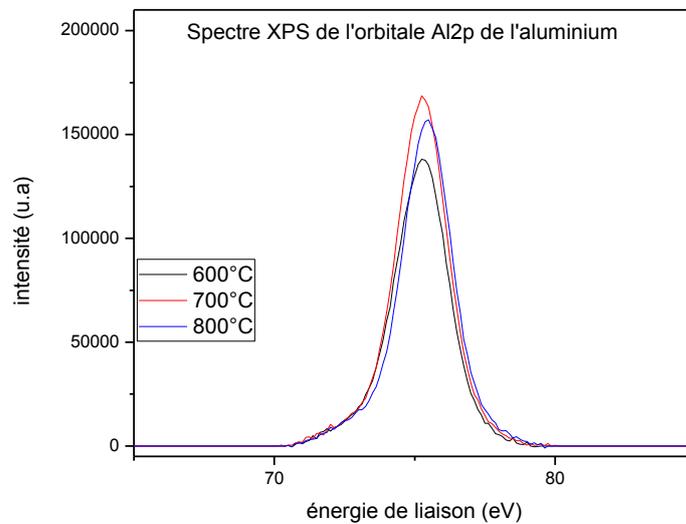
Nous allons maintenant étudier les échantillons contenant de l'alumine déposée à l'aide d'ozone, à commencer par l'étude des spectres XPS du titane, du silicium et de l'aluminium effectués après recuit, que nous avons représenté figure 23.



a)



b)



c)

Figure 23 : Spectres XPS de l'orbitale a) Ti2p du titane, b) Si2p du silicium et c) Al2p de l'aluminium après recuit avec en noir, rouge, et bleu les spectres correspondant respectivement aux échantillons recuits à 600°C, 700°C et 800°C avec de l'alumine déposée en présence d' $O_3$

On observe sur la figure 23a) que comme précédemment, on a pas d'effet de la température de recuit sur les spectres du titane, ce qui nous permet d'avoir une référence en énergie fiable.

En ce qui concerne la figure 23b), on observe que, comme dans le cas où le co-précurseur du dépôt d'alumine est l'eau, on a une variation des intensités des pics Si-Si et Si-O, témoignant une nouvelle fois de la recroissance de l'oxyde.

Nous avons ensuite représenté sur la figure 24 l'évolution du  $\Delta(\text{TiSi})$  en fonction de la température.

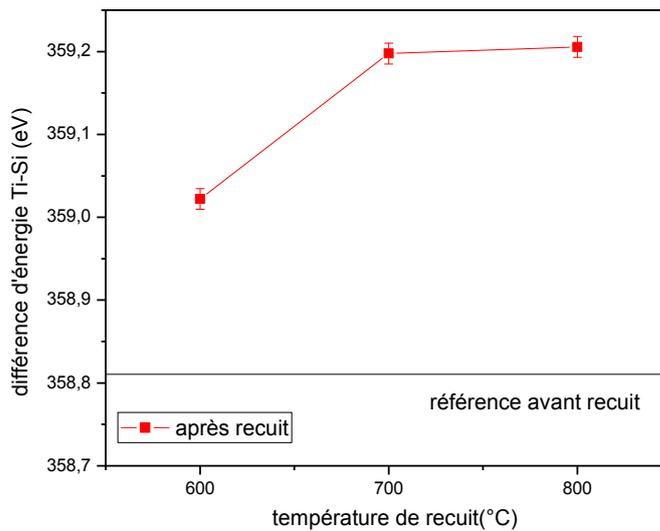


Figure 24 : Evolution du  $\Delta(\text{TiSi})$  en fonction de la température du recuit

Comme c'était le cas pour les échantillons contenant de l'alumine  $\text{H}_2\text{O}$ , ceux contenant de l'alumine  $\text{O}_3$  voient le  $\Delta(\text{TiSi})$  augmenter après recuit par rapport à l'échantillon non recuit. On a donc encore une fois un comportement inverse à celui de l' $\text{HfO}_2$ . Nous reviendrons un peu plus tard sur l'interprétation de ce phénomène après avoir analysé l'effet du remplacement de l' $\text{HfO}_2$  par l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  sur les charges présentes dans l'empilement. Ce que l'on observe en revanche ici est que, contrairement aux échantillons précédents, le  $\Delta(\text{TiSi})$  continue à augmenter en fonction de la température. Nous allons donc, dans la partie suivante, comparer les phénomènes pouvant se produire dans ces 2 cas, et qui pourrait expliquer cette différence de comportement.

