



Etude d'un procédé de dépôt de cuivre par MOCVD pour la réalisation de vias traversants à fort facteur de forme pour l'intégration 3D

Sabrina Fadloun

► To cite this version:

Sabrina Fadloun. Etude d'un procédé de dépôt de cuivre par MOCVD pour la réalisation de vias traversants à fort facteur de forme pour l'intégration 3D. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes, 2019. Français. NNT : 2019GREAI075 . tel-02475687

HAL Id: tel-02475687

<https://theses.hal.science/tel-02475687>

Submitted on 12 Feb 2020

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 : **MATERIAUX, MECA, GENIE CIVIL, ELECTROCHIMIE**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Sabrina FADLOUN

Thèse dirigée par **Elisabeth BLANQUET, SIMaP** et
Co-encadrée par **Thierry MOURIER, CEA-Léti**.

préparée au sein du **Laboratoire SIMaP, du CEA-Léti MINATEC
et de SPTS Technologies**

dans l'École Doctorale I-MEP2

Etude d'un procédé de dépôt de cuivre par MOCVD pour la réalisation de vias traversants à fort facteur de forme pour l'intégration 3D

Thèse soutenue publiquement le **21 Novembre 2019**
devant le jury composé de :

Mr Stéphane DANIELE

Professeur des Universités, Lyon 1, Rapporteur

Mr Thomas DUGUET

Chargé de Recherche, CNRS, Toulouse, Rapporteur

Mme Brigitte CAUSSAT

Professeur des Universités, ENSIACET, Toulouse, Examinatrice

Mr Michel PONS

Directeur de Recherche, CNRS, Grenoble, Président du jury

Mme Elisabeth BLANQUET,

Directrice de Recherche, CNRS, Grenoble, Directrice de thèse

Mr Thierry MOURIER

Ingénieur, CEA-Léti, Grenoble, co-encadrant



*« Communiquer, c'est mettre en commun ;
et mettre en commun, c'est l'acte qui nous constitue.
Si l'on estime que cet acte est impossible, on refuse tout projet humain. »*

Albert Jacquard

Remerciements

Cette thèse ? Quelle aventure ! Mais surtout une aventure merveilleuse qui a pu s'accomplir grâce aux contributions de nombreuses personnes que j'ai eu la chance de rencontrer afin d'échanger autour d'une problématique liée aux interconnexions.

« De nombreuses personnes » car le sujet est pluridisciplinaire mais aussi car cette thèse, réalisée au sein du programme IRT Nanoelec, s'inscrit dans le cadre d'un laboratoire commun entre le CEA-Léti Minatec (Grenoble), SPTS Technologies (Newport, UK) en collaboration avec le SIMaP (CNRS, Grenoble).

Tout d'abord je souhaite remercier les membres du jury : Mr Pons Michel, Mr Daniele Stéphane, Mr Duguet Thomas et Mme Caussat Brigitte, qui ont accepté d'évaluer mon travail de thèse et m'ont apporté un regard critique et bienveillant sur mes travaux.

Je tiens à remercier ma fantastique directrice de thèse, Elisabeth Blanquet, qui m'a permis de garder le cap malgré les péripéties parsemées ici et là durant ces trois années. Elisabeth, ton soutien, ta clairvoyance et ta patience ont certainement été la clé de l'aboutissement de ce manuscrit. Nos réflexions nous ont permis de sortir de ce qui semblait se présenter comme une impasse. Ce sont ta bonne humeur et ton pragmatisme qui m'ont guidée dans l'avancement de mes travaux. Merci pour tout ce temps que tu as bien voulu m'accorder. Même lorsque le projet a pris fin tu t'es impliquée jusqu'au bout, je t'en suis sincèrement reconnaissante.

Je remercie Yannick Champion, directeur du SIMaP, pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire dans lequel l'humour et la convivialité sont le premier moteur, particulièrement dans le groupe T.O.P qui porte définitivement bien son nom.

Je remercie Ioana Nuta, pour son soutien et sa bonne humeur ! Merci Ioana de m'avoir consacré du temps et d'avoir partagé ton expérience avec moi, notamment sur la caractérisation des précurseurs. L'histoire ne se termine pas là, que la force soit avec toi pour la suite des caractérisations avec le spectromètre de masse !

Arnaud Mantoux je te remercie sincèrement pour ces échanges et réflexions autour de mes résultats parfois difficiles à interpréter. Merci pour ton soutien et ton analyse, tes remarques pertinentes m'ont permis d'appréhender mes expérimentations avec un œil plus critique et donner un nouvel élan à mes travaux.

De nombreux acteurs du SIMaP m'ont aidé dans cette investigation autour de ce précurseur, je tiens à remercier Gilles Renou, Christian Chatillon, Muriel Braccini, Alexandre Crisci, Manoël Jaquemin, Fabienne Fonseca et Laurent Artaud. Un grand merci

à vous pour votre aide et votre zenitude absolue en toute circonstance. Sans compter sur votre bonne humeur qui fait énormément de bien au moral !

Je souhaite remercier Séverine Chéramy (IRT Nanoelec), a.k.a Wonder Woman, qui m'a donné ma chance il y a quelques années et qui m'a tout appris autour de l'Intégration 3D et plus encore ! Je te remercie pour ta générosité, ton dynamisme et pour ton soutien, merci de croire en moi comme tu le fais, je n'aurai pas appris et avancé aussi vite sans toi. Merci infiniment Séverine !

Mes expériences sur le réacteur de dépôt ont débuté chez SPTS Technologies à Newport (UK). C'est pourquoi je tiens à remercier Dean Stephens qui a conçu le réacteur et avec qui j'ai eu la chance de réaliser les premiers dépôts de cuivre. En partant de zéro nous avons eu une évolution du projet en dents de scie, des moments mémorables ! Merci infiniment Dean d'avoir partagé tes connaissances avec moi, merci pour ta patience, ta persévérance et tes idées de génie, le travail en collaboration avec toi était très enrichissant et humainement tu es Top! Merci à Steve Burgess et à Chris Jones pour leur implication et la confiance qu'ils m'ont accordé sur ce projet.

Une fois le réacteur installé au CEA-Léti, mon co-encadrant a été un véritable avion de chasse pour l'avancement du laboratoire commun. Thierry Mourier je te remercie d'y avoir cru et de nous avoir donné les moyens de réaliser nos objectifs. Malgré tes multiples casquettes chef de projetS, pilote engineering... tu as toujours trouvé le temps, les idées et les mots pour nous sortir de nombreuses situations difficiles. Je te soupçonne de travailler pour « ACME Corp. » ! Comme un personnage de fiction tu trouves toujours une solution à laquelle personne n'osera songer et ça fonctionne ! Impossible n'est pas Thierry Mourier ! Sans oublier l'équipe ECD : Céline, Gilou, Pierre-Emile, un grand merci à vous pour votre éternelle bonne humeur, pour votre optimisme et vos encouragements et aussi pour les nombreux essais de remplissages en électrolyse !!

Laurent Vandroux je te remercie d'avoir accepté que je réalise cette thèse au sein de ton département CEA-Léti-SDEP, mais aussi pour ton implication et tes conseils avisés tout au long de ce projet. Je souhaite également te remercier pour tes capacités d'« Inception » ! Hé oui je me souviens très bien de ce jour où tu m'as parlé du concept MT180 dans le but d'améliorer la compréhension de mon sujet de thèse en partant du principe : « si j'arrive à l'expliquer clairement dans un très temps limité à une personne non initiée et sans l'endormir, c'est que je maîtrise mon sujet et ses objectifs ». Une conversation qui a duré 2 min dans un couloir mais qui m'est restée en tête... hé oui tes propos sont percutants ! L'idée a germé et je me suis inscrit à cette formation MT180 proposée à l'UGA afin d'améliorer ma communication. Et que puis-je dire à présent ? si ce n'est que j'ai bien fait de t'écouter car je n'aurais jamais osé franchir le pas et tenter le concours si tu ne m'avais donné confiance en moi.

D'ailleurs la préparation à ce concours et les différentes étapes n'ont été que du bonheur ! Le cru Grenoblois 2017 était top et particulièrement grâce à Ludovic Lecordier qui nous a guidé pour affronter cette épreuve. Merci Ludovic pour tes précieux conseils, ton humour, ton implication, ton regard bienveillant ... j'ai déjà oublié les séances de tortures répétées, répétées, répétées.

Merci à Patrick Lévy ainsi qu'à Denis Jongmanns et à Géraldine Fabre pour vos encouragements et votre soutien. On a défendu notre place à Paris et à Liège !!!

Un grand merci à Marine Lopes, Marie Lauvergeon et Jonathan Rangapanaiken : un véritable trio de choc ! Merci pour votre support durant cette aventure MT180 2017 et pour votre grain... caillou... menhir de folie ! Marine, le défi de la « *raclette à points* » tient toujours ! Deal ?

Sans la caractérisation il faut l'avouer avec un sujet pareil je n'aurai pas pu faire grand-chose. La PlateForme NanoCaractérisation (PFNC) du Léti regroupe de nombreux talents et surtout une liste de personnes que j'ai sollicitées, harcelées de questions mais qui ont toujours été très patientes, claires et disponibles merci à vous et précisément à :

Guillaume Audoit, je te remercie pour ton optimisme et ton support, tu relativises et tu trouves toujours une solution, tu es Top !

Jean-Marc Fabbri : Un énorme merci pour ta bonne humeur et pour toutes ces préparations complexes réalisées en temps limité tu es très fort !! Ton humour et nos discussions autour des prépas d'échantillons me manquent !!!

Vincent Delaye, je te remercie pour tout ce temps passé à approfondir les analyses autour de ce cuivre lorsqu'il était déposé de façon atypique dans ces TSVs. Merci pour ta patience et ta sérénité face à mes interrogations.

Denis Mariolle, un passionné tout à fait passionnant ! Je n'ai pas pu ajouter nos exploitations dans ce manuscrit car il me manquait quelques essais pour définir de nouvelles tendances plus précisément. Un grand merci Denis pour toutes ces explications et tes propositions d'amélioration.

Lukasz Borowik : merci pour ta patience !!! Que d'échantillons abrasés, analysés et exploités, mais in finé on a résolu l'énigme.... qui l'aurait cru ?!

Patrice Gergaud « L'Empereur Sith de l'XRD », je te remercie d'avoir repoussé les limites de tes techniques de mesures et d'avoir mis au point ce nouveau protocole d'analyse afin de s'adapter à nos besoins de caractérisation très spécifiques.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre I : L'INTEGRATION 3D.....	5
I. Evolution des circuits : la miniaturisation des composants et au-delà.....	5
I.1. Contexte de cette évolution	5
I.2. Le transistor MOS	7
I.3 Loi de Moore	9
I.4. Evolution des circuits vers une 3ème dimension	11
I.4.1 Circuit 2D	11
I.4.2 Circuit 3D-SiP	12
I.4.3 L'intégration 3D	13
I.4.3.1 Les schémas d'intégration verticale	14
I.4.3.1.a Intégration 3D-WLP	15
I.4.3.1.b Intégration 3D-IC	16
I.4.3.2 Performances des circuits 3D	17
II. Technologie 3D-TSV	19
II.1 Schéma d'intégration du process flow	19
II.2. Métallisation des TSV <i>Mid-Process</i>	22
II.3 Objectifs de la thèse	24
II.3.1 Critères de performances de la <i>seed layer</i>	24
II.3.1.1 Choix du matériau	24
II.3.1.2 Conformité / Continuité	25
II.3.1.3 Stress	26
II.3.1.4 Microstructure / Electromigration	27
II.3.1.5 Adhérence	28
II.3.2 Conclusion	28
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	30
LISTE DES FIGURES	32

Chapitre II : TECHNIQUE DE DEPOT DE CUIVRE POUR LA METALLISATION DES TSV ET METHODES DE CARACTERISATION DES FILMS MINCES..... 37

I. Techniques de dépôt cuivre..... 37

I.1 Dépôt physique en phase vapeur..... 37

I.2 Dépôt par voie chimique 40

II. Dépôt d'un film *seed layer* de cuivre par MOCVD..... 43

II.1 Principe 43

II.2 Mécanisme de la CVD..... 44

II.2.1 Transport des espèces 45

II.2.2 Régime de convection forcée 45

II.2.3 Régime de convection naturelle 46

II.2.4 Couche Limite 47

II.2.5 Diffusion dans la couche limite 49

II.2.6 Cinétique de réaction 50

II.2.7 Distance de diffusion 51

II.3 Régime de dépôt 52

II.3.1 Régime Cinétique 52

II.3.2 Régime Diffusionnel 52

II.3.3 Réactions en phase gazeuse 53

II.4 Adsorption 53

II.4.1 Physisorption 53

II.4.1.a Les interactions dipôle-dipôle, effet Keesom 53

II.4.1.b Interaction dipôle-dipôle induit, effet Debye 53

II.4.1. c Interaction dipôle induit-dipôle induit, ou Forces de dispersion de London..54

II.4.2 Chimisorption 55

II.5 Diffusion de surface 56

II.6 Mécanisme de Nucléation / Croissance / Coalescence 57

II.6.1 Aspect Cinétique 57

II.6.1.a Mode de Nucléation/Croissance 57

II.6.1.b Agglomération 59

II.6.1.c Coalescence	61
II.6.2 Aspect thermodynamique	61
II.6.2.a Nucléation, Croissance	62
II.6.2.b Adhésion	65
III. Méthodes de caractérisation des films minces	67
III.1 Morphologie et Conformité - MEB	67
III.2 Composition - / XPS / WDXRF / Auger / EDX / TEM	68
III.3 Microstructure - XRD	71
III.4 Rugosité - AFM	71
III.5 Résistivité - Méthode 4 pointes	72
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	73
LISTE DES FIGURES.....	75

Chapitre III : LES PRECURSEURS MOLECULAIRES POUR LE DEPOT DE CUIVRE PAR CVD ET CARACTERISATION DU

Cu(dmap) ₂	81
-----------------------------	----

I. Précurseurs Moléculaires..... 81

I.1. β -dicétonates.....	81
I.2. β -dicétoimines.....	83
I.3. Amidinates.....	84
I.4. Cyclopentadienyls.....	84
I.5. Alcoxydes.....	85
I.6. Autres précurseurs	85

II. Comparatif entre complexes de Cu^I vs. Cu^{II} 86

III. Nature et rôle des Ligands..... 87

IV. Rôle des co-réactifs..... 88

IV.1. Réducteur – dihydrogène.....	88
IV.2. Oxydant.....	89

V. Précurseur bis(diméthylamino-2-propoxy)copper(II): Cu(dmap)₂	90
V.1 Choix du précurseur	90
V.2 Description de la molécule Cu(dmap) ₂	90
V.3 Mécanisme réactionnel dans la littérature	91
V.3.1 Décomposition thermique du Cu(dmap) ₂	91
V.3.2 Décomposition thermique du Cu(dmap) ₂ , avec co-réactifs	92
V.4. Etude du procédé de dépôt cuivre avec le Cu(dmap) ₂ par MOCVD	94
V.4.1 Caractéristiques du précurseur	94
V.4.2 Hypothèse de mécanisme réactionnel sur TiN	96
V.4.2.1 Réaction de dépôt avec Cu(dmap) ₂ par décomposition thermique	96
V.4.2.2 Réaction de dépôt avec Cu(dmap) ₂ avec co-réactifs	97
V.4.2.2.1 Réaction avec H ₂	97
V.4.2.2.2 Réaction avec H ₂ O et H ₂	98
 VI. Caractérisation thermodynamique du précurseur Cu(dmap)₂	 101
VI.1. Description théorique du protocole - Cellule d'effusion Hertz-Knudsen	101
VI.2. Pression de vapeur	103
VI.3 Propriétés thermodynamiques	104
VI.4. Etude expérimentale	105
VI.4.1. Détermination expérimentale de la pression de vapeur	105
VI.4.2. Détermination de l'enthalpie de réaction par « la méthode de la deuxième loi de la thermodynamique »	107
VI.4.3 Stabilité thermique du Cu(dmap) ₂	110
 VII. Conclusion	 111
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	 112
LISTE DES FIGURES	115
LISTE DES TABLEAUX	116

Chapitre IV : DEPOT DE LA *SEED LAYER* DE CUIVRE PAR MOCVD ET CARACTERISATIONS POUR L'INTEGRATION 3D.....

I. Dispositif expérimental	121
I.1 Mise en œuvre	121
I.2 Description du réacteur CVD C3M.....	122
I.3 Système d'injection du précurseur.....	123
I.4 Régime d'écoulement	125
I.4.1 Calcul du nombre de Reynolds.....	125
I.4.2 Calcul du nombre de Rayleigh.....	126
II. Conditions de dépôt de cuivre sur substrats 2D.....	127
II.1 Décomposition thermique	128
II.2 Décomposition thermique avec pré-traitement H ₂	129
II.3 Variation des paramètres de dépôt	131
II.3.1 Influence du co-réactif : H ₂	131
II.3.2 Influence des paramètres de dépôt sur la diffusion latérale	132
II.3.3 Conclusion	138
III. Conditions de dépôt de cuivre sur substrats 3D	139
III.1 Influence des co-réactifs : [H ₂ + H ₂ O]	139
III.1.1 Influence de l'ordre d'introduction des réactifs	139
III.1.2 Variation du débit d'eau	141
III.2 Détermination des régimes de dépôt par caractérisation des films de Cu sur TiN.....	142
III.2.1 Morphologie - Observations MEB	143
III.2.2 Microstructure - Mesure XRD	144
III.2.3 Composition - Analyses μ Auger	145
III.2.4 Isotherme - Variation de pression	145
III.2.5 Régimes de dépôt	148

IV. Caractérisation du film CVD cuivre sur TiN	
en vue de l'intégration 3D	149
IV.1 Résistivité, Non-uniformité, 2D	150
IV.2 Microstructure, 2D	150
IV.3 Composition, 2D	151
IV.4 Adhérence du cuivre sur TiN, 2D	152
V.Intégration de la <i>seed layer</i> dans des structures TSV 3D	155
V.1 Problématique	155
V.2 Modification du traitement plasma du TiN POR	157
V.3 Dépôt cuivre sur les films TiN modifiés	158
V.4 Influence du traitement plasma sur le TiN	159
V.4.1 Microstructure	159
V.4.2 Rugosité	162
V.4.3 Composition	162
V.4.4 Conclusion	165
V.5 Intégration dans des TSV sur des wafers de 300 mm	166
V.5.1 Conformité du dépôt de cuivre	166
V.5.2 Remplissage des TSV par Electrolyse	166
V.5.3 Microstructure - Micro-contraintes dans les TSV	168
VI. Conclusion	171
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	172
LISTE DES FIGURES	174
LISTE DES TABLEAUX	176
 CONCLUSION GENERALE	 177
 COMMUNICATION SCIENTIFIQUE	 179
RESUME/ ABSTRACT	180

LEXIQUE

acac : acétylacétonate

ALD : Atomic Layer Deposition

Ar : Argon

AR : Aspect ratio ou facteur de forme

BEOL : Back-End-of-Line

CMP : Polissage Mécanico-Chimique

CPU : Central Processing Unit

CTE : Coefficient of Thermal Expansion

Cu : Cuivre

CVD : Chemical Vapor Deposition

DRIE : Deep Reactive Ion Etching

DMB : 3,3-diméthyl-1-butène

ECD : Electro Chemical Deposition

FEOL : Front-End-of-Line

FC : Flip-Chip, report de puce.

GPU : Graphics Processing Unit

Grinding : Etape d'amincissement du silicium par polissage mécanique.

H₂ : Dihydrogène

hfac : hexafluoroacétylacétonate

HAR : High Aspect Ratio

IC : Integrated Circuit

ITRS : International Technology Roadmap for Semiconductors

MEB: Microscopie Electronique à Balayage

MEMS : Microelectromechanical systems

MOCVD : Metal-Organic Chemical Vapor Deposition

N₂ : Diazote

Overburden : Surépaisseur de cuivre (qq μm) après croissance électrolytique, due à une difficulté de contrôle de fin de réaction.

PECVD : Plasma Enhanced CVD

PVD : Physical Vapor Deposition

i-PVD : ionized Physical Vapor Deposition

RDL : Redistribution Metal Layer

RF : Radio Fréquence

Scalloping : Irrégularité observée sur les flancs du TSV, après gravure DRIE profonde du silicium suivant le procédé Bosch™.

Scallops : Motifs spécifiques issu du scalloping.

Seed layer : Film conducteur nécessaire à l'amorçage du dépôt électrolytique.

SoC : System on Chip

Si : Silicium

SiP : System in Package

SiO₂ : Oxyde de silicium

Solder bumps : plots interconnexions constitués d'un alliage étain /argent (SnAg).

tfac : 1,1,1-trifluoroacétylacétate

TSV : Through-Silicon vias

TiN : Nitrure de titane

KOZ : Keep-out zone ou zone d'exclusion à proximité du TSV où aucun dispositif actif ne peut être présent.

Wafer : Substrat semi-conducteur, utilisé pour la fabrication des circuits intégrés.

WB : Wire Bonding, câblage filaire.

WLP : Wafer Level Packaging

XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy

XRD : X-ray Diffraction

INTRODUCTION GENERALE

L'évolution grandissante du numérique depuis ces vingt dernières années est un exemple concret des avancées technologiques issues du monde de la microélectronique et des nanotechnologies qui alimentent de nombreux autres secteurs comme le médical et les biotechnologies et qui réinventent notre société.

Ces innovations qui prolifèrent dans notre quotidien afin de le simplifier nécessitent des technologies adaptées à leur conception qui devient particulièrement complexe. Aujourd'hui, les circuits nécessitent des centaines d'étapes de fabrication faisant appel à une pluridisciplinarité regroupant entre autres la métrologie, les procédés physico-chimiques, les technologies du vide.

Notre étude porte sur une des étapes de fabrication de ces circuits, qui s'inscrit dans la brique de métallisation des vias traversant le silicium, TSV : *Through-Silicon Vias*. Cette interconnexion aux dimensions spécifiques, de l'ordre du micromètre, a donné un nouvel élan au secteur des semiconducteurs, face à une loi de Moore économiquement difficile à suivre. Elle a alimenté la voie de la pluridisciplinarité des circuits, dit le « More than Moore » en offrant la possibilité de superposer des fonctionnalités hétérogènes sur un seul dispositif. L'intégration 3D s'affranchit des problématiques liées au câblage filaire ou au report de puces, et augmente la performance des circuits grâce à cette connexion directe et verticale.

Ces TSV sont gravés dans le silicium par DRIE (*Deep Reactive Ion Etching*), puis isolés électriquement avant d'être métallisés afin d'assurer la propagation du signal électrique. La métallisation regroupe le dépôt du film barrière à la diffusion du cuivre dans le silicium, le dépôt de la *seed layer* de cuivre, qui est le film d'amorçage nécessaire au remplissage des TSV par dépôt électrolytique, (ECD) et la planarisation par polissage mécanico-chimique (*CMP*). Face aux dimensions critiques des TSV de facteur de forme AR 10:1, 15:1, 20:1, les techniques de dépôt par pulvérisation ont évolué jusqu'à atteindre une limite physique qui nécessite le développement de solutions alternatives par voie chimique. Le dépôt chimique en phase vapeur, qui repose essentiellement sur des réactions de surface, s'impose alors naturellement pour le revêtement des structures complexes.

Antérieurement le dépôt de cuivre a été étudié dans un réacteur de type 200mm, avec le complexe β -dicétonate de cuivre I, (hfac)CuVTMS ou Cupraselect®. Ce précurseur présente de bonnes volatilité, réactivité et une vitesse de dépôt élevée. Cela dit, il offre une faible adhérence du film de cuivre sur TiN. Celle-ci serait liée à la nature du ligand fluoré. Plusieurs études ont mis en évidence la réactivité entre le fluor et le nitrure de titane. Leur interaction génère des composés fluorés non volatils ce qui contamine la surface tout en altérant le processus de dépôt.

Dans le premier chapitre, nous décrivons le contexte de l'étude et l'objectif de cette thèse qui vise à étudier un procédé de dépôt de cuivre par MOCVD, en respectant le cahier des charges de la *seed layer* requis pour l'ECD. Le dépôt doit être conforme, continu pour assurer le remplissage électrolytique et ce malgré les irrégularités de gravure du silicium (*scalloping*), assurer une bonne adhérence avec le film barrière de nitrure de titane (TiN) sous-jacent afin d'éviter toute délamination lors du polissage mécanico-chimique qui suit l'ECD. Il doit également être faiblement contraint afin de limiter la « zone interdite » dite *keep-out zone* définie lors du design du circuit pour assurer l'intégrité des dispositifs actifs.

Dans le second chapitre, nous décrivons les techniques de dépôt de cuivre adaptées au revêtement des TSV et particulièrement les mécanismes qui interviennent lors d'un dépôt par CVD, le transport des espèces, la diffusion, ainsi que la nucléation et la croissance du film. Nous décrivons brièvement les techniques de caractérisation de films minces métalliques que nous avons utilisées.

Le troisième chapitre mettra en évidence le rôle déterminant des précurseurs moléculaires et la spécificité de leurs structures lors de la réaction de dépôt. Nous décrivons la molécule identifiée pour cette étude, le complexe non-fluoré ; bis(diméthylamino-2-propoxy)copper(II), commercialisé sous le nom de Cu(dmap)₂. En s'appuyant sur la littérature, nous émettrons des hypothèses de chemins réactionnels potentiels pour notre application.

Le dernier chapitre sera consacré aux expérimentations réalisées sur la ligne 3D 300 du CEA-Léti, dans un réacteur industriel de 300 mm développé par SPTS Technologies. Dans un premier temps nous identifierons l'influence des paramètres de dépôt sur substrats plans (2D) afin de définir une fenêtre de procédé compatible avec notre cahier des charges. Ensuite nous caractériserons ce film de cuivre, résistivité, microstructure et composition, en vue de son intégration dans les TSV (3D) à fort aspect ratio par remplissage ECD.

Chapitre I :

L'INTEGRATION 3D

Chapitre I :

L'INTEGRATION 3D

I. Evolution des circuits : la miniaturisation des composants et au-delà..... 5

I.1. Contexte de cette évolution	5
I.2. Le transistor MOS	7
I.3 Loi de Moore	9
I.4. Evolution des circuits vers une 3ème dimension	11
I.4.1 Circuit 2D	11
I.4.2 Circuit 3D-SiP	12
I.4.3 L'intégration 3D	13
I.4.3.1 Les schémas d'intégration verticale	14
I.4.3.1.a Intégration 3D-WLP	15
I.4.3.1.b Intégration 3D-IC	16
I.4.3.2 Performances des circuits 3D	17

II. Technologie 3D-TSV 19

II.1 Schéma d'intégration du process flow	19
II.2. Métallisation des TSV <i>Mid-Process</i>	22
II.3 Objectifs de la thèse	24
II.3.1 Critères de performances de la <i>seed layer</i>	24
II.3.1.1 Choix du matériau	24
II.3.1.2 Conformité / Continuité	25
II.3.1.3 Stress	26
II.3.1.4 Microstructure / Electromigration	27
II.3.1.5 Adhérence	28
II.3.2 Conclusion	28

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 30

LISTE DES FIGURES 32

Chapitre I : L'INTEGRATION 3D

I. Evolution des circuits : la miniaturisation des composants et au-delà

I.1. Contexte de cette évolution

Les progrès de miniaturisation des composants initialement développés pour l'informatique se sont révélés être bénéfiques à de nombreux autres secteurs, représentant ainsi un véritable levier économique pour l'industrie [83]. Les véhicules autonomes, la chirurgie mini-invasive, les exosquelettes, les systèmes de navigation GPS pour le suivi des espèces en voie d'extinction, ou les systèmes de navigation urbain pour les malvoyants (LAAS) en passant par les panneaux solaires, ou les capteurs thermiques pour la construction de bâtiments passifs, voilà une liste non exhaustive du rôle des semiconducteurs dans l'évolution technologique, qui nous entoure et qui réinvente nos modes de vie, fig.1.



Fig.1 : Applications issues des semi-conducteurs MEMS, 3D-IC.

Mais le concept qui rejoint aujourd'hui l'imagination des scénarios de science-fiction les plus audacieux est certainement celui de l'Intelligence Artificielle (IA). Un concept que l'on doit au mathématicien Alan Turing, qui en 1950 considère que l'ordinateur, machine universelle, peut penser et ainsi reproduire l'intelligence humaine [47]. L'année 1997 marque un tournant symbolique, dans le rapport que l'homme entretient avec la technologie, lors du match entre le champion du monde d'échecs Garry Kasparov et « Deep Blue », le supercalculateur développé par IBM. La victoire de la machine sur l'homme serait en partie due à un jeu anormal du grand champion, soumis au stress, la déstabilisation étant un paramètre essentiel dans la stratégie de jeu et qui

n'entre pas en compte dans les paramètres de calculs d'un microprocesseur. Malgré ses performances, la victoire ne fut pas écrasante, fig.2, et reste une défaite honorable du grand champion, face à un ordinateur capable de calculer jusqu'à 300 millions de positions/sec. L'Intelligence Artificielle est très pragmatique, elle est en effet très efficace pour des systèmes spécifiques et s'oriente vers une approche bio-inspirée grâce à l'arrivée d'Internet qui contribue à améliorer ces systèmes par l'apparition de réseaux plus grands et pluridisciplinaires.



Match de 1996					Match revanche de 1997				
Partie #	Blancs	Résultat	Noirs	Commentaire	Partie #	Blancs	Résultat	Noirs	Commentaire
1	Deep Blue	1-0	Kasparov		1	Kasparov	1-0	Deep Blue	
2	Kasparov	1-0	Deep Blue		2	Deep Blue	1-0	Kasparov	
3	Deep Blue	½-½	Kasparov	partie nulle	3	Kasparov	½-½	Deep Blue	partie nulle
4	Kasparov	½-½	Deep Blue	partie nulle	4	Deep Blue	½-½	Kasparov	partie nulle
5	Deep Blue	0-1	Kasparov	Kasparov offre la nulle après le 23 ^e coup.	5	Kasparov	½-½	Deep Blue	partie nulle
6	Kasparov	1-0	Deep Blue		6	Deep Blue	1-0	Kasparov	
Résultat : Kasparov-Deep Blue : 4-2					Résultat : Deep Blue-Kasparov: 3,5-2,5				

Fig.2 : Garry Kasparov contre « Deep blue », IBM, 1996-1997.

L'émergence du neuromorphisme a contribué à l'augmentation de la puissance de calculs s'inspirant du cerveau humain. Ceci a donné naissance au « *Deep Learning* », soit le développement d'algorithmes capables d'apprendre et de progresser grâce à des réseaux de millions de neurones artificiels. Une meilleure connaissance du fonctionnement du cerveau humain associée à des technologies avancées permettra de dépasser les performances actuelles, les experts affirmant être encore loin de la complexité du cerveau d'une souris, fig.3. Ce développement semble être sans fin si ce n'est l'imagination, mais pose des questions d'éthiques et d'inquiétudes face aux limites du transhumanisme.

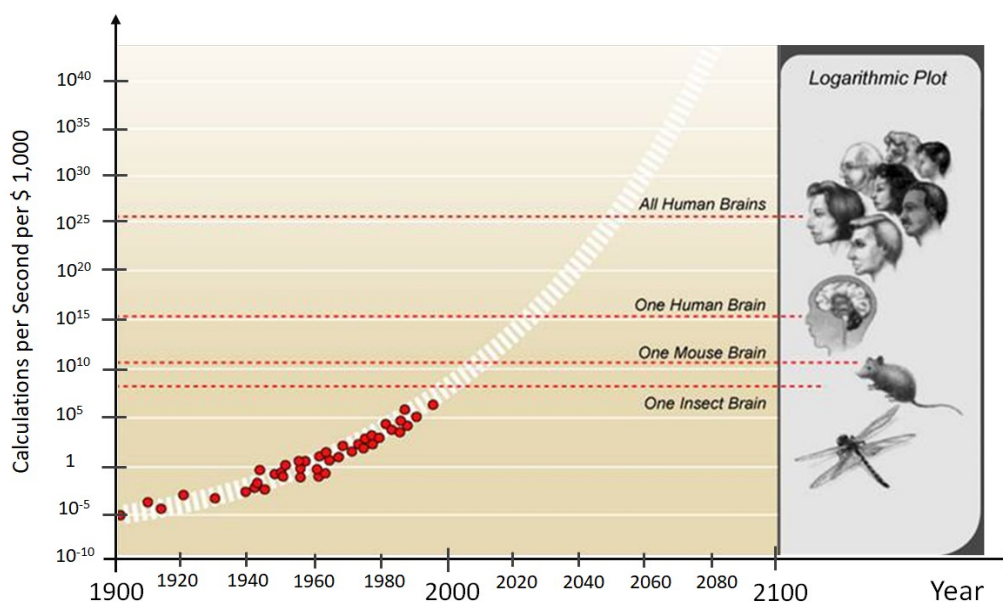


Fig. 3: Croissance exponentielle des puissances de calcul des processeurs.

I.2. Le transistor MOS

(a)

Source Gate Drain

n⁺ p n⁺

(b)

back-end / Advanced Packaging

front-end

BEOL

FEOL

Legend:

- Substrate
- Gate dielectric
- Gate stack
- Channel
- Drain contact
- Source contact
- Interlayer dielectric
- Interconnect
- Solder bump
- Passivation layer
- Back-end encapsulation

7

Dans le cas du Si dopé de type p, le substrat contient des électrons et des trous. Une tension positive est appliquée sur le drain afin d'accélérer les électrons de S vers D. Lorsque la grille est mise sous tension positive, on crée un champ électrique positif qui attire les électrons de la couche de type p mais repousse les trous. Cette polarisation de la grille permet de former un canal conducteur n, permettant la circulation d'un flux d'électrons de la source vers le drain, fig.4. La modulation de la polarisation permet d'intensifier le champ électrique, et ainsi d'augmenter la concentration en porteurs. Le canal n possède deux états. Lorsque la différence de potentiel entre la grille et la source V_{GS} est supérieure à V_T , le canal est alors passant, et permet le passage du courant. Le transistor est bloquant lorsque V_{GS} est inférieure à V_T .

Les caractéristiques du matériau utilisé pour le canal et la grille déterminent les performances du transistor. La commande à distance de la grille diminue la consommation d'énergie, ainsi les transistors de type MOS se sont naturellement imposés, face aux transistors bipolaires. L'absence de contact entre la grille et le canal permet de réduire considérablement la consommation d'énergie. Dans les années 60, le silicium (Si) s'est imposé comme matériau « idéal » pour répondre à la fois au besoin du transport des électrons et aux propriétés isolantes grâce à son oxyde natif (SiO_2). Ceci a permis de développer le 1^{er} transistor MOSFET et a donné naissance à la technologie à faible consommation CMOS (Intel 1963), qui implique des centaines d'étapes de fabrication.

On définit le courant circulant dans le drain par I_D :

$$I_D = \frac{W}{L} \cdot \mu_n \cdot C_{ox} \cdot (V_G - V_T) \cdot V_D$$

- W : Largeur du transistor,
- L : Longueur entre la source et le drain,
- μ : Mobilité des électrons,
- C_{ox} : Capacité de l'oxyde de grille,
- $[C_{ox} \cdot (V_G - V_T)]$: Quantité de porteurs libres $Q = CV$,
- V_D : Tension appliquée au drain, V_T : Tension de seuil.

Le courant étant proportionnel au facteur de forme du transistor soit au rapport W/L , les dimensions et caractéristiques du matériau utilisé pour la grille sont ainsi déterminantes. D'excellentes propriétés isolantes permettent de diminuer l'épaisseur de grille, ce qui est nécessaire pour augmenter la capacité et ainsi la quantité d'électrons libres à transporter. L'amélioration de la qualité du substrat permet d'optimiser la mobilité des électrons qui peut être réduite par la présence de défauts intrinsèques (dislocations) et extrinsèques (contamination). Ceci explique la dynamique de miniaturisation des dispositifs, par une réduction de L , et de l'épaisseur de l'oxyde de grille ainsi que l'amélioration de la qualité des interfaces entre les matériaux isolants et semi-conducteurs.

I.3 Loi de Moore

La miniaturisation des transistors MOS a en effet considérablement contribué à l'augmentation des performances des circuits intégrés de type CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*). La basse consommation en énergie permet l'augmentation de la densité d'intégration. Le 1^{er} µprocesseur Intel 4004, composé de 2300 transistors et une longueur de grille de 10µm, était capable de traiter 92 000 opérations/s. Aujourd'hui les puces contiennent des millions de transistors et traitent plus de 100 millions de milliards d'opérations/s. A partir de Juin 2019, Intel annonce la production de dispositifs avec des transistors gravés à 10 nm et une technologie à 7 nm pour 2021, qui marquera la première utilisation de la lithographie ultraviolette extrême (EUV) [9].

L'évolution vers les dispositifs multicœurs, contenant plusieurs processeurs, a permis d'optimiser la vitesse de calcul et de diminuer la fréquence d'horloge. Ceci permet d'augmenter ainsi les performances technologiques des systèmes informatiques en gardant pour objectif la consommation d'énergie qui sera guidée par la diminution de la tension de seuil et la fréquence d'opération. L'ensemble de ces progrès techniques a été obtenu grâce à une miniaturisation des circuits suivant la loi économique de Gordon Moore qui prévoit une augmentation de la densité des composants et des performances des circuits en maintenant un coût de fabrication relativement constant de la puce.

« Moore prédit en 1965, que le nombre de transistors, sur une puce, doublerait chaque année. En 1975, il a modifié la prédiction pour doubler tous les deux ans. Et cette prédiction s'est avérée remarquablement exacte. » Source : Electronics [73].

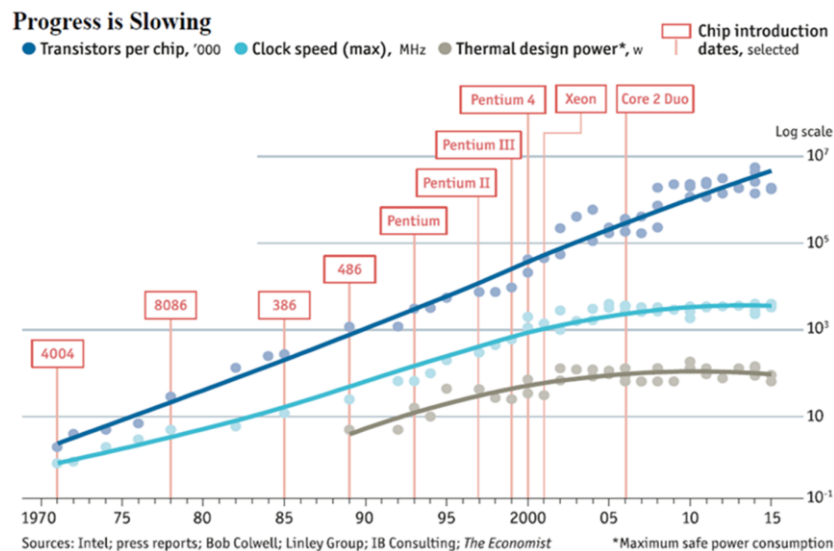


Fig.5 : Evolution du nombre de transistors, des performances et du coût par puce.

La taille nominale des transistors et des connexions définit les performances et notamment la rapidité du circuit intégré. Durant six décades, cette loi empirique, fig.5, a permis de relever de réels défis technologiques jusqu'à atteindre une limitation

économique car elle implique des financements colossaux des acteurs industriels. L'étape nécessaire de la photolithographie requiert une technologie de précision pour la définition des motifs et représente l'investissement le plus élevé, étant soumis à la pression d'optimisation et de renouvellement de génération des équipements.