### II-2-4 Effet du co-précurseur durant le dépôt d'alumine

L'effet du co-précurseur d'alumine semblent ici avoir une influence importante. Deux hypothèses peuvent être émises à ce sujet :

- La première est que, dans le cas de l' $H_2O$ , l'hydrogène présent dans le précurseur va amener des charges positives qui vont diffuser dans l'empilement et notamment dans l'alumine à hautes températures [8, 9, 10].

- La deuxième est que, dans le cas de l'ozone, une plus grande quantité d'oxygènes pénètre dans l'empilement et qu'avec l'énergie apporté par le budget thermique, l'oxygène va compenser la sous-stœchiométrie potentielle de l' $Al_2O_3$  en comblant par exemple des lacunes positives [11]. Il a également montré que, en présence d'ozone, la croissance de la couche de  $SiO_2$  est plus importante [12],  $O_3$  étant un oxydant fort.

Nous allons maintenant comparer les résultats obtenus par XPS à des résultats COCOS. Comme précédemment, il a pour cela été nécessaire de refaire ces échantillons qui auront subi un recuit avant le dépôt de la grille métallique.

L'évolution du  $\Delta(TiSi)$  en fonction de la température pour les échantillons contenant de l'alumine et ayant été recuits avant le dépôt de TiN est représentée sur la figure 25. On a également rappelé sur cette figure les valeurs représentées précédemment concernant l'évolution du  $\Delta(TiSi)$  pour des échantillons recuit après le dépôt du TiN.

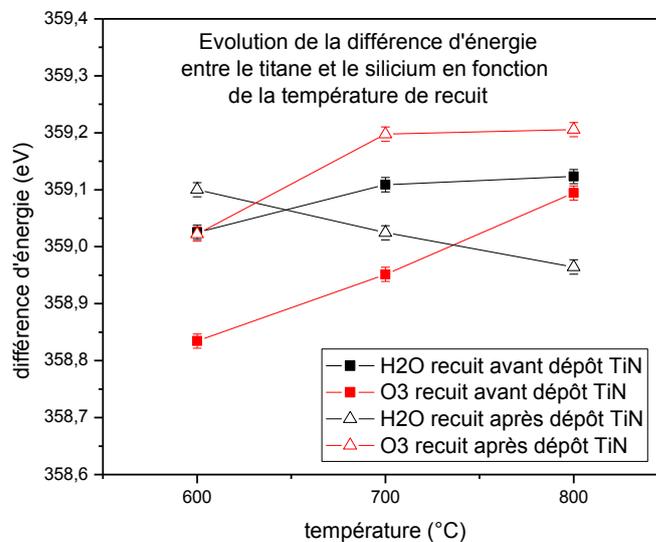


Figure 25 : Evolution du  $\Delta(TiSi)$  en fonction de la température du recuit pour les échantillons  $H_2O$  et  $O_3$

On voit sur ce graphique dans un premier temps que dans le cas des échantillons contenant de l'alumine déposée à l'aide d' $H_2O$ , on observe un comportement très différent de celui observé dans le cas où les échantillons sont recuits après le dépôt de TiN. En effet, pour le cas d'un recuit post dépôt TiN, le  $\Delta(TiSi)$  diminuait en fonction de la température alors que dans le cas présent, cette valeur augmente. On en déduit donc que la grille métallique joue un rôle important dans ces échantillons, et il semble donc difficile de parvenir à des conclusions pertinentes concernant ces échantillons.

Dans le cas des échantillons contenant de l'alumine  $O_3$ , on obtient comme dans le cas d'un recuit après le dépôt de TiN une augmentation du  $\Delta(TiSi)$  avec la température, avec un écart de 0,25 eV entre la valeur mesurée à 600°C et celle mesurée à 800°C, contre un écart de 0,18 eV dans le cas des échantillons recuit après le dépôt de TiN. Ce graphique nous permet de bien mettre en évidence la différence de comportement entre l'alumine  $H_2O$  et l'alumine  $O_3$ , ce qui avait déjà été vu au sein de STMicroelectronics. Il avait été montré que l' $Al_2O_3$  contient des charges négatives dans les deux cas, avec toutefois une quantité de charges différentes selon le précurseur utilisé [8]. Il semble donc que les résultats apportés par notre méthode soient, au moins qualitativement, en accord avec des résultats existants.

Nous allons maintenant étudier les résultats obtenus par la méthode COCOS. Pour cela, nous avons représenté sur la figure 26 la comparaison entre les valeurs de  $\Delta(TiSi)$  et celle de charge totale  $Q_{tot}$  mesuré par COCOS pour ces échantillons.

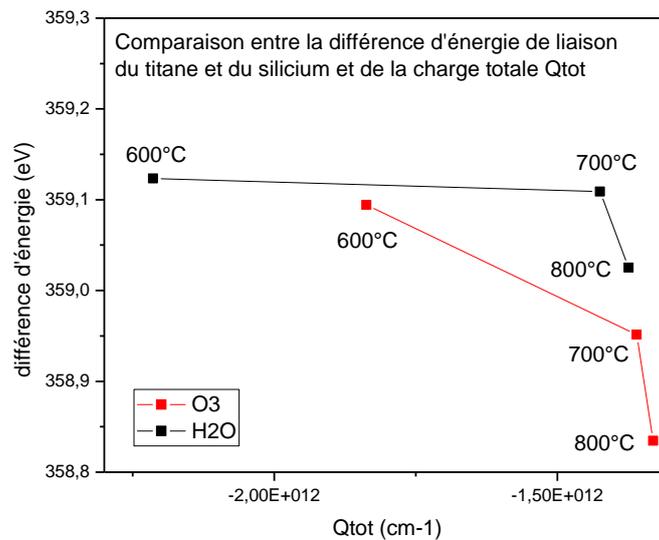


Figure 26 : Comparaison entre l'évolution du  $\Delta(TiSi)$  et de la charge totale  $Q_{tot}$

On voit sur ce graphique tout d'abord que, contrairement au cas de l' $\text{HfO}_2$ , on ne semble pas obtenir de corrélation entre les valeurs mesurées par XPS et celle mesurées par COCOS. En revanche, le fait que nous ayons ici uniquement des charges négatives est cohérent avec le fait que la valeur du  $\Delta(\text{TiSi})$  augmente après recuit. On s'aperçoit également ici que les valeurs de charges totales mesurées sont d'un ordre de grandeur inférieur à ceux mesurés dans le cas de  $\text{HfO}_2$ , où les charges étaient de l'ordre de  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  contre  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  ici. L'alumine est connu pour être plus stable que le dioxyde d'hafnium, que ce soit en terme de structure, de son interaction avec le TiN ou en terme de présence de lacunes d'oxygènes. Il n'est donc pas forcément étonnant de voir des effets plus faibles du recuit sur la présence de charges. L'absence de corrélation pourrait donc venir ici de l'erreur de mesure trop importante par rapport à la quantité de charge plus faible présente dans l'empilement. La limitation de l'étude, dans ce cas précis, serait donc plutôt l'utilisation du COCOS comme moyen de corréler nos mesures à la présence de charge dans l'empilement.

Comme dans le cas du nitrure de titane dopé à l'aluminium, il serait ici nécessaire d'effectuer des tests électriques, afin notamment d'obtenir des valeurs de tensions de seuil et ainsi comparer cette donnée aux résultats de la mesure XPS. Il n'a pas été possible d'effectuer ces mesures dans le cadre de cette thèse car tout le processus de fabrication du transistor aurait dû être revu, et notamment les gravures, ce qui est impossible dans le cadre industriel dans lequel s'inscrit cette étude. Toutefois, le fait que nos résultats soient en accord avec la littérature semble montrer que notre méthodologie nous donnerait au minimum une information qualitative fiable dans ce cas de figure.