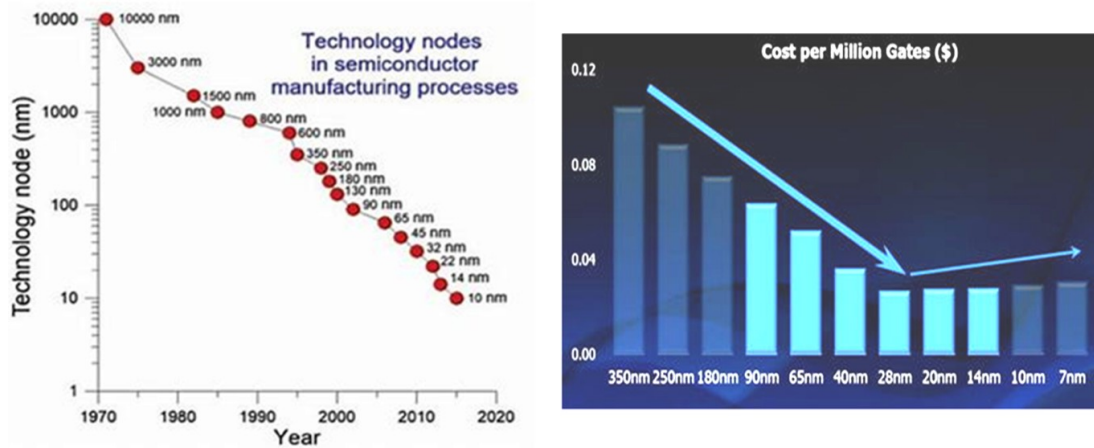


Fig. 6: Evolution du nœud technologique en fonction du temps et du coût [76]-[71].

La fin de cette loi de Moore a été annoncée pour 2020 par l'ITRS (*International Technology Roadmap for Semiconductors*), notamment car la diminution des coûts de fabrication des transistors n'est plus vérifiée après le passage du nœud technologique à 20 nm, fig.6, et à cause de limitations physiques. La fiabilité de la grille qui assure le rôle d'interrupteur en contrôlant le passage du courant serait altérée en-dessous du seuil de 5 nm défini en considérant l'effet tunnel. Les transistors « classiques » ne seront plus fiables, rencontrant des problèmes de dissipation thermique de la puce, un échauffement dû au déplacement des électrons lié à la densité des dispositifs sur un même circuit. « *Le comportement des électrons sera gouverné par des incertitudes quantiques* » P. Gargini-ITRS.

La miniaturisation jusqu'à l'échelle atomique induit probablement de suivre un nouveau paradigme, en développant des alternatives au silicium. En 2012, un transistor a été réalisé à partir d'un seul atome de phosphore incorporé dans un cristal de silicium [585]. En 2016, des chercheurs du Laboratoire Lawrence-Berkeley (Californie) ont créé un transistor de 1 nm. Leur alternative consiste à utiliser des nanotubes de carbone pour la grille et du disulfure de molybdène (MoS_2) pour remplacer le silicium.

Ces avancées technologiques ouvrent la voie vers les ordinateurs quantiques, plus rapides, capables de résoudre des algorithmes plus complexes et d'augmenter les capacités de stockage de données vers la promesse de résolutions des mystères scientifiques encore insolubles aujourd'hui.

I.4. Evolution des circuits vers une 3^{ème} dimension

L'industrie des semiconducteurs regroupe le « Monde du CMOS » et le « Monde du *Packaging* ». La miniaturisation des composants, l'augmentation de leurs performances sont essentiellement guidées par les progrès de la lithographie, le choix des matériaux et l'évolution du *packaging* (performances et taille), on distinguera alors deux axes majeurs. La voie du « More Moore » consiste à poursuivre la miniaturisation des fonctions logiques, le stockage de mémoire, pour une meilleure utilisation de l'énergie consommée par le processeur qui est fonction de la fréquence, du type de cœur et du nœud technologique. Cet accroissement de densité et des performances qui réduit le coût unitaire du transistor nécessite des investissements financiers exorbitants, notamment pour les étapes de photolithogravure, un axe difficile à suivre.

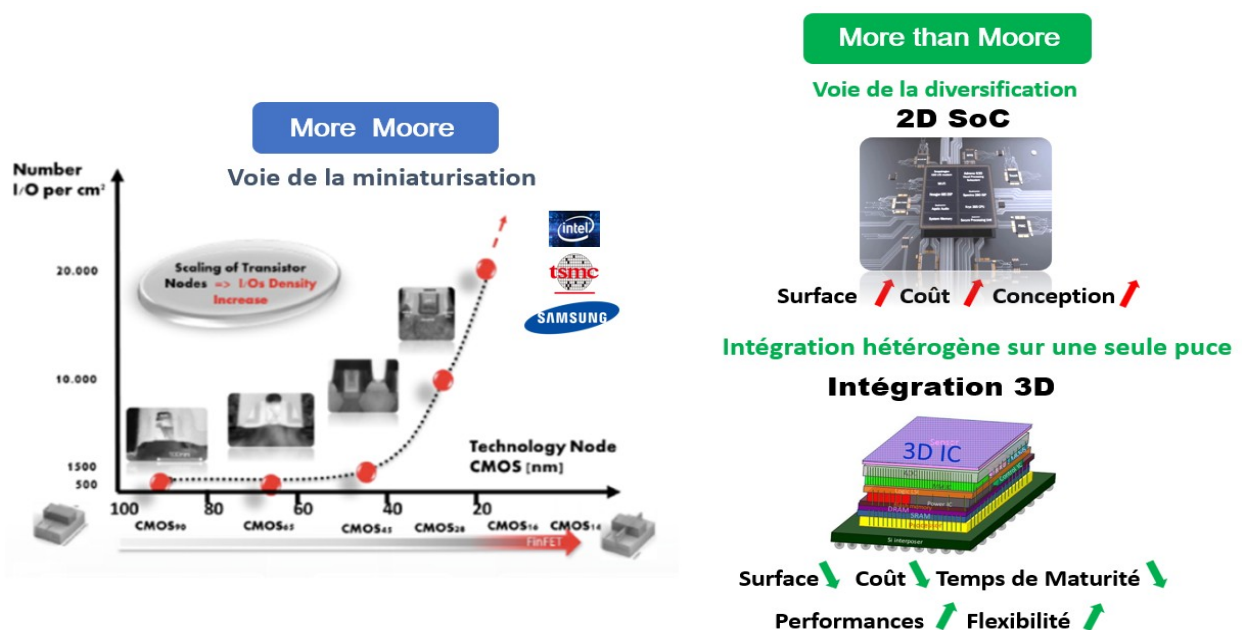


Fig. 7 : Emergence des circuits hétérogènes 3D. Source : *3D in cities* [185].

Cette quête de performances (vitesse, puissance) étant considérée par certains acteurs de l'industrie (AMD, Qualcomm) comme non nécessaire, une alternative basée sur la pluridisciplinarité des composants est alors mise en perspective, le « More than Moore » ou l'évolution vers la diversification des fonctionnalités tout en utilisant les progrès techniques issus de la miniaturisation. Cette intégration hétérogène permet d'adapter la puissance des composants en fonction de l'application ciblée.

I.4.1 Circuit 2D

Les SoC, ou *System on Chip*, consistent à juxtaposer des fonctionnalités hétérogènes : le processeur (CPU), la carte graphique (GPU), la mémoire, sur une seule puce, fig.8. Des fonctions logiques et analogiques présentes sur un même substrat, augmentent naturellement les performances du circuit mais induisent également des contraintes. Une densité élevée de fonctions/cm² entraîne des problèmes de dissipation

thermique et d'interférences. Une problématique résolue par l'arrivée des processeurs multicœurs capables de traiter les instructions de façon simultanée et indépendante. La plus grande difficulté est de suivre simultanément la miniaturisation pour l'ensemble des éléments suivant le plus petit nœud technologique. Ces composants passifs et actifs étant conçus en même temps, cette approche engendre des contraintes thermo-mécaniques, une complexité et un coût élevé de fabrication.

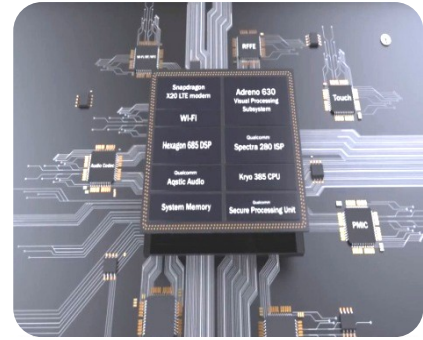


Fig.8 : Intégration SoC.

I.4.2 Circuit 3D-SiP

Penser en trois dimensions, en superposant diverses fonctionnalités, est un concept qui donnera un nouveau souffle à la loi de Moore. Dans le cas des SiP ou *System in Package*, chacun des éléments est réalisé de façon indépendante afin de réduire les coûts de fabrication, et les risques d'endommagements du circuit final, en associant notamment des dispositifs aux nœuds technologiques différents. Dans un même boîtier, plusieurs fonctionnalités (RF, IC, MEMS, etc...) sont ainsi assemblées par superposition et connectées soit par connexions filaires (*wire bonding* ou *WB*) soit par des plots d'interconnexion ou des billes de soudure (*flip-chip* ou *FC*), fig.9.

Dans le cas du *wire bonding*, le câblage filaire externe (Au ou Cu), permet la connexion de plusieurs puces empilées sur un même substrat, on parlera alors d'empilement 3D (*3D chip stacking*). Malgré une flexibilité et un faible coût, seul le périmètre de chaque puce est accessible, la densité de connexions est donc limitée, ce qui impacte directement le temps de propagation du signal électrique ainsi que la taille du dispositif final. Les longueurs des fils, sources de défaillance, ainsi que l'encombrement, imposent un développement de connexions alternatives, conduit par la multiplication des applications mobiles

Dans le cas du *flip-chip* ou report de puces, la face dite « active » du dispositif est connectée sur le substrat par connexion directe avec des billes ou des plots de contact métalliques selon les dimensions des connexions (*solder bump* ou *microbumps*) constitués d'un alliage étain-argent (Sn-Ag). Cette technique permet d'augmenter la densité d'interconnexion, de réduire la distance de propagation du signal et d'augmenter la fiabilité mais ne permet pas la superposition de plusieurs puces.

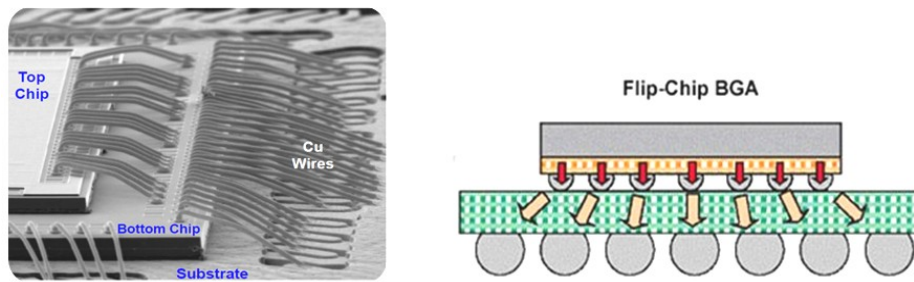


Fig. 9: Connexion de puces par *Wire Bonding* [587] ou *Flip-Chip* [186].

I.4.3 L'intégration 3D

L'intégration 3D est une approche innovante qui associe les avantages des deux techniques de connexion mentionnées (WB et FC). Elle permet de superposer les puces en optimisant la densité d'interconnexion. Cette évolution technologique permet ainsi l'empilement de fonctions hétérogènes en connectant plusieurs composants à l'aide d'interconnexions courtes et verticales nommées « Vias Traversants » ou TSV pour *Through-Silicon Vias*. En traversant le substrat de silicium, le via assure le contact électrique entre les niveaux métalliques ou entre deux puces en connectant la « face active » nommée « face avant » et la « face arrière ». La longueur d'interconnexion étant ainsi réduite, le temps de propagation est réduit par la diminution de la résistance de ligne R et de la capacité de couplage entre les lignes C . La perte d'énergie par effet joule est également fortement réduite par la réduction de la longueur connexion entre les puces (TSV) ainsi que la non-nécessité de conduire le signal vers la périphérie du circuit. Ces deux avantages font de l'intégration 3D un candidat extrêmement attractif pour les applications mobiles demandant des faibles consommations électriques et les applications dites de Big Datas où le nombre de données et la vitesse de leur traitement entraînent des échauffements extrêmes des composants.

Le concept de ce type d'interconnexion n'est pas récent, nommé « *Deep Pits* » en 1958, il a été développé par W. Shockley, fig.10 [98]. En 2000, S. Savastiouk définit les multiples possibilités de cette vision ainsi que la roadmap des TSV dans l'article « *The Moore's Law-the Z dimension* ».

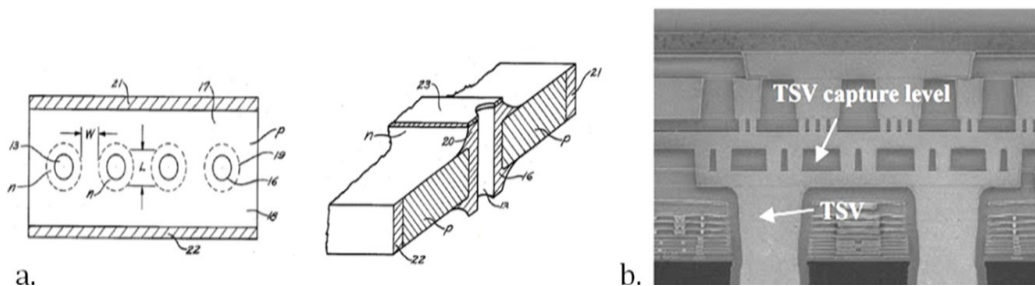


Fig. 10 : a) «Deep pits» 1958, b) TSV intégrés en 2011 par IBM 45nm [196].

La technologie TSV est aujourd'hui considérée comme une innovation majeure dans le monde des semiconducteurs. Elle ouvre la voie vers un nouveau paradigme ; en poursuivant les améliorations des dispositifs existants afin de les rendre toujours plus performants via une pluridisciplinarité extensible, pour la conception de composants compacts de hautes performances. [211]-[232]-[234]. Une progression liée à l'évolution du *packaging* 3D, de multiples combinaisons d'empilement des puces sont alors définies en fonction des applications.

Cette technologie a également pour effet de ne pas réserver le marché du composant électronique aux trois grands acteurs de la microélectronique (Intel, Samsung, TSMC). En effet, si la loi de Moore, conduisant à la miniaturisation, entraîne des investissements colossaux que seuls trois acteurs sont aptes à faire, la réalisation de circuits 3D est à la portée de beaucoup plus d'entreprises qui pourront réaliser eux-mêmes les circuits de connexions et uniquement acheter les composants de hautes performances aux fondeurs que sont TSMC ou Samsung pour les connecter à leurs dispositifs.

I.4.3.1 Les schémas d'intégration verticale

L'Intégration 3D repose sur trois types d'interconnexions qui assurent l'acheminement du signal vers l'ensemble de la puce, répondant à l'augmentation croissante du nombre d'entrée/sortie, qui exclut le *wire bonding* :

- Les TSV.
- La couche de redistribution (*Redistribution Metal Layer* ou *RDL*) qui connecte les TSV aux plots d'entrée/sortie (*Pads I/O*).
- Les piliers de cuivre et les *bumps* qui assurent le contact avec le substrat ou la puce supérieure, fig.11.

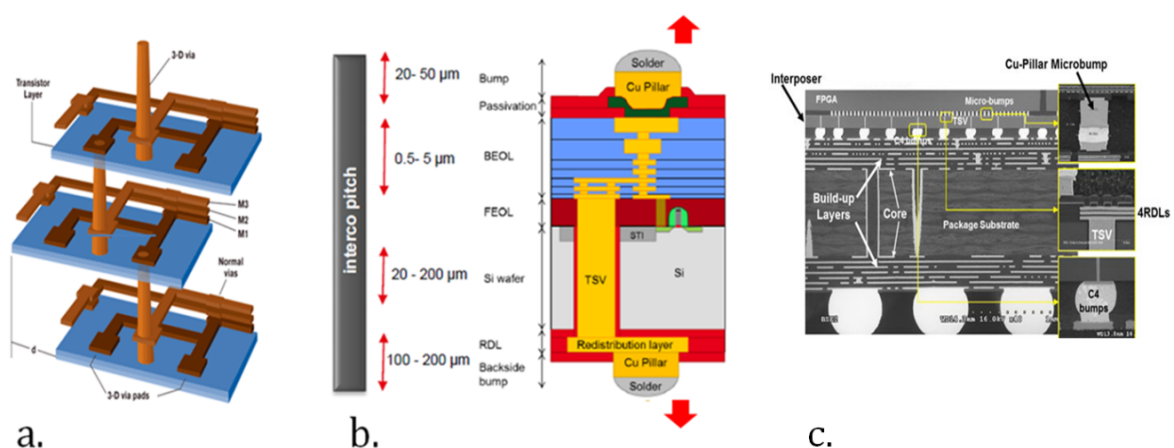


Fig.11 : a) TSV, RDL : Novellus-IBM, 2010,
b) 3D-IC : CEA-Léti 2017, c) 28nm FPGA, TSV AR10, 4RDL, μbumps :Xilinx/UMC/SPIL 2014.

On distingue trois types d'intégration verticale, décrites dans les prochains paragraphes :

- L'assemblage de puces sur un *interposer*, pour une intégration de moyenne densité (intégration 2.5D ou 3DWLP : *Wafer Level Packaging*).
- L'assemblage de puces les unes sur les autres qui offre une intégration de haute densité, 3D-IC.
- L'intégration 3D Monolithique pour des intégrations de très haute densité.

I.4.3.1.a Intégration 3D-WLP

Le *Wafer Level Packaging (WLP)* est le premier schéma d'intégration à avoir été introduit, il consiste à assembler plusieurs puces (capteur, *capteurs optiques*, mémoires, processeurs ou MEMS) dans un seul boîtier grâce à des connexions intra-puces de type TSV réalisées à l'échelle du *wafer*. La « face active » de la puce est connectée au substrat ou à un *interposer* silicium grâce à des *bumps* pour assurer le contact entre les puces et l'*interposer*. La technologie CMOS *Image Sensors (CIS)* est la première à intégrer les TSV pour la fabrication de composants à fort volume afin de s'affranchir du *wire bonding*. Les TSV relient l'imageur et le processeur.

La figure 12 illustre l'évolution de la technologie de réalisation des capteurs d'image CMOS du principal fabricant : SONY. L'évolution de ces dispositifs vers une illumination par la « face arrière » (*BSI ou Backside Illuminated Sensor*), rendue possible par l'introduction des TSV, permet d'augmenter la quantité de lumière capturée et d'améliorer les performances en faible luminosité.

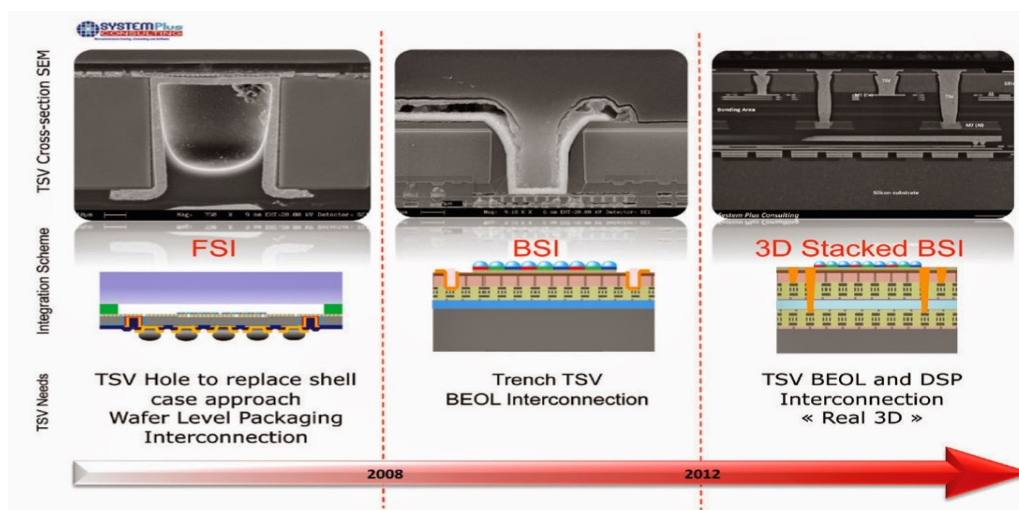


Fig. 12: Evolution des CMOS *image sensors* avec TSV, Source : System Consulting plus.

Le WLP offre une intégration de faible densité d'interconnexions, avec de faibles facteurs de forme (AR 1:1, 1:2), pour des diamètres de TSV de dizaine de microns. La

définition de l'aspect ratio (AR), ou facteur de forme est illustrée plus loin sur la figure 20. Il est notable que l'augmentation du nombre de pixels et la prolifération des fonctionnalités des capteurs d'image par exemple, ainsi que le montre l'image de droite de la figure 12, nécessite d'augmenter le nombre d'interconnexions disponibles et donc de réduire leurs dimensions.

On se dirige ainsi vers le second schéma d'intégration : l'intégration 3D de composants ou 3D-IC.

I.4.3.1.b Intégration 3D-IC

Les composants de type 3D-IC permettent d'augmenter la densité d'interconnexion et de connecter plusieurs niveaux de puces de technologies différentes. Le facteur de forme devient alors plus agressif, (AR 10:1), le diamètre est de quelques microns. Parmi les circuits 3D-IC, se distinguent les 3D-SICs (*3D Stacked ICs*) qui correspondent à l'assemblage de composants, qui peuvent être similaires, on parle alors d'intégration homogène comme pour l'empilement de mémoires (*High Bandwidth Memory* ou *HBM*) ou hétérogène avec empilement de mémoire sur logique, ou de capteurs sur logique.

Les deux critères clés des technologies 3D sont l'accroissement des performances, avec une faible consommation d'énergie. Emergent alors le développement de dispositifs de type : *MCM (Memory Chip Module)*, *Wide I/O DRAM*, *Hybrid Memory Cube*, ou encore les mémoires *NAND flash*, avec une superposition de 32 niveaux connectés avec des TSV. Cette approche 3D-IC, est idéale pour la superposition des mémoires, qui sont des lieux de stockage et de lecture de données, consommant peu d'énergie, et entraînent donc une faible dissipation, contrairement au CPU.

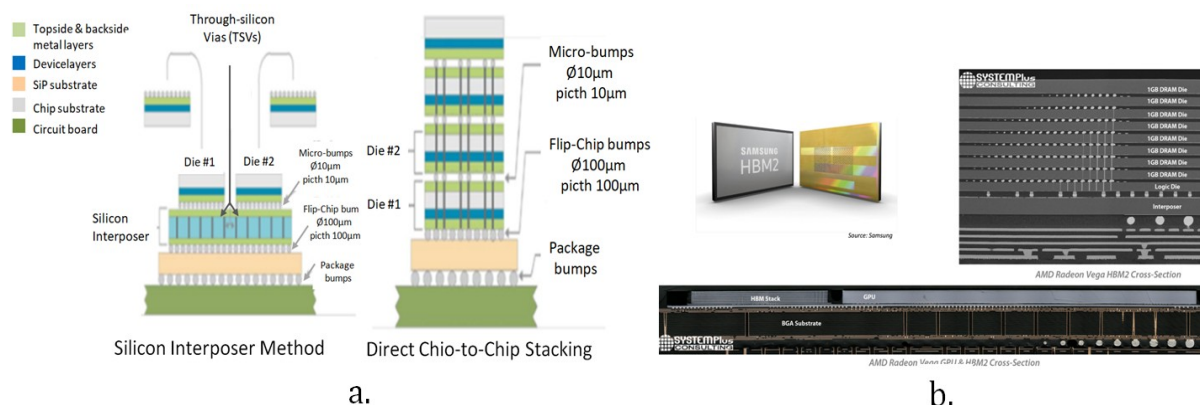
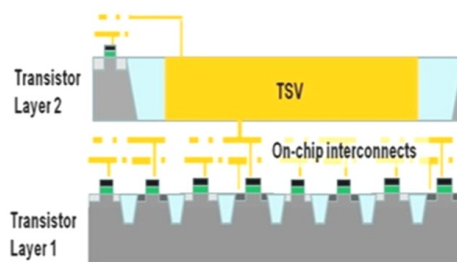


Fig.13 : a) Die staking, b) HBM 2^{ème} génération, Samsung, AMD.

Les combinaisons de *packaging* deviennent alors multiples car l'empilement peut se faire plaque à plaque (*Wafer to Wafer*), puce à plaque (*Die to Wafer*), puce à puce (*Die to Die*). Pour chacune de ces approches, les puces peuvent être orientées en « *Face to Face* » ce qui consiste à connecter les faces actives entre elles, à l'aide de bumps. Dans le

cas d'un empilement « *Face to Back* », elles sont superposées et connectées en reliant la « face active » de la puce supérieure et la « face arrière » de la puce inférieure. Les microbumps de la puce supérieure sont alors connectés à la puce inférieure suite à son alignement sur les TSV.

Le real 3D-IC, ou 3D-IC monolithique, fig.14, est une approche très récente qui consiste à superposer plusieurs transistors verticalement à l'aide de techniques de collage moléculaire et de les relier aux différentes faces de la puce reconstruite par des TSV de diamètre micronique, avec un facteur de forme de AR 10:1 à 20:1, permettant une intégration de très haute densité (x 10 000). L'ensemble des étapes étant réalisé sur un même substrat, cette approche permet de s'affranchir des contraintes d'alignement du report de puces, mais le coût de fabrication est plus élevé que pour les approches WLP et 3D-SIC. Les smartphones et tablettes sont censés conduire l'adoption de l'intégration 3D-ICs monolithique ciblée afin d'améliorer la durée de vie de la batterie et le facteur de forme du dispositif. Malgré des densités de puissance plus élevées engendrées par ce type d'empilement, la consommation d'énergie pour ces applications tend à être inférieure à 1W.



	2009	2012	2015
Minimum Pitch of On-Chip Interconnects	122nm	72nm	48nm
Bonder Overlay Accuracy	1-1.5um	1-1.5um	0.2-1μ
Minimum Thickness of Stacked Silicon Layer	6-10um	6-10um	6-10um
Maximum TSV Aspect Ratio	5:1-10:1	5:1-10:1	10:1-20:1
Minimum Pitch of TSV	2-4um	2-4um	1.6-3um
Minimum Pitch for Monolithic 3D	90nm	64nm	44nm

Fig. 14 : 3D-IC Monolithique

I.4.3.2 Performances des circuits 3D

La consommation d'énergie liée aux interconnexions représente près de 50% de la consommation globale d'un circuit [54]. L'évolution de l'assemblage des puces contribue à la miniaturisation de l'ensemble du circuit tout en optimisant ces performances. La comparaison entre les intégrations *Package on Package (PoP)* et 3D-IC met en évidence l'atout de la « technologie TSV » qui apporte de nombreuses améliorations et permet notamment :

- L'augmentation de la capacité de mémoire.
- La réduction du temps de propagation du signal et de la consommation d'énergie, liés aux longueurs d'interconnexions.
- L'augmentation de la bande passante grâce à la haute densité d'interconnexions.
- La réduction du facteur de forme et du coût du composant intégré.

- La réduction du coût global issue de la capacité à intégrer des technologies de maturités différentes : forte maturité et faible coût pour les dispositifs ne nécessitant pas de performances élevées et maturité faible, soit un faible rendement et donc un coût élevé pour les circuits de technologies avancées.

En 2014, Samsung concrétise la contribution de la « Technologie 3D TSV » en produisant à fort volume, des dispositifs superposant des fonctions Logique/Mémoire connectées avec des TSV, fig.15.a. Cette évolution technologique permet de réduire la dimension du composant final et d'augmenter les performances (vitesse, puissance) comparées aux autres technologies de même génération. La réduction des longueurs des lignes réduit nécessairement leur résistance et la capacité du réseau d'interconnexions. Le temps de propagation du signal dans le réseau est drastiquement réduit et augmente la vitesse de flux entre Logique/Mémoire, Mémoire/Mémoire entraînant un gain d'un facteur 8 sur la bande passante admissible. Selon Samsung, la déperdition de puissance dissipée proportionnelle à la capacité est atténuée d'un facteur 2, (à fréquence constante), tout en permettant la réduction de la taille du composant de 35%.

Ceci explique l'explosion du « marché de la 3D », pluridisciplinaire et un « marché du TSV » en progression ces dix dernières années, grâce à une maturité grandissante de cette technologie permettant d'en réduire le coût, fig.15.b.

L'émergence de l'*Internet of Things* (IoT) et le besoin exponentiel de capacité de stockage et de puissance de traitement des données des grands serveurs ainsi que le besoin de connexions non-filaires extrêmement rapides pour une utilisation sur appareils mobiles contribuent à l'expansion rapide de mémoires, capteurs et processeurs utilisant les technologies 3D.

L'explosion des notions d'intelligence artificielle embarquées et d'autonomie des véhicules entraîne également les mêmes besoins de capteurs et de capacité de traitement local utilisant ces technologies.

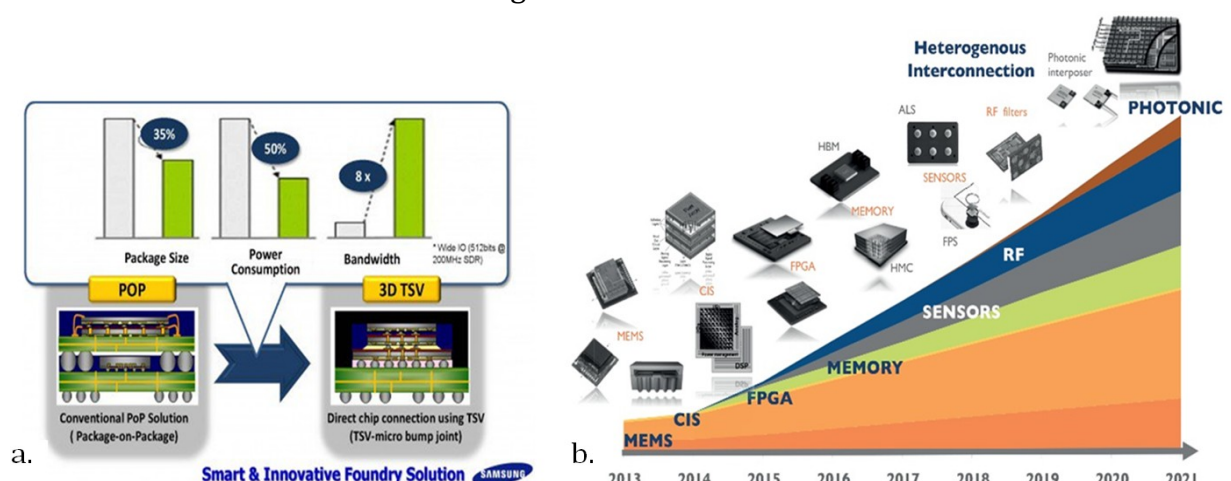


Fig. 15 : a) Performances, PoP vs 3D TSV, Samsung, 2014, b) Emergence des dispositifs avec intégration de la technologie TSV, Source : Yole.

II. Technologie 3D-TSV

La technologie 3D-TSV est pluridisciplinaire, elle est composée d'un ensemble de technologies pour la réalisation des circuits : la brique TSV, le routage des lignes, les interconnexions, le collage temporaire (*temporary bonding/debonding*), l'amincissement du substrat, le report de puces. Le type d'intégration mis en œuvre enchaînera ces étapes de manière différente selon le moment du processus de réalisation où l'option 3D est activée et plus particulièrement le moment où la connexion TSV est réalisée ainsi que décrit par la suite.

II.1 Schéma d'intégration du process flow

Le flow de fabrication typique d'un circuit CMOS se découpe en deux phases principales :

- Le FEOL, *Front-End-of-Line*, qui consiste à réaliser les dispositifs actifs soit les transistors, les éléments passifs et le 1^{er} niveau d'interconnexion appelé « Contact » qui fait le lien entre les dispositifs actifs et le réseau d'interconnexions.
- Le BEOL, *Back-End-of-Line*, regroupe l'élaboration des différents niveaux de métal nécessaires pour connecter l'ensemble des dispositifs actifs.

Ces deux grandes étapes sont réalisées dans la même unité de production donc par le même acteur, en général un fondeur tel TSMC ou un IDM (*Integrated device manufacturer*) comme Intel ou Samsung. Ensuite le circuit est connecté à l'extérieur, ceci correspond à la phase de « *packaging* » qui englobe les connexions « face arrière », le routage des lignes (*RDL*) et les connexions avec le substrat ou le circuit imprimé (*bumps*) ainsi que la mise en boîtier. Ces opérations, moins critiques techniquement, sont en général sous-traitées à des entreprises nommées OSAT (*Open-source appropriate technology*) pour réduire les coûts, puisqu'en effet le *packaging* d'un circuit représente approximativement la moitié du coût total de fabrication.

Les connexions TSV intra-puces peuvent être réalisées à différentes étapes du processus de fabrication du composant car selon l'application ciblée et selon les acteurs réalisant les dispositifs, les designers définissent des schémas d'intégration adaptés. On distingue alors le « *Via First* » et le « *Via Last* ».

Dans l'intégration « *Via First pre-process* », le TSV est réalisé avant le dispositif actif, sur substrat silicium non aminci. Cette technologie est la moins contraignante pour la formation des TSV car dans ce cas il n'y a pas de limitation liée au budget thermique, les étapes de fabrication peuvent être réalisées jusqu'à $\sim 1000^{\circ}\text{C}$. Elle permet une intégration de haute densité avec des vias de diamètre inférieur à $10\text{ }\mu\text{m}$, qui seront remplis de polysilicium car les métaux conducteurs tels le cuivre ou les métaux nobles sont interdits dans cette phase. L'utilisation du polysilicium, plus résistif et la présence

d'une structure très contrainte pendant la réalisation des transistors rendent cette approche complexe et peu attractive.

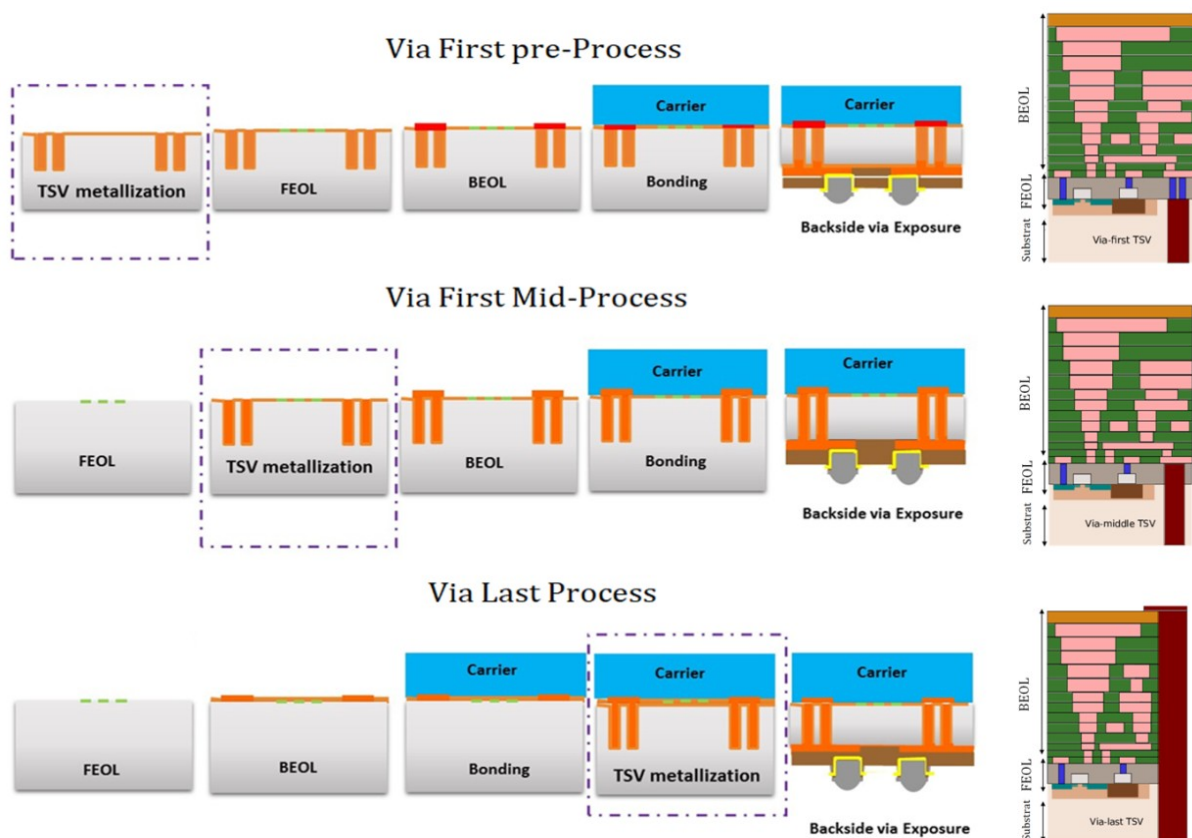


Fig. 16: Schéma d'Intégration "Via First", "Via Middle", "Via Last".

Dans l'approche « *Via First Mid-process* », ou « *Via Middle* », les TSV sont réalisés entre le *FEOL* et le *BEOL*. La présence des transistors sur le substrat complexifie la formation des vias. La technologie utilisée doit limiter tout risque d'endommagement et s'adapter aux contraintes thermo-mécaniques associées à ce schéma d'intégration. La température du substrat est limitée par la formation de siliciures sur les grilles des transistors et ne doit pas dépasser 400°C, ce qui correspond également à la température limite admissible par les interconnexions.

Après les étapes de *BEOL*, le substrat est ensuite temporairement collé (étape de *bonding*) à une poignée ou *carrier*, en silicium ou en verre, afin de faciliter sa manipulation après amincissement. Notamment pour la révélation des vias permettant la reprise de contact en « face arrière », la réalisation du routage (*RDL*) et des connexions extérieures (*bumps*) suivies de la désolidarisation entre le substrat aminci et sa poignée (étape de *debonding*). Par définition, le « *TSV Mid-Process* » étant réalisé au milieu du schéma d'intégration d'un circuit intégré, il sera réalisé par la même unité de fabrication que celle du circuit soient les fondeurs et IDM.

Le choix de la géométrie du TSV est fixé par plusieurs facteurs :

- La densité de connexions impose le diamètre des TSV. Dans cette intégration, il est compris entre 5 et 10 μm .
- L'épaisseur finale du silicium est un compromis entre l'épaisseur minimale nécessaire à la manipulation de la plaque après *debonding*, elle est de l'ordre de 80 μm pour un substrat de 300mm, et la maturité des technologies de métallisation des TSV pour un remplissage sans défaut. Les procédés actuels sont limités par des facteurs de forme de 8:1 à 10:1 soit pour les TSV actuels une dimension maximale de 10 μm de diamètre et 80 μm de profondeur.

L'augmentation de la densité d'intégration associée à une épaisseur de silicium de 80 μm engendre des problèmes de dissipation thermique et un phénomène de déformation irréversible du *wafer* (*warpage*) qui rend les dispositifs inutilisables, fig.17. La solution alternative mise en place consiste à augmenter l'épaisseur finale du substrat, donc la profondeur des TSV, dont le diamètre est imposé. Ceci se traduit par un facteur de forme plus agressif de 10:1 à 15:1.

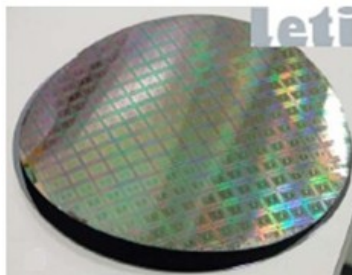


Fig.17 : Exemple de déformation du substrat aminci.

Dans cette configuration, les technologies de dépôts peuvent être plus coûteuses. C'est dans cette optique que la technique de dépôt par MOCVD ou *Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*, est apparue comme une solution potentielle et que le projet autour duquel s'est articulée la thèse a pu être défini.

Dans l'approche « *Via Last* », les TSV sont réalisés après le *BEOL* sur substrats collés temporairement et déjà amincis. Ceci implique une limitation en température à 200°C afin d'éviter la dégradation du collage temporaire, qui peut se traduire par une réticulation suivie d'un dégazage de la colle entraînant une déformation du *wafer* aminci ou de l'impossibilité de décoller le substrat de sa poignée.

Contrairement au « *TSV Mid-Process* », toute l'intégration se déroule sur un dispositif finalisé par le fondeur. Elle peut être réalisée dans une unité de *packaging* qui achète des dispositifs aux fondeurs pour les intégrer ensuite sur des objets plus complexes. Le coût est un facteur fondamental dans ce cas, ce qui en plus de la température, limite les technologies de réalisation mises en œuvre aux moins coûteuses. La densité d'intégration est ici faible et le diamètre des TSV importants (40 à 80 μm). Le facteur de forme des TSV est de 3:1, 5:1.