### **II-3) Validation finale de la méthodologie par comparaison entre $\Delta(\text{TiSi})$ et $V_{th}$ pour un empilement $\text{Si}/\text{SiON}/\text{HfO}_2/\text{TiN}$**

Dans l'étude précédente, nous avons mis en évidence l'importance pour la validation de cette méthodologie d'une comparaison entre les résultats que nous obtenons par la méthode XPS et les valeurs de tensions de seuil obtenues par mesure C-V sur des transistors intégrés. Le processus de fabrication des transistors intégrant des recuits compris entre  $700^\circ\text{C}$  et  $1050^\circ\text{C}$ , il n'a pas été possible de tester les effets des températures de recuits étudiées chapitre 2 et 3. En effet, la suppression des recuits standards de l'intégration, tels que les recuits effectués après l'implantation des sources et des drains, aurait conduit à des transistors non fonctionnels. En parallèle de notre étude, une équipe de développement de transistors a étudié l'impact de la concentration d'azote dans l'oxyde interfacial d'un transistor  $\text{Si}/\text{SiON}/\text{HK}/\text{Metal Gate}$ . L'équipe a notamment analysé l'effet de cette concentration sur la tension de seuil des transistors. Nous avons donc fabriqué des empilements avec ces différentes concentrations d'azote que nous avons ensuite analysé par XPS.

Ces échantillons sont composés d'un substrat de silicium, d'un oxyde interfacial SiON, d'HfO<sub>2</sub> et de TiN. La couche d'oxyde de silicium nitruré est obtenue par un procédé de nitruration par plasma nommée DPN pour Decoupled Plasma Nitridation, qui se compose de 3 étapes :

- La croissance d'un oxyde de silicium type RTO dans une chambre de recuit thermique rapide
- L'exposition de cette oxyde à un plasma d'azote DPN afin d'incorporer de l'azote dans cette oxyde
- Un recuit à haute température nommée recuit PNA pour Post Nitridation Annealing, afin d'homogénéiser la concentration d'azote dans la couche d'oxyde

Le processus DPN est le processus standard pour la fabrication des couches d'interface de toutes les techniques 28nm de STMicroelectronics. Il est donc possible de fabriquer différentes interfaces en faisant varier la concentration d'azote, et de les intégrer dans des transistors afin d'avoir, en fin de chaîne de fabrication, une lecture des caractéristiques C-V des dispositifs. Il est en effet connu que l'azote génère des charges positives lorsqu'il est implanté dans le SiO<sub>2</sub>, et qu'il décale les valeurs de tensions de seuil.

Afin de faire varier le pourcentage d'azote contenue dans l'oxyde interfacial, on va donc faire varier le temps d'exposition de l'oxyde au plasma d'azote. Nous avons ici effectué 3 échantillons, dont les caractéristiques sont présentés dans le tableau 5.

	temps d'exposition au plasma N2	température de recuit	temps de recuit
1	60s	800°C	60s
2	120s	800°C	60s
3	240s	800°C	60s

*Tableau 5 : descriptions des échantillons étudiés*

Nous avons ensuite utilisé la méthode XPS afin de mesurer la valeur du  $\Delta(\text{TiSi})$  pour ces 3 échantillons, et nous avons comparé sur la figure 27 ces valeurs avec les tensions de seuil obtenues par méthode C-V pour des transistors fabriqués avec les mêmes couches d'oxynitruure de silicium.

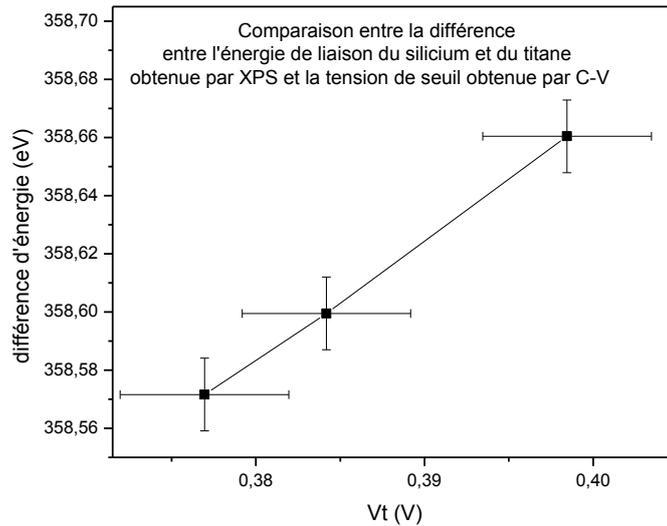


Figure 27 : Comparaison entre le  $\Delta(\text{TiSi})$  obtenu par XPS et la tension de seuil obtenue par C-V

On voit sur ce graphique que l'on a une très bonne corrélation entre les données obtenues par XPS et celles obtenues par la méthode C-V. On peut donc ici en conclure qu'il y a bien en effet un lien entre les valeurs de  $\Delta(\text{TiSi})$  que l'on mesure par XPS et les tensions de seuil du transistor une fois intégrés. Cela semble donc bien valider que notre méthodologie est fonctionnelle et applicable industriellement, et qu'elle est capable de détecter la présence de charges positives dans l'une des couches de l'empilement analysé. Cette méthode va donc maintenant être utilisée pour la prévision fine des tensions de seuil.

### **III/ Conclusion du chapitre**

Nous avons tout d'abord vu dans ce chapitre, à travers l'étude de la durée du recuit à 500°C, que l'augmentation de l'épaisseur de l'oxyde interfacial ne s'accompagnait dans ce cas pas d'une modification de la valeur du  $\Delta(\text{TiSi})$ . Il n'y a donc pas de phénomène d'accumulation de charges dans l'oxyde due à la mesure XPS elle-même. De plus, la valeur de quantité de charges mesurée par la méthode COCOS restant également fixe, cette série d'échantillons nous a permis de décorrélérer l'évolution de la présence de charges intrinsèque dans l'empilement et la recroissance de l'oxyde interfacial.

En ce qui concerne l'étude de l'impact de la durée du recuit à 800°C, cela nous a permis une nouvelle fois de constater une corrélation entre les mesures COCOS et les mesures XPS. Nous avons également pu observer que l'effet du recuit de l'empilement avant le dépôt du TiN sur le  $\Delta(\text{TiSi})$  n'est pas un obstacle à la comparaison entre les résultats obtenus par COCOS et par XPS, car il est constant à une température donnée. Cela nous permet donc de confirmer nos hypothèses selon lesquelles il est possible de comparer les résultats obtenus par COCOS avant le dépôt du TiN et les résultats obtenus par XPS après le dépôt du TiN, et de valider notre méthodologie sur l'empilement Si/SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>/TiN.

Une fois cette méthodologie validée, nous avons dans la suite de ce chapitre appliquée celle-ci à d'autres empilements. Nous avons tout d'abord remplacé notre grille métallique TiN par un empilement TiN/AlN/TiN. L'ajout d'aluminium semble bien avoir un impact sur notre empilement en faisant varier le niveau de Fermi de la grille métallique, comme cela est décrit dans la littérature. Toutefois, la présence de liaison Ti-O-Al ne nous permet pas d'extraire avec précision l'énergie de liaison de pic Ti-O du titane, que nous utilisons comme référence depuis le début de cette étude. Nous ne pouvons donc ici plus extraire de valeur référence stable, il est donc compliqué d'analyser ces résultats, ce qui nous montre ici les limites de notre méthodologie, même si les résultats obtenus semblent être en accord avec la littérature.

L'étude du remplacement de l'oxyde high-k de notre empilement, le HfO<sub>2</sub>, par de l'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en utilisant comme co-précurseur de dépôt d'un côté l'eau et de l'autre côté l'ozone nous a permis de voir l'importance des conditions de dépôt de l'oxyde de grille sur les propriétés de l'empilement. En effet, le comportement de ces deux séries d'échantillons sont très différents, et cela semble avoir un impact important sur les valeurs du  $\Delta(\text{TiSi})$ . En revanche, l'effet du dépôt de TiN semble être différent que dans le cas de l'empilement Si/SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>/TiN et vient modifier les propriétés de nos échantillons. Cela induit que nos résultats XPS n'ont pas pu être confirmés par la méthode COCOS, les séries d'échantillons où le recuit étant effectué avant le dépôt de TiN n'étant pas comparable à ceux pour lesquels le recuit a été effectué après le dépôt du TiN. Le fait qu'il y ait également moins de charges dans l'alumine rend également la détection de ces charges moins aisée par COCOS, ce qui est cohérent avec notre connaissance de l'alumine qui est un matériau plus stable que l'oxyde de titane et qui se dégrade moins lors des recuits.

Enfin, ce chapitre nous a permis, à travers l'étude de l'empilement Si/SiON/HfO<sub>2</sub>/TiN, de comparer des valeurs de tensions de seuil obtenus sur transistors intégrés à nos valeurs de  $\Delta(\text{TiSi})$ . On obtient pour ces échantillons une très bonne corrélation, ce qui nous permet de valider que notre méthodologie nous permet d'obtenir des informations prévisionnelles fiables sur l'évolution de la tension de seuil de nos échantillons.