Notre étude de développement de dépôt de *seed layer* de cuivre conforme à basse température par CVD (*Chemical Vapor Deposition*) s'inscrit dans la brique de métallisation des TSV et a pour objectif d'être compatible avec les schémas d'intégration ; « *Via Mid-Process* » et « *Via Last* », fig16. Pour cette dernière, la technique MOCVD n'est pas une nécessité technologique mais elle est pertinente d'un point de vue économique. La conformité élevée qu'elle propose permet de réduire fortement les épaisseurs des films barrière et de *seed layer*, en regard des épaisseurs requises par PVD, qui sont de 10 à 50 fois supérieures et accentuent le coût des étapes de dépôt et de polissage.

II.2. Métallisation des TSV *Mid-Process*

La brique de métallisation des TSV nécessite plusieurs étapes de fabrication interdépendantes, elle regroupe :

- La gravure des vias à travers le silicium.
- L'isolation électrique des TSV par un matériau diélectrique, généralement un dioxyde de silicium (SiO_2).
- Le dépôt du métal, qui inclut le film barrière à la diffusion du cuivre vers le silicium, et la *seed layer* de cuivre qui correspond à la couche d'amorçage nécessaire au remplissage des TSV par électrolyse.
- Le dépôt électrolytique de cuivre.
- La planarisation par l'élimination de l'excédent de cuivre (*overburden*) par polissage mécanico-chimique (CMP).

La gravure anisotrope du TSV est obtenue par DRIE (*Deep Reactive Ion Etching*) suivant le procédé de gravure Bosch™ [74], qui consiste à alterner trois étapes successives sur une plaque silicium avec motifs, fig.18 :

- Une étape de gravure isotrope du silicium à partir de SF_6 (1).
- Une étape de passivation pour protéger les flancs verticaux grâce à un dépôt de polymère à partir de C_4F_8 (2).
- Une étape de retrait polymère en fond de cavité par SF_6 (3).

La répétition de cette boucle permet de graver des motifs profonds dans le silicium (4-5) en contrôlant les dimensions latérales initiales des motifs grâce à une protection des flancs du TSV. Chaque étape de gravure SF_6 étant isotrope, la première étape de gravure engendre une perte de côte sous le masque de résine (*undercut*). L'alternance des étapes de gravure/passivation engendre la répétition de ce défaut sur la profondeur du TSV, nommé *scalloping*. Nous constaterons par la suite que ce défaut a un effet non négligeable sur les performances de la métallisation du TSV.

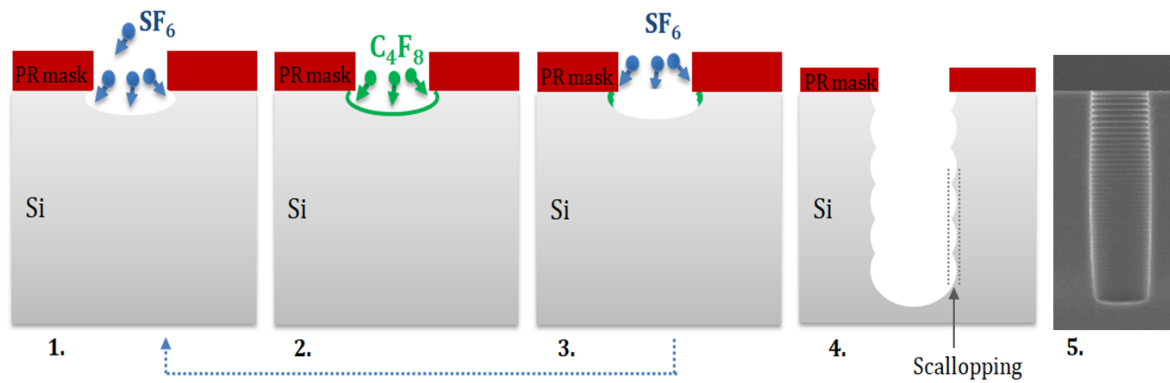


Fig. 18 : Gravure du TSV suivant le procédé Bosch™.

Un dépôt de matériau diélectrique est essentiel afin d'isoler électriquement les TSV conducteurs du silicium semi-conducteur, il permet d'éviter les courts-circuits et les fuites de courant. La constante diélectrique, le coefficient d'expansion thermique (CTE) et l'adhérence au silicium sont les propriétés qui déterminent le choix du matériau. Mais selon le schéma d'intégration cette étape est également soumise à une contrainte de température. Pour l'approche « TSV *Mid-Process* » la limite en température est de 400°C et de 200 °C pour le « *Via Last* », ce qui exclut les dépôts d'oxyde thermique de silicium (SiO_2) qui s'opèrent à une température d'environ 1000°C. Les dépôts de TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) par PECVD ont été développés pour des températures allant de 150°C à 400°C, notamment pour ces applications, leur conformité de dépôt permet d'isoler des TSV de facteur de forme 15:1.

La métallisation regroupe les étapes de dépôt d'un film barrière, la *seed layer* et le remplissage électrolytique (*ECD : Electro Chemical Deposition*) du TSV, fig.19. Les recuits de recristallisation après ECD s'opèrent à 400°C pendant 30min, la diffusion étant favorisée par la température, il est nécessaire de déposer un film barrière qui par définition empêche la diffusion du cuivre dans le silicium ce qui modifierait ses propriétés semi-conductrices. Les matériaux utilisés sont généralement des nitrures de tantale, TaN, ou nitrure de titane TiN, historiquement déposés par PVD. Ils nécessitent un film d'accroche, soit un empilement Ta/TaN ou Ti/TiN. Pour notre étude, nous utiliserons le nitrure de titane TiN, déposé par MOCVD. Il ne nécessite pas de film d'accroche, il offre une excellente conformité et de bonnes propriétés barrière. Ce type de dépôt est tout à fait adapté aux facteurs de forme agressifs.

Ce film barrière TiN déposé par MOCVD a été précédemment étudié sur l'équipement qui sera utilisé pour notre étude [92] et sur lequel un réacteur CVD dédié au dépôt de cuivre a été installé, Chap. IV, §.I.

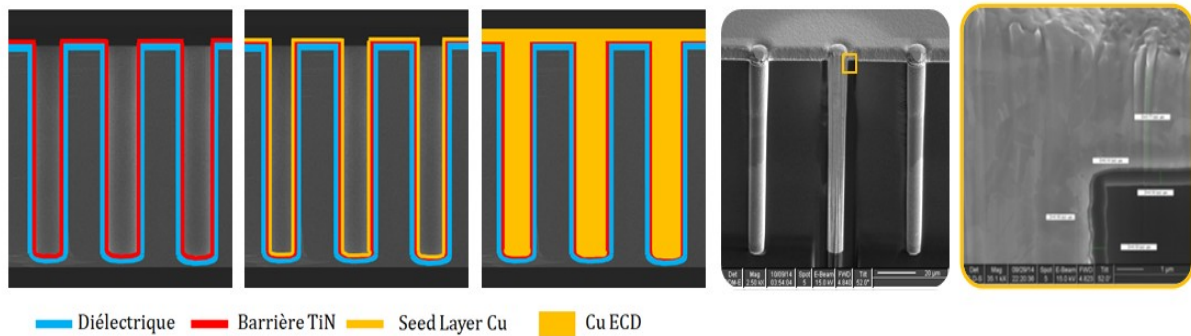


Fig. 19 : Métallisation du TSV.

Le film barrière étant très résistif, la sous-couche conductrice de cuivre (*seed layer*) est nécessaire afin d'amorcer le dépôt électrolytique dans les TSV. Pour les mêmes raisons, nous avons choisi la technique de dépôt MOCVD pour le dépôt de la *seed layer* afin d'assurer la continuité électrique le long des flancs du TSV jusqu'en fond de via. Les techniques de pulvérisation initialement utilisées, PVD et i-PVD, ne sont pas adaptées aux nouvelles architectures, qui impliquent des TSV profonds et de faibles diamètres.

Le polissage mécanico-chimique (CMP) permet d'éliminer l'excédent de cuivre après la croissance électrolytique. Le *wafer* est ensuite collé temporairement sur un *wafer* silicium qui sert de poignée, puis il est retourné afin d'amincir par *grinding* le substrat silicium et ainsi révéler les vias par la face arrière (*via reveal*) en gravure DRIE, pour la reprise de contact électrique.

II.3 Objectifs de la thèse

II.3.1 Critères de performances de la *seed layer*

Ce sont les critères de performances de la *seed layer* de cuivre pour les TSV HAR (*High Aspect Ratio*) qui définissent notre problématique de développement d'un procédé de dépôt par MOCVD, compatible avec les exigences liées aux schémas d'intégration, et au remplissage par électrolyse. Les caractéristiques de la *seed layer* seront la conformité, la continuité, l'adhérence, de faibles contraintes dans le film déposé et enfin le dépôt doit pouvoir être réalisé dans un réacteur 300 mm à basse température ≤ 200 °C.

II.3.1.1 Choix du matériau

Afin d'améliorer la fiabilité des lignes métalliques, l'aluminium a été remplacé par le cuivre, pour sa conductivité : $1,67 \mu\Omega.cm$ (*bulk*). Il permet de diminuer la résistance de ligne RDL, et offre également une résistance plus élevée à l'électromigration et au stress-migration [133]. La forte résistivité du film TiN barrière, entraînant des variations de densité de courant le long du via, altère le remplissage électrolytique. La *seed layer* doit être idéalement conforme et continue le long du via afin d'initier un dépôt électrolytique

homogène. Plusieurs voies sont explorées afin de remplacer le cuivre pour le remplissage des TSV, comme le dépôt de cobalt par MOCVD [348], ou de ruthénium par CVD/ALD [349]. La compatibilité avec les chimies utilisées lors de l'électrodéposition, le coût du matériau et la difficulté de planarisation par le polissage mécanique chimique ultérieur (CMP) sont des éléments à prendre en compte. Puisque le cuivre est intégré dans de nombreux dispositifs, notre objectif est d'adapter la technique de dépôt afin de suivre l'évolution des interconnexions liée au design des circuits, sans modifier les étapes de fabrication ultérieures.

II.3.1.2 Conformité / Continuité

Les contraintes liées à la métallisation des vias utilisant les techniques standard de PVD (*Physical Vapor Deposition*) nécessitent le développement d'une alternative de dépôt afin de cibler les intégrations « *Via Middle* » et « *Via Last* », plus critiques face au facteur de forme des TSV et à la température de dépôt limitée. Le dépôt par pulvérisation, étant très directionnel et peu conforme, nécessite de fortes épaisseurs qui représentent à la fois un stress (contraintes) et un coût important pour l'étape de métallisation ainsi que pour l'étape de CMP après électrolyse. La conformité, notée C , du dépôt est définie comme le rapport entre l'épaisseur de matériau présent sur les flancs e_2 et l'épaisseur E_1 , déposée sur le haut du via, fig.20. Le dépôt est conforme lorsque $C = [e_2/E_1]$ tend vers 1.

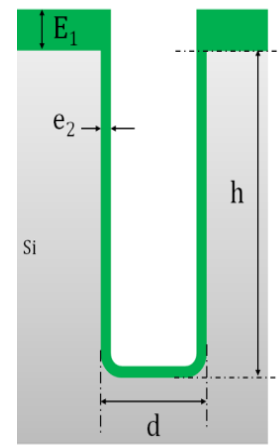


Fig.20 : Conformité, aspect ratio du TSV.

En fonction de la technique de dépôt utilisée, la conformité, ainsi que la continuité du film peuvent être altérées par la géométrie du TSV. Le profil, qui peut être réentrant ou incliné, le *scalloping*, ainsi que le facteur de forme défini comme le rapport entre la hauteur du via et son diamètre, $AR = h/d$, fig.20, sont les paramètres critiques à considérer quant à la méthode choisie pour la métallisation de la *seed layer* dont dépend la croissance électrolytique.

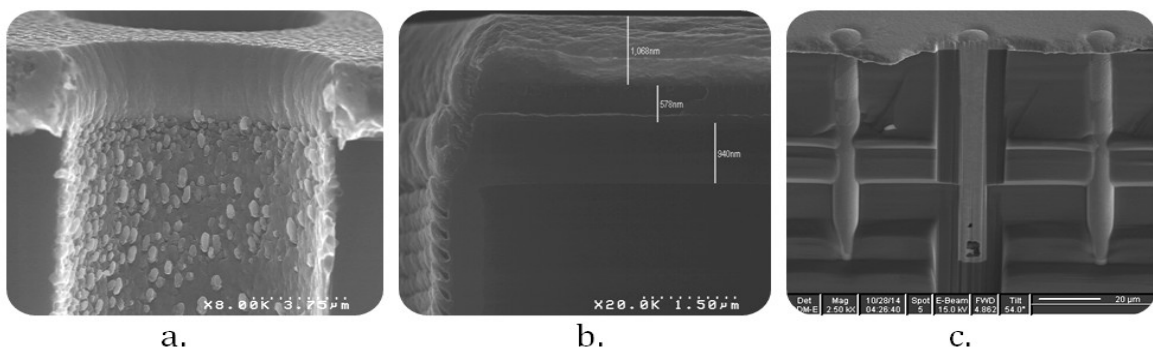


Fig.21 : Limites du dépôt par PVD d'un TSV de facteur de forme 8:1.

La figure 21.a illustre la faible conformité du dépôt PVD, ainsi que les problèmes de discontinuité de la *seed layer* de cuivre à cause d'un dépôt localisé sur le haut des *scallop* fig.21.b, ou d'un manque de matériau en fond de via dû à un facteur de forme agressif, fig.21.c. Pour des TSV avec un facteur de forme de 8:1, soit 10 μm de diamètre x 80 μm de profondeur, une épaisseur de 1.5 μm de cuivre est requise afin d'assurer le remplissage électrolytique. L'épaisseur de cuivre obtenue par PVD sur les flancs en fond de vias est de $\sim 50 \text{ nm}$, soit une conformité de l'ordre de 3 %.

II.3.1.3 Stress

Les contraintes thermo-mécaniques induites dans les structures du TSV, dans le silicium et aux interfaces, peuvent affecter les performances du dispositif. Un stress thermique engendre une modification de la mobilité des porteurs dans le CMOS. Un stress mécanique lié aux dimensions du TSV, le diamètre et le *pitch*, ainsi qu'au matériau de remplissage, peut engendrer des fissures à l'intérieur et autour du TSV ainsi que des extrusions du via [175]. En fonction de l'intégration, les dimensions du TSV varient de quelques microns à des dizaines de microns à proximité des transistors aux dimensions nanométriques, fig22.a. Les causes d'extrusion des vias sont multiples : le remplissage électrolytique, la présence d'impuretés, la distribution et la taille des grains, ainsi que leur évolution durant le recuit de recristallisation entraînant une déformation plastique et la formation de *voids* dans le via (*stress voiding*). Un écart élevé entre les coefficients d'expansion thermique (CTE) du substrat de silicium, du matériau diélectrique, et du cuivre engendre une contrainte thermique élevée à l'interface et provoque des fissures et une éventuelle délamination [175].

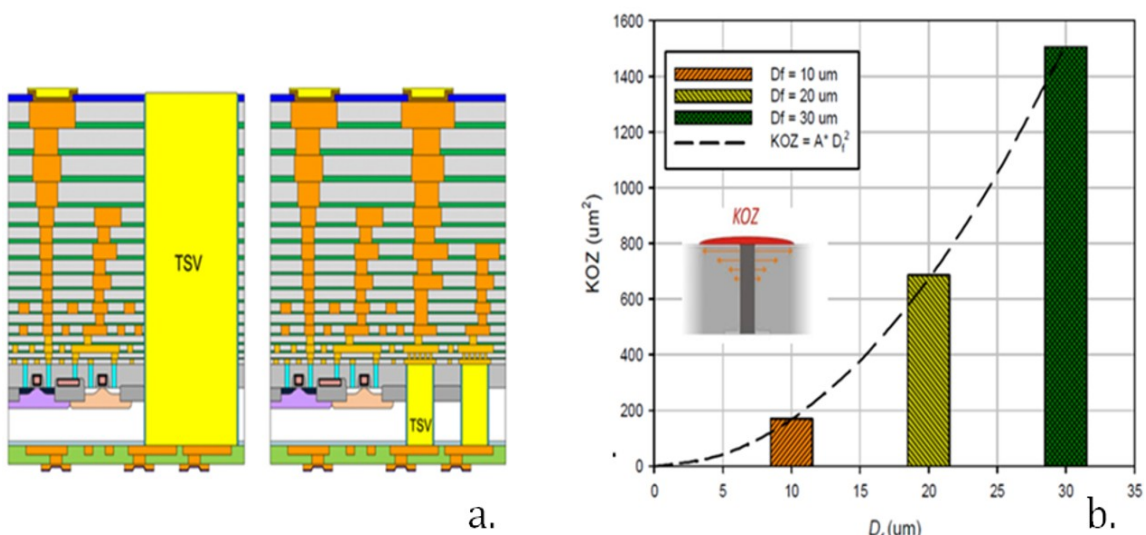


Fig.22: a) Illustration du rapport de dimensions entre les TSV et le CMOS pour les intégrations « Via Last », « Via Mid-process », b) Influence du diamètre du TSV sur la keep-out zone.

La valeur du CTE du cuivre ($CTE_{Cu} \sim 16,7 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$) [164] est respectivement trente fois et six fois plus élevée que celle du diélectrique ($CTE_{SiO_2} \sim 0,55 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$) [165], et du silicium ($CTE_{Si} \sim 2,6 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$) [164]. Les contraintes aux interfaces engendrent des fissures du *liner* d'oxyde qui subit des contraintes élevées à la fois thermique et mécaniques exercées par le volume conséquent de cuivre dans le TSV et le substrat silicium. Les contraintes les plus élevées sont localisées en fond de via où la majorité des fissures du *liner* et/ou du silicium ont été observées, fig.23, ce qui provoque des fuites de courant significatives.

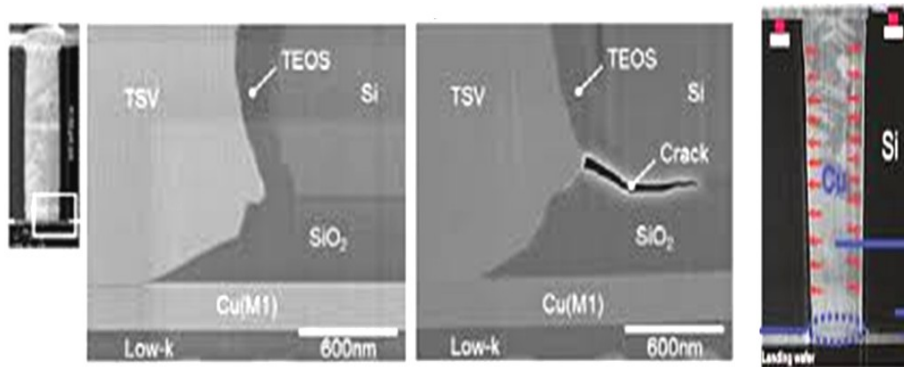


Fig.23 : Fissure entre Cu/SiO₂, Cu/Si.

Ces considérations ont abouti à la définition d'une « zone interdite » ou *keep-out zone (KOZ)*, à proximité du via où aucun dispositif actif ne peut être présent. Ceci affecte directement la densité d'intégration car cette zone est proportionnelle au diamètre du TSV, fig.22.b.

La métallisation par MOCVD est une technique adaptée à ces applications, car elle est moins dépendante du profil de la structure à revêtir, cette technique offre une conformité nettement supérieure qu'en PVD et permet ainsi de s'affranchir de la repulvérisation très énergétique employée pour recouvrir les flancs en fond de via. Le dépôt électrolytique nécessite une épaisseur minimum et continue de 50-100 nm pour amorcer la réaction. Cet objectif est envisageable avec un dépôt par voie chimique et permettrait de diminuer les contraintes thermo-mécaniques sur le haut et le fond du via.

II.3.1.4 Microstructure / Electromigration

La défaillance des interconnexions peut provenir de défauts de fabrication, dans ce cas des améliorations de production peuvent pallier ce problème, mais elle peut également être induite par le vieillissement des circuits pendant son fonctionnement. Lors de la conception des circuits, la définition des dimensions des transistors et interconnexions permet de définir les limites d'utilisation des circuits. Notamment en prenant en compte la densité de courant maximale dans les interconnexions, qui a une influence majeure sur l'électromigration. Lorsque le dispositif est sous tension, le flux d'électrons induit un déplacement des atomes métalliques et peut engendrer la

formation de cavité et même de rupture électrique de la ligne. Ce phénomène se produit essentiellement à cause d'une forte densité de courant, spécifique aux circuits 3D. Ce déplacement des atomes est d'autant plus facilité par la présence d'imperfections dans le cristal. Les dislocations, zones de discontinuité et les interfaces entre les cristallites (ou joint de grain) sont des zones de diffusion privilégiées. Plusieurs études ont mis en évidence l'influence de la microstructure sur l'électromigration. La résistance du cuivre à l'électromigration a été évaluée et s'avère être quatre fois plus élevée pour une microstructure dont les grains sont orientés selon la direction $\langle 111 \rangle$ par rapport à la direction $\langle 200 \rangle$ [14].

II.3.1.5 Adhérence

Le nitrure de titane (TiN) a été choisi comme matériau barrière à la diffusion du cuivre, le coefficient de diffusion du cuivre dans le TiN est en effet faible, il est un candidat idéal pour les propriétés barrières. D'un point de vue plus pragmatique, l'adhérence de la *seed layer* sur le film barrière est primordial afin d'éviter une délamination, particulièrement lors de l'étape de polissage. Le dépôt par voie chimique subit une influence du mode de croissance du film sous-jacent.

Celui-ci a toute son importance car l'amélioration de la performance des lignes métalliques contribue à la résistance à l'électromigration qui est influencée par la vitesse de déplacement des atomes de cuivre, qui peut être réduite grâce à une adhérence élevée à l'interface. La vitesse de croissance de la cavité est en effet étroitement liée à l'énergie d'adhésion interfaciale. [203]-[205].

La croissance de cuivre par MOCVD sur TiN est étudiée depuis de nombreuses années, en laboratoire ou dans des réacteurs de type 200 mm. Le précurseur le plus étudié est le $\text{Cu}(\text{hfac})(\text{VTMS})$. Sa volatilité élevée est due à la présence de fluor, qui présente l'inconvénient de réagir avec le TiN et conduit à la formation de sous-produits de réactions fluorés non volatils, qui entravent la formation de liaisons entre le Cu et le TiN, et expliquerait les problèmes d'adhérence entre les deux matériaux [19]. La réaction de dépôt par dismutation induit un faible rendement de 50% (Chap. III. §.I). Pour ces deux raisons majeures, une alternative de dépôt s'avère être un réel besoin pour les TSV à fort facteur de forme, dans un réacteur 300 mm.

II.3.2 Conclusion

La métallisation des TSV est composée d'étapes élémentaires interdépendantes. L'étape de dépôt de la sous-couche conductrice de cuivre dépend fortement de l'état de surface du TSV après la gravure profonde du silicium, notamment sa géométrie mais également la rugosité et les défauts de type *scalloping*. Le dépôt d'un matériau diélectrique qui assure l'isolation électrique entre les vias réduit le facteur de forme

initial. Le film barrière choisi pour maintenir l'intégrité du silicium et des composants actifs est très résistif. La *seed layer* déposée sur ce matériau doit être idéalement conforme et continue le long du TSV afin de favoriser un dépôt électrolytique de cuivre sans cavité. L'élimination de l'excès de cuivre par polissage mécanico-chimique requiert une adhérence de cet empilement Si/SiO₂/TiN/Cu, afin d'éviter toute délamination.

La technique de dépôt de cuivre par MOCVD décrite dans le chapitre II a été choisi pour cette étude afin de pouvoir offrir un revêtement à relativement basse température pour répondre aux exigences du « *Via Last* » soit à 200°C et à la fois conforme et continue pour les spécificités du « *Via Middle* » avec des TSV d'aspect ratio plus agressifs, et/ou de faibles diamètres.

Chapitre I :

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [9]-<https://newsroom.intel.com/news/2019-intel-investor-meeting/#gs.lqr9b0>
- [14]-C. Ryu, A.L.S. Loke, Proceedings of IEEE International Reliability Physics Symposium, pp. 201-205, 1997.
- [19]-Y.S Kim, Y. Shimogaki, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 40, pp. L 1380–L 1383, 2001.
- [47]-A. M. Turing, “Computing Machinery and Intelligence”, Mind 49: 433-460, 1950.
- [54]-N.Magen, A. Kolodny, Proceedings “Interconnect-power dissipation in a microprocessor”, Conference: 6th International Workshop on System-Level Interconnect Prediction, France, 2004.
- [71]-<https://www.industrie-techno.com/article/silicium-la-loi-de-moore-s-essouffle.25462>
- [72]-J. Schmitz, « State of the art in Microfabrication » University of Twente, 2014.
- [73]-G. Moore, Electronics 38(8), 114, 1965.
- [74]-F. Laermer, Patent N° US 6,531,068 B2, 2003.
- [76]-<http://www.spinograph.org/blog/why-nanoelectronics-better-microelectronics>
- [83]-C. Saunier, Rapport sur l'évolution du secteur de la micro/nanoélectronique, 2008.
- [92]-L. Djomeni, T. Mourier, Microelectronic Engineering, Vol.120, pp.127-132, 2014.
- [98]-W. Shockley, brevet “Semiconductive Wafer and Method of Making the Same » déposé en 1958 et accordé en 1962.
- [133]-P. L. Pai and C. H. Ting, IEEE Electron Device Lett, 10 (9) 423, 1991.
- [164]-www.owl.net.rice.edu/~msci301/ThermalExpansion.pdf
- [165]-<https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1114>.
- [175]-K.H. Lu, S.K Ryu, Electronic Components and Technology Conference, 2010.
- [185]-F. von Trapp, “From the Ashes of Moore’s Law: More than Moore Has Arrived”, <https://www.3dincites.com/2016>.
- [186]-<http://mantravlsi.blogspot.com/2014/10/flip-chip-and-wire-bonding.html>.
- [196]-IEDM 2011, <https://semimd.com/chipworks/2011/12/07/iedm-2011-ibm-displays-via-middle-tsv-process-for-die-stacking/>
- [203]-M. Lane, E. Liniger, Journal of Applied Physics Vol. 93, 1417, 2003.

- [205]-J. Lloyd, M. Lane, IEEE Transactions on Device and Materials Reliability 5(1):113-118, 2005.
- [211]-Z. Xu, A. Beece, IEEE International 3D System Integration Conference (3D IC), San Francisco, CA, Sept. 2009, DOI: 10.1109/3DIC.2009.5306543.
- [232]-Z. Xu, J. Lu, IEEE Transactions on Semiconductors Manufacturing Vol. 26, N°.1, Feb. 2013.
- [234]-Lau, J. H., C. K. Lee, C. S. Premachandran, and A. Aibin, Advanced MEMS Packaging, McGraw-Hill, New York, NY, 2010.
- [344]-The International Technology Roadmap for Semiconductors 2.0. 2015. [https://www.semiconductors.org/clientuploads/Research_Technology/ITRS/2015/0_2015%20ITRS%202.0%20Executive%20Report%20\(1\).pdf](https://www.semiconductors.org/clientuploads/Research_Technology/ITRS/2015/0_2015%20ITRS%202.0%20Executive%20Report%20(1).pdf)
- [348]-S. Esmaeili, K. Lilienthal, Materials for Advanced Metallization Conference, Milano, 2018.
- [349]-H. Philipsen, W. Monnens, Materials for Advanced Metallization Conference, Milano, 2018.
- [585]-M. Fuechsle, J-A. Miwa, S. Mahapatra, Nature Nanotechnology vol.7, pages 242–246, 2012.
- [587]-John H. Lau, CPMT Distinguish Lecture, San Diego Chapter, February 23, 2015.

Chapitre I :

LISTE DES FIGURES

Fig.1 : Applications issues des semi-conducteurs MEMS, 3D-IC.....	5
Fig.2 : Garry Kasparov contre « Deep blue », IBM, 1996-1997.....	6
Fig. 3: Croissance exponentielle des puissances de calcul des processeurs.....	6
Fig.4 : a) Schéma d'un transistor MOS, b) Illustration de la technologie CMOS [72].....	7
Fig.5 : Evolution du nombre de transistors, des performances et du coût par puce.....	9
Fig.6: Evolution du nœud technologique en fonction du temps et du coût [70]-[71].....	10
Fig.7 : Emergence des circuits hétérogènes 3D. Source : <i>3D in cities</i> [185].....	11
Fig.8 : Intégration SoC.....	12
Fig.9: Connexion de puces par <i>Wire Bonding</i> [587] ou <i>Flip-Chip</i> [186].....	13
Fig.10 : a) “Deep pits” 1958, b) TSV intégrés en 2011 par IBM 45nm [196].....	13
Fig.11 : a) TSV, RDL : Novellus-IBM, 2010, b) 3D-IC : CEA-Léti 2017, c) 28nm FPGA, TSV AR10, 4RDL, μ bumps :Xilinx/UMC/SPIL 2014.....	14
Fig.12: Evolution des CMOS <i>image sensors</i> avec TSV, Source : <i>System Plus</i>	15
Fig.13 : a) Die staking, b) HBM 2 ^{ème} génération, Samsung, AMD.....	16
Fig.14 : 3D-IC Monolithique.....	17
Fig.15 : a) Performances, PoP vs 3D TSV, Samsung, 2014, b) Emergence des dispositifs avec intégration de la technologie TSV, Source : <i>Yole</i>	18
Fig.16: Schéma d'Intégration “ <i>Via First</i> ”, “ <i>Via Middle</i> ”, “ <i>Via Last</i> ”.....	20
Fig.17 : Exemple de déformation du substrat aminci.....	21
Fig.18 : Gravure du TSV suivant le procédé Bosch™.....	23
Fig.19 : Métallisation du TSV.....	24
Fig.20 : Conformité, aspect ratio du TSV.....	25
Fig.21 : Limites du dépôt par PVD d'un TSV de facteur de forme 8:1.....	25
Fig.22: a) Illustration du rapport de dimensions entre les TSV et le CMOS pour les intégrations « <i>Via Last</i> », « <i>Via Mid-process</i> », b) Influence du diamètre du TSV sur la KOZ.....	26
Fig.23 : Fissure entre Cu/SiO ₂ , Cu/Si.....	27

Chapitre II :

TECHNIQUES DE DEPOT DE CUIVRE POUR LA METALLISATION DES TSV ET METHODES DE CARACTERISATION DES FILMS MINCES.

Chapitre II :

TECHNIQUES DE DEPOT DE CUIVRE POUR LA METALLISATION DES TSV ET METHODES DE CARACTERISATION DES FILMS MINCES.

I. Techniques de dépôt cuivre.....	37
I.1 Dépôt physique en phase vapeur.....	37
I.2 Dépôt par voie chimique	40
II. Dépôt d'un film <i>seed layer</i> de cuivre par MOCVD.....	43
II.1 Principe	43
II.2 Mécanisme de la CVD.....	44
II.2.1 Transport des espèces	45
II.2.2 Régime de convection forcée	45
II.2.3 Régime de convection naturelle	46
II.2.4 Couche Limite	47
II.2.5 Diffusion dans la couche limite	49
II.2.6 Cinétique de réaction	50
II.2.7 Distance de diffusion	51
II.3 Régime de dépôt	52
II.3.1 Régime Cinétique	52
II.3.2 Régime Diffusionnel	52
II.3.3 Réactions en phase gazeuse	53
II.4 Adsorption	53
II.4.1 Physisorption	53
II.4.1.a Les interactions dipôle-dipôle, effet Keesom	53
II.4.1.b Interaction dipôle-dipôle induit, effet Debye	53
II.4.1. c Interaction dipôle induit-dipôle induit, ou Forces de dispersion de London..	54
II.4.2 Chimisorption	55
II.5 Diffusion de surface	56

II.6 Mécanisme de Nucléation / Croissance / Coalescence	57
II.6.1 Aspect Cinétique	57
II.6.1.a Mode de Nucléation/Croissance	57
II.6.1.b Agglomération	59
II.6.1.c Coalescence	61
II.6.2 Aspect thermodynamique	61
II.6.2.a Nucléation, Croissance	62
II.6.2.b Adhésion	65
III. Méthodes de caractérisation des films minces	67
III.1 Morphologie et Conformité - MEB	67
III.2 Composition - / XPS / WDXRF / Auger / EDX / TEM	68
III.3 Microstructure - XRD	71
III.4 Rugosité - AFM	71
III.5 Résistivité - Méthode 4 pointes	72
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	73
LISTE DES FIGURES.....	75

Chapitre II :

TECHNIQUES DE DEPOT DE CUIVRE POUR LA METALLISATION DES TSV ET METHODES DE CARACTERISATION DES FILMS MINCES.

La métallisation des TSV est composée de plusieurs étapes élémentaires. Ce chapitre est consacré à la description des techniques de dépôt de cuivre adaptées à leur remplissage et plus particulièrement la technique MOCVD choisie pour cette étude ainsi qu'à la description des techniques de caractérisations des films métalliques minces.

I. Techniques de dépôt cuivre

I.1 Dépôt physique en phase vapeur

Le dépôt physique en phase vapeur ionisée, iPVD (*ionized Physical Vapor Deposition*), est une optimisation du dépôt par pulvérisation cathodique magnétron. Celui-ci est très répandu dans le milieu de la microélectronique, il est considéré comme une référence. L'iPVD est une technique de dépôt développée pour les structures à fort aspect ratio qui nécessitent des dépôts de films minces métalliques plus conformes, notamment sur les flancs.

Un réacteur type de dépôt par pulvérisation ionisée est décrit sur la figure 1. La cible métallique joue le rôle de la cathode et le porte-substrat représente l'anode. Le dépôt par pulvérisation consiste à arracher la matière que l'on souhaite déposer sur le substrat en bombardant une cible métallique avec des particules très énergétiques tout en contrôlant la trajectoire des particules grâce à un champ électrique. On applique une tension en courant continu DC (*Direct Current*) entre la cible et le substrat afin d'ioniser les particules du gaz neutre introduites dans le réacteur, généralement de l'argon (Ar).

Lorsque les ions Ar^+ bombardent la cible, plusieurs phénomènes se produisent alors : l'émission d'électrons secondaires, la réflexion d'une partie des ions et l'arrachement d'atomes constituant la cible par transfert d'énergie cinétique (pulvérisation). Les électrons secondaires possèdent une énergie liée à la tension appliquée entre l'anode et la cathode, ils permettent l'entretien de la décharge électrique et l'augmentation du degré d'ionisation du plasma. Le rendement de pulvérisation est fonction de l'énergie des ions incidents et de l'énergie de liaison des atomes en surface de la cible. Les aimants disposés au-dessus de la cible génèrent un champ magnétique

orienté perpendiculairement au champ électrique. Ils assurent une densification du plasma magnétron au voisinage de la cible, et augmentent son degré d'ionisation.

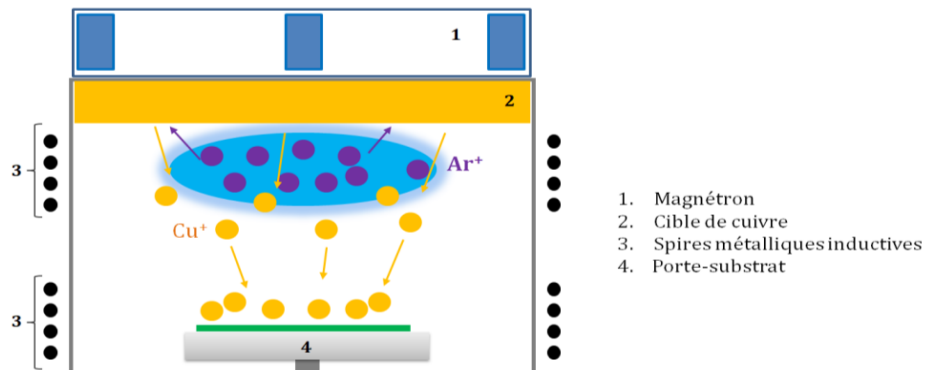


Fig. 1 : Schéma d'un réacteur iPVD.

Les particules ionisées qui constituent le plasma d'argon sont attirées par la cible et entraînent l'arrachement de matière (électriquement neutres) et leur pulvérisation sur le substrat. Les atomes sont éjectés de la cible avec une distribution angulaire, fig.2, qui peut être réduite en modifiant la géométrie du réacteur, et particulièrement en augmentant la distance entre la cible et le substrat. La directionnalité du flux est contrôlée en polarisant le porte-substrat, grâce à un générateur radio-fréquence (RF), ce qui permet d'accélérer les ions vers le substrat, (*wafer*).

La technique d'iPVD repose sur la création d'un plasma secondaire de type ICP (*Inductively Coupled Plasma*). Des spires d'induction métalliques alimentées en haute fréquence RF (13,56 MHz), sont utilisées pour augmenter le rendement de la pulvérisation. Sur la figure 1, une première série de spires sont positionnées sur la partie supérieure du réacteur, elles permettent d'appliquer un champ magnétique proche de la cible afin de contrôler le degré d'ionisation des atomes pulvérisés. Une seconde série de spires est située à hauteur du porte-substrat, elle permet d'accélérer les ions et de les diriger perpendiculairement au substrat. Ce confinement des ions dans la gaine plasma permet d'améliorer l'uniformité du dépôt sur la plaque.

Les principaux avantages de cette technique de pulvérisation sont :

- le grand choix de matériaux,
- la basse température du dépôt,
- les vitesses de dépôt élevées,
- la pureté du dépôt,
- la facilité de mise en œuvre.

Les inconvénients majeurs sont :

- les effets d'ombrage dans les structures, liés au flux directionnel.

- la non-uniformité sur la plaque, liée à la distribution angulaire des atomes pulvérisés fig.2. Celle-ci est fonction de l'énergie des ions incidents, et de la puissance appliquée sur la cible.

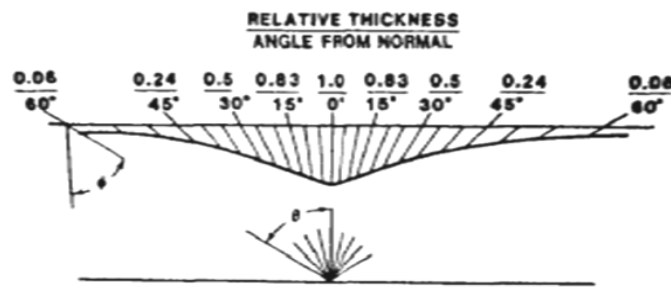


Fig. 2 : Distribution angulaire des atomes pulvérisés.

- Un bombardement inhomogène de la cible se révèle par une érosion localisée, fig.3, liée à la force de Lorentz maximale lorsque le champ électrique est perpendiculaire au champ magnétique. Cela engendre une perte relativement importante en terme de consommation de la cible, et peut également influencer l'uniformité du dépôt sur la plaque.



Fig. 3 : a) Cible cuivre, b) Cible cuivre érodée.

- Bien que la conformité soit améliorée dans le cas de la PVD ionisée, cette technique de pulvérisation en phase vapeur reste limitée par la géométrie du réacteur pour des structures complexes à revêtir. Dans le cas des TSV à fort aspect ratio, la faible conformité du dépôt peut être améliorée en augmentant la tension de polarisation, afin d'obtenir un effet dit de repulvérisation (resputtering) de la matière présente en excès en fond de structure, vers les flancs. Cependant cette technique n'est pas adaptée pour les TSV de diamètres $\leq 1\mu\text{m}$, ou avec un facteur de forme supérieur à 8:1, soit $10\mu\text{m}$ de diamètre pour $80\mu\text{m}$ de profondeur, fig.4.
- Dans le cas du dépôt de cuivre par PVD, le plasma est très énergétique, le contrôle de la température du substrat est essentiel, afin d'éviter les phénomènes d'agglomération, entraînant une discontinuité du film.

- Enfin le dépôt par pulvérisation étant très énergétique, les particules arrivant sur la plaque ont une énergie cinétique non négligeable qui engendre de fortes contraintes dans le matériau.

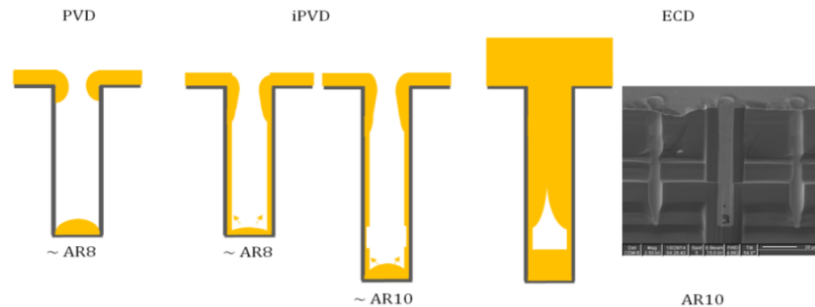


Fig. 4 : Influence des limites du dépôt *seed layer* de cuivre par PVD et iPVD, sur le remplissage ECD.