Au moment de la rédaction de ce manuscrit, d'autres échantillons embarquant des variations des propriétés de la couche high-k sont en cours d'interprétation. Les mesures du  $\Delta(\text{TiSi})$  effectuées sur ces échantillons ont montré une variation de ce paramètre, qu'il sera intéressant de comparer aux valeurs de tensions de seuil lorsqu'elles seront disponibles.

## **Bibliographie**

- [1] X. R. Wang et al., "Annealing effect on effective work function modulation for the Al/TiN/SiO<sub>2</sub>/p-Si structure", *Microelectronic engineering*, vol. 88, pp 573-577, 2011
- [2] Y. W. Chen et al., "Effective Work Function Modulation by Aluminum Ion Implantation on Hf-Based High-k/Metal Gate pMOSFET", *IEEE Electron Devices Letters*, Vol. 31, pp. 1290-1292, 2010
- [3] K. Xiong et al., "Impact of incorporated Al on the TiN / HfO<sub>2</sub> interface effective work function", *Journal of Applied Physics*, Vol. 104, 2008
- [4] Han Kai, Ma Xueli, YangHong, and Wang Wenwu, "Modulation of the effective work function of a TiN metal gate for NMOS requisition with Al incorporation", *Journal of Semiconductors*, vol. 34, no. 7, July 2013.
- [5] Rachid Boujamaa, " Caractérisations physico-chimiques et électriques d'empilements de couches d'oxyde à forte permittivité (high-k) / grille métallique pour l'ajustement du travail effectif de la grille. Application aux nouvelles générations de transistors ", theses.fr
- [6] Groner et al., Electrical characterization of thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films grown by atomic layer deposition on silicon and various metal substrates, *Thin Solid Films*, vol. 413, pp. 186-197, 2002
- [7] Wilk et al., "High-κ gate dielectrics: Current status and materials properties considerations, *Journal of Applied Physics*", vol. 84, pp 5243-5275, 2001
- [8] Guha et al., "High temperature stability of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dielectrics on Si: Interfacial metal diffusion and mobility degradation, *Applied Physics Letters*", vol.81, pp. 2956-2958, 2002
- [9] Evan Oudot, " Oxydes métalliques pour la passivation de l'interface Si/SiO<sub>2</sub> des capteurs d'images CMOS ", theses.fr
- [10] G. Dingemans et al., "Influence of the Oxidant on the Chemical and Field-Effect Passivation of Si by ALD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Electrochemical Solid-State Letters*, vol. 14, no. 1, pp. H1–H4, 2011
- [11] Repo et al., "Silicon Surface Passivation by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Effect of ALD Reactants", *Energy Procedia*, vol. 8, pp. 681-687, 2011
- [12] J. Weber, "Native defects in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and their impact on III-V / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metal-oxides emiconductor-based devices", *Journal of Applied Physics*, vol. 109, 033715, 2011





# Conclusion

Nous avons vu que l'introduction des matériaux à haute permittivité diélectrique avait notamment comme problème l'instabilité de la tension de seuil des transistors. Cette tension est aujourd'hui mesurée par C-V après l'ensemble des étapes de fabrication des puces, ce qui est très coûteux. De plus, il faut attendre de nombreuses semaines pour que toutes ces étapes soient réalisées, et donc pour obtenir les propriétés des empilements high-k metal gate. L'objectif de cette étude a été d'identifier une méthode permettant de prévoir les tensions de seuils le plus tôt possible après l'élaboration de l'empilement. La précision de la valeur des tensions de seuil demandée aujourd'hui étant de l'ordre de la dizaine de millivolts, il était également important d'identifier une méthode de mesure fiable.

Nous avons pour cela évalué la spectroscopie XPS. Cette technique permet la caractérisation de modifications physico-chimiques des matériaux. Elle est basée sur l'analyse de l'énergie cinétique des électrons extraits de l'échantillon étudié, et cette énergie est forcément modulée par la variation de potentiel électrostatique au sein des couches analysées. De plus, des études préliminaires utilisant cette technique avaient déjà été effectuées au sein de STMicroelectronics, et il était nécessaire d'approfondir les phénomènes observés.

Durant cette étude, il a été choisi pour effectuer nos mesures d'utiliser un outil de métrologie XPS dit "in-line", c'est à dire présent dans la ligne de production de STMicroelectronics. Ce spectromètre a l'avantage de présenter une très bonne stabilité de mesure dans le temps, mais également de permettre une mesure rapide, sans sortir les échantillons de leur boîte de conditionnement.