I.2 Dépôt par voie chimique

Le dépôt par voie chimique repose sur des réactions de surface, conduisant à un dépôt préférentiellement sur le substrat, ce qui accroît la conformité du dépôt, et permet de développer des procédés sélectifs. Parmi les techniques de dépôt par voie chimique, prometteuses pour le revêtement de structures complexes, on distingue :

- La technique de dépôt par CVD

La technique de dépôt par voie chimique en phase vapeur CVD (*Chemical Vapour Deposition*) consiste en une réaction entre un précurseur et des co-réactifs, introduits simultanément, afin d'aboutir au dépôt désiré localement sur le substrat. Ce principe de dépôt par CVD est décliné en plusieurs techniques, dont le dépôt CVD basse pression (*LPCVD : Low pressure CVD*) qui offre une bonne uniformité et permet le traitement des deux faces de plusieurs wafers simultanément. Nous pouvons également citer le dépôt assisté par plasma du type PECVD (*Plasma Enhanced CVD*) qui permet, par dissociation et ionisation des réactifs, d'augmenter les vitesses de dépôt en maintenant une température du substrat basse. Le mécanisme de la CVD ainsi que le dépôt par MOCVD sont décrits dans le paragraphe III.

- La technique de dépôt par ALD

Le dépôt, par couche atomique ou ALD (*Atomic Layer Deposition*), est une technique issue de la CVD, adaptée aux dépôts de matériaux inorganiques, oxydes, nitrures et quelques métaux. Elle consiste à répéter une séquence qui se décompose en quatre étapes principales, fig.5, dont :

- L'introduction du 1^{er} réactif « R1 » : réaction auto-limitée entre « R1 » et la surface.

- Purge, afin d'éliminer l'excès de réactifs « R1 » et les sous-produits de réactions.
- L'introduction du 2nd réactif « R2 »: réaction auto-limitée entre « R2 » et la surface.
- Purge, afin d'éliminer l'excès de réactifs « R2 » et les sous-produits de réactions.

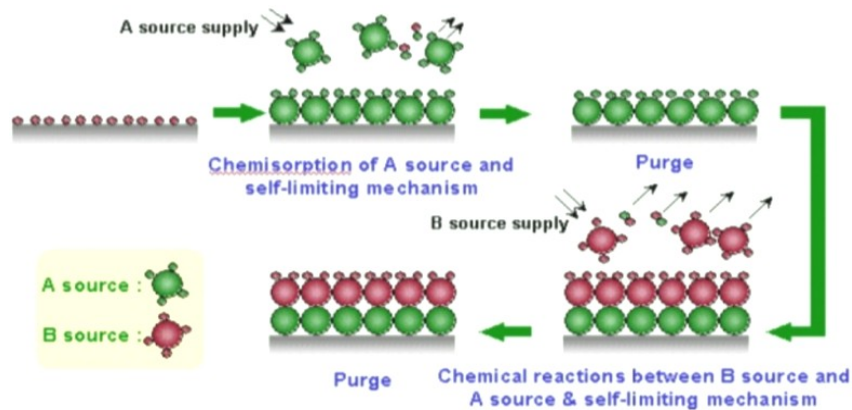


Fig. 5 : Principe du dépôt par ALD [140].

Les avantages indéniables de cette technique sont le contrôle à l'échelle atomique de l'épaisseur et l'excellente conformité. L'inconvénient majeur reste malgré tout, les vitesses de dépôt limitées (quelques nm/h) [140], qui se traduisent par un temps de traitement extrêmement élevé par rapport à des techniques de dépôt par CVD ou PVD. Ceci induit un coût non négligeable qui peut se justifier par un besoin de films ultra-minces (quelques nm) ou des applications à fortes valeurs ajoutées mais pas pour des TSV pour lesquels l'aspect économique est un paramètre fondamental. Aujourd'hui il n'existe pas de solution de dépôt de cuivre pour les TSV par ALD en vue d'une industrialisation.

- L'électrogreffage chimique

L'électrogreffage chimique, eGTM, est une solution alternative en développement qui se révèle être une technique prometteuse de dépôt de *seed layer* de cuivre pour les TSV à facteurs de forme élevés (AR 40 :1). Cette technique est nommée « eG^{3D} Seed », il s'agit d'un procédé électrochimique qui consiste à faire croître un film polymère sur des surfaces conductrices ou semi-conductrices. Puis de fonctionnaliser ce polymère par électrogreffage, en présence d'un précurseur spécifique. Cette technique permet de créer des films conformes sur des topographies complexes. Aujourd'hui elle est surtout utilisée pour « réparer » les films *seed layer* de cuivre déposées par PVD, avant électrolyse, on parle de procédé « Seed Repair ».

- L'électrodeposition

Le dépôt électrolytique (*ECD : Electrochemical Deposition*), permet le remplissage des TSV, il repose sur des réactions chimiques en phase liquide en utilisant des électrolytes composés de sulfate de cuivre, qui représente l'apport en ions Cu²⁺ et

d'acide sulfurique qui assure la conductivité du milieu et la régulation de la concentration en Cu^{2+} dans la solution. Le wafer est positionné dans une cellule électrolytique. Le dépôt est obtenu via le passage d'un courant électrique dans ces électrolytes qui jouent le rôle de l'anode, les ions Cu^{2+} sont réduits sur le *wafer* qui représente la cathode, fig.6.

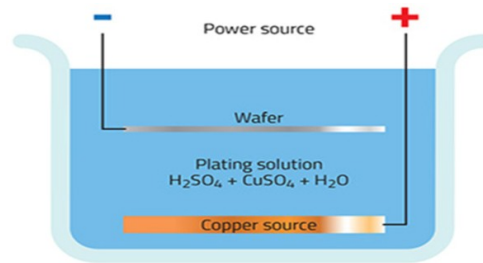


Fig. 6 : Principe de l'électrolyse cuivre [147].

Ces électrolytes sont associés à des additifs déterminants dans le mécanisme de remplissage dit «*bottom-up*» des TSV, fig. 7. Leur géométrie impose de favoriser la croissance en fond de via tout en inhibant la croissance sur les flancs afin d'éviter une fermeture prématurée du via et la formation de cavités, ou *voids*. Parmi ces additifs, les inhibiteurs, appelés «*suppresseurs*» et les agents nivelants vont ralentir respectivement la croissance du cuivre sur les parois verticales et sur le sommet de la géométrie. Les supresseurs utilisés sont des polymères tensioactifs de type PEG (polyéthylène glycol). Lorsqu'ils sont introduits dans une solution constituée d'ions Cl^- , Cu^{2+} , il y a formation d'un composé PEG-Cu-Cl en surface, empêchant ainsi l'accès aux ions Cu^{2+} [148]. L'accélérateur (composés soufrés de type mercapto-sulfo propyl de sodium), favorise quant lui la réaction de dépôt par réduction des ions Cu^{2+} en Cu^+ et le déplacement du suppresseur. Enfin le nivelant permet de contrôler localement la croissance en haut du via, par le contrôle de la densité de courant et ainsi maîtriser l'excédent de cuivre (*overburden*) en haut du TSV. Les nivelants utilisés sont des polymères contenant des groupes de type amines, imines ou imides.

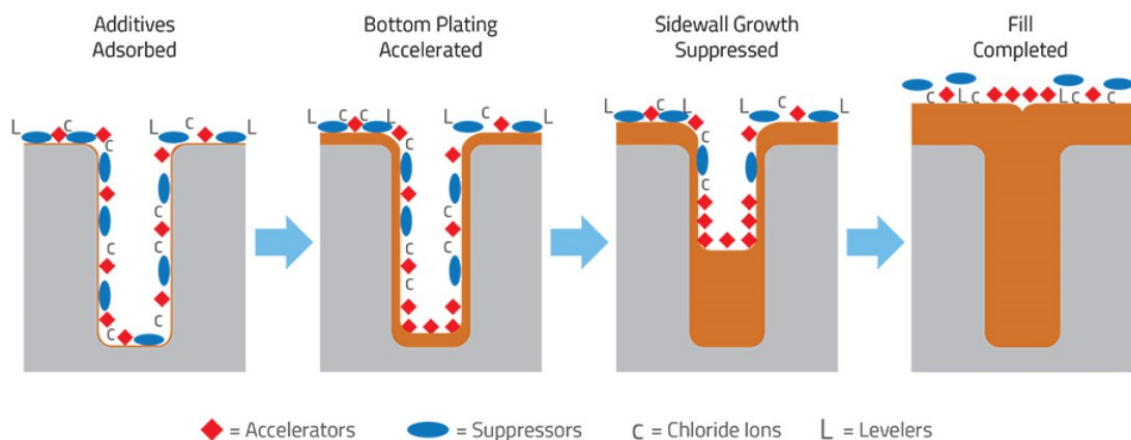


Fig. 7 : Action des additifs lors du remplissage des TSV [147].

La géométrie du TSV implique un équilibre entre l'introduction coordonnée des différents électrolytes, leur diffusion et un contrôle du transport des espèces, ainsi que de l'uniformité de la densité de courant jusqu'en fond de via. Le suppresseur s'adsorbe rapidement et sature la surface en cuivre, l'accélérateur s'adsorbe lentement mais crée des liaisons fortes avec la surface et déplace ainsi les molécules d'inhibiteur, faiblement liées. En fond de via, au fur et à mesure de la croissance du cuivre, les dimensions du via diminuent, ce qui entraîne une accumulation d'électrolytes de type accélérateur, qui favorise l'augmentation localisée de la vitesse de dépôt.

Nous intuitions ici l'importance de la couche d'amorçage par électrolyse sur un plan géométrique. Elle doit non seulement être continue pour assurer une réaction électrolytique sans défaut, mais également être conforme afin de limiter la chute ohmique dans le TSV. Celle-ci peut être amplifiée lorsque la *seed layer* est en effet peu conforme car ceci engendre une augmentation de la résistance d'accès au fond du via et provoque une instabilité du déclenchement des mécanismes décrits précédemment.

II. Dépôt d'un film *seed layer* de cuivre par MOCVD

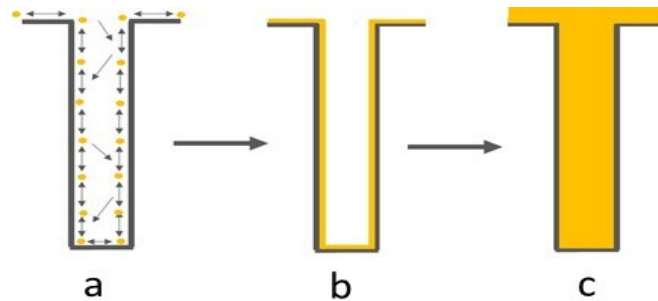
II.1 Principe

La technique de dépôt par MOCVD : *Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*, est une technique de dépôt de films obtenus via le transport en phase gazeuse d'une molécule volatile ou précurseur moléculaire. Sa décomposition thermique à la surface d'un substrat aboutit à la formation du matériau solide non-volatile. Le transport est assuré par un gaz vecteur neutre. Des co-réactifs de type réducteur et/ou oxydant peuvent contribuer à la décomposition du précurseur. Un précurseur moléculaire ou complexe de coordination est une molécule contenant au moins un métal lié à un ou plusieurs ligands carbonés (atome, ion ou molécule) via une liaison covalente de coordination. Cette interaction métal-ligand est du type acide/base de Lewis. Les ligands ont une fonctionnalité chimique et sont choisis afin d'influer sur la stabilité thermodynamique de la molécule notamment grâce à la denticité du ligand, mais également sur sa volatilité, ou la méthode de dissociation de la molécule et ainsi sur la pureté du film obtenu. Le dépôt chimique en phase vapeur repose essentiellement sur :

- la mécanique des fluides : le transport des espèces vers le substrat, à travers la couche limite, l'élimination des espèces non adsorbées et les éventuels sous-produits de réactions.
- la thermodynamique
- la cinétique chimique

Cette technique permet le dépôt d'une grande variété de métaux mais surtout elle assure le traitement de la surface à recouvrir avec une probabilité de réaction quasi équivalente, si l'on considère que le transport de matière est correctement assuré. Cette

méthode de dépôt isotrope, offrant une excellente conformité, est adaptée aux structures complexes, notamment les interconnexions de type TSV, comme illustré sur la figure 8. La conformité du dépôt a été décrite précédemment dans le Chapitre I.



- a- Dépôt isotrope par CVD via des réactions successives de diffusion et réflexion en surface.
- b- Obtention d'un revêtement CVD conforme.
- c- Remplissage homogène par électrodéposition.

Fig.8 : Schéma simplifié du remplissage des TSV via une *seed layer* déposée par CVD.

II.2 Mécanisme de la CVD

La croissance par CVD implique plusieurs paramètres, entre autres ; la température, la pression, la composition de la phase gazeuse, le ratio des flux gazeux, la géométrie du réacteur. Afin de comprendre les mécanismes réactionnels, il est nécessaire de considérer à la fois la phase gazeuse, zone dans laquelle les transports de matière et de chaleur seront prédominants et la surface, zone de réaction de dépôt qui est principalement régie par l'adsorption des espèces gazeuses, leur diffusivité et leur propriétés de désorption.

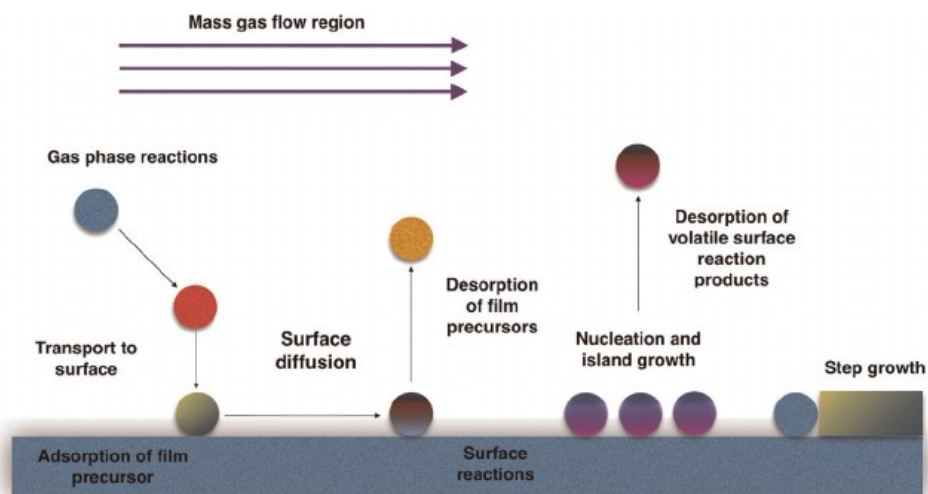


Fig.9 : Mécanisme de la CVD - [89]

Les principales étapes de la CVD sont schématisées sur la figure 9 et se décomposent ainsi:

- Une fois les réactifs introduits dans l'enceinte du réacteur, les premières réactions chimiques peuvent avoir lieu en phase gazeuse et engendrent de nouvelles espèces réactives ou intermédiaires de réaction.
- En parallèle, un transport des espèces gazeuses vers le substrat via leur diffusion à travers la couche limite.
- L'adsorption des adatoms par physisorption ou chimisorption.
- Entrent alors en compétition plusieurs étapes ; la diffusion de surface, les réactions chimiques permettant la nucléation et/ou incorporation à un plan cristallin afin d'assurer la croissance du film souhaité.
- Ainsi que la désorption des ligands et sous-produits de réaction gazeux, et leur diffusion à travers la couche limite et leur élimination via le pompage.

Chacune de ces étapes a un impact sur la vitesse de croissance, celle-ci est donc déterminée par l'étape limitante [170].

II.2.1 Transport des espèces

Une fois les réactifs introduits dans l'enceinte du réacteur, leur transport est influencé par :

- Le design du réacteur
- La convection forcée due à un gradient de pression, entre la pression d'injection des réactifs gazeux et la pression de pompage.
- La convection libre due à un gradient de température dans l'enceinte du réacteur.
- La diffusion des espèces gazeuses vers le substrat à travers la couche limite, due au déplacement aléatoire des molécules suivant un gradient de concentration.

II.2.2 Régime de convection forcée

On peut caractériser l'écoulement du flux gazeux, dans l'enceinte du réacteur, par le calcul du nombre de Reynolds (Re) [809], qui représente le rapport entre les forces d'inertie et de viscosité :

$$Re = \frac{\rho \cdot V_{in} \cdot L}{\mu}$$

- ρ : Masse volumique du gaz (kg.m^{-3})
- V_{in} : Vitesse d'injection du gaz (m.s^{-1})
- μ : Viscosité dynamique du gaz (Pa.s)
- L : Dimension caractéristique du réacteur (m).

Si $Re < 2000$, l'écoulement est laminaire, celui-ci favorise un dépôt reproductible et uniforme en homogénéisant la température du milieu réactionnel, les distributions de concentration des réactifs et des vitesses de transport de matière.

Si $Re > 5400$, le régime est turbulent, domaine pour lequel la diffusivité du fluide et le transfert de chaleur sont intensifiés, mais les instabilités de vitesse du flux et de concentrations prédominantes dégradent fortement l'uniformité du dépôt.

Si $2000 < Re < 5400$, le régime est dit transitoire.

La viscosité dynamique est dépendante de la température, elle sera calculée suivant la loi semi-empirique de Sutherland [39]:

$$\frac{\mu_T}{\mu_{T_0}} = \sqrt{\frac{T}{T_0}} \cdot \frac{1 + \frac{C}{T_0}}{1 + \frac{C}{T}}$$

- μ_T : Coefficient de viscosité dynamique à la température T (Pa.s).
- μ_{T_0} : Coefficient de viscosité dynamique à 20°C (Pa.s).
- C : Coefficient de Sutherland.

II.2.3 Régime de convection naturelle

La convection naturelle traduit le mouvement du flux gazeux dû aux variations de la masse volumique avec la température [64]. Le calcul du nombre de Rayleigh (Ra), permet de déterminer l'influence de la convection naturelle dans l'enceinte du réacteur. Il dépend du nombre de Prandtl (Pr), qui est défini comme le rapport entre la diffusion de quantité de mouvement et la diffusion de chaleur, et du nombre de Grashof (Gr) qui représente l'équilibre entre les forces de poussée et les forces de viscosité [62]. Ainsi :

$$Pr = \frac{\mu \cdot C_p}{D_{th}} = \frac{\nu}{D_{th}} \quad ; \quad Gr = \frac{g \cdot \beta \cdot \Delta T \cdot H^3}{\nu^2}$$

$$Ra = Gr \cdot Pr = \frac{g \cdot \beta}{\nu \cdot D_{th}} \cdot \Delta T \cdot H^3$$

- g : Accélération gravitationnelle ($m^2.s^{-1}$).
- β : Coefficient de dilatation thermique volumique du gaz (K^{-1}).
- ν : Viscosité cinématique ($m^2.s^{-1}$).
- D_{th} : Diffusivité thermique ($m^2.s^{-1}$).

- $\Delta T = (T_s - T_\infty)$ (K) avec T_s : Température de la paroi et T_∞ : Température du gaz loin de la paroi.
- H : Distance caractéristique (m).

Lorsque $Ra < 1000$, il n'y a pas de convection. Pour $Ra < 1700$, l'équilibre est instable. Lorsque le nombre de Rayleigh est compris entre 1700 et 10^4 , le flux gazeux est laminaire. Il est turbulent si $Ra > 10^5$.

La vitesse de convection naturelle, notée U ($m.s^{-1}$), dépend fortement des dimensions du réacteur, notamment de la distance entre le système d'injection et le substrat (H) :

$$U = \frac{D_{th}}{H} \cdot \sqrt{Ra}.$$

Nous démontrerons dans le Chapitre IV, que nos conditions de dépôts nous permettent de considérer que nous sommes en régime laminaire et que la convection naturelle peut être négligée.

II.2.4 Couche Limite

Par souci de simplification, on considère que le flux gazeux est constitué de deux phases distinctes, comme schématisé sur les figures 10 et 11. Tout d'abord, la couche limite de faible épaisseur, une zone dite de transition, dans laquelle il existe un gradient de concentration des espèces réactives dû à leur consommation en surface. En régime laminaire et dans le cas d'une convection forcée, les forces de frottement, liées à la viscosité du mélange gazeux sont très élevées. Ainsi, il existe un gradient de vitesse linéaire du gaz, notée V_g , qui est nulle au contact du substrat puis augmente lorsque l'on s'éloigne de la surface et atteint une valeur constante notée, $V_{g\infty}$. La zone au-dessus de la couche limite correspond à la phase gazeuse, les forces de frottement sont considérées comme très faibles.

Pour les réacteurs horizontaux, et lorsque le flux gazeux est parallèle au substrat, en admettant que les forces de frottements et les forces d'inertie sont égales, l'épaisseur de la couche limite est donnée par : $\delta = a.(\mu.x / \rho.V_g)^{1/2}$ soit $\delta = a.(x/Re)^{1/2}$.

- a : Nombre adimensionnel.
- x : Longueur du substrat (m).
- μ : Coefficient de viscosité dynamique (Pa.s).
- ρ : Masse volumique du mélange gazeux ($kg.m^{-3}$).
- V_g : Vitesse linéaire du gaz ($m.s^{-1}$).
- Re : Nombre de Reynolds.

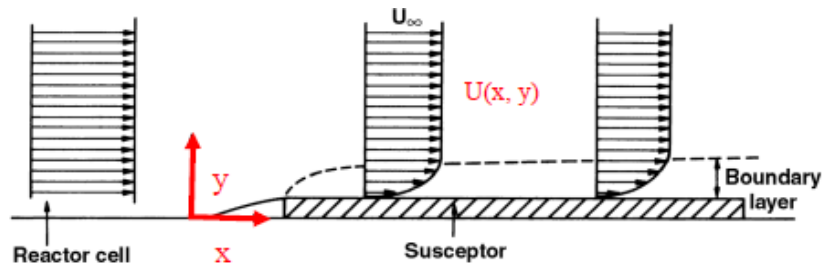


Fig. 10 : Epaisseur de la couche limite dans un réacteur horizontal [62].

La configuration des réacteurs verticaux à « Tête de douche » ou *Shower Head* (SH) assure la distribution des gaz avec un flux homogène et perpendiculaire à la surface du wafer comme schématisé sur la figure 11. Pour notre étude, nous utiliserons un système chauffé et à double injection afin d'introduire plusieurs gaz simultanément sans toutefois les mélanger avant leur arrivée dans l'enceinte du réacteur et ainsi éviter toutes réactions indésirables.

Le réacteur est composé de :

- Système de chauffage de la SH par circulation d'eau (1).
- Douche de distribution à double injection verticale des gaz (2).
- Substrat (3).
- Porte-substrat avec chauffage résistif (4).
- Porte de chargement du substrat (5).
- Evacuation des flux gazeux par pompage (6).
- Système de déplacement du substrat suivant l'axe Y - *Platen Lift* (7), qui permet d'ajuster le *spacing*: distance entre la *showerhead* et le substrat (mm) (H).

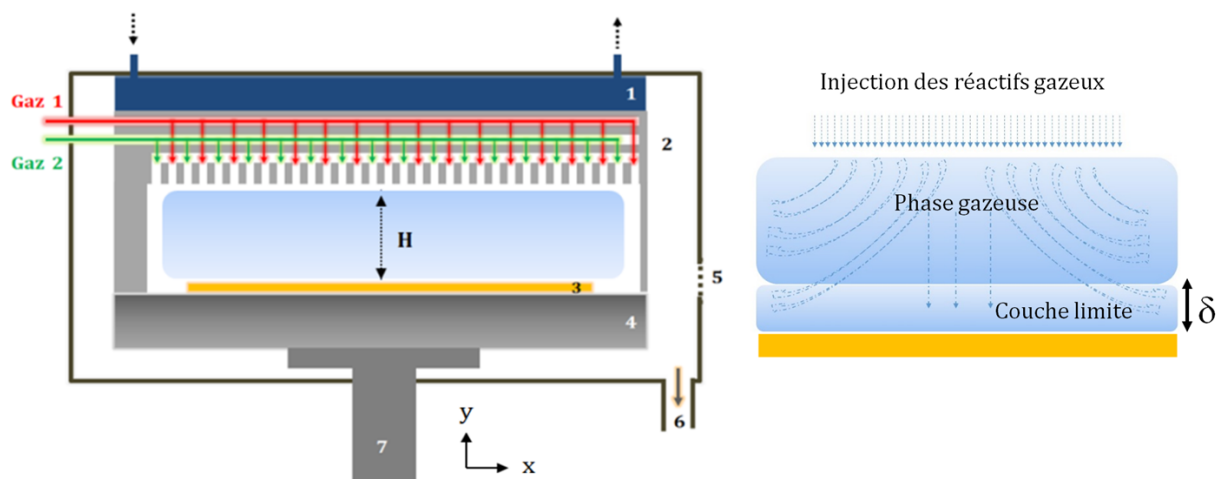


Fig.11 : Schématisation d'un réacteur CVD avec *showerhead* et du profil de distribution des gaz.

Ce type d'injecteur assure l'homogénéité de la concentration des espèces, selon l'axe x et favorise l'uniformité d'épaisseur et de composition du dépôt, grâce à une répartition radiale. La température et les concentrations varient selon l'axe y, l'homogénéité de ces paramètres est modulable en fonction du *spacing* qui correspond à la distance entre l'injecteur et le substrat, on la notera H. Le substrat est chauffé via le suscepteur ou porte-substrat. Dans le cas d'un substrat positionné perpendiculairement au flux gazeux, comme illustré sur la figure 11, l'épaisseur de la couche limite est donnée par [63] :

$$\delta \sim 3 \sqrt{\frac{\nu \cdot H}{V_{in}}}$$

- ν : Coefficient de viscosité cinématique du gaz ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Avec $\nu = \mu/\rho$.
- V_{in} : Vitesse d'injection initiale du flux gazeux ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$).

Le coefficient de diffusion des espèces gazeuses et l'épaisseur de la couche limite sont des critères qui régissent le transport des espèces.

II.2.5 Diffusion dans la couche limite

Le transport à travers la couche limite s'effectue par diffusion, qui est due à la migration des molécules sous l'effet de l'agitation thermique, selon une moyenne de mouvements aléatoires. La densité de flux de diffusion, J ($\text{mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), des espèces gazeuses vers le substrat est proportionnel au gradient de concentration et s'exprime suivant la 1^{ère} loi de Fick [65]:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{soit} \quad J = -D \frac{C_s - C_\infty}{\delta}$$

- D : Coefficient de diffusion d'une espèce gazeuse dans un mélange gazeux, défini par : $D = D_0 \cdot \exp \frac{-E_{Diff}}{RT}$.
- D_0 : Coefficient de diffusion dans les conditions standards (avec $P_0 = 101325 \text{ Pa}$ et $T_0 = 298.15 \text{ K}$).
- E_{diff} : Energie de diffusion (barrière énergétique) ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).
- x : Longueur du chemin diffusionnel (m).
- C : Concentration des espèces réactives, avec C_s : la concentration des espèces réactives en surface et C_∞ : la concentration à une distance infinie du substrat ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$).

Lorsque la vitesse de réaction en surface est supérieure à la vitesse de diffusion des espèces à travers la couche limite, la concentration en espèces réactives en surface C_s atteint une concentration d'équilibre et elle est très inférieure à la concentration de la

phase gazeuse C_∞ , qui correspond à la concentration en réactifs introduit dans le réacteur [25].

$$\text{Ainsi : } J = D \frac{[C_\infty]}{\delta} \quad \text{ainsi } J = \frac{D_0}{\delta} \cdot \frac{P_0}{P} \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{P_{\text{Réactifs}}}{RT}$$

Avec :

- P : Pression totale.
- P_0 : Pression totale de référence.

A pression totale constante, lorsque les débits volumiques des réactifs augmentent, la vitesse de diffusion des espèces augmente, on a alors une diminution de δ . La diminution de la pression favorise la diffusivité des espèces réactives et ainsi l'homogénéité de la phase gazeuse. Le flux de diffusion est fonction de la température, avec une variation en $T^{1/2}$. Par simplification concernant notre étude, nous considérerons uniquement la diffusion de Fick.

Le transport convectif est défini par : $J_c = V_{\text{in}} \cdot [C_\infty]$

- V_{in} : Vitesse d'injection des espèces réactives

II.2.6 Cinétique de réaction

La vitesse de réaction, dépend de la concentration des réactifs et de la constante de réaction soit : $V = k \cdot [R_1]^a \cdot [R_2]^b \dots$ et $k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$. Avec :

- V : Cinétique de réaction.
- k : Constante de réaction, A : Constante d'Arrhenius, R : constante des gaz parfaits, T : la température de dépôt (K) et E_a : l'énergie d'activation de la réaction.
- $[R_1]$, $[R_2]$: Concentration des réactifs à la surface du substrat.
- a et b : les ordres réactionnels.

Dans le cas d'une réaction de surface d'ordre 1, on note :

$$V_s = k_s \cdot C_s \quad \text{avec } k_s = k_0 \cdot \exp \frac{-E_a}{RT}$$

- k_s : Constante de vitesse de réaction de surface (m.s^{-1}).
- C_s : Concentration du réactif près de la surface (mol.m^{-3}).

A l'état stationnaire, la vitesse de diffusion du réactif vers la surface $J_{R \rightarrow S}$ équivaut à la vitesse de réaction V_s , [25] ainsi:

$$C_s = \frac{C_\infty}{1 + \frac{\delta \cdot k_s}{D}}$$

Lorsque le terme $[\delta \cdot k_s / D] \ll 1$ soit $k_s \ll D / \delta$, la concentration des réactifs en phase gazeuse est sensiblement égale à la concentration en surface : $C_s \rightarrow C_\infty$. Dans ce cas, la cinétique de surface régit la réaction de dépôt, car la vitesse de diffusion vers la surface est plus faible que la vitesse de réaction en surface. L'augmentation de la cinétique réactionnelle s'obtient par l'augmentation de la température de dépôt, des concentrations des réactifs de la phase gazeuse, ou en diminuant l'énergie d'activation de la réaction. Celle-ci est liée aux interactions physico-chimiques entre les réactifs et le substrat. Ainsi, la composition chimique de la surface, la fonctionnalisation de celle-ci ou l'utilisation de catalyseur permettent d'augmenter la vitesse de réaction de surface.

Dans le cas contraire, lorsque le terme $[\delta \cdot k_s / D] \gg 1$ soit $k_s \gg D / \delta$, C_s est très faible. La vitesse de dépôt dépend alors essentiellement de la vitesse de diffusion, donc du transport des espèces et leur diffusivité en fonction des conditions de température et de pression, et de la géométrie du réacteur.

$$\text{Avec : } J = D \frac{C_\infty}{\delta} = \frac{C_\infty}{\delta} D_0 \cdot \exp \frac{-E_{\text{Diff}}}{RT}$$

II.2.7 Distance de diffusion

Pour les réacteurs de type SH, la longueur de diffusion massique δ_d , est fonction du coefficient de diffusion et du temps (s), elle est définie de la façon suivante [63] :

$$\delta_d = \sqrt{4 \cdot D \cdot t}$$

Le design du réacteur a une forte influence sur le temps de résidence t_{res} des espèces. Celui-ci est proportionnel au *spacing* et à la vitesse des molécules [63] :

$$t_{\text{res}} = \frac{H}{V_{\text{in}}}$$

Le nombre de Péclet (Pe) permet de caractériser l'influence de la convection et de la diffusion sur le transport de matière. Il représente le rapport entre la dimension du réacteur H, et la longueur de diffusion δ_d , estimée pour $t = t_{\text{res}}$ [63].

$$\text{Ainsi : } \delta_d = \sqrt{4 \cdot D \cdot \frac{H}{V_{\text{in}}}} \quad \text{soit} \quad D = \frac{\delta_d^2 \cdot V_{\text{in}}}{4 \cdot H}$$

$$Pe = \frac{H \cdot V_{\text{in}}}{D} = 4 \cdot \left(\frac{H}{\delta_d} \right)^2$$

Lorsque $Pe > 1$, il existe un fort gradient de concentration dans le réacteur, le transport est régi par la convection. Lorsque $Pe < 1$, le transport est régi par la diffusion, les concentrations des espèces suivent un profil linéaire. Le design de notre réacteur nous permet de considérer que le transport de matière est principalement contrôlé par la diffusion, notamment car la longueur de diffusion est très supérieure au *spacing* (qq mm) comme nous le décrirons dans le Chapitre IV.

II.3 Régime de dépôt

La détermination de la cinétique de réaction, qui suit une loi d'Arrhénius : $V = A \cdot \exp(-E_a/RT)$, est obtenue expérimentalement, à pression constante. En traçant le logarithme de la vitesse de dépôt en fonction de la température, on distingue alors trois régimes de dépôt, comme illustré sur la figure 12, [25].

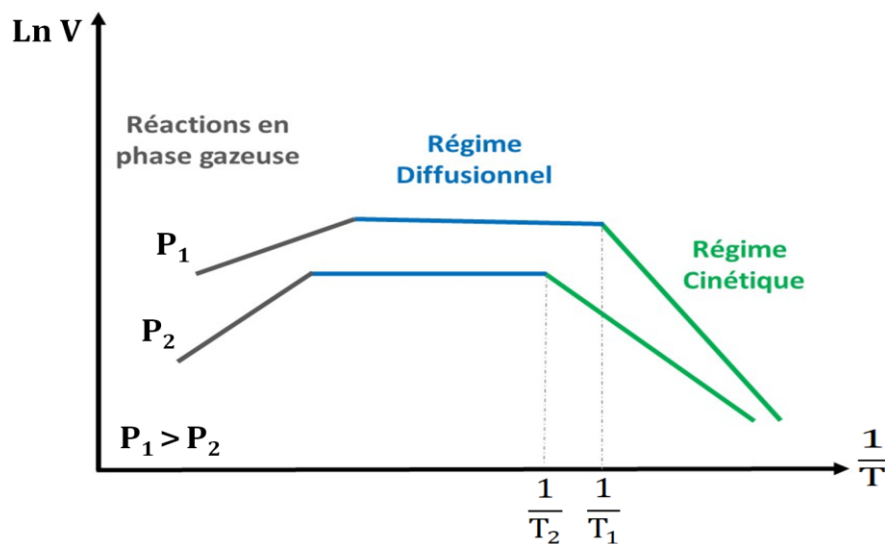


Fig.12 : Régime de croissance par CVD en fonction de la température.

II.3.1 Régime Cinétique

Les cinétiques de réaction de surface sont fortement dépendantes de la température qui est alors le facteur limitant. La concentration C_s des espèces adsorbées est homogène sur l'ensemble de la surface réactive. Dans ce cas, il est préférable de déterminer la gamme de température correspondant au régime cinétique afin d'assurer un meilleur contrôle de la réaction de dépôt. Puisque faiblement influencée par le transport de matière, la conformité du film obtenu est favorisée et sa composition est plus homogène, le régime cinétique est adapté au revêtement de topologies complexes.

II.3.2 Régime Diffusionnel

L'étape limitante est l'apport de matière, qui peut conduire à une inhomogénéité de surface. La vitesse de croissance est peu influencée par la température, car $E_{diff} \ll E_a$.

[25]. Lorsque la pression totale augmente, la mobilité des espèces gazeuses et donc leur diffusivité diminuent et par conséquent la vitesse de réaction est réduite. La transition entre les régimes de cinétique et diffusion s'effectuera alors à plus basse température.

II.3.3 Réactions en phase gazeuse

A haute température les réactions en phase gazeuses et/ou une décomposition prématurée du précurseur entraînent une consommation de réactifs et ainsi une diminution de la vitesse de dépôt en surface. L'homogénéité du film et sa composition sont également impactées.

II.4 Adsorption

Les molécules gazeuses entrent en collisions avec la surface du substrat, dans le cas d'un choc inélastique, et si les interactions avec le substrat sont favorables elles restent en contact. Elles peuvent être adsorbées soit par physisorption, un phénomène réversible, qui se produit lorsque les interactions molécule/surface sont de faibles énergies de type Van der Waals. Soit par chimisorption, ce qui implique un transfert d'électrons entre l'espèce adsorbée et la couche superficielle du substrat. Ce phénomène nécessite des énergies de liaison plus élevées et induit un réarrangement de la molécule via la formation d'une liaison covalente entre l'adsorbat et le substrat.

II.4.1 Physisorption

Les forces intermoléculaires de Van der Waals prennent en compte trois types d'interaction électrostatiques [80]:

II.4.1.a Les interactions dipôle-dipôle, effet Keesom

Lorsque deux molécules possèdent un moment dipolaire permanent (μ_1 , μ_2), les dipôles ont tendance à s'orienter afin de maximiser l'attraction entre les molécules et ainsi minimiser l'énergie d'interaction à courte distance. L'énergie potentielle moyenne d'attraction est définie de la façon suivante :

$$E_K = - \frac{1}{3k_B T} \cdot \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r^6}$$

- k_B : Constante de Boltzmann ($k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$).
- r : Distance moyenne entre les molécules (m).
- ϵ_0 : Permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$).

II.4.1.b Interaction dipôle-dipôle induit, effet Debye

Il s'agit d'une interaction entre une molécule possédant un moment dipolaire permanent (μ) et une molécule apolaire. Le dipôle électrique de la molécule polaire crée

un champ électrique déformant le nuage électronique de la molécule non polaire et création d'un dipôle induit, noté $\mu_{\text{ind}} = \alpha \cdot E$ (E : champ électrique). L'énergie potentielle d'interaction entre les deux molécules est définie par :

$$E_D = - \frac{2 \cdot \mu^2 \cdot \alpha}{(4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{r^6}$$

- α : polarisabilité électronique de la molécule ($\text{C}^2 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{J}^{-1}$)

II.4.1.c Interaction dipôle induit-dipôle induit, ou Forces de dispersion de London

C'est l'interaction entre deux molécules apolaires. Le mouvement perpétuel des nuages électroniques de ces molécules entraîne la création à chaque instant d'un moment dipolaire instantané, qui induit un moment dipolaire sur une molécule voisine et explique les forces attractives entre les molécules neutres non polaire, nommées forces de dispersion de London. L'énergie potentielle d'interaction est définie par :

$$E_L = - \frac{3 \cdot E_i \cdot \alpha^2}{(4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{r^6}$$

- E_i : Energie de 1^{ère} ionisation.

Les forces de Van Der Waals, correspondent à la somme de ces trois contributions. Soit : $E_{\text{vdW}} = E_K + E_D + E_L = -\frac{A}{r^6}$. Ces forces attractives sont dépendantes de la distance moyenne entre molécules et varient en $-1/r^6$. A courte distance intermoléculaire, elles sont en opposition aux forces répulsives, liées au chevauchement des nuages électroniques (principe d'exclusion de Pauli). L'énergie de répulsion est de la forme :

$$E_{\text{rep}} = \frac{B}{r^{12}}$$

La loi empirique de Lennard-Jones regroupe les contributions attractives et répulsives, ainsi :

$$E_{\text{LJ}} = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$$

La figure 13 illustre la variation de l'énergie potentielle d'interaction entre deux molécules. A courte distance, le terme répulsif est prépondérant, et l'énergie de cette interaction tend vers l'infini. Le terme attractif domine à de longues distances. La distance d'équilibre correspond à la distance moyenne (car il existe mouvement de vibration) pour laquelle l'énergie est minimale. Les liaisons établies par les forces de Van der Waals sont de faibles intensités. Elles font intervenir des énergies de liaisons comprises entre 0,2 et 50 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

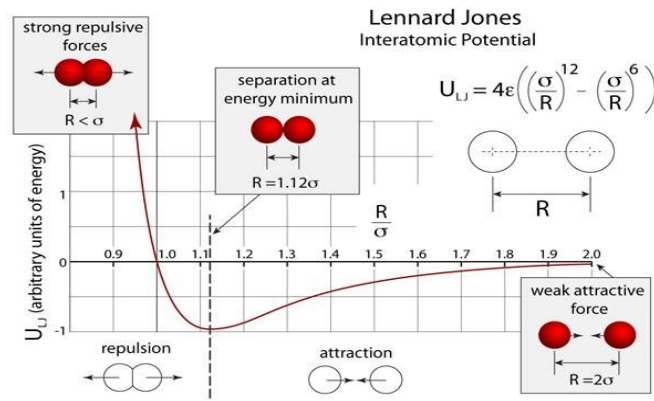


Fig. 13 : Représentation du potentiel Lennard-Jones U_{LJ} , en fonction de R en nm [70].