Le début de notre étude a été consacré à quantifier l'erreur de mesure, afin que celle-ci soit en adéquation avec les besoins de l'étude, les variations que l'on observe étant relativement faibles, de l'ordre 0,1 eV. Pour cela des tests de reproductibilité et de répétabilité ont été effectués. Cela nous a permis de conclure que l'on avait effectivement un outil de mesure nous permettant d'étudier de faibles variations d'énergie de liaison, de l'ordre de 20mV. Nous avons également mesuré l'effet de 30 mesures successives sur un même point de l'échantillon, afin d'étudier l'effet du phénomène appelé charging. Cela nous a permis d'observer que les charges ne s'accumulaient pas en surface de l'échantillon durant notre mesure durant les premières acquisitions. Nous avons attribué cela au fait que la couche supérieure de nos échantillons est une couche de TiN déposée sur l'ensemble d'un substrat de 300mm de diamètre, donc ayant une surface très importante par rapport à la taille de la zone analysée, ce qui permet de évacuer les charges générées pendant l'analyse.

Ces différents tests nous ont également permis de mettre au point un protocole de mesure, qui a ensuite été respecté durant l'intégralité de cette étude :

- Tout d'abord, afin d'éviter tout phénomène de vieillissement, il est nécessaire d'effectuer la mesure XPS juste après la dernière étape de fabrication, sans temps d'attente.
- Tous les échantillons d'une même série doivent être mesurés au même moment, ce qui améliore la reproductibilité de la mesure.

## Conclusion

---

- Une seule mesure par échantillon doit être effectuée, afin d'éviter une dérive due à la mesure elle-même.

De plus, durant cette étude, tous les échantillons ont été mesurés par le spectromètre XPS avec des conditions expérimentales strictement identiques.

Le premier résultat marquant de cette étude est que, quel que soit l'analyse ou l'échantillon, l'énergie de liaison du Ti-O ne change pas pour tous les échantillons contenant une électrode de TiN, à l'erreur de mesure près, alors que l'énergie de liaison du silicium et de l'hafnium varie d'un échantillon à l'autre. Nous avons donc utilisé le pic Ti-O comme référence énergétique pour nos analyses.

La première mise en application de cette méthodologie nous a permis d'étudier sur un empilement Si/SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>/TiN l'effet du recuit sur nos résultats, les phénomènes intervenant lors de ce recuit étant déjà connu dans la littérature. Cela nous a permis de montrer une corrélation entre l'apparition de plans de charges, l'un positif dans l'HfO<sub>2</sub> et l'autre négatif dans le TiN et les variations des positions des énergies de liaisons du silicium et de l'hafnium. On a donc pu, à travers cette expérience, montrer que les résultats obtenus avec notre méthodologie étaient en accord avec la littérature existante.

Nous avons également étudié l'effet de la variation de certains paramètres de recuit, la température et la durée, sur les variations d'énergie de liaison. Nous avons montré avec ces séries d'expériences qu'il existe une corrélation entre la différence d'énergie de liaison mesurée par XPS et la charge totale dans l'empilement mesurée par COCOS. Ces quantités de charges ont ensuite été utilisées pour simuler l'effet de plans de charges sur le diagramme de bandes et l'évolution du potentiel électrostatique dans l'empilement, ce qui nous a permis d'éprouver nos hypothèses et leurs effets sur les propriétés électriques de nos échantillons.

L'étude d'échantillons recuit à basse température, ici 500°C, nous a également permis de constater une évolution de l'épaisseur de SiO<sub>2</sub> en fonction du temps de recuit qui ne s'accompagne pas d'une variation ni de quantité de charges dans l'empilement ni de potentiel électrostatique. Nous avons pu en conclure qu'il n'y avait pas de phénomène de charging, donc pas d'artefact venant perturber nos mesures.

Nous avons également observé, à travers l'étude d'échantillons recuit à une température supérieure à 800°C, qu'il était difficile de mettre en application cette méthodologie lorsque des modifications structurales importantes intervenaient au sein de notre empilement, comme ici l'apparition de silicates d'hafnium ou la cristallisation du dioxyde d'hafnium.