L'isotherme d'adsorption est spécifique à un système {gaz/solide}. Le modèle de B.E.T s'appuie sur l'isotherme de Langmuir pour décrire l'adsorption physique d'un multicouche avant que la surface soit totalement recouverte d'une 1^{ère} monocouche. Les molécules adsorbées qui constituent la 1^{ère} monocouche jouent le rôle de sites d'adsorption pour les molécules de la couche supérieure. Ainsi le modèle de B.E.T nous donne la relation suivante :

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{C - 1}{n_\infty C} \cdot \frac{P}{P_0} + \frac{1}{n_\infty C}$$

- C : Constante de BET ; $C = \exp\left(\frac{E_a - E_l}{RT}\right)$.
- P_0 : Pression de vapeur saturante du gaz.
- P : Pression du gaz à l'équilibre.
- E_a : Energie d'adsorption de la 1^{ère} monocouche.
- E_l : Energie de liquéfaction des couches supérieures.
- n_∞ : Nombre de sites total d'adsorption et n : Nombre de sites occupés.

II.4.2 Chimisorption

Le modèle de Langmuir suppose que la surface d'adsorption est une surface homogène possédant des sites d'adsorption équivalents, que l'adsorbat est un gaz parfait et que les chocs sur des sites occupés sont élastiques. L'isotherme de Langmuir décrit la vitesse d'adsorption par chimisorption d'un gaz sur un solide comme étant fonction de :

- La fréquence des collisions sur la surface.
- La proportion de surface libre et du nombre de site d'adsorption.
- La température.
- L'énergie d'activation d'adsorption.

$$V_a = \frac{dn}{dt} = \frac{P}{2\pi \cdot m \cdot k_B \cdot T} \cdot N \cdot K \cdot \left(1 - \frac{n}{n_\infty}\right) \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

La vitesse de chimisorption est proportionnelle à la pression partielle du gaz (collisions) et à la nature de la surface (E_a). La vitesse de désorption est proportionnelle à la surface couverte et à l'énergie d'activation de désorption (E_d), elle est définie par :

$$V_d = -\frac{dn}{dt} = N \cdot K' \cdot \left(\frac{n}{n_\infty}\right) \cdot \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right)$$

- n_∞ : Nombre de sites total d'adsorption et n : Nombre de sites occupés.

A l'équilibre, on obtient l'équation de Langmuir, qui décrit l'adsorption d'une monocouche. Avec θ , le taux de recouvrement de la surface, P la pression du gaz et α la constante d'adsorption de Langmuir :

$$\theta = \frac{\alpha P}{1 + \alpha P} \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{K}{K'} \cdot \frac{\exp\left(\frac{E_d - E_a}{RT}\right)}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

II.5 Diffusion de surface

Les atomes issus de la phase gazeuse s'approchant de la surface sont soumis à un puits de potentiel énergétique formé par les atomes du substrat. En fonction du type d'interactions Van der Waals mises en jeu, (Keesom, Debye, London) les atomes adsorbés ou adatoms, qui ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat, diffusent en surface, en fonction de leur énergie cinétique résiduelle, pour former des germes ou s'incorporer à des plans cristallins existants. Ces adatoms doivent diffuser vers des sites énergétiquement stables afin que la réaction soit irréversible. La nucléation/germination peut se produire sur des hétérogénéités du substrat ou du film en croissance: adatome, joints inter-granulaires, défauts cristallins, marche, terrasse, arrête, lacune, impuretés, comme illustré sur la figure 14.

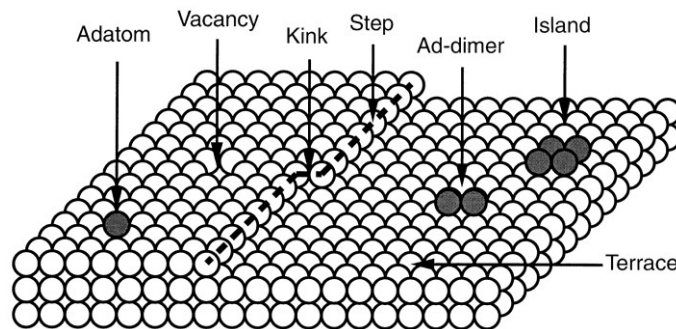


Fig.14 : Schématisation du modèle de croissance TSK pour un cristal cubique [82].

L'objectif étant la « minimisation de l'énergie », l'énergie requise à l'adsorption d'un adatome est minimisée par la présence de proches voisins. La diffusion des adatomes s'effectue par une succession de sauts entre les puits énergétiques via le franchissement de barrières de potentiel. Afin qu'un nucléus survive et puisse se déplacer, il doit franchir la barrière énergétique notée E_{diff} , fig.15. Cette diffusion est limitée par la durée de vie τ des adatomes et leur coefficient de diffusion de surface D suit une loi d'Arrhénius :

$$D = D_0 \exp (-E_{diff}/RT)$$

- D : Coefficient de diffusion
- E_{diff} : Barrière énergétique (J)

L'énergie d'activation et le coefficient de diffusion de surface sont fonction des interactions entre les adatomes et le substrat, ainsi la vitesse de diffusion des adatomes dépend de la nature du substrat et de sa température.

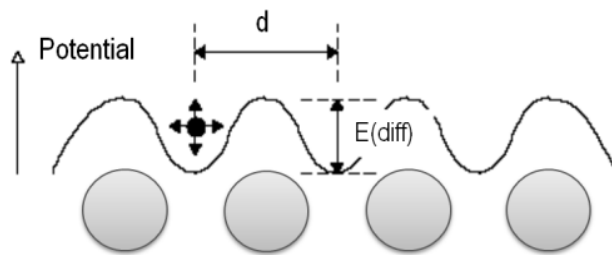


Fig.15: Diffusion de surface [701].

Pour assurer la germination du film, la diffusion des adatomes est fonction du nombre de site d'adsorption, la chimisorption étant basée sur un transfert d'électrons entre la molécule gazeuse et le substrat, un matériau isolant possède moins de sites d'adsorption par chimisorption qu'un matériau conducteur ou semi-conducteur. La désorption et la mobilité des adatomes sur la surface est fonction de la force de liaison entre l'adsorbat et le substrat. Cette différence de réactivité du système {substrat/gaz} a permis de mettre en avant des techniques de dépôts sélectifs, permettant notamment de s'affranchir de nombreuses étapes de réalisation des masques de lithographie.

II.6 Mécanisme de Nucléation / Croissance / Coalescence

II.6.1 Aspect Cinétique

II.6.1.a Mode de Nucléation/Croissance

La cinétique réactionnelle de surface est influencée par l'environnement et les conditions expérimentales; entre autres température, pression, qualité du substrat. Les phénomènes de nucléation et de croissance sont étroitement liés à la nature du film

sous-jacent, notamment la composition chimique (nature des liaisons en surface), la structure cristallographique (surface plane ou vicinale). La croissance du film cristallin étant régie par la minimisation de l'énergie totale pour un système à l'équilibre, il est possible de prédire le mode de croissance d'un dépôt métallique sur un substrat donné, en considérant les énergies de surface et d'interface [60]. La figure 16 schématise l'évolution morphologique de la surface recouverte en fonction des trois principaux modes de croissance des films minces.

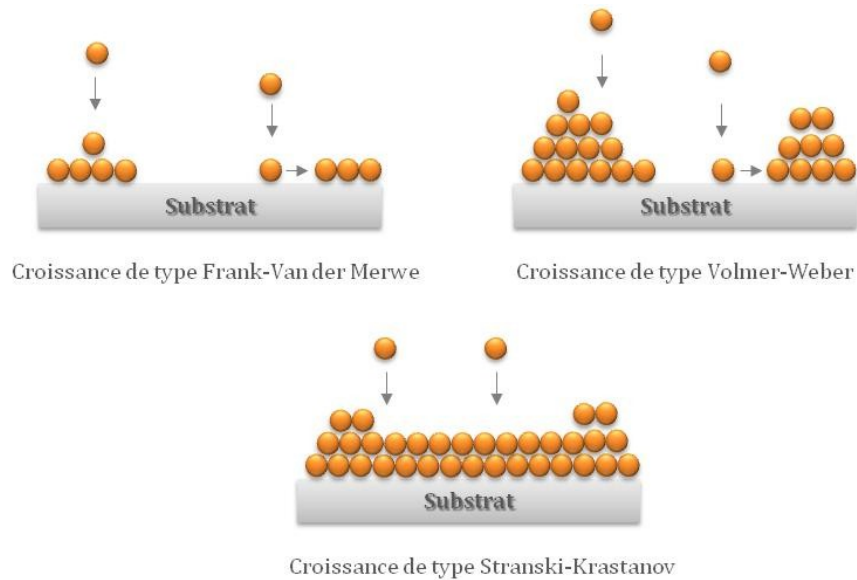


Fig.16 : Modes de Nucléation/Croissance.

La croissance bidimensionnelle, dite Frank Van Der Merve (FVM), décrit une croissance par monocouche. Elle est favorable dans un système où l'énergie de liaison entre les atomes déposés est inférieure ou égale à l'énergie de liaison entre les atomes à déposer et le substrat, soit $E_{Cu/Cu} \leq E_{Cu/Substrat}$.

La croissance tridimensionnelle dite Volmer-Weber (VW) traduit une faible affinité entre substrat et adatoms. Des germes de faibles tailles initiales sont formés à la surface. Ces germes croissent, forment des îlots qui ensuite coalescent pour former un film mince continu. Cette croissance en 3D ou par îlots est favorisée lorsque les atomes déposés sont fortement liés entre eux. L'énergie de liaison atomes/atomes est supérieure à l'énergie de liaison atomes/substrat, soit $E_{Cu/Cu} > E_{Cu/Substrat}$, comme dans le cas d'un dépôt de métal sur isolant.

La croissance Stranski-Krastanov (SK) est une croissance qui se produit en suivant un mode intermédiaire entre FVM et VW. C'est-à-dire qu'après un début de croissance en 2D, jusqu'à atteindre une épaisseur critique (compressive), la croissance se poursuit en 3D, et conduit à la formation d'îlots énergétiquement plus favorables.

L'évolution des modes de croissance, le passage des modes 2D vers 3D est difficile à expliquer. Celui-ci peut être provoqué par la relaxation de l'énergie élastique stockée dans un système hétérogène. En effet, une discordance des réseaux cristallins

(*lattice misfit*) entre le film et le substrat engendre une accumulation des contraintes liée à l'augmentation de l'énergie élastique lors de la croissance du film [404]. Ainsi lorsque le temps de dépôt est supérieur au temps nécessaire au temps de formation d'un film d'épaisseur critique (2D), la transition se produit alors afin de favoriser la formation d'îlots (3D), le champ de contraintes non-uniforme peut réduire l'énergie de déformation par la formation d'un réseau d'îlots par rapport à un film plan uniforme et conduit ainsi à une croissance en SK [600].

II.6.1.b Agglomération

La formation d'îlots de cuivre est souvent attribuée à des températures de dépôt très élevées [803]. C'est pourquoi de nombreux développements ont été réalisés afin d'obtenir un dépôt conforme à basse température via notamment la synthèse de nouveaux précurseurs à pression de vapeur élevée.

Cela dit, même en abaissant la température de dépôt, le phénomène d'agglomération peut se produire [46]. C'est notamment le cas du précurseur (CTA-1) un Cu(II)-aminoalkoxyde, utilisé avec un plasma d'H₂, et pour lequel il a été constaté que sur divers substrats, la forme des îlots déposés est restée constante dans la gamme de température 30-100°C [802].

Ceci implique une nécessité d'étudier les mécanismes de nucléation et de croissance pendant le dépôt, l'agglomération pouvant être définie comme une transformation de phases [803]. Le manque de connexion entre les grains entraîne la formation d'espace vide ou *voids* sur certains joints de grains qui augmentent selon la croissance des grains, ce qui conduit progressivement à la formation d'îlots. Le phénomène d'agglomération des films polycristallins est ainsi décrit en 3 étapes :

- Nucléation : 1^{ers} stades de croissance des grains.
- Formation des *voids* inter-grains : le cuivre se développe dans les joints de grains en « dissolvant » les cristaux voisins.
- Formation des îlots agglomérés : « Dissolution » à distance des grains pré-existants, migration des éléments chimiques par diffusion.

L'agglomération, également liée à la texture du film sous-jacent [46], peut être contrôlée en introduisant un film qui aura pour rôle de retarder ce phénomène. L'influence sera fonction de ses propriétés physico-chimique, sa composition ou encore son épaisseur. C'est le cas du tantale (Ta) qui a été utilisé lors d'un dépôt de cuivre PVD [803]. Après recuit, une oxydation du tantale, qui a une forte affinité pour l'oxygène, et une diffusion du tantale dans le cuivre sont observées [803]. La présence de ce film TaO_x permet de retarder l'agglomération du cuivre, en diminuant le transport de masse à la surface du cuivre et en diminuant la mobilité aux joints de grains de cuivre [243]. Lors de la diffusion du Ta vers le cuivre, les atomes de Ta se déplacent aux joints de grains du cuivre considérés alors comme des impuretés qui vont entraver la croissance des grains

de cuivre. Le mouvement des joints de grains est alors limité et la croissance des grains est ainsi réduite. La réduction de croissance des grains permet d'empêcher l'agglomération du cuivre via la présence du film de Ta.

Il a été mis en évidence que Ta et TaN, n'ont pas le même comportement face au retard à l'agglomération, ceci est dû à la différence d'interaction entre Cu-Ta et Cu-N [803]. C'est également le cas pour le tungstène (W), des études précédentes ont montré une agglomération du cuivre sur le nitrure de tungstène (WN) et non sur W. [253]. Les interactions Cu-W sont plus favorables thermodynamiquement que les interactions Cu-N. Par analogie, le film Ta favorise de fortes interactions entre Cu-Ta alors qu'entre Cu-TaN les interactions sont faibles.

La relation entre épaisseur du film et agglomération a été largement étudiée [807]-[808]. Celle-ci repose sur la minimisation des énergies de surfaces, d'interface et de joints de grains et prédit qu'un film polycristallin se séparera en îlots dès lors que le ratio D/t (D : diamètre des grains, t : épaisseur du film) atteint une valeur critique. Dans le cas de l'étude de limitation de l'agglomération du cuivre par dépôt de Ta, aucune agglomération n'a été observée pour les films épais de 200 nm de cuivre, même après un recuit à 700°C [803]. D'autres études ont montré le même comportement sur Cu/SiO₂, Pd/SiO₂, l'agglomération sur film épais est plus difficile que sur films fins [801]-[802].

Théoriquement, lors d'une transformation de phase, la vitesse de nucléation est déterminée par la concentration en nucléi de taille critique et la fréquence de collision des atomes (molécules) avec les nucléi. Soit :

$$N = n_0 \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right) \cdot \left[\omega_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_M}{kT}\right)\right]$$

- ΔG^* : Energie libre de Gibbs critique pour former un nucléus
- n_0 : Nombre de sites de nucléation probables
- ΔG_M : Energie d'activation du mouvement des atomes du nucléus
- ω_0 : Fréquence de vibration des atomes à la surface des nucléus

Afin de comprendre l'initiation à l'agglomération, nous pouvons faire une analogie avec l'initiation de la formation des grains qui sont plus petits et plus nombreux lors de la croissance d'un film fin que pour un film épais. S'il on considère que le nucléi représente la formation des *voids* et les joints de grains représentent des sites de nucléation de *voids* potentiels, les *voids* seront alors plus nombreux pour un film fin.

ΔG^* étant proportionnel au volume des nucléus critiques, la valeur de ΔG^* d'un film fin est inférieure à celle d'un film épais, car le rayon des *voids critiques* est proportionnel à l'épaisseur du film.

ΔG_M est indépendant de l'épaisseur du film, alors que ω_o est plus élevé pour les films épais puisqu'il est lié à la surface des nucléi donc ici aux dimensions des *voids*.

Ainsi lorsque les valeurs de n_o et ΔG^* sont prédominantes, la vitesse de nucléation de *voids* est plus élevée pour les films fins à température constante, ce qui explique la difficulté d'agglomération des films épais.

II.6.1.c Coalescence

La coalescence des grains peut avoir lieu par diffusion de surface, par agglomération ou migration de clusters. Quand les îlots sont en contact, ils fusionnent formant un îlot sphérique via le concept de préservation du volume et de minimisation de l'énergie de surface. Cette coalescence est conduite par des forces capillaires produites par des gradients du potentiel chimique pour la formation des îlots, qui sont probablement liées à la courbure des îlots. Le changement de volume par une série d'étapes de coalescence est décrit comme une séquence de processus aléatoires indépendants. La coalescence peut s'arrêter en raison de la diminution des gradients de courbure. Lors de l'étape de coalescence des îlots, le recouvrement diminue dans un 1^{er} temps, puis augmente lors des étapes ultérieures de dépôt. Ainsi, les différences de morphologies des films déposés à des températures différentes sont liées à l'activation des processus de coalescence [802].

II.6.2 Aspect thermodynamique

La tension de surface γ (N.m⁻¹) se définit comme la force existante entre deux milieux à l'équilibre et se traduit par une augmentation de l'énergie lors de l'augmentation de la surface liées aux interactions moléculaires entre le substrat et le film déposé (cf. figure 17). On note l'énergie de surface : $E_s = \gamma.S$. L'angle de contact θ_c est lié à l'équilibre thermodynamique des trois tensions de surface.

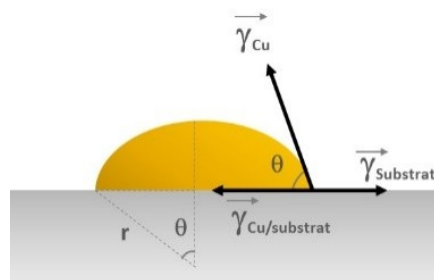


Fig.17 : Illustration de la croissance d'un germe.

- γ_{Film} : Tension de surface du film cuivre (germe).
- $\gamma_{\text{Film/Substrat}}$: Tension de surface entre le film cuivre et le substrat.
- γ_{Substrat} : Tension de surface du substrat.

Le mode de croissance des films minces est influencé par le système {film/substrat}, il est en effet dépendant des énergies de surface du film γ_{Film} , de la nature du substrat

γ_{Substrat} et de l'interface $\gamma_{\text{Film/Substrat}}$, qui influencent la ligne de contact, fig.17. Les tensions interfaciales tendent à minimiser la surface du germe alors que la tension de surface du germe tend à conserver la forme sphérique. En considérant :

$$\Delta\gamma = \gamma_{\text{Film}} + \gamma_{\text{Film/Substrat}} - \gamma_{\text{Substrat}}$$

- Si $\Delta\gamma < 0$: cela indique la présence de liaisons fortes à l'interface, l'énergie d'interface est supérieure à l'énergie entre atomes que l'on souhaite déposer. Ce qui favorise un mode de croissance en 2D.
- Si $\Delta\gamma > 0$: la croissance sera donc en 3D, puisque ceci implique que les liaisons entre atomes sont supérieures qu'aux liaisons entre atomes et substrat.
- Dans le cas d'une croissance mixte de type SK, $\Delta\gamma$ peut évoluer suivant une relaxation de contraintes, notamment lors de la transition du mode 2D vers 3D.

II.6.2.a Nucléation , Croissance

La nucléation correspond aux premières étapes de réaction de dépôt qui se traduit par la formation de nucléus ou germes à la surface du substrat. Dès lors que les conditions thermodynamiques sont favorables, la transformation de phase peut avoir lieu à la surface thermiquement activée et ainsi donner naissance à des nucléus stables, qui vont croître progressivement pour former des grains. La théorie classique de la nucléation (CNT) permet de décrire les étapes de germination homogène via une approche thermodynamique, en considérant :

- Le nucléus de forme sphérique
- La minimisation de son énergie de surface (interface plan).
- La même propriété pour le germe et le cristal en formation.

La formation d'un nucléus, de rayon « r », volume « V » et de surface « S_G » engendre une variation de l'enthalpie libre de formation du germe ΔG_G du système [65], défini comme :

$$\Delta G_G = \Delta G_V + \Delta G_S.$$

Avec ΔG_V , la variation de l'enthalpie liée à la cristallisation volumique du germe et ΔG_S liée à la formation de l'interface germe/substrat, proportionnelle à la surface du germe. Le potentiel chimique (enthalpie libre molaire) d'un gaz parfait est donné par :

$$\mu_{\text{gaz}} = \mu^0 + RT \ln P$$

A l'équilibre solide-gaz, les potentiels chimiques du solide μ_{solide} et du gaz sont équivalents, on écrit :

$$\mu_{\text{gaz}} - \mu_{\text{solide}} = RT \ln \frac{P}{P^0}$$

- P^0 : Pression de vapeur saturante ou pression d'équilibre.

- μ^0 : Potentiel chimique standard du gaz (CNTP)
- $\mu_{\text{solide}} = \mu^0 + RT \ln P^0$

Il y a condensation du gaz sur le substrat dès lors que $P > P^0$, soit $(\mu_{\text{gaz}} - \mu_{\text{solide}}) > 0$. (μ_{gaz} augmente alors que μ_{substrat} reste constant). Ainsi la variation d'enthalpie libre du système correspondant à la condensation de n moles de vapeur [62] est donnée par :

$$\Delta g_v = -n (\mu_{\text{gaz}} - \mu_{\text{solide}}) = -RT \ln \frac{P}{P^0} = -RT \ln S$$

- $\Delta G_v = V \cdot \Delta g_v$, avec Δg_v : l'enthalpie libre de formation du germe par unité de volume, $\Delta G_v < 0$. L'enthalpie de formation d'un germe est fonction de la température T et de la sursaturation S du milieu. Dans le cas d'une réaction entre une phase gazeuse et un solide, la sursaturation correspond au rapport entre la pression d'expérience P et la pression d'équilibre P^0 .
- $\Delta G_s = S_G \cdot \gamma$, avec γ : l'énergie spécifique interfaciale qui correspond à la variation d'enthalpie libre par unité d'interface à T et P constants. La création d'interface est endothermique, soit $\Delta G_s > 0$. Avec : $\gamma = \gamma_{\text{Film}} + \gamma_{\text{Film/Substrat}} - \gamma_{\text{Substrat}}$.

$$\text{Ainsi : } \Delta G_G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta g_v + 4 \pi r^2 \gamma$$

Comme illustré sur la figure 18, lors des premières étapes de nucléation, pour des germes de petites tailles, l'enthalpie de formation du germe ΔG_G est positive avec un ΔG_s prédominant qui induit une opposition à la germination.

Ces germes sont thermodynamiquement instables. ΔG_G atteint une valeur maximum ΔG_G^* lorsque le germe atteint un rayon critique r^* ou rayon minimal du germe requis pour franchir cette barrière de potentiel « ΔG_G^* ».

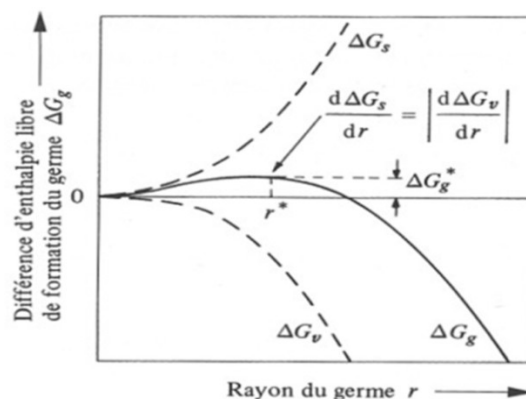


Fig.18 : Variation de l'enthalpie de formation d'un germe en fonction de son rayon [65].

La notion de taille critique met en évidence la compétition entre la relaxation des contraintes et l'augmentation de l'énergie de surface du système due à la création

d'interfaces. Au-delà de cette taille critique, le germe sera plus stable thermodynamiquement et aura tendance à favoriser la croissance du film en libérant suffisamment d'énergie pour qu'il y ait propagation de la nucléation. En effet si « r » croît alors ΔG_G diminue et ainsi favorise la diminution de l'énergie libre du système. Le rayon critique du germe r^* est obtenu lorsque $[d\Delta G_G/dr] = 0$, ainsi $r^* = -2\gamma/\Delta G_V$. Ainsi on définit l'énergie nécessaire pour former un germe par : $\Delta G_G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta g_V)^2}$.

Dans le cas d'une germination hétérogène, où le substrat favorise la nucléation, nous devons considérer les différentes phases en présence et leur tension de surface. Avec :

$$\gamma = \gamma_{\text{Germe/Substrat}} + \gamma_{\text{Germe/Gaz}} - \gamma_{\text{Substrat/Gaz}}$$

L'équation de Young nous indique que :

$$\gamma_{\text{Substrat/Gaz}} - \gamma_{\text{Germe/Substrat}} - \gamma_{\text{Germe/Gaz}} \cdot \cos \theta = 0$$

En considérant :

- $s_1 r^2$: Surface de contact Germe/Gaz. $s_1 = 2\pi(1-\cos\theta)$
- $s_2 r^2$: Surface de contact Substrat/Gaz. $s_2 = \pi\sin^2\theta$
- $s_3 r^3$: Volume du germe à l'équilibre. $s_3 = \pi/3(2-3\cos\theta + \cos^3\theta)$

On obtient ainsi :

- $\Delta G_V = (4/3)\pi r^3 f_1(\theta) \Delta g_V$
- $\Delta G_S = 4\pi r^2 f_2(\theta) \gamma$
- Avec $f_1(\theta) = 1/4(2-3\cos\theta + \cos^3\theta)$ et $f_2(\theta) = 1/2(1-\cos\theta)$

L'énergie minimale pour la formation d'un nucléus stable s'écrit alors :

$$\Delta G_G^* = \frac{4\pi\gamma_{\text{Germe/Gaz}}}{3(\Delta g_V)^2} \cdot (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)$$

La distribution des germes stables est fonction de la température du substrat [903], elle est donnée par :

$$N^*(r^*) = n_s \exp\left(\frac{-\Delta G_G^*}{kT}\right)$$

- n_s le nombre de sites de nucléation.
- k : Constante de Boltzmann
- T : Température (K)

La distribution des germes est fonction de leur vitesse de diffusion, des sites de nucléation disponibles et des conditions de mise en œuvre notamment, la température du substrat et du temps de dépôt. Suivant la distribution des sites d'adsorption en surface, les adatoms diffusent et forment des germes ou s'incorporent aux germes

stables existants. Le nombre de germes devient constant mais la taille des germes augmente en fonction du temps de la réaction (moins coûteux en énergie de surface), jusqu'à coalescence des grains pour aboutir à la formation d'un film continu. Il existe une compétition entre les vitesses de nucléation et de croissance, l'importance de la sursaturation est d'autant plus grande que l'écart de température l'est aussi.

La condensation de la phase gazeuse sur le substrat nécessite d'atteindre la saturation du milieu, soit lorsque la pression partielle du gaz est supérieure à la pression de vapeur saturante. Pour que les adatoms puissent être adsorbés en surface, la phase gazeuse doit être sursaturée. En fonction du substrat et des conditions expérimentales il y a diffusion et début de germination. La croissance cristalline tire son énergie de la sursaturation du milieu. De manière générale, plus la sursaturation est faible, plus la croissance est limitée mais plus les cristaux sont « parfaits » et de grande taille. A l'inverse lorsque la sursaturation de la phase gazeuse augmente, le nombre d'espèces absorbées augmente.

La sursaturation du mélange gazeux traduit une variation de l'équilibre thermodynamique. Lorsque $\Delta H < 0$, et que la phase gazeuse est sursaturée, une température trop faible engendre la formation de poudre. Ce type de dépôt est également obtenu dans le cas d'une réaction endothermique ($\Delta H > 0$), lorsqu'une sursaturation élevée est associée à une température élevée ce qui entraîne des réactions dans la phase gazeuse. La définition des régimes de dépôt et le contrôle du taux de sursaturation permettent de moduler la morphologie du dépôt CVD.

II.6.2.b Adhésion

L'adhésion du dépôt sur le substrat est influencée par l'interaction entre le dépôt et le substrat ; leur diffusivité, les liaisons chimiques, la tension de surface, et ainsi par la distribution des germes. En l'absence de contraintes élastiques, la relation de Young peut s'appliquer aux germes de cuivre formés dans un système à l'équilibre sur un substrat plan (cf. figure 19), soit :

$$\gamma_{\text{Cu/Substrat}} + \gamma_{\text{Cu}} \cos\theta = \gamma_{\text{Substrat}}$$

- $\gamma_{\text{Cu/Substrat}}$ représente l'énergie d'interface (entre le cuivre et substrat).
- γ_{Cu} représente l'énergie de surface du cuivre.
- γ_{Substrat} représente l'énergie de surface du substrat.
- θ : angle de contact ou angle de mouillage.

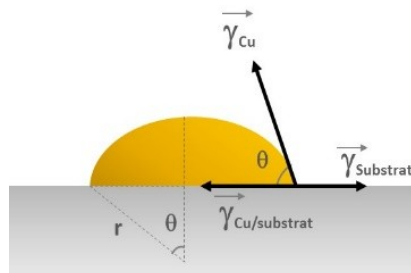


Fig.19 : Illustration des énergies de surface entre le dépôt cuivre et le substrat.

L'énergie d'adhésion entre deux phases solides correspond à la contribution de la somme des interactions chimiques et microstructurales. Elle est définie par la relation de Dupré-Young : $W = \gamma_{Cu} + \gamma_{Substrat} - \gamma_{Cu/Substrat} = \gamma_{Cu} (1 + \cos\theta)$.

La détermination de l'angle de mouillage θ permet d'obtenir une estimation de la force d'adhésion entre le film cuivre et le substrat [300]. Les contraintes microstructurales liées à la distance inter-planaire entre deux matériaux représentent l'énergie d'interface. Elles peuvent être estimées en calculant le « *lattice misfit* » ou compatibilité entre les réseaux cristallins, noté δ . Celui-ci décrit l'énergie supplémentaire liée aux distorsions de la structure, comme illustré sur la figure 20.

$$\text{Avec } \delta = (d_{Cu} - d_{substrat}) / d_{Cu} .$$

- d_{Cu} : distance interplanaire du réseau Cuivre (Å).
- $d_{Substrat}$: distance interplanaire du réseau du Substrat (Å).

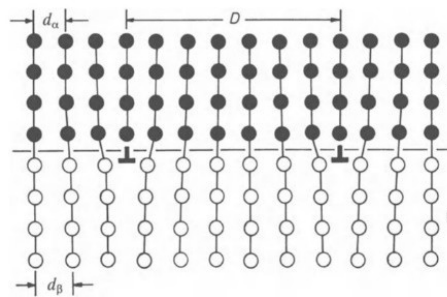


Fig.20 : Schématisation d'un film α sur un substrat β [320].

L'interface est considérée comme une interface semi-cohérente, lorsque $\delta < 0,25$, ce qui implique que la contribution structurale de l'énergie d'interface est approximativement proportionnelle à la densité de dislocations à l'interface, donc à δ [320].

Afin d'améliorer l'adhésion entre le cuivre et la barrière et ainsi d'augmenter la résistance à l'électromigration, une des solutions consiste à insérer un film offrant une mouillabilité élevée à l'interface barrière/seed. Ce paramètre est nécessaire pour assurer la continuité des films minces [46]. La mouillabilité des films de ruthénium (Ru) et tantale (Ta) a été évaluée, lors d'une étude comparative de dépôt de cuivre par PVD [300]. L'énergie d'interface entre les deux phases solides est liée aux contributions microstructurales et à la somme des interactions chimiques. Ces dernières sont considérées comme négligeables pour Ru et Ta, car leur solubilité est très faible dans le cuivre [300]. Il s'avère qu'après un recuit à 800°C, l'angle de mouillage de Cu sur un substrat de Ru est estimé à $\theta = 43^\circ$, il est trois fois plus faible que celui du même film de cuivre sur un substrat Ta, soit $\theta = 123^\circ$. Ceci indiquerait de meilleures propriétés d'adhésion entre Cu et Ru et induit une résistance plus élevée à l'électromigration en comparaison avec le tantale. Cette mouillabilité plus élevée sur substrat Ru traduit une

forte énergie d'interface, qui peut être expliquée par le concept de « *lattice misfit* », qui est cinq fois plus élevé dans le cas du Ru ($\delta = 4\%$), que pour le Ta ($\delta = 22\%$).

Cette estimation permet d'évaluer comparativement les éventuels candidats offrant des propriétés d'adhésion intéressantes. Dans ce cas, l'énergie de surface entre Ta et Cu est légèrement supérieure à celle entre Ru et Cu.

La nature des liaisons chimiques en surface contribue fortement à la densité de germination. Une préparation de surface spécifique ou un traitement thermique après dépôt permettent de modifier la composition à l'interface et de favoriser la réaction de dépôt en modulant la mouillabilité et ainsi l'adhésion.

III. Méthodes de caractérisation des films minces

III.1 Morphologie et Conformité - MEB

Le microscope électronique à balayage (MEB) est principalement constitué d'un canon à électrons, de lentilles électromagnétiques et de détecteurs, fig.21.a. Un faisceau d'électrons est produit par émission thermoélectronique par le chauffage d'un filament en tungstène. Il est ensuite accéléré, à une tension comprise entre 5 et 30kV, puis focalisé grâce à un jeu de lentilles électromagnétiques et ensuite dirigé vers l'échantillon à analyser. La pénétration des électrons dans l'échantillon est fonction de la nature du matériau, et de l'énergie du faisceau incident.

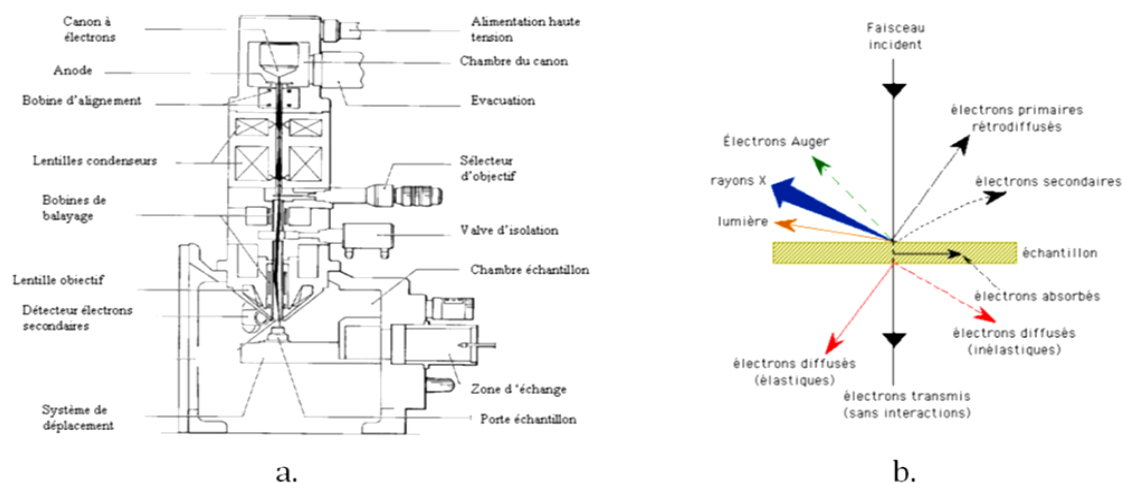


Fig.21 : a) Principe du MEB, b) Interactions entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.

L'interaction du faisceau incident avec la surface génère alors plusieurs phénomènes, fig.21.b. Le volume de la poire d'interaction électrons-matière, fig.22.a, est fonction de la tension d'accélération des électrons incidents, de la focalisation du faisceau, et du coefficient d'absorption dans le matériau lié au numéro atomique de l'élément.

La rétro-diffusion des électrons primaires, suite à des collisions élastiques avec les atomes de l'échantillon, est représentée par un pic intense et étroit à haute énergie sur la fig.22.b Les électrons rétrodiffusés sont réfléchis avec sensiblement la même énergie incidente. La quantité d'électrons rétro-diffusés dépend du numéro atomique de l'élément. La détection de ces électrons donne des informations de contraste chimique.

Des électrons du faisceau incident peuvent arracher des électrons faiblement liés aux atomes de l'échantillon, et créer des électrons secondaires, par collisions inélastiques, illustrés par un pic à basse énergie ($< 50\text{eV}$). La détection des électrons secondaires indique un contraste topographique.

L'émission de photons X et d'électrons Auger (effet Auger) par les atomes ionisés permet une analyse qualitative de l'échantillon par identification des éléments constitutifs du matériau.

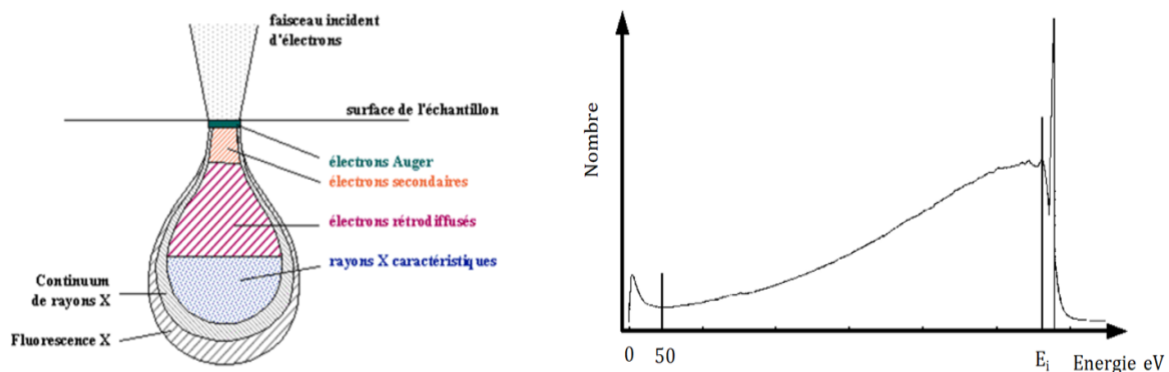


Fig.22 : a) Interactions électrons-matière,
b) Distribution énergétique des électrons issus du faisceau incident.

Un jeu de détecteurs permet une analyse spécifique en fonction de l'information recherchée. Le détecteur est synchronisé avec le balayage du faisceau d'électrons incidents, ce qui permet la reconstruction d'une image représentative de la surface.

III.2 Composition - / XPS / WDXRF / Auger / EDX / TEM

La détermination de composition d'un matériau peut solliciter de nombreuses techniques d'analyses de composition en fonction de l'information recherchée. Par souci de clarification, nous distinguerons ici les méthodes suivant le faisceau incident envoyé sur l'échantillon, par faisceau de rayons X ou d'électrons.

- Analyse de composition par rayons X

La **spectroscopie photoélectronique par rayons X** ou XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) permet de déterminer la composition atomique par une analyse quantitative et qualitative de la surface d'un échantillon. La profondeur d'analyse est de

l'ordre de 10 nm. Le diamètre du faisceau est de 50-100 μ m. Le principe consiste à bombarder la surface avec un faisceau de rayons X monochromatiques, d'énergie $h\nu$, ce qui génère l'ionisation des atomes et l'émission de photoélectrons d'énergie spécifique de l'élément constitutif de la matière analysée, par effet photoélectrique, fig.23.

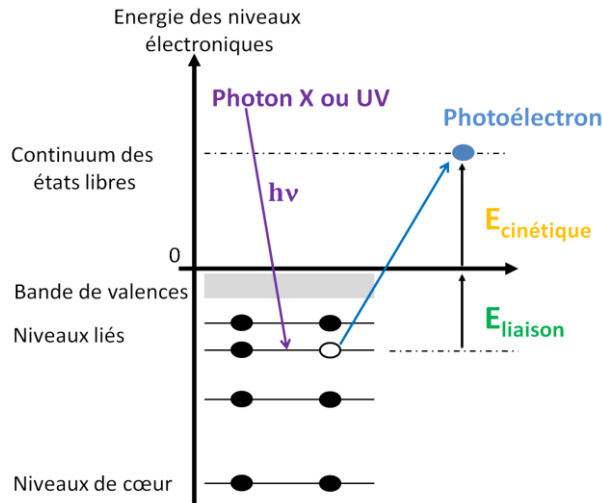


Fig. 23 : Principe de l'analyse XPS.

Les photons X sont absorbés par l'échantillon, ce qui entraîne l'excitation des électrons de cœur des atomes. L'énergie $h\nu$, est constante, elle correspond à la somme de l'énergie cinétique E_c et de l'énergie de liaison E_L de l'électron émis, soit : $E_c = h\nu - E_L$. La mesure de l'énergie cinétique permet de déduire l'énergie de liaison caractéristique de l'atome.

La **fluorescence des rayons X** ou XRF (*X-Ray Fluorescence*) est une analyse qualitative, quantitative et non-destructive, permettant de détecter les éléments présents dans un échantillon, fig.24. Les atomes sont excités par un bombardement de rayons X, qui entraîne l'émission de photons X dont l'énergie est caractéristique de l'élément. Les avantages majeurs de cette technique sont la profondeur d'analyse qui est d'environ de 10 μ m et la précision de la mesure pouvant détecter de faibles concentrations de l'ordre du ppm. La détection des rayons X peut se faire avec un système à dispersion de longueur d'onde WDXRF ou d'énergie EDXRF.

- Analyse de composition par faisceau d'électrons

La **microscopie électronique en transmission** ou TEM (*Transmission Electron Microscopy*) consiste à bombarder une surface ultra-mince (< 100 nm) par un faisceau d'électrons à haute énergie permettant l'analyse des électrons transmis et la définition d'image de résolution atomique, adapté pour l'analyse des interfaces de faibles épaisseurs de quelques nm. Cette technique permet une caractérisation morphologique, par imagerie (champ clair/champ sombre), et cristallographique du matériau (phase, orientation) par diffraction électronique. L'analyse de ces interactions électrons/matière offre la possibilité d'analyse chimique et ainsi d'établir des

cartographies élémentaires par **spectroscopie de perte d'énergie des électrons transmis** (*EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy*). Les zones d'analyse peuvent être localisées à quelques nm.

L'**analyse dipsersive par énergie** EDX (*Energy Dispersive X-ray Spectrometry*) est une analyse chimique obtenue par la détection des photons X émis suite à un bombardement d'une surface par un faisceau d'électrons. L'énergie de ces photons est spécifique de l'atome dont ils proviennent, ce qui permet une analyse élémentaire mais également quantitative en suivant l'intensité du signal proportionnelle à la concentration de photons caractéristiques détectés. Ce type de sonde est généralement présent sur les MEB et permet une analyse de composition chimique localisée.

Dans le cas de la **spectroscopie des électrons Auger**, adaptée à la détection d'éléments légers, la surface est bombardée par un faisceau d'électrons à haute énergie. L'ionisation d'un atome sur une orbitale de cœur entraîne la transition d'un électron provenant d'un niveau d'énergie supérieur vers une orbitale vacante de niveau d'énergie inférieure. Cette transition entraîne soit l'émission de photons X, soit une ionisation secondaire par transfert d'énergie et l'éjection d'un électron Auger, fig.24.

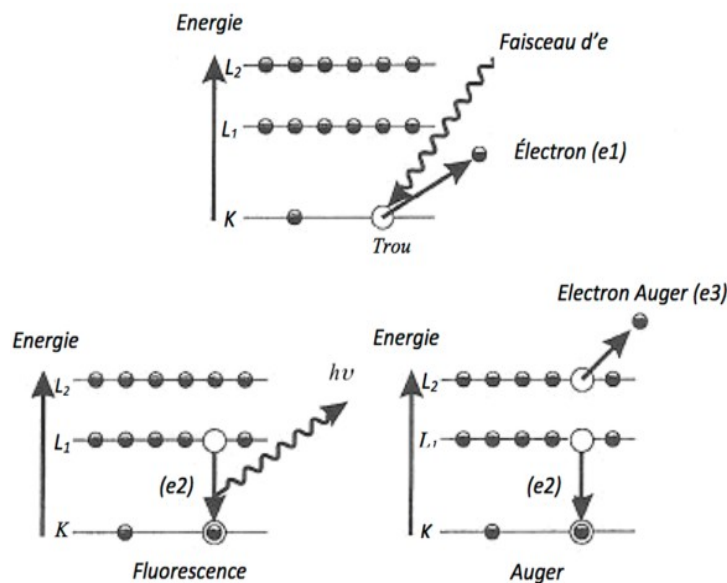


Fig. 24 : Schématisation de l'émission d'électron Auger [143].

Leur faible énergie cinétique, E_C , est spécifique des éléments présents en extrême surface, $\sim 5\text{nm}$. Elle dépend de la différence d'énergie des niveaux de l'atome émetteur soit : $E_C = E_K - E_{L1} - E_{L2} - e\Phi$, avec E_K : Energie de liaison des électrons du niveau K, E_{L1} : Energie de liaison des électrons du niveau L1, E_{L2} : Energie de liaison du trou créé au niveau L2, et $e\Phi$: le potentiel de sortie de l'électron Auger. Le faible diamètre du faisceau (10-15 nm) permet une analyse localisée sur de petites surfaces. Un profil de composition de l'échantillon est obtenu en alternant des cycles d'analyse et d'abrasion de l'échantillon par pulvérisation d'ions Ar^+ .

III.3 Microstructure - XRD

La technique d'analyse par diffraction des rayons X ou XRD (*X-Ray Diffraction*) permet de caractériser les matériaux cristallins. Un faisceau monochromatique de rayon X est diffusé à la surface suivant un angle θ . La diffraction de ce faisceau par interférence constructive, nous donne les pics de diffraction des rayons X spécifiques à une famille de plans réticulaires.

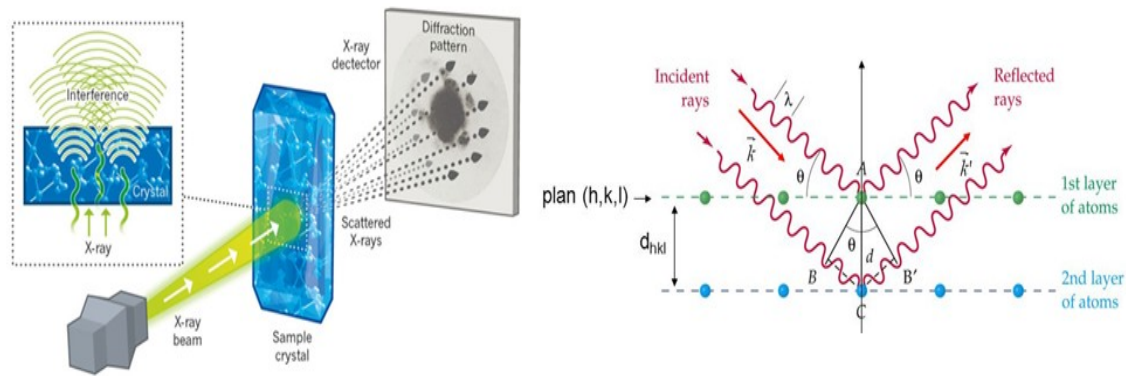


Fig.25 : Diffraction des plans cristallins.

La loi de Bragg décrit la diffraction d'un faisceau de longueur d'onde λ , à travers un cristal, avec d , la distance entre les plans cristallins, fig.25. Les directions 2θ pour lesquelles on obtient des pics de diffraction suivent la loi de Bragg : $2d\sin\theta = n\lambda$, (avec n : l'ordre de réflexion et θ : demi-angle de déviation entre les faisceaux incident et diffracté). L'intensité des pics de diffraction et leur position angulaire sont liées à l'arrangement des atomes dans le réseau cristallin. L'exploitation de ces pics permet de définir la structure du matériau, la texture ainsi que l'homogénéité du film par la distribution des tailles de cristallites, les micro-contraintes et les défauts éventuellement présents.

III.4 Rugosité - AFM

La microscopie à force atomique ou AFM (*Atomic Force Microscopy*) permet la caractérisation de la topologie de surface. Cette méthode repose sur la quantification des forces d'interactions (attractives/répulsives) entre les atomes présents en surface et les atomes qui constituent la pointe d'analyse associée à un micro-levier flexible.

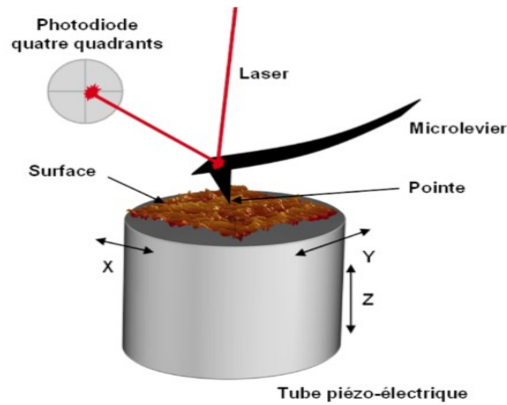


Fig. 26: Principe de fonctionnement de l'AFM.

La distance entre la pointe et la surface de l'échantillon est maintenue constante, elle est de quelques nm, et le micro-levier balaie la surface du substrat en X, Y. Les interactions entre le substrat et la pointe déforment le micro-levier. La déflection du laser sur la photodiode étant proportionnelle aux forces d'interactions, on obtient ainsi la topographie de l'échantillon, fig.26. La résolution de l'AFM est fonction de la nature et la dimension de la pointe, notamment son rayon de courbure de quelques nm.

III.5 Résistivité - Méthode 4 pointes

La mesure de résistivité pour les films minces repose sur le concept de résistance surfacique R_s , par unité de surface, (*square sheet resistance*) soit : $R_s = \frac{\rho}{e}$. Avec :

- ρ : résistivité du matériau ($\Omega \cdot \text{cm}$)
- e : épaisseur du film (cm)

Cette résistance (R_s) est obtenue par la méthode 4 pointes. Le principe consiste à faire circuler un courant à travers les deux pointes 1 et 4. La différence de potentiel mesurée entre les pointes 2 et 3, nous donne la résistance du matériau, fig.27. Lorsque les pointes sont à égale distance (s), on définit : $R_s = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{U}{I}$.

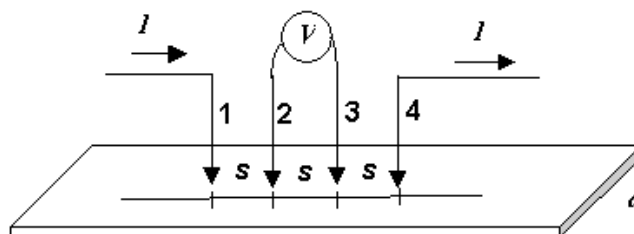


Fig.27 : Principe de mesure de résistivité par la méthode 4 pointes.

Les mesures ont été réalisées sur un équipement WS3000, avec un programme en 49 points de mesure.

Chapitre II :

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [25]-M.J. Hampden-Smith, T.T. Kodas, CVD of Metals, Chem. Vap. Deposition N°1, 1995.
- [39]-Sutherland, W. (1893), "The viscosity of gases and molecular force", Philosophical Magazine, S. 5, 36, pp. 507-531, 1893.
- [46]-D.J. Hagen et al. / Surface & Coatings Technology 230, 3-12, 2013.
- [60]-Bo Cui, ECE, University of Waterloo, "Microfabrication and thin film technology", Chap.9, 2000.
- [62]-Y. Pauleau, « Procédés chimiques de dépôt à partir d'une phase gazeuse », 2004.
- [63]-CVD Showerhead Reactors. http://www.enigmatic-consulting.com/semiconductor_processing/CVD_Fundamentals/reactors/showerhead_ovvu.html.
- [64]-Ph. Marty, Cours "Transferts Thermique Convectifs", Chap.4, Grenoble UJF, <https://docplayer.fr/12158753-Transferts-thermiques-convectifs-master-2-gdp-ph-marty-2012-13.html>, 2012-2013.
- [65]-J-P. Mercier, G. Zambelli, « Traité des Matériaux », 3ème Ed, Chap.9, Presses Polytechnique et Universitaire Romandes, EPFL, 2002.
- [70]-fizik.trakya.edu.tr.
- [80]-L.H. Lee, "Fundamentals of Adhesion" New York: Plenum Publishing Corporation, 1991.
- [82]-Z. Zhang, M G. Lagally, Journal Science "Atomistic Processes in the Early Stages of Thin-Film Growth", Vol. 276, Issue 5311, pp. 377-383, 18 Apr 1997.
- [89]-C. Drosos, D.Vernardou, Journal of "Solar Energy Materials & Solar Cells" 140, p.1-8, 2015.
- [140]-M. Hussain, "Atomic Layer deposition system", <https://www.slideshare.net/awanchep/atomic-layer-deposition-mukhtar-hussain-awan>.
- [143]-B. Lalmi, Cours « Techniques d'analyses des surfaces : AES », <http://www.lalmi.fr/techniques-danalyse-des-surfaces/spectroscopie-delectrons-auger>.
- [147]-S.Miyasato, <https://blog.lamresearch.com/tech-brief-elements-of-electroplating/August-13-2018>.
- [148]-J. Cuzzocrea, Thèse « Mise au point de procédés électrolytiques de dépôt de cuivre pour la métallisation des vias traversants (TSVs) », 2012.
- [170]-M.J. Hampden-Smith, T.T Kodas, Polyhedron Vol. 14, No. 6, pp. 699-732, 1995.
- [243]-S. Y. Lee, R. E. Hummel, Thin Solid Films, Vol.149, p.29-48, 1987.

- [253]-B. M. Ekstrom, S. Lee, Journal of Applied Surface Science, Vol.171, p275-282, 2001.
- [300]-H.Kim, T.Koseki, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 152(8), G594-G600, 2005.
- [320]-D.A. Porter, K.E. Easterling, "Phase Transformations in Metals and Alloys" 2nd Ed. Springer-Science+Business Media, B.Y, 1992.
- [404]-J.Tranchant, Thèse « Etude de couches minces déposées par pulvérisation magnétron postionisée pour l'ingénierie de contraintes - cas du MoCr et de nano-canaux de carbone », Université de Nantes, 2007.
- [600]-J. Palisaitis, Physics of Advanced Materials Winter School, "Epitaxial growth of thin films", <https://pdfs.semanticscholar.org/1d21/b76c1aeb9f416a9e8a3c5b101b2af531c6d0.pdf>, 2008.
- [701]-Nanostructuring of surfaces through self-assembling and nanomanipulation/5Surface diffusion/Nucleation/Aggregation/Growth manipulation, <http://www.chimica.unipd.it/offerte/pubblica/dottorato/sambi3.pdf>.
- [801]- M. Dai, J. Kwon, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1155, 2009.
- [802]-D.J Hagen, J. Connolly, Advanced Materials Interfaces, 4, 1700274, 2017.
- [803]-C-Yu Yang, J. S. Chen, Journal of ECS 150 (12) G826-G830, 2003.
- [807]-K. T. Miller, F. F. Lange, and D. B. Marshall, J. Mater. Res., 5, 151, 1990.
- [808]-J. J. Rha, J. K. Park, Journal of Applied Physics 82, 1608, 1997.
- [809]-O.Louisnard, « Cours de Mécanique des fluides », Chap.3, <https://docplayer.fr/398841-Cours-de-mecanique-des-fluides-olivier-louisnard.html>,2012.
- [903]-K. Shima, H. Shimizu, ECS Journal of Solid State Science and Technology, 4 (8) P305-P313, 2015.

Chapitre II :

LISTE DES FIGURES

Fig.1 : Schéma d'un réacteur iPVD.....	38
Fig.2 : Distribution angulaire des atomes pulvérisés.....	39
Fig.3 : a) Cible cuivre, b) Cible cuivre érodée.....	39
Fig.4 : Influence des limites du dépôt <i>seed layer</i> de cuivre par PVD et iPVD, sur le remplissage ECD.....	40
Fig.5 : Principe du dépôt par ALD [140].....	41
Fig.6 : Principe de l'électrolyse cuivre [147].....	42
Fig.7 : Action des additifs lors du remplissage des TSV [147].....	42
Fig.8 : Schéma simplifié du remplissage des TSV via une <i>seed layer</i> déposée par CVD	44
Fig.9 : Mécanisme de la CVD - [89]	44
Fig.10 : Epaisseur de la couche limite dans un réacteur horizontal [62]	48
Fig.11 : Schématisation d'un réacteur CVD avec <i>showerhead</i> et du profil de distribution des gaz	48
Fig.12 : Régime de croissance par CVD en fonction de la température	52
Fig.13 : Représentation du potentiel Lennard-Jones U_{JL} , en fonction de R en nm [70]....	55
Fig.14 : Schématisation du modèle de croissance TSK pour un cristal cubique [82].....	56
Fig.15: Diffusion de surface [701]	57
Fig.16 : Modes de Nucléation/Croissance	58
Fig.17 : Illustration de la croissance d'un germe	61
Fig.18 : Variation de l'enthalpie de formation d'un germe en fonction de son rayon [65]	63
Fig.19 : Illustration des énergies de surface entre le dépôt cuivre et le substrat.....	65
Fig.20 : Schématisation d'un film α sur un substrat β [320].....	66
Fig.21 : a) Principe du MEB, b) Interactions entre le faisceau d'électrons et l'échantillon	67
Fig.22 : a) Interactions électrons-matière, b) Distribution énergétique des électrons issus du faisceau incident	68
Fig.23 : Principe de l'analyse XPS	69
Fig.24 : Schématisation de l'émission d'électron Auger [143].....	70
Fig.25 : Diffraction des plans cristallins	71
Fig.26: Principe de fonctionnement de l'AFM	72
Fig.27 : Principe de mesure de résistivité par la méthode 4 pointes	72

Chapitre III :

LES PRECURSEURS MOLECULAIRES POUR LE DEPOT DE CUIVRE PAR CVD ET CARACTERISATION DU $\text{Cu}(\text{dmap})_2$.

Chapitre III :

LES PRECURSEURS MOLECULAIRES POUR LE DEPOT DE CUIVRE PAR CVD ET CARACTERISATION DU Cu(dmap)₂.

I. Précurseurs Moléculaires.....	81
I.1. β-dicétonates.....	81
I.2. β-dicétoimines.....	83
I.3. Amidates.....	84
I.4. Cyclopentadienyls.....	84
I.5. Alcoxydes.....	85
I.6. Autres précurseurs	85
II. Comparatif entre complexes de Cu^I vs. Cu^{II}	86
III. Nature et rôle des Ligands.....	87
IV. Rôle des co-réactifs.....	88
IV.1. Réducteur – dihydrogène.....	88
IV.2. Oxydant.....	89
V. Précurseur bis(diméthylamino-2-propoxy)copper(II): Cu(dmap)₂.....	90
V.1 Choix du précurseur.....	90
V.2 Description de la molécule Cu(dmap) ₂	90
V.3 Mécanisme réactionnel dans la littérature	91
V.3.1 Décomposition thermique du Cu(dmap) ₂	91
V.3.2 Décomposition thermique du Cu(dmap) ₂ , avec co-réactifs	92
V.4. Etude du procédé de dépôt cuivre avec le Cu(dmap) ₂ par MOCVD	94
V.4.1 Caractéristiques du précurseur	94
V.4.2 Hypothèse de mécanisme réactionnel sur TiN	96
V.4.2.1 Réaction de dépôt avec Cu(dmap) ₂ par décomposition thermique	96

V.4.2.2 Réaction de dépôt avec Cu(dmap)_2 avec co-réactifs	97
V.4.2.2.1 Réaction avec H_2	97
V.4.2.2.2 Réaction avec H_2O et H_2	98
VI. Caractérisation thermodynamique du précurseur Cu(dmap)_2	101
VI.1. Description théorique du protocole - Cellule d'effusion Hertz-Knudsen	101
VI.2. Pression de vapeur	103
VI.3 Propriétés thermodynamiques	104
VI.4. Etude expérimentale	105
VI.4.1. Détermination expérimentale de la pression de vapeur	105
VI.4.2. Détermination de l'enthalpie de réaction par « la méthode de la deuxième loi de la thermodynamique »	107
VI.4.3 Stabilité thermique du Cu(dmap)_2	110
VII. Conclusion	111
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	112
LISTE DES FIGURES.....	115
LISTE DES TABLEAUX.....	116

Chapitre III :

LES PRECURSEURS MOLECULAIRES POUR LE DEPOT DE CUIVRE PAR CVD ET CARACTERISATION DU $\text{Cu}(\text{dmap})_2$.

Dans le chapitre précédent, nous avons vu l'importance du design du réacteur et des interactions mises en jeu avec les molécules adsorbées et le substrat lors d'un dépôt par MOCVD. En fonction de l'application visée, le choix du matériau à revêtir ainsi que la modification de l'empilement ne sont pas toujours des options envisageables. L'autre acteur principal du mécanisme de croissance par MOCVD est le précurseur moléculaire. Dans ce chapitre, nous allons décrire les propriétés des précurseurs potentiels pour le dépôt de cuivre sur TiN, et présenter la molécule utilisée pour cette étude ainsi que les hypothèses émises sur le mécanisme réactionnel.

I. Précurseurs Moléculaires

I.1. β -dicétonates

Les complexes β -dicétonates de cuivre I, de type XCuL (ou XCuL_2), sont composés d'un atome de cuivre central relié à la fois à un groupement X via 2 atomes d'oxygène et un ligand L, fig.1. Les groupes R_1 et R_2 peuvent être identiques ou non. Les possibilités sont multiples comme le choix des ligands en fonction de l'application [170].

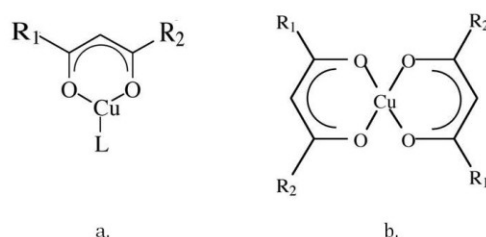
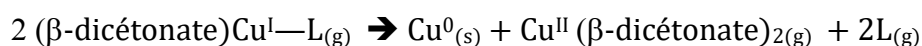


Fig. 1: Complexes β -dicétonates de cuivre I (a) et de cuivre II (b) [170].

En utilisant des complexes β -dicétonate de cuivre I, le dépôt de cuivre est obtenu via une réaction de dismutation [16]-[18], ce qui signifie qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser de co-réactif comme agent réducteur, soit :



Cela dit, dans ces conditions, le rendement maximum de la réaction est de 50% puisque la molécule se décompose en un atome de Cu^0 et de sous-produit de réaction de type β -dicétonate de cuivre II [2002].

Le complexe β -dicétonate de cuivre I, (hfac)CuVTMS ou Cupraselect® a été largement étudié [18][21][24][28][29][2002], il se présente sous forme liquide à température ambiante. Le ligand VTMS (ou triméthylvinylsilane) est une base de Lewis, donneur d'électrons, son rôle est de stabiliser le complexe de cuivre I [2002].

Les groupes $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{hfac}$ (ou hexafluoroacétylacétate), quant à eux permettent d'améliorer la volatilité des complexes en diminuant les interactions intermoléculaires. La décomposition thermique du Cupraselect® se produit entre 150°C et 250°C , et permet l'obtention d'un film de cuivre d'une résistivité inférieure à $2,5 \mu\Omega.\text{cm}$ [16]. La réaction de dismutation du (hfac)CuVTMS est décrite sur la figure 2.

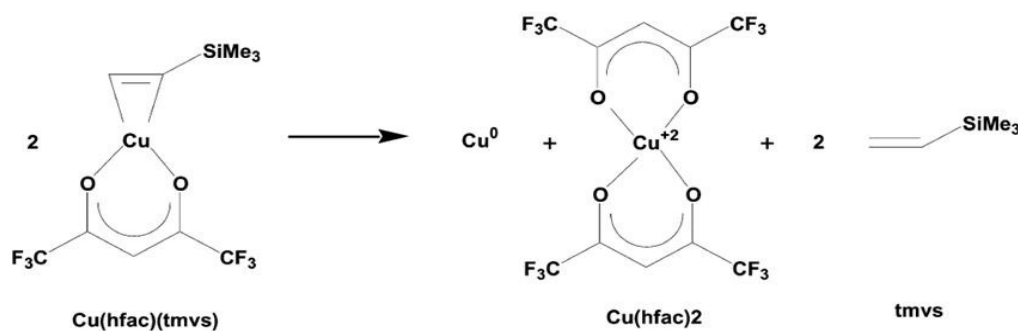


Fig.2 : Dismutation du (hfac)CuVTMS [95].

Pour des températures supérieures à 130°C , une fois la molécule physisorbée, le ligand VTMS se dissocie du complexe, ce qui engendre la formation d'espèces thermodynamiquement instables $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{hfac})$ qui se dismutent pour former du cuivre métallique Cu^0 , et un composé gazeux fluoré $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{hfac})_2$. Cela implique qu'il y a transfert d'électrons entre les atomes de cuivre Cu^{I} . L'atome libérant l'électron passe à l'état d'oxydation Cu^{II} tandis que l'atome recevant l'électron est réduit au cuivre métal Cu^0 . Le ligand VTMS est libéré et reste chimiquement inchangé [29], la molécule et les anions (hfac) sont simplement réarrangés pour se coordonner à l'atome Cu^{II} [2002]. La rupture de liaison entre Cu et VTMS est décrite comme l'étape limitante de la réaction [24].

Les complexes β -dicétonates de cuivre II sont composés d'un atome central Cu^{II} , relié à deux ligands β -dicétonates via deux atomes d'oxygène. La décomposition thermique de ces complexes en utilisant du diazote (N_2) ou du dihydrogène (H_2) aboutit à la formation de film cuivre métallique pur pour des température comprises entre 250°C et 350°C [103]. Plusieurs exemples sont répertoriés sur le tableau 1.

Complexe de cuivre II	Point de fusion °C
$\text{Cu}(\text{acac})_2$	236
$\text{Cu}(\text{tfac})_2$	189
$\text{Cu}(\text{hfac})_2$	95-98
$\text{Cu}(\text{acac})(\text{tfac})$	230-232
$\text{Cu}(\text{acac})(\text{hfac})$	170-173
$\text{Cu}(\text{tfac})(\text{hfac})$	110-112

Tab. 1: Composés β -dicétonates de cuivre II [2001].

I.2. β -dicétoiminates

Les complexes β -dicétoiminates possèdent une structure proche des β -dicétonates, soit un atome de cuivre central relié à la fois à un groupement X via 1 atome d'oxygène et un atome d'azote, fig.3.

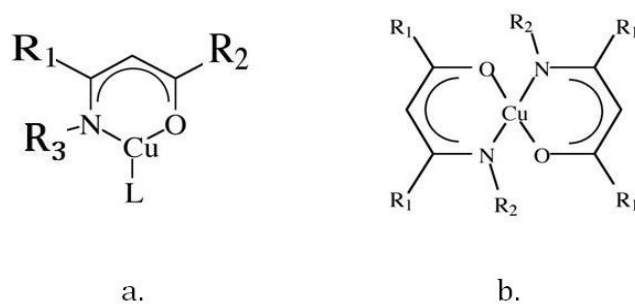


Fig.3 : Complexes β -dicétoiminates de cuivre I (a) et de cuivre II (b) [170].

Le complexe Cu-KI5 ou copper(I)(N(1(dimethylvinylsiloxy)-1-methylethano)-2-imino-4-pentanoate), fig.4 est issu d'une optimisation de la molécule de Cupraselect®. C'est un précurseur non-fluoré, dont la pression de vapeur est de 0,2-2,2 Torr pour une température d'utilisation de 100°C à 140°C [96]. En utilisant ce complexe β -dicétoimate, le dépôt de cuivre est obtenu via une réaction de réduction directe. Song et al [96], ont obtenu un film de cuivre pur en utilisant de l'acide formique (H-COOH) comme co-réactif à des températures de dépôt comprises entre 225°C et 250°C, sur substrats Ru et TaN. Ces films de cuivre présentent une résistivité $< 2\mu\Omega.\text{cm}$.

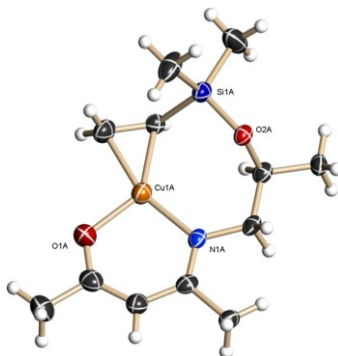


Fig.4 : Complexes β -dicétoiminates de cuivre I : KI5-Cu [95].

I.3. Amidinates

Les amidinates de cuivre I sont composés de deux atomes de cuivre reliés à deux N-Ligands. Une structure qui assure une stabilité thermique, et permet le dépôt d'un film de cuivre pur en l'absence d'atomes d'oxygène. Le Cu(I)-N,N-diisopropylacetamidinate (Cu(amd)), a été étudié par MOCVD en utilisant le dihydrogène comme agent réducteur, dans une gamme de température comprise entre 200°C et 350°C, à 10 Torr [34]. Dans l'objectif de s'affranchir des problèmes d'agglomération du cuivre, plusieurs études se sont orientées vers un développement de dépôt par ALD à basse température < 100°C.

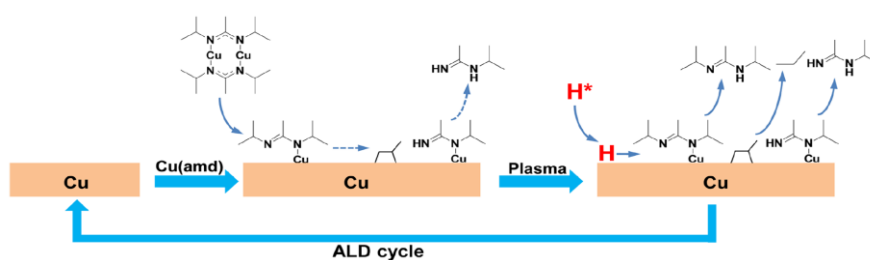


Fig. 5 : Mécanisme de réaction Cu(amd) / Plasma H₂ par ALD [35].

Le Cu(amd) est utilisé avec un plasma H₂ comme agent réducteur et permet d'obtenir un cuivre pur à 50°C, fig. 5, avec une résistivité de l'ordre de 5,6 μOhm.cm. Dans ces conditions, le dépôt est relativement conforme pour des tranchées de profondeur ~ 100 nm [35].

I.4. Cyclopentadiényles

Les complexes cyclopentadiényles Cp-M-L, fig. 6, ont à la fois une excellente stabilité thermique grâce à la stabilité intrinsèque de l'anion C₅H₅⁻ comme pour un cycle aromatique [2000] et une bonne volatilité [103]. Ils sont décrits comme ayant une forte réactivité due à la présence de groupes alkyls (effet inductif donneur).

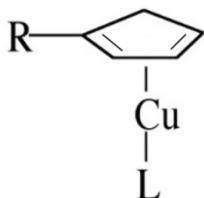


Fig. 6 : Complexes Cp-Cu^I-L.

Le précurseur CpCuPR_3 avec $\text{R} = \text{Me, Et, But}$ [103] permet d'obtenir des films de cuivre métalliques purs à basse température $\sim 200^\circ\text{C}$, avec des vitesses de dépôt élevées de l'ordre de $220 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ et une résistivité électrique de $2,05 \mu\Omega\cdot\text{cm}$.

I.5. Alcoxydes

Les alcoxydes de cuivre de type $(\text{Cu}(\text{OR}))_n$ ou $(\text{R-O-Cu}^{\text{I}})\text{-L}$ sont constitués d'un atome de cuivre relié à un groupement alcoxyde -O-R (cf. figure 7). Ces complexes sont très réactifs et se décomposent via une rupture homolytique des liaisons Cu-O . Les réactifs « donneurs de protons » type hydrogène, alcool et eau favorisent cette dissociation [103]. Ces composés ont en général une faible volatilité, mais présentent l'avantage de se décomposer à basse température et de pouvoir être utilisés soit pour un dépôt d'oxyde de cuivre soit de cuivre métallique et ce en modifiant les conditions de dépôt [33]-[105]. Dans le cas du complexe, Cu^{I} ter-butoxyde ou 2-methylpropan-2-olate de cuivre I, ceci s'explique par sa structure. Un encombrement stérique important assure sa stabilité au détriment de la volatilité [103]. Ce précurseur permet toutefois l'obtention de films de cuivre métalliques purs à 400°C [403].

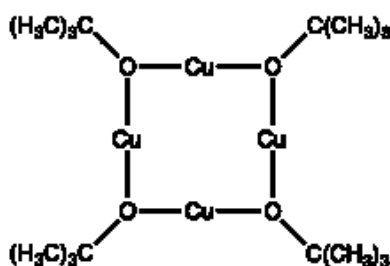
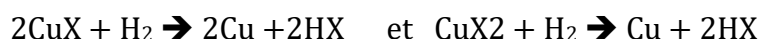


Fig. 7: Structure schématisée du complexe Cu^{I} ter-butoxyde.

Le précurseur choisi pour notre étude est le $\text{Cu}(\text{dmap})_2$, il appartient à la famille des aminoalcoxydes de cuivre II. Ses caractéristiques ainsi que son mode de décomposition sont décrits dans le paragraphe V.

I.6. Autres précurseurs

Parmi les précurseurs inorganiques, on retrouve les hydrures (M-H) , et les halogénures de type Cu-X ou Cu-X_2 avec $\text{X} = \text{Br, Cl, F}$. Le dihydrogène est utilisé comme réducteur lors des réactions avec des halogénures de cuivre, comme décrit ci-dessous :



La volatilité des halogénures est relativement faible [46]-[801]. Les réactions de décomposition se produisent à des températures élevées 400°C - 1200°C et engendrent la formation de sous-produits corrosifs de type HCl ou HF [2003]. La réactivité entre le silicium et les halogénures de cuivre, la dégradation de la pureté et de la résistivité

élevée expliquent la faible utilisation de ce type de composé pour des applications en microélectronique.

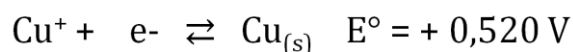
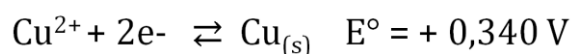
II. Comparatif entre complexes de Cu^I vs. Cu^{II}

Le tableau 2 répertorie de façon non-exhaustive des précurseurs de Cu^I et Cu^{II}. De manière générale, les précurseurs de Cu^I offrent des vitesses de dépôt relativement élevées et supérieures à celles obtenues avec des complexes de Cu^{II}. Ce paramètre est un élément essentiel quant à la mise en œuvre du dépôt, il est en partie lié à la volatilité et ainsi à la structure du composé moléculaire (complexes mononucléaires).

Complexes de Cu ^I	Température de dépôt °C	Vitesse de dépôt nm.min ⁻¹
Cutbutoxide tetramer	400	
CpCuPR ₃ R = Me, Et, But	210	220
Cu(hfac)VTMS	150-350	200
DMCOD Cu(hfac)	225	140
(3-hexyne)Cu(hfac)	225	400
Complexes de Cu ^{II}	Température de dépôt °C	Vitesse de dépôt nm.min ⁻¹
Cu(hfac) ₂	250-390	40-180
Cu(nona-F) ₂	270-350	70
EtOH-Cu(hfac) ₂	175 -250	
Cu(acac)éthylènediiminato	300	10

Tab. 2 : Exemples de complexes de Cu^I et Cu^{II} [103].

La structure des complexes β-dicétonates et β-dicétoiminates de Cu^{II} leur offre une plus grande stabilité thermodynamique en comparaison avec les complexes de Cu^I. Ce qui signifie que l'énergie nécessaire pour décomposer la molécule est supérieure dans le cas des composés Cu^{II}. Le ligand associé pour assurer l'équilibre entre stabilité et volatilité doit prendre en compte la densité électronique autour de l'atome de cuivre. La difficulté de réduire les métaux de transition M²⁺ en métaux M⁰ est illustrée par les potentiels électrochimiques répertoriés dans le tableau 3. La croissance par CVD/ALD est d'autant plus difficile pour les valeurs de E° faibles. En effet, le potentiel électrochimique de Cu²⁺ a une valeur positive, et sa réduction est plus facile à obtenir que celle du Ni²⁺. On peut noter que le dépôt de Cu⁰ est favorisé via l'utilisation d'un complexe Cu^I par rapport à un complexe Cu^{II} comme décrit ci-dessous :



La croissance des films minces de Cu est relativement bien développée, en raison du potentiel électrochimique positif des ions Cu^+ et Cu^{2+} et de la disponibilité d'agents réducteurs suffisamment forts capables de former rapidement des films de Cu à partir de précurseurs dans des états d'oxydation positifs [49].

Electrochemical potentials.

$\text{M}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{M}$	E° (V)
Cu	0.3419
Ni	-0.257
Co	-0.280
Fe	-0.447
Mn	-1.185
Cr	-0.913
V	-1.175
Ti	-1.630

Tab.3 : Potentiel électrochimique des métaux de transitions M^{II} [49].

III. Nature et rôle des Ligands

La pluridisciplinarité des films minces métalliques, notamment dans les nanotechnologies, a favorisé la conception et la synthèse de précurseurs répondant à des critères spécifiques, et les ligands jouent un rôle majeur dans la mise en œuvre et la réaction de dépôt. En fonction de la structure du complexe, le ligand choisi aura pour but, entre autres, d'augmenter la volatilité, la pureté du dépôt et d'apporter l'équilibre entre la stabilité thermique et la réactivité de la molécule.

L'encombrement stérique permet d'augmenter la volatilité du complexe et ainsi la vitesse de dépôt, en diminuant les interactions intermoléculaires (VdW, dipôle-dipôle, hydrogène) [103] [27]. Ceci est possible en utilisant des ligands volumineux ou très électronégatifs de type $-\text{CF}_3$ [48]. En les positionnant à proximité du centre métallique cela permet d'éviter la formation d'oligomère non volatil. C'est notamment le cas pour les métaux de transition [2003], qui ont tendance à remplir leur sphère de coordination, par interaction M-L, entre le métal "accepteur" et ligand "donneur" d'électrons.

Cela dit, l'ajout de ligands volumineux n'est pas une solution simple, il faut trouver un équilibre judicieux afin d'aboutir à une masse moléculaire cohérente pour ne pas obtenir l'effet inverse sur la volatilité. Les composés de faible masse moléculaire auront tendance à être plus volatils mais ceci reste vrai en fonction de la nature des ligands présents. L'utilisation de ligands non-symétriques favorise également l'augmentation de la volatilité. Les ligands chélatants comme les β -dicétonates améliorent quant à eux la stabilité thermique par effet entropique. Pour des facilités de manipulation et de stockage, le précurseur doit être stable à des températures $< 80^\circ\text{C}$, mais il doit pouvoir

se décomposer à des températures correspondant au budget thermique du substrat lié aux exigences de l'application. Pour notre étude la température de dépôt ne doit pas excéder 200 °C.

Pour les complexes β -dicétonates de cuivre I, les ligands peuvent être des phosphines ou des groupes organiques insaturés de type alcènes, diènes ou alcynes. Cela dit ces derniers sont plus réactifs face à des agents oxydants (O_2 , H_2O), leur utilisation peut engendrer une contamination carbone [16]. La réactivité du précurseur sera amplifiée ou au contraire atténuée en fonction des conditions de dépôt ; température, substrat, pression, co-réactifs oxydants/réducteurs etc. Le mode de décomposition est tout aussi pertinent puisque la réaction idéale serait de ne rompre que les liaisons M-L, sans dégrader le ligand et/ou les groupes fonctionnels, dans le cas idéal le ligand est suffisamment volatil pour être éliminé sans fragmentation afin de ne pas modifier les propriétés physiques du film (résistivité, rugosité, adhérence, etc.). Concernant la molécule de (hfac)CuVTMS largement étudiée, les ligands fluorés favorisent la volatilité du complexe, cela dit il a été démontré que les propriétés physiques du film cuivre obtenu sont altérées par une contamination issue des sous-produits de réaction fluorés non volatils [19].

IV. Rôle des co-réactifs

La nature des co-réactifs ainsi que leur ordre d'introduction modifient le mode de décomposition du précurseur et les propriétés du film.

IV.1. Réducteur - dihydrogène

Une grande variété de co-réactifs peut être employée au titre d'agent réducteur. Nous aborderons ici le cas du dihydrogène (H_2), couramment utilisé lors des dépôts par CVD et ALD. L'utilisation du dihydrogène comme co-réactif permet d'abaisser la température de dépôt en facilitant notamment la dissociation Métal-Ligand par formation de H-Ligand avec les atomes d'hydrogène adsorbés en surface. [170]-[49].