La fin de cette étude a ensuite été dédiée à appliquer cette méthode à d'autres empilements de grille. On a tout d'abord étudié l'empilement Si/SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>/TiAlN pour différentes températures de recuit final, le TiAlN remplaçant ici le TiN. On a pu montrer dans cette partie que la diffusion de l'aluminium était dépendante de la température et qu'elle se faisait, aux températures étudiées, essentiellement dans la grille métallique. Cela a permis de mettre en évidence l'importance d'une référence en énergie stable, l'interaction entre le titane

et l'aluminium masquant en partie la composante Ti-O du spectre du titane et ne permettant donc pas d'analyser les résultats obtenus avec certitude.

Dans le cas de l'étude de l'empilement Si/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN recuit à différentes températures, nous avons utilisé deux co-précurseurs différents pour le dépôt de l'alumine, l'eau et l'ozone, et nous avons pu voir l'importance de ce paramètre sur les propriétés du matériaux. Les résultats obtenus ici sont cohérents avec la littérature mais n'ont pas été confirmés par une corrélation avec les mesures COCOS, les quantités de charges présentes dans l'empilement étant trop faibles par rapport à l'erreur de mesure de cette technique. Il aurait été nécessaire dans ce cas d'effectuer des mesures C-V pour confirmer nos résultats. Cela n'a pas été possible car aucune intégration de transistor incluant l'alumine en tant qu'oxyde high-k n'est disponible à STMicroelectronics.

La comparaison directe entre les résultats obtenus par XPS et ceux obtenues par C-V a été possible pour des empilements Si/SiON/HfO<sub>2</sub>/TiN dans une série d'expériences où l'on a fait varier le pourcentage d'azote dans l'oxyde interfacial. On a pu s'apercevoir à travers cette expérience que dans ce cas, les différences d'énergie mesurées par XPS étaient corrélées aux valeurs de tension de seuil, ce qui semble apporter une validation finale à notre méthodologie de mesure.

En conclusion, cette thèse a permis la mise en place d'une méthode de mesure fiable avec un protocole simple et rapide. Les résultats obtenus par cette méthodologie sont cohérents avec la littérature déjà existante et tendent à nous montrer que l'on peut effectivement surveiller la variation de la tension de seuil par la méthode XPS. La mesure de la différence d'énergie de liaison permet d'obtenir une information clé pour les technologues, pour qui la différence d'alignement entre le silicium et le titane est capitale pour le contrôle de la tension de seuil. Il manque néanmoins à cette étude plus de mesures C-V effectuées sur des transistors intégrés pour confirmer avec certitude cette affirmation, ceci ayant été possible que dans un cas de figure, où la corrélation s'est toutefois avérée probante. Cette méthodologie a cependant des limitations qu'il faut avoir en tête lors de son utilisation, comme la présence de modifications structurales importantes ou les changements affectant directement la grille métallique et ne nous permettant pas d'avoir une référence stable.

Le lien entre les résultats de la méthode C-V et la méthode XPS ayant maintenant été établi, les prochaines études d'empilement HKMG vont utiliser l'XPS afin d'identifier des conditions permettant d'atteindre les valeurs cibles des tensions de cible des transistors. Au sein de STMicroelectronics, cette technique a d'ailleurs déjà été utilisée durant cette thèse pour le développement d'une couche d'HfSiO, mais les résultats des mesures C-V correspondant aux études effectués par XPS ne sont pas encore disponible au moment de la rédaction de ce manuscrit.

Et on peut peut-être aller encore plus loin en approfondissant le traitement des mesures COCOS, ou en corrélant ces mesures avec la mesure de mobilités de porteurs de charges du silicium à l'interface Si/SiO<sub>2</sub>, ce qui permettrait d'en savoir plus sur la position des charges à cette

## *Conclusion*

---

interface. On a en effet pu observer qu'il était ici difficile de localiser précisément la position des charges, car plusieurs configurations peuvent générer les mêmes variations de potentiel électrostatique. Il pourrait également être intéressant d'analyser plus profondément le profil du spectre XPS de l'hafnium, qui a peu été traité dans ce manuscrit, en décorrélant les déplacements électriques des déplacements chimiques. Ces phénomènes étant difficiles à différencier au niveau de l'orbitale Hf4f, il serait peut-être pour cela nécessaire de s'intéresser à l'étude d'un autre pic.