En introduisant le dihydrogène simultanément avec le précurseur (hfac)Cu(I)DMB(3,3-diméthyl-1-butène), la vitesse de dépôt augmente, la rugosité diminue ainsi que la contamination C et O, ce qui favorise une meilleure adhésion sur TiN. Cette pureté du film est attribuée à la mobilité des adatoms de cuivre, favorisée sous H_2 . [21]. Dans le cas du dépôt cuivre avec le $[Cu(^sBu-amd)]_2$, la suppression des ligands par réduction H_2 donne l'accès à davantage de sites de réaction qui ont été initialement bloqués par les ligands intacts [801]. Une diminution de la rugosité et de la résistivité due à une meilleure connectivité entre les grains a été observée sur SiO_2 [5].

De même pour des complexes β -dicétonates de cuivre II de type $Cu(hfac)_2$, celui-ci permet un dépôt de cuivre pur avec H_2 , dans la gamme de température 250°C-390°C. En l'absence d' H_2 , les films obtenus sont fortement contaminés en F, C et O [48].

Le dihydrogène est décrit comme un catalyseur lorsqu'il est utilisé en prétraitement plasma H_2 sur TiN avec le Cupraselect® selon la réaction suivante : $2Cu(hfac)(tmvs) + H_2 > 2Cu + 2H(hfac) + 2tmvs$ [8], donnant une vitesse de dépôt de 140 nm.min^{-1} et une résistivité $R_s = 1,9 \mu\Omega.cm$.

Mais également avec le $(hfac)Cu(DMB)$, il a été démontré qu'un prétraitement plasma H_2 favorise la vitesse de dépôt sur TiN, les atomes d'hydrogène adsorbés sur TiN permettent de fournir des sites actifs d'adsorption pour la nucléation du cuivre [12].

De même avec le $Cu(acac)_2$, sur SiO_2 et Ru, le prétraitement plasma H_2 permet la désorption des groupements hydroxyles présents en surface et la formation des liaisons -H qui favorisent la nucléation initiale du cuivre, et permet d'obtenir un film plus lisse et de plus faible résistivité [13]. Le pré-traitement plasma H_2 influencerait également la texture du film obtenu et augmenterait la résistance à l'électromigration en favorisant une orientation (111) [7].

IV.2. Oxydant

Dans la catégorie des co-réactifs de type oxydants, nous pouvons citer l'eau, les alcools et les acides. Leur premier critère est bien sûr de promouvoir la réaction de dépôt. Cela dit en fonction de leur nature et de leur mode d'utilisation, l'effet inverse peut alors se présenter.

L'eau permet la formation de liaisons -OH en surface permettant de réduire le temps d'incubation lors de la phase de nucléation, et ainsi l'augmentation de la vitesse de dépôt sans dégrader la résistivité [1]-[29]-[151]. Lors de la réaction de dépôt avec le $(hfac)CuVTMS$ sur TiN sans prétraitement à $200^\circ C$, il a été démontré que l'eau joue un rôle de catalyseur en déstabilisant la liaison Métal-Ligand [24]-[29]. La co-injection d'une faible quantité de vapeur d'eau diminue le temps d'incubation, associé à l'augmentation de la densité de nucléation en surface. En favorisant la coalescence du film cuivre, une diminution de la résistivité a également été observée pour atteindre une valeur de $1.9 \mu\Omega.cm$ après recuit [24]. Utilisée en excès, l'eau peut avoir un effet inhibiteur sur la croissance [1] et entraîner une contamination en O [29], une augmentation de la rugosité et de la résistivité [24]. Kim et Lee ont étudié le dépôt de cuivre sur chrome Cr, en utilisant le précurseur hydraté $[Cu(hfac)_2 \cdot xH_2O]$ qui a une pression de vapeur plus élevée. Ceci permet un transport du précurseur gazeux vers le substrat plus aisé que pour le précurseur anhydre [1]. La vapeur d'eau joue également un rôle de catalyseur, conduisant à une diminution du temps de l'étape de nucléation et une augmentation de la vitesse de l'étape de croissance, sans affecter les propriétés électriques du film cuivre, notamment la résistivité, $R_s = 2.2 \pm 0.3 \mu\Omega.cm$. [1]. Le dihydrogène utilisé comme co-réactif permet la réduction du Cu_2O formé dans ces conditions.

L'introduction d'éthanol-isopropanol utilisé avec le précurseur $Cu(hfac)_2$ à l'état solide permet d'augmenter la vitesse de dépôt sans altérer la qualité du film (rugosité). Ici l'alcool joue le rôle de donneur de protons, et permet la libération du ligand mais n'influe pas sur le temps d'incubation [11].

L'acide formique joue également un rôle de catalyseur lors de la réaction avec le (hfac)CuVTMS mais n'aide pas à réduire le temps d'incubation notamment sur TaN et TiN. Son utilisation serait à l'origine de contamination carbone dans le film ce qui entraîne une dégradation de l'adhérence [29].

V. Précurseur bis(diméthylamino-2-propoxy)copper(II): Cu(dmap)₂

V.1 Choix du précurseur

Le complexe Cu-KI5 ou copper(I)(N(1(dimethylvinylsiloxy)-1-methylethano)-2-imino-4-pentanoate), fig.8, a été préalablement identifié comme un candidat à fort potentiel, fig.4 pour notre application. Cette molécule, non fluorée, est décrite comme ayant une stabilité élevée, une bonne volatilité, permettant d'obtenir des films de faible résistivité électrique à des températures de dépôt compatibles avec les spécificités requises par les schémas d'intégration 3D [95] [96].

La réaction de dépôt de cuivre avec la molécule KI5 a été évaluée avant le commencement de cette thèse. Malgré des résultats prometteurs obtenus par sa mise en œuvre sur un réacteur de laboratoire, le transfert vers un réacteur industriel n'a pu aboutir à cause d'un coût excessif de la synthèse à fort volume de cette molécule. Un approvisionnement continu et répétable n'a pas pu être assuré par notre fournisseur.

Celui-ci nous a orientés vers la molécule de Cu(dmap)₂ qui présente sensiblement les mêmes avantages vis à vis des spécificités requises par notre étude.

Notre objectif était d'initier l'évaluation des propriétés de cette molécule sous forme solide dans un premier temps dans un réacteur de laboratoire, afin que notre fournisseur ait le temps nécessaire de maîtriser sa mise en solution. Dans un second temps, nous devions l'utiliser sous forme liquide en vue d'un transfert sur le réacteur industriel avec un système d'injection direct pour un meilleur contrôle de la réaction. Malheureusement, de nombreux mois se sont écoulés avant d'obtenir un retour du fournisseur qui n'a pas pu assurer la synthèse du Cu(dmap)₂ sous forme liquide. Nous avons donc poursuivi notre étude en modifiant nos axes de recherches, sachant pertinemment que sous cette forme solide, ce précurseur n'est pas adapté aux exigences de l'industrie.

V.2 Description de la molécule Cu(dmap)₂

Pour le développement d'un procédé de dépôt cuivre par MOCVD, nous utiliserons donc le bis(diméthylamino-2-propoxy)copper(II), commercialisé sous le nom de Cu(dmap)₂, c'est un précurseur de coordination non fluoré de la famille des aminoalcoxydes. Il est constitué d'un atome central de cuivre à l'état d'oxydation +2, coordonné à deux ligands aminoalcoxydes identiques, comme illustré sur la figure 8.

Chaque ligand chélatant est relié à l'atome de cuivre via un atome d'oxygène formant une liaison covalente de coordination, mais aussi via un atome d'azote. Les ligands sont positionnés en opposition par rapport au cuivre. Les deux cycles ainsi formés contribuent à la stabilité de la molécule [2000]. Les groupements volumineux diméthylamine $-N-(CH_3)_2$ réduisent les interactions intramoléculaires de type Van Der Waals.

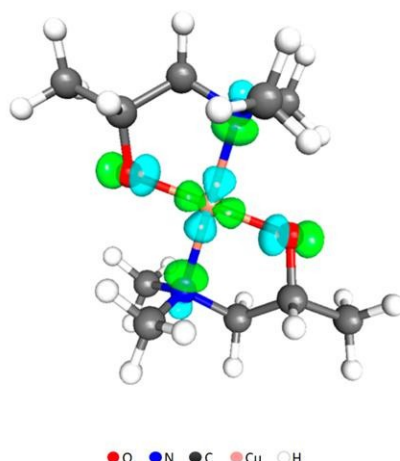


Fig.8 : Représentation de la molécule $Cu(dmap)_2$ avec les LUMO [6].

Comme pour les alcoxydes, et les β -dicétonates, la présence d'atomes d'oxygène dans la molécule permet de l'utiliser soit comme source de dépôt de films cuivre métallique soit de films d'oxydes de cuivre [33]-[105]. Il existe un chemin réactionnel classique de décomposition de ce type de complexes adsorbés en surface : une élimination β -hydrogène qui permettra la formation d'aldéhydes suivie d'une recombinaison avec l'hydrogène pour former un alcool [222]-[2000].

V.3 Mécanisme réactionnel dans la littérature

V.3.1 Décomposition thermique du $Cu(dmap)_2$

Goel et al [105] ont étudié la décomposition thermique de cette molécule dans la gamme de température $25^\circ C - 300^\circ C$, à pression ambiante sous N_2 pendant 2h, avec les conditions de sublimation suivantes : $60^\circ C < T^\circ C < 110^\circ C$; $P = 10^{-4}$ Torr. Le $Cu(dmap)_2$ est décrit comme ayant une bonne stabilité thermique [105]-[6] et une forte volatilité [6], il est considéré comme une source intéressante pour le dépôt de cuivre métallique puisqu'en effet la seule phase détectée par XRD est du Cu^0 pur en l'absence d'agent réducteur. L'étude comparative avec le (diméthylamino-2-éthoxy)copper(II), ou $Cu(OCH_2CH_2NMe_2)_2$, donne un mélange de CuO et de Cu_2O . Sa structure illustre sa capacité à être une source de dépôt cuivre ou d'oxyde de cuivre en fonction des conditions de dépôt. Ces deux molécules ont une structure assez proche, la principale différence est que le $Cu(dmap)_2$ possède un groupement méthyle sur le carbone β .

L'étude de la décomposition thermique du (diméthylamino-2-éthoxy)copper(II), par Young et Cox, a mis en évidence l'obtention d'un film de cuivre pur pour une température du précurseur comprise entre 150°C et 230°C avec et sans échantillon de strontium de titane (SrTiO_3) [33]. La sublimation de ce composé est observée entre 90 °C et 98 °C à 10^{-2} Torr.

Les analyses FTIR in-situ de la phase gazeuse dans l'enceinte du réacteur associées aux analyses d'effluents par un spectromètre de masse permettent d'établir des hypothèses de décomposition de la molécule en fonction de la température du précurseur. Ainsi pour une température $T^\circ < 150^\circ\text{C}$ aucun dépôt n'est observé, le budget thermique n'est pas suffisant pour décomposer la molécule. La molécule est en effet détectée sous forme intacte. Une désyhydrogénation oxydante du groupe alkoxy commencerait à partir de 150°C. La formation de composé de type aldéhyde serait plus favorable, celle-ci ne nécessitant pas de réarrangement stérique contrairement à la formation d'une cétone. Entre 20°C et 230°C, il n'y a pas de détection de fragments contenant des atomes de cuivre. Ce qui indique que le film cuivre déposé à 200°C est pur, sans contamination carbone et oxygène.

Par ailleurs à 200°C, Young et Cox proposent une décomposition de ce complexe suivant une élimination β -hydrogène suivie d'une élimination réductive, qui donnent les produits suivants : diméthylamino-éthanal, diméthylamino-éthanol, et du cuivre métallique pur.

Ce processus serait équivalent à 250°C, mais avec l'existence d'une compétition entre la fragmentation des ligands et l'élimination de l'ensemble des ligands, qui aboutit à la contamination du film cuivre par C et O. Ainsi à partir de 250 °C, en l'absence d'agent réducteur, on aboutit à l'obtention d'un mélange CuO , Cu_2O [105]-[33], de faible adhésion, avec une forte résistivité autour de 200 $\mu\Omega$, due à une faible connectivité entre les grains [33].

V.3.2 Décomposition thermique du $\text{Cu}(\text{dmap})_2$, avec co-réactifs

Plusieurs co-réactifs ont été évalués en réaction avec le $\text{Cu}(\text{dmap})_2$, les caractéristiques des films obtenus sont regroupées dans le tableau 4. Le diméthylamine borane ($(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{BH}_3$), a été évalué par ALD comme co-réactif et permet de réduire le $\text{Cu}(\text{dmap})_2$ en cuivre métallique avec et sans l'utilisation d'acide formique entre 130°C et 165°C, mais uniquement sur substrat catalytique, comme le ruthénium (Ru) et le platine (Pt) [248]-[163].

L'utilisation du tert-butylhydrazine (TBH) favorise la réaction de dépôt par ALD avec le $\text{Cu}(\text{dmap})_2$, qui ne se décompose pas en dessous de 120°C lorsqu'il est utilisé seul. Les pulses de TBH permettent l'obtention d'un film relativement pur à basse température, soit entre 80°C et 140°C sur divers substrats, notamment Si, TiN et Ru. La vitesse de

dépôt est de l'ordre de 0,15 Å/cycle. Le TBH se désorbe rapidement, le film obtenu à 120°C est continu, il est de l'ordre de 54 nm et présente une très faible résistivité de 1,9 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ [163].

Le Cu(dmap)_2 a également été étudié par dépôt ALD à basse température entre 110 °C et 120 °C, sur substrat Si et SiO_2 en utilisant du diéthylzinc (ZnEt_2) [6]-[7]. Ceci permet l'obtention d'un film granulaire de 50 nm, constitué de grains de ~ 10 nm, la résistivité est de 2,78 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. Le précurseur est injecté seul, il est adsorbé en surface via des interactions dipôle-dipôle entre la molécule de Cu(dmap)_2 et le substrat. Puis l'ajout du ZnEt_2 permet une réaction par échange de ligands avec le Cu(dmap)_2 comme illustré sur la figure 9. Le cuivre métallique formé se comporte alors comme un site d'adsorption pour le prochain pulse d'introduction de Cu(dmap)_2 (pour la 2nde monocouche). Le Zn(dmap)_2 joue le rôle de précurseur pour la formation de ZnO lors des étapes suivantes de recuit ($T^\circ < 200^\circ\text{C}$).

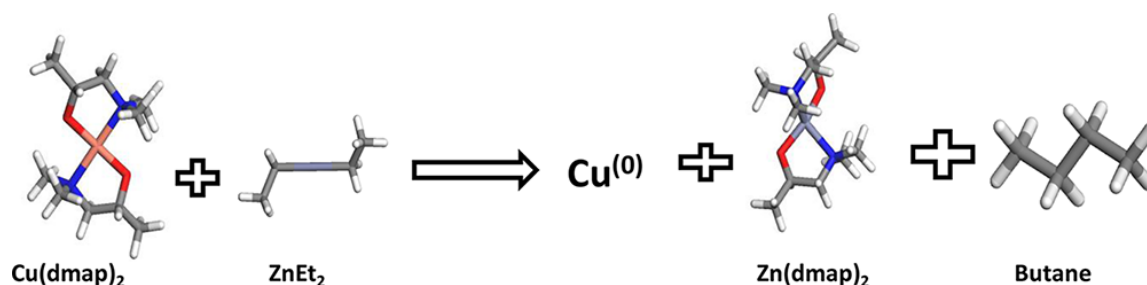
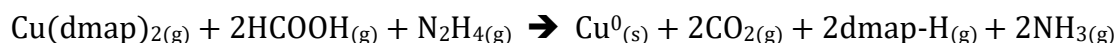


Fig.9 : Réaction entre Cu(dmap)_2 et ZnEt_2 [7].

Bien que la température de dépôt soit faible, la fenêtre de procédé est relativement restreinte puisque les analyses de composition par XPS indiquent qu'entre 100°C et 120°C, le film de cuivre métallique est pur. Dans cette gamme de température les sous-produits de réaction sont désorbés sans décomposition.

Pour une température inférieure à $T^\circ < 100^\circ\text{C}$, la vitesse de dépôt diminue, les films sont contaminés en Zn, C et O. Les composés à base de Zn ne sont pas totalement désorbés. Le Zn(dmap)_2 et ZnEt_2 présents dans le film cuivre se décomposent à partir de 120°C - 130°C [7]. L'acide formique et l'hydrazine ont été utilisés comme co-réactifs avec le Cu(dmap)_2 . La réaction de dépôt à basse température, entre 100°C et 160°C, proposée est la suivante [10]:



Le précurseur Cu(dmap)_2 s'adsorbe fortement à la surface, ce qui est la première étape du cycle ALD [10]. Le Cu(dmap)_2 ne réagit pas en présence d'hydrazine, mais il est transformé en formate de Cu^{II} lors d'un traitement avec l'acide formique [49]. L'acide formique (donneur de proton) permet la libération du ligand par la formation d'un « H-dmap », et un formate de Cu^{II} adsorbé à la surface [10]. Le formate de Cu^{II} est alors facilement réduit en Cu^0 par l'hydrazine. Les films obtenus sont purs et de faibles résistivités (9-16 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$), avec une faible rugosité. La valeur quadratique moyenne de la

rugosité ou RMS est de 3,5 nm pour un film de cuivre de 50 nm déposé dans ces conditions à 120°C.

Co-réactif utilisé avec Cu(dmap) ₂		Caractéristiques du dépôt				Réf.
Nom	Formule	T° dépôt	Film	Rs	Substrats	
diméthylamine borane	(CH ₃) ₂ NH · BH ₃	130°C - 165°C	Cu	NC	Ru , Pt	[248]
tert-butylhydrazine TBH	C ₄ H ₁₂ N ₂	80°C - 140°C	Cu	1,9 μΩ.cm	Si, TiN, Ru	[163]
diéthylzinc	Et ₂ Zn	100°C - 120°C	Cu	2.78 μΩ.cm	Si, SiO ₂	[6]-[7]
acide formique + hydrazine	HCOOH + N ₂ H ₄	100°C - 160°C	Cu	9 - 16 μΩ.cm	Si	[10] -[49] - [249]
eau	H ₂ O	110°C - 175°C	Cu ₂ O	NC	Al ₂ O ₃	[117]
ozone	O ₃	80°C - 140°C	CuO	20 - 300 μΩ.cm	Si	[108]

Tab. 4 : Réaction de dépôt entre Cu(dmap)₂ et différents réactifs.

Le Cu(dmap)₂ a été également étudié comme source pour des dépôts d'oxyde de cuivre :

- L'ozone (O₃) a été évalué comme réactif, la réaction de dépôt par ALD sur silicium aboutit à la formation d'un oxyde de cuivre CuO, entre 80°C et 140°C [108].
- Il a été démontré que l'eau permet d'obtenir des dépôts de Cu₂O, sur substrats Al₂O₃ à basse température, soit entre 110°C et 175°C par ALD [117].

V.4. Etude du procédé de dépôt cuivre avec le Cu(dmap)₂ par MOCVD

V.4.1 Caractéristiques du précurseur

Becker et Devi ont caractérisé les molécules de Cu(OCHMeCH₂NR₂)₂ avec R = Et ou Me. La synthèse du Cu(dmap)₂ est ainsi illustrée sur la figure 10. Le complexe est obtenu après addition des groupements amino alcool 'HOCHMeCH₂NR₂', au composé Cu(OMe)₂ non soluble dans le toluène, suivie d'un séchage à basse pression puis d'une purification sous vide (10⁻² mbar) à 55°C.

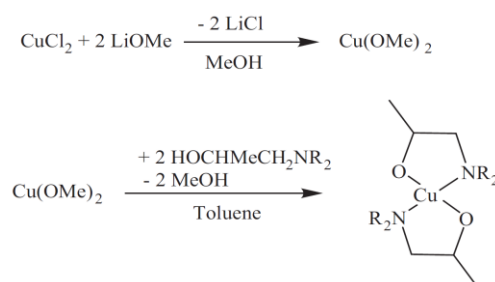


Fig. 10 : Synthèse du Cu(OCHMeCH₂NR₂)₂, R = Me [555].

La principale différence entre les deux molécules est la nature du groupement R= Et ou Me. Cette légère modification ne change pas les propriétés chimiques mais se reflète tout de même autour du point de fusion T_f° , comme illustré dans le tableau 5. Pour R = Et, $T_f^\circ = 55.2^\circ\text{C}$ alors que pour R = Me, $T_f^\circ = 139.4^\circ\text{C}$.

De manière générale, une grande différence entre T_f° et la température de décomposition permet d'assurer un approvisionnement intact de la molécule dans l'enceinte du réacteur. Cela dit, cette température de fusion différente n'a pas d'influence sur la réaction de décomposition de la molécule et la pureté du film [555].

$\text{Cu}[\text{OCHMeCH}_2\text{NR}_2]_2$			
Groupement	Point de fusion	T° de décomposition	Résidus
R	$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{C}$	%
Me	139,4	185,4	18,8
Et	55,2	188	18,2

Tab. 5 : Propriétés thermiques du $\text{Cu}(\text{OCHMeCH}_2\text{NR}_2)_2$ [555].

La molécule de $\text{Cu}(\text{dmap})_2$, possède une structure plan carré, comme illustré sur la figure 11. La caractérisation cristallographique de la molécule a été évaluée à température ambiante, les données sont répertoriées dans le tableau 6.

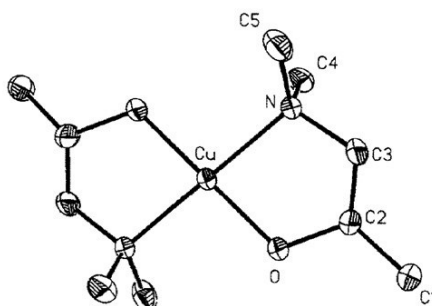


Fig. 11: Structure trans-plan carré du $\text{Cu}(\text{OCHMeCH}_2\text{NMe}_2)_2$. Représentation sans les atomes d'hydrogène [105].

Système	Monoclinique ; $a = 5.643 \text{ \AA}$, $b = 10.357 \text{ \AA}$, $c = 11.7235 \text{ \AA}$. [105]
Groupe d'espace	$P21/c$ [105]
Densité	$D_c = 1.299 \text{ g.cm}^{-3}$
Angles	$\text{O-Cu-O} = 179.6^\circ$; $\text{N-Cu-N} = 178.3^\circ$; $\text{O-Cu-N} : \beta = 92.49^\circ$ [105]
Distances interatomiques	$\text{Cu-O} = 1.865 \text{ \AA}$; $\text{Cu-N} = 2.052 \text{ \AA}$ [57]
	$\text{Cu-O} = 1.89 \text{ \AA}$; $\text{Cu-N} = 2.10 \text{ \AA}$ [7]
	$\text{Cu-O} = 1.851 \text{ \AA}$; $\text{Cu-N} = 2.060 \text{ \AA}$ [555]

Tab. 6 : Données cristallographiques du $\text{Cu}(\text{dmap})_2$, obtenues à T° ambiante [7][57][105][555].

Le précurseur $\text{Cu}(\text{dmap})_2$ que nous avons étudié, se présente sous forme solide. Une analyse par DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) réalisée par notre fournisseur, nous indique que sa pression de vapeur est 5.10^{-2} Torr à 70°C et sa température de fusion est de l'ordre de 134°C , fig.12.a, une donnée également validée par Goel et al. [105].

Comme illustré sur la figure 12.b, celle-ci se traduit par la présence d'un pic endothermique qui débute vers 90°C . Ainsi dans notre étude, le précurseur sera chauffé à 80°C .

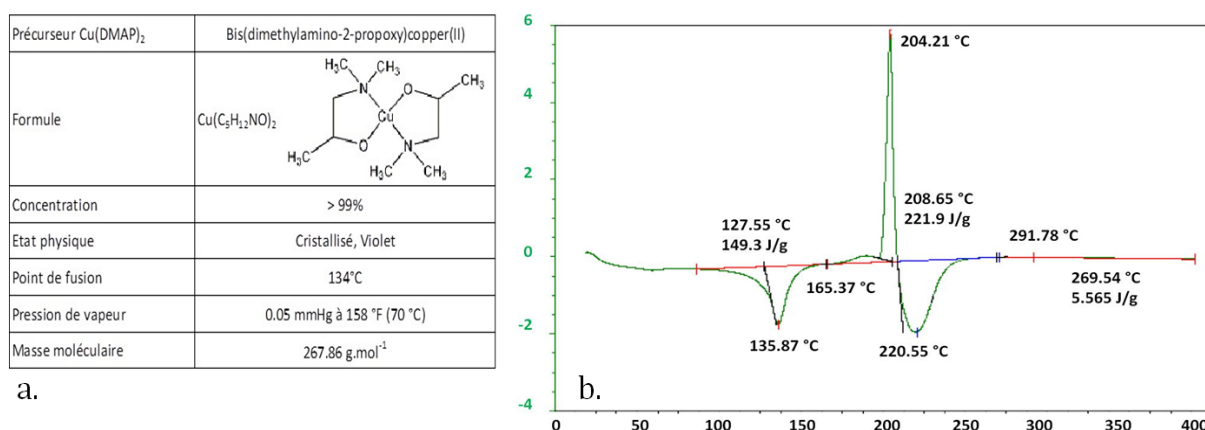


Fig.12: a) Caractéristiques du précurseur $\text{Cu}(\text{dmap})_2$. Source : Fournisseur;
b) Spectre DSC du $\text{Cu}(\text{dmap})_2$ solide.

Une fois sublimé, il est introduit dans le réacteur via un gaz porteur, de l'argon (Ar). Le pic exothermique à 204°C correspond à la température de décomposition totale de la molécule. Celui-ci est précédé d'un 1^{er} pic exothermique vers 165°C , qui traduit le début de la dégradation de la molécule.

V.4.2 Hypothèse de mécanisme réactionnel sur TiN

Notre étude a pour objectif un dépôt de cuivre pur, sur un film de nitrure de titane (TiN). Nous aborderons dans un 1^{er} temps le dépôt obtenu via une décomposition thermique puis dans un second temps nous étudierons l'influence des co-réactifs tel H_2 et H_2O .

V.4.2.1 Réaction de dépôt avec $\text{Cu}(\text{dmap})_2$ par décomposition thermique

Plusieurs études précédentes ont décrit la décomposition thermique des molécules $\text{Cu}(\text{OCHMeCH}_2\text{NR}_2)_2$ avec $\text{R} = \text{Et}$ ou Me , fig.13. Le ligand aminoalcoxyde sert d'agent réducteur lors de la décomposition et permet la dissociation de la liaison Cu-L [555]. L'hydrogène du carbone en position β est activé par la présence de l'hétéroatome d'oxygène, qui possède un doublet d'électrons. L'atome d'hydrogène en position β est

libéré, il s'adsorbe à la surface, ce qui conduit à la formation d'une double liaison C=O ; l'aldéhyde sera désorbé [33].

Les atomes d'hydrogène en surface vont réagir avec un autre ligand aminoalcoxyde présent en surface pour former un alcool, et ensuite être désorbé. Les alcools adsorbés sur les surfaces de type métal ou oxyde sont soit désorbés de façon intacte soit perdent un atome d'hydrogène du groupe -O-H pour former une espèce alkoxy en surface [33]. Young et Cox supposent qu'il est également possible que les atomes -H restent liés à l'atome de Cu pour former un Cu-H hydrure de cuivre et qu'il existe un équilibre entre les atomes H intramoléculaire et intermoléculaire [33].

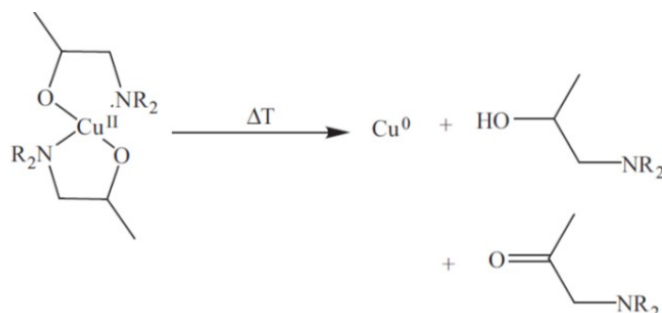


Fig. 13 : Décomposition thermique de $\text{Cu}(\text{OCHMeCH}_2\text{NR}_2)_2$ avec R = Et ou Me.

Nous pouvons donc supposer que la décomposition du $\text{Cu}(\text{OCHMeCH}_2\text{NMe}_2)_2$, introduit seul, sous forme gazeuse dans l'enceinte de notre réacteur, aux parois maintenues à 60°C et pour une température du substrat à 200°C, aboutit à la formation d'un cuivre métallique pur, et de composés volatils, mélange de diméthylamino-2-propanol, et de diméthylamino-2-propanone.

V.4.2.2 Réaction de dépôt avec $\text{Cu}(\text{dmap})_2$ avec co-réactifs

La réaction de dépôt suit sensiblement le même cheminement de décomposition décrit précédemment. Les co-réactifs étudiés, le dihydrogène et/ou l'eau, vont faciliter la dissociation Métal-Ligand, jouer le rôle de catalyseur et influencer la morphologie et ainsi les propriétés physiques du film.

V.4.2.2.1 Réaction avec H_2

Nous avons vu précédemment que le dihydrogène favorise la libération du ligand par formation de « H-Ligand ». Dans notre étude, la surface TiN est traitée par un balayage de dihydrogène, afin de favoriser la création de liaisons Ti-N-H et Ti-N-O-H [22] et ainsi potentiellement faciliter l'adsorption du cuivre à la surface via la formation de liaisons Ti-N-Cu et Ti-N-O-Cu. Nous pouvons ainsi émettre l'hypothèse qu'une fois la molécule adsorbée en surface, la décomposition s'effectue par dissociation du ligand aminoalcoxyde, fig.14, en cassant tout d'abord la liaison Cu-N, selon les contributions :

- ✓ Des effets inductifs qui entraînent la polarisation de la liaison Cu-N.
- ✓ Des distances interatomiques : $d_{\text{Cu-O}} = 1.865\text{\AA} < d_{\text{Cu-N}} = 2.052\text{\AA}$.
- ✓ Des liaisons en surface : Ti-N-O-H, Ti-N-H.
- ✓ De l'énergie de liaison Cu-N a priori plus faible que les liaisons Cu-O et C-O puisqu'aucun composé condensé Cu-N n'est thermodynamiquement stable ($\Delta H^\circ_{\text{Cu-O}} \sim 269 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta H^\circ_{\text{C-O}} \sim 351 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

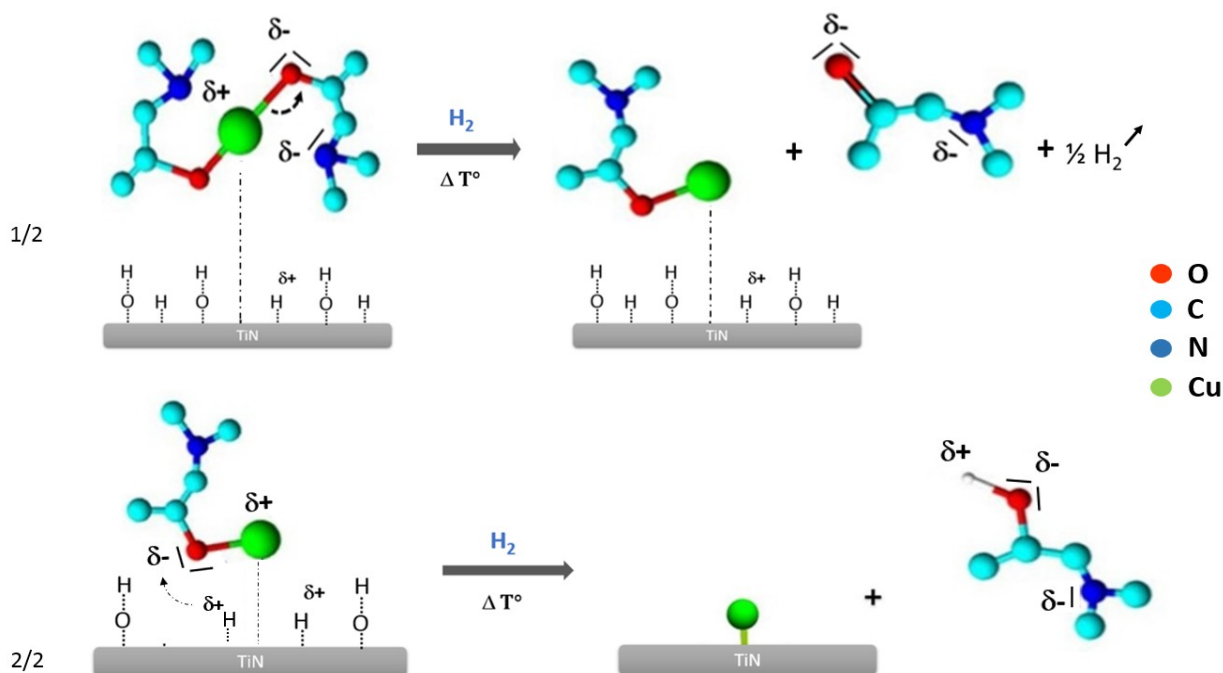


Fig. 14 : Illustration de la décomposition du $\text{Cu}(\text{dmap})_2$ avec H_2 .

La réduction du cation Cu^{2+} est favorisée par la formation de diméthylamino-2-propanone et d'un composé intermédiaire d'hydrure de cuivre grâce à une élimination β -hydrogène. Puis une élimination réductrice permet d'obtenir le cuivre métallique pur, par libération du 2nd ligand et formation de diméthylamino-2-propanol. Il est probable que la formation de ces composés cétone et alcool ait lieu en parallèle ou en compétition.

V.4.2.2.2 Réaction avec H_2O et H_2

L'autre co-réactif que nous utiliserons lors de notre étude est la vapeur d'eau. Nous avons vu précédemment que l'eau joue le rôle de donneur de proton et favorise ainsi la libération du ligand [24]. Avila et al. utilisent le $\text{Cu}(\text{dmap})_2$ avec l'eau, comme source d'oxygène, pour former un oxyde de cuivre, Cu_2O , par ALD sur substrat Al_2O_3 , par la libération des deux ligands volatils « H-dmap » et l'établissement d'une liaison entre le Cu^{2+} et deux groupes HO^- [117].

Leurs calculs DFT ont mis en évidence la faisabilité thermodynamique de cette réaction, bien que le complexe $\text{Cu}(\text{dmap})_2$ soit à l'état d'oxydation II, fig.15. Ils décrivent la réaction du $\text{Cu}(\text{dmap})_2$ avec l'eau :

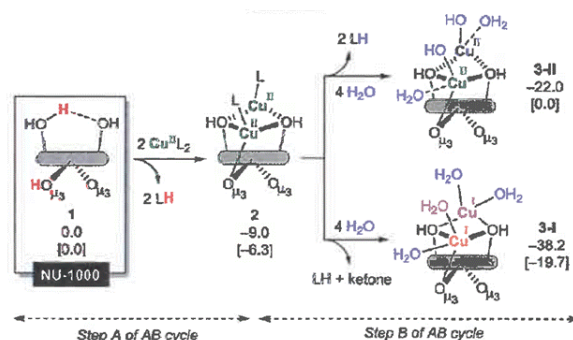
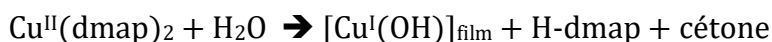


Fig.15 : Hypothèse de réactions entre $\text{Cu}(\text{dmap})_2$ et H_2O [117].

Pour notre étude, la vapeur d'eau sera utilisée comme un catalyseur de la réaction de dépôt qui se décompose en deux principales étapes : la formation d'un Cu_2O et de deux composés de type cétone et/ou alcool, (diméthylamino-2-propanone et/ou diméthylamino-2-propanol) puis réduction en Cu de cet oxyde via le dihydrogène et la libération de la vapeur d'eau. Notre film TiN étant non-stœchiométrique, les atomes de Ti présentant une liaison pendante sont susceptibles de former de liaisons -O-H. Celles-ci deviennent des sites préférentiels pour l'adsorption du précurseur. L'hypothèse de réaction est schématisée sur la figure 16 :

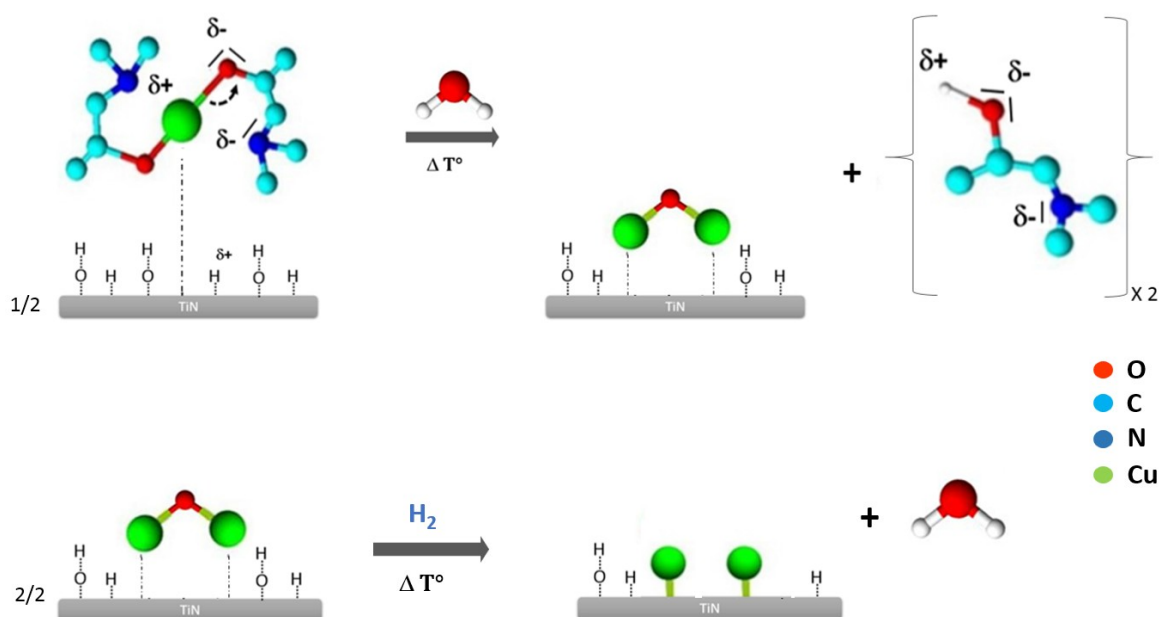
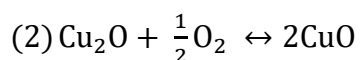
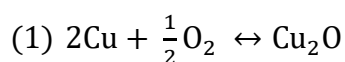


Fig. 16 : Hypothèse de décomposition du $\text{Cu}(\text{dmap})_2$ avec H_2O et H_2 .

Les réactions de formation des oxydes de cuivre I et II sont définies ci-dessous :



Les données thermodynamiques énoncées dans le tableau 7 nous permettent de définir les équations de variations d'enthalpie libre correspondant à la formation des oxydes de cuivre CuO et Cu₂O, en fonction de la température. Et ainsi de tracer le diagramme d'Ellingham de ce système :

- $\Delta G^\circ_{f1} = \Delta H^\circ_{f1} - T\Delta S^\circ_1 = -166,03 + 0,062.T \quad \text{kJ.mol}^{-1}$
- $\Delta G^\circ_{f2} = \Delta H^\circ_{f2} - T\Delta S^\circ_2 = -147,03 + 0,11.T \quad \text{kJ.mol}^{-1}$

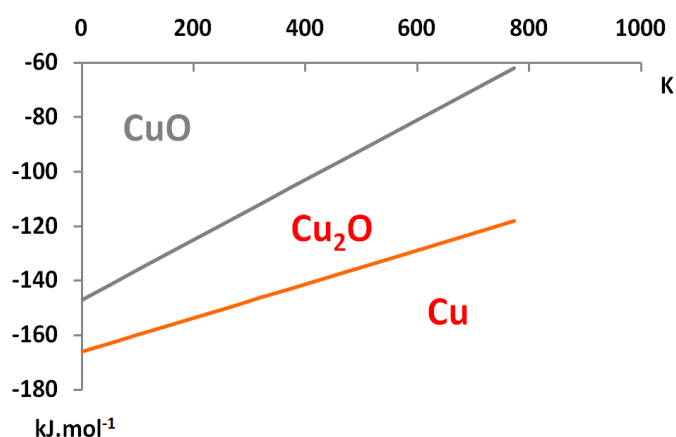


Fig. 17 : Diagramme d'Ellingham pour le cuivre et ses oxydes.

Données à 298,15K	ΔH°_f	ΔG°_f	S°
Unités	kJ.mol ⁻¹	kJ.mol ⁻¹	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
H₂	0	0	130,57
O₂	0	0	205,037
H₂O	-285,83	-237,19	69,95
Cu	0	0	33,15
CuO	-156,53	-128,79	42,63
Cu₂O	-166,03	-143,47	93,14

Tab. 7: Données thermodynamiques à 298,15K.

La figure 17 montre que sur toute la gamme de température étudiée $\Delta G^\circ_{f1} < \Delta G^\circ_{f2}$, l'oxyde de cuivre Cu₂O potentiellement formé lors de la décomposition du Cu(dmap)₂ avec la vapeur d'eau est réduit en cuivre métallique Cu sous balayage H₂.

VI. Caractérisation thermodynamique du précurseur $\text{Cu}(\text{dmap})_2$

La réussite d'un dépôt de film mince métallique par MOCVD est étroitement liée aux propriétés des précurseurs moléculaires utilisés. En général, les précurseurs sont choisis en fonction de leur volatilité et de leur capacité à se décomposer en matériau désiré sous un régime de température approprié. Cela dit, de nombreux composés facilement disponibles sur le marché ne sont pas suffisamment volatils pour les rendre compatibles avec les applications CVD.

Ainsi, une prédiction de leur volatilité liée aux ligands et à leur structure moléculaire est très recherchée afin de déterminer l'adéquation de ces composés avec l'application ciblée et les conditions de mise en œuvre. Ceci explique l'importance des méthodes de détermination de la pression de vapeur d'un précurseur potentiel pour un dépôt de couche mince par voie chimique, ainsi que sa température optimale de vaporisation.

Les enthalpies de sublimation peuvent être déterminées par plusieurs techniques, le plus généralement par le biais des mesures de pression de vapeur en utilisant des méthodes telle que l'effusion de Hertz-Knudsen, l'analyse thermogravimétrique ou TGA (*Thermogravimetric Analysis*) et la calorimétrie différentielle à balayage (*Differential Scanning Calorimetry*).

Cette partie est consacrée à la caractérisation du précurseur $\text{Cu}(\text{dmap})_2$. Dans un premier temps, nous évaluerons la pression de vapeur de ce précurseur en vue de déterminer ses propriétés thermodynamiques par la méthode d'Hertz-Knudsen. Puis nous analyserons la stabilité thermique de ce composé, via une analyse de composition chimique.

VI.1. Description théorique du protocole - Cellule d'effusion Hertz-Knudsen

Afin d'étudier le comportement thermodynamique du précurseur $\text{Cu}(\text{dmap})_2$, qui se présente sous forme solide, nous utiliserons une cellule d'effusion, qui est un réacteur mis au point par Hertz-Knudsen, permettant notamment d'évaluer la pression de la vapeur effusée en équilibre avec la phase condensée sans altérer cet équilibre grâce aux dimensions spécifiques de l'orifice d'effusion [81].

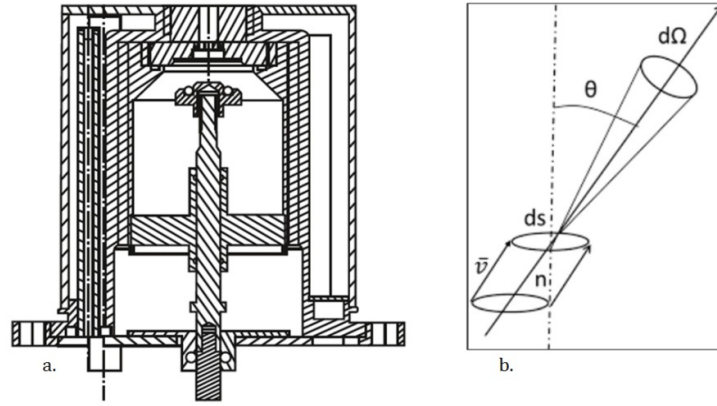


Fig. 18 : a) Cellule d'effusion Knudsen pour l'analyse des moléculaires [78],
b) Principe d'effusion du gaz [79].

Ce réacteur fermé, en acier inoxydable, possède un orifice d'effusion, dont la surface (s_1) doit être très inférieure à la surface de l'échantillon (S_2), et ce en respectant le rapport $[s_1/S_2] < 10^{-2}$ [78]. A pression constante, le flux de molécules issu de l'orifice d'effusion d'une surface notée s correspond au flux d'effusion d'un gaz rare issu d'un orifice à parois idéalement minces et de surface s équivalente, présent dans un réacteur à volume V [81].

Ces conditions nous permettent d'appliquer la théorie cinétique des gaz [75] considérant la loi des gaz parfaits, afin de définir le flux de molécules traversant la cellule et ce en prenant en compte la probabilité d'émission des molécules d'un gaz isotrope [79], dans l'angle de détection rapporté à l'espace total : $\frac{d\Omega}{4\pi}$, fig.18. On définit ainsi :

- Flux de molécules par seconde : $\frac{dN}{dt} = n \cdot v \cdot ds \cdot \cos \theta \cdot \frac{d\Omega}{4\pi}$
- Nombre de molécules par unité de volume : $n = \frac{P \cdot V}{k \cdot T}$
- Volume des molécules issues de l'orifice d'effusion (par seconde) : $v \cdot ds \cdot \cos \theta$
- Vitesse moyenne des molécules : $v = \sqrt{\frac{8 \cdot k \cdot T}{\pi \cdot m}}$
- Masse de la molécule (g) : m
- Constante de Boltzmann : k
- Surface de l'orifice d'effusion (cm^2) : s_1
- Pression de la cellule (Pa) : P
- Température de la cellule (K) : T

Après intégration sur le demi-espace supérieur de l'orifice, on aboutit à la relation d'Hertz-Knudsen pour définir le flux total effusé via un orifice à parois idéalement minces [79]:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{P \cdot s_1}{\sqrt{2\pi} \cdot M \cdot R \cdot T}$$

- M : Masse molaire (g.mol⁻¹).
- R : Constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹K⁻¹).

Afin de pouvoir appliquer cette relation, le flux de gaz doit être de type moléculaire, dans des conditions telles qu'il n'y a pas de collisions entre les molécules lorsqu'elles traversent l'orifice d'effusion.

Le nombre de Knudsen : $K = \frac{\lambda}{d}$ nous permet de définir les conditions expérimentales afin d'être en régime moléculaire :

- Pour $K < 0.01$, le flux est laminaire,
- Pour $K > 1$, le flux est moléculaire [75].

Ce qui implique que le libre parcours moyen, λ , des molécules entre chaque collision doit être supérieur au diamètre d , de l'orifice d'effusion. Le libre parcours moyen est défini par [87]:

$$\lambda = \frac{R \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot \delta^2 \cdot \mathcal{N} \cdot P}$$

- δ : diamètre de la molécule de précurseur
- $\mathcal{N}$: nombre d'Avogadro

VI.2. Pression de vapeur

Le suivi de la décomposition du précurseur moléculaire via sa perte de masse nous permet de déterminer sa pression de vapeur saturante P_{vap} . La relation d'Hertz-Knudsen peut s'appliquer aux orifices d'effusion cylindriques en appliquant le facteur correctif de Clausing [81]. Ainsi :

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{P \cdot s \cdot l \cdot C \cdot \sqrt{M}}{\sqrt{2\pi \cdot R \cdot T}}$$

Le calcul du coefficient de Clausing dans le cas du régime moléculaire est défini comme suivant [85] :

$$C = \frac{1}{1 + \frac{3 \cdot l'}{8 \cdot r}} \quad \text{et} \quad l' = l \cdot \left(1 + \frac{1}{3 + \frac{3 \cdot l}{7 \cdot r}} \right)$$

- l = longueur de l'orifice (m).
- l' = longueur équivalente de l'orifice (m), prise en compte dans la conductance d'extrémité.
- r = rayon de l'orifice (m).

La pression de vapeur de l'échantillon est déterminée en mesurant la perte de masse de l'échantillon Δm pendant le temps d'ouverture de la cellule d'effusion Δt à l'aide de la formule d'Hertz-Knudsen modifiée :

$$\Delta m = \frac{P.s.C.\Delta t.\sqrt{M}}{\sqrt{2\pi RT}}$$

VI.3 Propriétés thermodynamiques

Deux approches permettent la détermination des propriétés thermodynamiques via l'exploitation de la pression de vapeur, « la méthode de la deuxième loi de la thermodynamique » et « la méthode de la troisième loi de la thermodynamique » [78].

La variation de l'enthalpie libre standard de la réaction est fonction de la constante à l'équilibre K_p , soit :

$$\Delta_r G_T^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_p(T)$$

La seconde loi de la thermodynamique décrit la variation de l'enthalpie libre standard en fonction de l'enthalpie et l'entropie de réaction :

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T \cdot \Delta_r S_T^\circ$$

L'équation de Clausius-Clapeyron décrit la variation de la constante à l'équilibre K_p en fonction de l'inverse de la température :

$$\ln K_p(T) = \frac{-\Delta_r G_T^\circ}{R \cdot T} = \frac{-\Delta_r H_T^\circ}{R \cdot T} + \frac{\Delta_r S_T^\circ}{R}$$

En traçant le logarithme de la constante d'équilibre en fonction de l'inverse de la température, la pente nous donne ainsi l'enthalpie de la réaction :

$$\frac{d(\ln K_p(T))}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{-\Delta_r H_T^\circ}{R}$$

Par « la méthode de la deuxième loi de la thermodynamique », une seule valeur d'enthalpie est obtenue pour l'ensemble des points expérimentaux, cette valeur d'enthalpie $\Delta_r H_T^\circ$, correspond à une température moyenne. Cette approche donne une valeur approximative, elle est utilisée lorsque l'entropie n'est pas connue.

La troisième loi de la thermodynamique affirme que l'entropie de tout corps pur sous sa forme la plus stable est nulle au zéro absolu. La fonction d'énergie libre, notée *fef* est définie par :

$$f_{ef} = \frac{G_T^\circ - H_{298,15\text{ K}}^\circ}{T}$$

$$S_T^\circ = -\frac{[G_T^\circ - H_T^\circ]}{T} = \frac{[H_T^\circ - H_{298,15\text{ K}}^\circ]}{T} - \frac{[G_T^\circ - H_{298,15\text{ K}}^\circ]}{T}$$

Ainsi :

$$f_{ef} = -S_T^\circ + \frac{[H_T^\circ - H_{298,15\text{ K}}^\circ]}{T}$$

$$\text{Soit : } \frac{\Delta_r G_T^\circ}{T} = \Delta_r f_{ef(T)} + \frac{\Delta_r H_{298,15\text{ K}}^\circ}{T} = -R \cdot \ln K_p(T)$$

$$\text{Ainsi : } \Delta_r H_{298,15\text{ K}}^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_p(T) - T \cdot \Delta_r f_{ef(T)}$$

Cette relation donne l'enthalpie de réaction à 298,15K, pour chaque valeur de constante d'équilibre.

Pour notre étude, l'obtention de l'enthalpie à partir des mesures par spectrométrie de masse n'ont pas pu être réalisées par manque de temps, nous caractériserons ainsi notre précurseur via la pression de vapeur par perte de masse afin d'obtenir une estimation de l'enthalpie et de l'entropie, par « la méthode de la deuxième loi », sachant que l'écart sur les valeurs obtenues entre les deux méthodes peut atteindre près de 40%, sans comptabiliser les incertitudes de mesures.

VI.4. Etude expérimentale

VI.4.1. Détermination expérimentale de la pression de vapeur.

Dans un premier temps, nous allons déterminer la pression de vapeur, du précurseur moléculaire $\text{Cu}(\text{dmap})_2$: Bis(diméthylamino-2-propoxy)copper(II), min. 97%, provenant de deux fournisseurs différents notés « Lot 1 » et « Lot 2 » par souci de confidentialité. L'objectif est de vérifier les propriétés de la molécule en s'affranchissant du mode de synthèse spécifique à chaque fournisseur. Les produits réceptionnés sont sous forme solide, de couleur violet foncé.

Les échantillons réceptionnés présentent une première différence d'un point de vue morphologique. Le « Lot 2 » présente une granulométrie plus fine que le « Lot 1 », dont la granulométrie est de quelques mm.

Comme décrit précédemment, cette caractérisation se fait par l'utilisation d'une cellule d'effusion de type Hertz-Knudsen, dont les dimensions nous assurent d'être en régime moléculaire. La cellule d'effusion utilisée pour notre étude, a un orifice d'effusion de diamètre $d = 2\text{ mm}$, et une longueur de $l = 2\text{ mm}$, soit une longueur équivalente $l' = 2,52\text{ mm}$, ce qui nous donne un coefficient de Clausing $C = 0,514$.

Le diamètre de la molécule de Cu(dmap)_2 est estimé à $\sim 5 \text{ \AA}$, en fonction des longueurs suivantes [7] : $d[\text{O-Cu-O}] \sim 3,8 \text{ \AA}$ et $d[\text{N-Cu-N}] \sim 4,2 \text{ \AA}$. Ainsi à basse pression, 10^{-5} bar , le libre parcours moyen λ est de l'ordre de $4,1 \text{ mm}$, le flux de gaz à l'équilibre est considéré comme moléculaire, puisque le nombre de Knudsen est $K = 2,05$.

Le remplissage de la cellule d'effusion est réalisé dans une boîte à gants, maintenue sous vide, avec un balayage d'argon et contrôlée en humidité, $[\text{H}_2\text{O}] < 1 \text{ ppm}$. Une fois la cellule refermée, elle est pesée en dehors de cette enceinte avant d'être vissée à un réacteur qui assure la régulation en température, fig.19. Puis elle est connectée à un système de pompe afin de maintenir la cellule sous vide secondaire, 10^{-6} mbar .

La cellule est chauffée et maintenue à une température T , durant un temps relativement long ($\sim 2 \text{ h}$) afin d'assurer l'homogénéité de la température sur l'ensemble de l'échantillon. L'ouverture de la cellule pendant un temps Δt , permet l'effusion de la phase gazeuse à l'équilibre avec la phase condensée. La perte de masse nous permet de calculer la pression de vapeur pour chaque température.

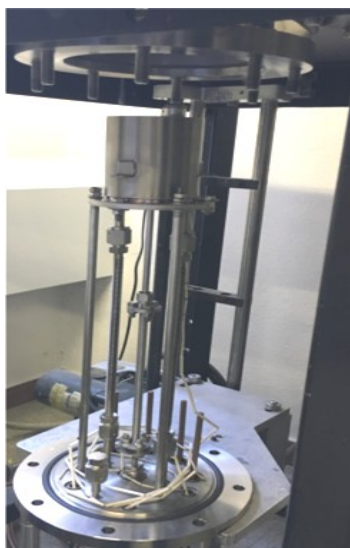


Fig.19 : Cellule d'effusion vissée dans le réacteur de régulation thermique.

Les données expérimentales concernant l'étude des deux lots de Cu(dmap)_2 sont répertoriées dans les tableaux 8 et 9, suivant la gamme de température $[54 \text{ }^\circ\text{C} - 87 \text{ }^\circ\text{C}]$. Nous fixons cette température maximale à $87 \text{ }^\circ\text{C}$ afin d'éviter d'altérer la molécule dont la décomposition débute au-delà de $90 \text{ }^\circ\text{C}$, fig.12.

Point de mesure	T° cellule	T° cellule	Δm mesurée	Δt	Pvap calculée
N°	°C	K	g	s	Pa
1	54	327	1,391	234000	0,93
2	65	338	1,522	54000	4,48
3	70	343	4,683	86400	8,68
4	76	349	0,458	4485	16,49
5	78	351	1,599	18735	13,82
6	87	360	1,017	3430	48,63

Tab. 8 : Données expérimentales pour le calcul de la pression de vapeur, « Lot 1 ».

Le fournisseur du « Lot 1 » de $\text{Cu}(\text{dmap})_2$ nous a communiqué une valeur de pression de vapeur $P_{\text{vap}} = 6,67 \text{ Pa}$ à 70°C . Notre point expérimental à 70°C indique une valeur sensiblement proche, $P_{\text{vap}} = 8,68 \text{ Pa}$. Sa pression de vapeur augmente progressivement avec la température. Le « Lot 2 » de $\text{Cu}(\text{dmap})_2$ présente des valeurs de pression de vapeur plus faibles que le « Lot 1 », sur toute la gamme de température étudiée. Toutes les précautions ont été prises afin de réaliser l'ensemble de ces mesures dans les mêmes conditions.

Point de mesure	T° cellule	T° cellule	Δm mesurée	Δt	Pvap calculée
N°	°C	K	g	s	Pa
1	56	329	0,884	2067470	0,07
2	65	338	2,976	2071861	0,23
3	70	343	0,029	4165	1,10
4	78	351	0,248	3852	10,43
5	80	353	0,725	15530	7,58
6	87	360	0,193	3330	9,49

Tab. 9 : Données expérimentales pour le calcul de la pression de vapeur, « Lot 2 ».

VI.4.2. Détermination de l'enthalpie de réaction par « la méthode de la deuxième loi de la thermodynamique »

En traçant le logarithme de la pression de vapeur en fonction de l'inverse de la température, fig.20, nous pouvons en déduire l'enthalpie et l'entropie de la réaction :

$$\ln P_{\text{vap}}(T) = \frac{-\Delta_r H_T^\circ}{R \cdot T} + \frac{\Delta_r S_T^\circ}{R}$$

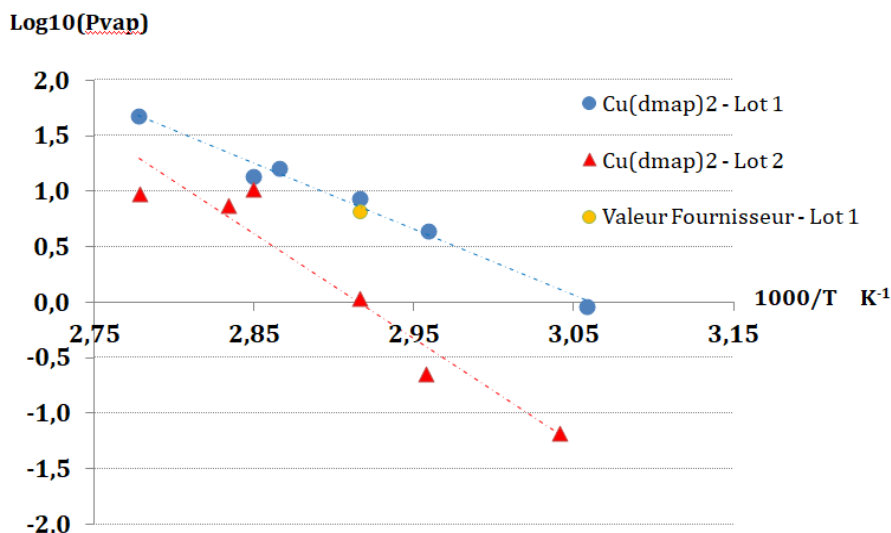


Fig.20 : Variation de la pression de vapeur du Cu(dmap)_2 en fonction de $1/T$.

Les deux précurseurs Cu(dmap)_2 obtenus de deux fournisseurs différents présentent de légères variations quant à leur sublimation. Pour le « Lot 1 », l'alignement des points expérimentaux nous indique que la molécule de Cu(dmap)_2 est pure et qu'elle ne se décompose pas dans cette gamme de température. Alors que pour le « Lot 2 », la majorité des points est alignée mais une saturation semble être mise en évidence à partir de 78 °C. Celle-ci peut être interprétée comme une incertitude de mesure ou la présence d'impureté. Les données thermodynamiques, tab.10, issues de l'exploitation de ces mesures, sont obtenues par « la méthode de la seconde loi de la thermodynamique », suivant l'équation :

$$\text{Log}_{10} P(\text{Pa}) = (A \pm \delta A) / T(\text{K}) + (B \pm \delta B)$$

Les valeurs d'incertitudes δA et δB sont déterminées en considérant l'ensemble des incertitudes de mesures, qui regroupent la sensibilité de l'appareillage (balance, sonde de température) [86] et de l'opérant. Ainsi nous obtenons les estimations suivantes :

- Pour le « Lot 1 » :

$$A = -6329,6 ; \delta A = 61,05 ; B = 19,05 \text{ et } \delta B = 0,18.$$

Soit $\Delta_r H_T^\circ = -121,18 \text{ kJ.mol}^{-1} \pm 61,05$ et $\Delta_r S_T^\circ = 0,36 \text{ kJ.mol}^{-1} \pm 0,18$ à une température moyenne $T^\circ = 345 \text{ K}$.

- Pour « Lot 2 » :

$$A = -9439,3 ; \delta A = 25,6 ; B = 27,51 \text{ et } \delta B = 0,07.$$

Soit $\Delta_r H_T^\circ = -181,06 \text{ kJ.mol}^{-1} \pm 25,6$ et $\Delta_r S_T^\circ = 0,53 \text{ kJ.mol}^{-1} \pm 0,07$ à une température moyenne $T^\circ = 346 \text{ K}$.

Echantillon	T° moy	$\Delta_r H^\circ(T)$	δA	$\Delta_r S^\circ(T)$	δB
Cu(dmap)_2	K	kJ.mol^{-1}	kJ.mol^{-1}	kJ.mol^{-1}	kJ.mol^{-1}
Lot 1	345	-121,18	61,05	0,36	0,18
Lot 2	346	-181,06	25,60	0,53	0,07

Tab.10 : Valeurs expérimentales de l'enthalpie et de l'entropie de la réaction de sublimation du Cu(dmap)_2 .

Les enthalpies calculées sont du même ordre de grandeur, mais bien que les molécules soient similaires, l'enthalpie du « Lot 1 » est inférieure à celle du « Lot 2 ». Ce qui signifie qu'une plus faible quantité d'énergie à fournir au système est nécessaire afin de sublimer le composé « 1 ». N'ayant obtenu que très peu d'informations de la part des fournisseurs sur le mode de synthèse de ces molécules, il est difficile d'imputer cette différence uniquement à la granulométrie.

Un comparatif avec un autre précurseur non fluoré, commercialisé sous le nom d'AbaCus ou Cu(acEtNac)_2 , développé pour les dépôts de cuivre par PEALD (*Plasma Enhanced ALD*), est illustré sur la figure 21, suivant les données expérimentales fournies par la littérature [307]-[308]. Ce précurseur est sous forme liquide et les mesures de pression de vapeur ont été obtenues par analyse thermogravimétrique [308].

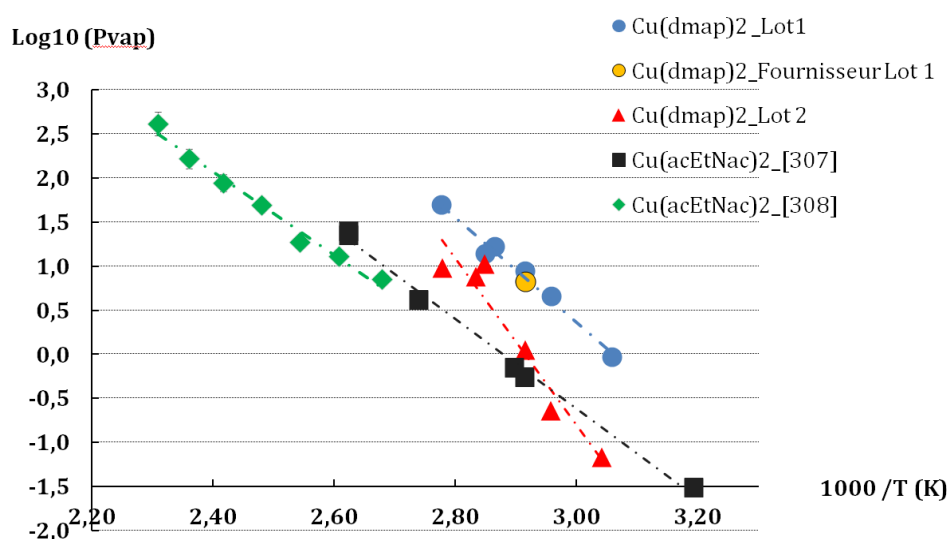


Fig.21 : Comparaison des pressions de vapeur entre Cu(dmap)_2 et Cu(acEtNac)_2 .

Une extrapolation linéaire de ces données conduit à une pression de vapeur plus élevée pour la molécule de Cu(dmap)_2 , bien qu'il soit sous forme solide. Les enthalpies de réaction de l'AbaCus, tab.11, sont inférieures à celles du Cu(dmap)_2 et sont estimées à $\Delta_r H_T^\circ = -90,22 \text{ kJ.mol}^{-1} \pm 3,86$ [307] et de $\Delta_r H_T^\circ = -97,34 \text{ kJ.mol}^{-1} \pm 5,40$ [308].

Echantillon	T° moy	$\Delta_r H^\circ(T)$	δA	$\Delta_r S^\circ(T)$	δB
$\text{Cu}(\text{acEtNac})_2$	K	kJ.mol^{-1}	kJ.mol^{-1}	kJ.mol^{-1}	kJ.mol^{-1}
[307]	355	-97,34	3,86	0,28	0,01
[308]	398	-90,22	5,40	0,26	0,01

Tab.11 : Valeurs expérimentales de l'enthalpie et de l'entropie de la réaction de vaporisation du $\text{Cu}(\text{acEtNac})_2$.

VI.4.3 Stabilité thermique du $\text{Cu}(\text{dmap})_2$

Suites aux difficultés de mise en œuvre rencontrées lors des dépôts CVD, (présentées dans le chapitre IV) et notamment la diminution drastique de la quantité injectée dans le réacteur de dépôt après plusieurs semaines de maintien en température, nous décidons d'analyser la composition chimique du $\text{Cu}(\text{dmap})_2$ avant et après maintien en température soit :

- « Lot 1 » : avant et après utilisation en conditions réelles de fonctionnement, c'est-à-dire après maintien en température dans un réservoir à $\sim 80^\circ\text{C}$ pendant trois mois.
- « Lot 2 » : avant et après analyse de perte de masse via la cellule d'effusion.

Les analyses de composition sont répertoriées dans le tableau 12, et indiquent dans le cas du « Lot 1 », une dégradation du composé avec une évaporation des éléments organiques qui participent au transport de la molécule. La quantité de cuivre restante au fond du réservoir est significative et explique les problèmes d'injection.

Dans le cas du « Lot 2 » : le composé est stable, sa composition chimique a sensiblement évolué suite aux analyses faites par effusion. Nous pouvons supposer que le « Lot 1 » se comporterait de manière identique dans ces conditions. Nous n'avons pas pu le vérifier, puisqu'une ouverture du réservoir avant connexion au réacteur de dépôt était inenvisageable afin de limiter toute contamination/oxydation.

Une différence de composition se traduit également par une différence de morphologie. A réception, le Lot 1 est solide, et se compose de grains violet foncé. Après 3 mois dans un réservoir chauffé à 80°C , une pâte visqueuse est prélevée pour l'analyse et explique les difficultés de mise en œuvre de ce précurseur $\text{Cu}(\text{dmap})_2$ et des précurseurs solides en général.

Echantillon Cu(dmap)₂	Cu %	C %	H %	N %	O %	Total
Lot 1	24.34	40.39	8.38	8.35	15.53	96.99
Lot 2	23	43.76	9.77	10.19	10	96.72
Lot 1 après cyclage thermique - réservoir	73.35	15.86	2.27	3.9	4.77	100.15
Lot 2 après cyclage thermique - cellule effusion	31.77	29.93	5.5	6.11	20	93.31

Tab.12 : Analyse de composition après cyclage thermique.

VII. Conclusion

La technique de dépôt par MOCVD ainsi que les caractéristiques données et obtenues du précurseur semblent être en phase avec les spécificités et les besoins de notre application, soit un film de cuivre pur, continu et conforme obtenu à une température de dépôt inférieure à 200°C. Dans le chapitre IV, nous vérifierons la réactivité du bis(diméthylamino-2-propoxy)copper(II) ; Cu(dmap)₂, avec le dihydrogène et/ou l'eau sur substrat TiN en suivant le cheminement réactionnel décrit précédemment. Nous étudierons sa décomposition en fonction de la température et nous caractériserons le film sur une surface plane dans le but de l'intégrer dans des structures en 3D.

Bien que les propriétés du précurseur moléculaire Cu(dmap)₂ valident les critères requis pour le dépôt, la volatilité, la réactivité, la mise en œuvre à basse température, il est clair que la forme solide présente de nombreux inconvénients : comme l'évolution de la composition dans le temps, le contrôle de la quantité injectée, une surface d'échange qui peut se modifier et former un « *crust* ».

Pour notre étude, le choix du précurseur Cu(dmap)₂ s'est fait avec la perspective de pouvoir le mettre en solution dans un solvant adapté afin de le vaporiser et ainsi assurer un meilleur suivi. Au commencement de la thèse, cette considération était encore trop en amont et représentait un coût considérable qui a été un véritable frein.

Durant la phase de développement le coût du précurseur était de 25 k€/kg et sa mise en solution impliquait un coût de 50 k€/kg. C'est donc sous forme solide que nous avons étudié les performances du Cu(dmap)₂ issus du « Lot 1 », lors de la réaction de dépôt en conditions réelles. Les résultats de cette étude sont décrits dans le chapitre IV.

Chapitre III :

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]-J.Y. Kim, Y.K. Lee, Thin Solid Films 330, pp.190-195, 1998.
- [5]-M.Dai, J.Kwon, Langmuir 26(6), pp.3911–3917, 2010.
- [6]-Y. Maimaiti, S.D. Elliott, J. Phys. Chem. C, 119, pp.9375-9385, 2015.
- [7]-G.Dey, S. Elliott, J. Phys. Chem. A, 116, pp.8893-8901, 2012.
- [8]-J-H Lee, B-N Park, Journal of the Korean Physical Society, 33, pp. S112-S116, 1998.
- [10]-G.Dey, S. Elliott, Royal Society of Chemistry Advances 4, pp.34448–34453, 2014.
- [11]-H-H Lee, C. Lee, Thin Solid Films 498, pp.43-49, 2006.
- [12]-W.H. Lee, B.S. Seo, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 40, No. 1, pp.107-109, 2002.
- [13]-L. Wu, E. Eisenbraun, Electrochemical and Solid-State Letters, 11 (5) H107-H110, 2008.
- [16]-P. Doppelt, Microelectronic Engineering 37-38, pp.89-95, 1997.
- [18]-S. Gandikota, S.Voss, Microelectronic Engineering 50, pp.547-553, 2000.
- [19]-Y.S Kim, Y. Shimogaki, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 40, pp. L 1380–L 1383, 2001.
- [21]-J. B. Park, H. J. Yang, Electrochemical and Solid-State Letters, 7 (10) C125-C128, 2004.
- [22]-M. Cacciatore, G.D.Billing, Pure & Appl. Chem., Vol. 68, No. 5, pp.1075-1081, 1996.
- [24]-A.V. Gelatos, F.L Marsh, Appl. Phys. Lett., Vol. 63, No. 20, 1993.
- [27]-S.E. Koponen, P.G. Gordon, Polyhedron, 2015.
- [28]-A. Jain, T. T. Kotas, Chem. Mater. 8, pp.1119-1127, 1996.
- [29]-V.Vezin, Y.Kojima, Jpn. J. Appl. Phys. 41, pp. L 903-L 906, Part 2, No. 8B, 15, 2002.
- [33]-V.L. Young, D.F. Cox, Chem. Mater. 5, pp.1701-1709, 1993.
- [34]-V. Krisyuk, L. Aloui, Electrochemical and Solid-State Letters, 14 (3) D26-D29, 2011.
- [35]-Z.Guo, H. Li, Chem. Mater. 27, pp.5988-5996, 2015.
- [46]-D.J. Hagen, J.Connolly, Surface & Coatings Technology 230, pp.3-12, 2013.
- [48]-P-F. Hsu, Y. Chi, Chem. Vap. Deposition 7, N°1, p28-31, 2001.
- [49]-T.J. Knisley, L. Kalutarage, Coordination Chemistry Reviews 257, pp.3222-3231, 2013.

- [57]-H. Yamane, H. Masumoto, App. Phys. Lett., 53 1548, 1988.
- [75]-V. Lindberg, "Kinetic theory and vacuum, Chap.5", 2012.
- [78]-I. Nuta, E. Blanquet, « Évaluation thermodynamique des précurseurs ALD », Technique de l'Ingénieur, RE 252, 2017.
- [79]-I. Nuta, C. Chatillon, Rapid Commun. Mass Spectrom., 29, pp.10-18, 2015.
- [81]-M. Heyrman, C. Chatillon, Rapid Commun. Mass Spectrom., 18, pp.163-174, 2004.
- [85]-D.J Santeler, Journ. Vac. Sci. Technology A, Vol.4, N°3, pp.338-343, 1986.
- [86]-F.Z. Roki, C. Chatillon, J. Chem. Thermodynamics 40, pp.401-416, 2008.
- [87]-C.Chatillon, J.Massies, Materials Science Forum, 59-60, pp. 229-286, 1990.
- [95]-J.A.T. Norman, M. Perez, Microelectronic Engineering 85, pp.2159-2163, 2008.
- [96]-H. Song, J.A.T. Norman, Microelectronic Engineering 87, pp.249-253, 2010.
- [103]-P.Doppelt, T.Baum, "Chemical Vapor Deposition of Copper for IC Metallization: Precursor Chemistry and Molecular Structure". MRS Bulletin, 19(8), pp.41-48, 1994.
- [105]-S. Goel, K Kramer, Polyhedron Vol. 9, No. 4, pp. 611-613, 1990.
- [108]-T. Iivonen, J. Hämäläinen, Journal of Vacuum Science & Technology A, 34, 01A109, 2016.
- [117]-J.R. Avila, A.W Peters, Dalton Trans., 46, pp.5790-5795, 2017.
- [151]-B. Lecohier, J-M. Philippoz, "The Influence of water vapor on the selective low pressure CVD of copper", Journal de Physique IV Colloque, 02 (C2), pp.C2-279-C2-286, 1991.
- [163]-K. Vayrynen, K. Mizohata, Chem. Mater. 29, pp. 6502-6510, 2017.
- [170]-M.J. Hampen-Smith, T.T Kodas, Polyhedron Vol. 14, No. 6, pp. 699 732, 1995.
- [222]-Bowker, Madix, Surface Sciences, pp.116, 549, 1982.
- [307]-T. Prieur, Thèse « Sélection d'un précurseur pour l'élaboration de couches atomiques de cuivre : application à l'intégration 3D », Grenoble INP, 2012.
- [308]-J. Mao, E. Eisenbraun, ECS Transactions, 35 (2), pp.125-132, 2011.
- [403]-P.M. Jeffries, G.S. Girolami, Chemistry of Materials, Vol. 1, No. 1, pp.8-10, 1989.
- [555]-R.Becker, A. Devi, Chem. Vap. Deposition 9 N°3, pp.149-156, 2003.
- [801]-M. Dai, J. Kwon, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1155, 2009.
- [2000]-F.A Cotton, G. Wilkinson, « Advanced Inorganic Chemistry 3rd edition», Interscience Publishers, 1972.
- [2001]-M.F. Faronda, C. Perry, Inorganic Chemistry, Vol. 7, No. 11, 1968.

[2002]-J. Norman, B. Muratore, Journal de Physique IV Colloque, 02 (C2), pp.C2-271-C2-278, 1991.

[2003]- D.Beach, J.Jasinski, « Method of chemical vapor deposition of copper, silver, and gold using a Cyclopentadienyl/Metal Complex ». US Patent N° 4,948, 623, 1990.

Chapitre III :

LISTE DES FIGURES

Fig.1: Complexes β -dicétonates de cuivre I (a) et de cuivre II (b) [170]	81
Fig.2 : Dismutation du (hfac)CuVTMS [95]	82
Fig.3 : Complexes β -dicétoimines de cuivre I (a) et de cuivre II (b) [170]	83
Fig.4 : Complexes β -dicétoimines de cuivre I : KI5-Cu [95]	83
Fig.5 : Mécanisme de réaction Cu(amd) / Plasma H ₂ par ALD [35]	84
Fig.6 : Complexes Cp-Cu ^I -L	84
Fig.7: Structure schématisée du complexe Cu ^I ter-butoxyde	85
Fig.8 : Représentation de la molécule Cu(dmap) ₂ avec les LUMO [6]	91
Fig.9 : Réaction entre Cu(dmap) ₂ et ZnEt ₂ [7]	93
Fig.10 : Synthèse du Cu(OCHMeCH ₂ NR ₂) ₂ , R = Me [555]	94
Fig.11: Structure trans-plan carré du Cu(OCHMeCH ₂ NMe ₂) ₂ . Représentation sans les atomes d'hydrogène [105]	95
Fig.12: a) Caractéristiques du précurseur Cu(dmap) ₂ . Source : Fournisseur, b) Spectre DSC du Cu(dmap) ₂ solide	96
Fig.13 : Décomposition thermique de Cu(OCHMeCH ₂ NR ₂) ₂ avec R = Et ou Me	97
Fig.14 : Illustration de la décomposition du Cu(dmap) ₂ avec H ₂	98
Fig.15 : Hypothèse de réactions entre Cu(dmap) ₂ et H ₂ O [117]	99
Fig.16 : Hypothèse de décomposition du Cu(dmap) ₂ avec H ₂ O et H ₂	99
Fig.17 : Diagramme d'Ellingham pour le cuivre et ses oxydes	100
Fig.18 : a) Cellule d'effusion Knudsen pour l'analyse des moléculaires [78], b) Principe d'effusion du gaz [79]	102
Fig.19 : Cellule d'effusion vissée dans le réacteur de régulation thermique	106
Fig.20 : Variation de la pression de vapeur du Cu(dmap) ₂ en fonction de 1/T	108
Fig.21 : Comparaison des pressions de vapeur entre Cu(dmap) ₂ et Cu(acEtNac) ₂	109

Chapitre III :

LISTE DES TABLEAUX

Tab.1: Composés β -dicétonates de cuivre II [2001].....	83
Tab.2 : Exemples de complexes de Cu ^I et Cu ^{II} [103].....	86
Tab.3 : Potentiel électrochimiques métaux de transitions M ^{II} [49].....	87
Tab.4 : Réaction de dépôt entre Cu(dmap) ₂ et différents réactifs.....	94
Tab.5 : Propriétés thermiques du Cu(OCHMeCH ₂ NR ₂) ₂ [555].....	95
Tab.6 : Données cristallographiques du Cu(dmap) ₂ , obtenues à T° ambiante [7][57][105][555].....	95
Tab.7: Données thermodynamiques à 298,15K.....	100
Tab.8 : Données expérimentales pour le calcul de la pression de vapeur, « Lot 1 ».....	107
Tab.9 : Données expérimentales pour le calcul de la pression de vapeur, « Lot 2 ».....	107
Tab.10 : Valeurs expérimentales de l'enthalpie et de l'entropie de la réaction de sublimation du Cu(dmap) ₂	109
Tab.11 : Valeurs expérimentales de l'enthalpie et de l'entropie de la réaction de vaporisation du Cu(acEtNac) ₂	110
Tab.12 : Analyse de composition après cyclage thermique.....	111

Chapitre IV :

DEPOT DE LA *SEED LAYER* DE CUIVRE PAR MOCVD ET CARACTERISATIONS POUR L'INTEGRATION 3D.

Chapitre IV :

DEPOT DE LA *SEED LAYER* DE CUIVRE PAR MOCVD ET CARACTERISATIONS POUR L'INTEGRATION 3D.

I. Dispositif expérimental	121
I.1 Mise en œuvre	121
I.2 Description du réacteur CVD C3M.....	122
I.3 Système d'injection du précurseur.....	123
I.4 Régime d'écoulement	125
I.4.1 Calcul du nombre de Reynolds.....	125
I.4.2 Calcul du nombre de Rayleigh.....	126
II. Conditions de dépôt de cuivre sur substrats 2D.....	127
II.1 Décomposition thermique	128
II.2 Décomposition thermique avec pré-traitement H ₂	129
II.3 Variation des paramètres de dépôt	131
II.3.1 Influence du co-réactif : H ₂	131
II.3.2 Influence des paramètres de dépôt sur la diffusion latérale	132
II.3.3 Conclusion	138
III. Conditions de dépôt de cuivre sur substrats 3D	139
III.1 Influence des co-réactifs : [H ₂ + H ₂ O]	139
III.1.1 Influence de l'ordre d'introduction des réactifs	139
III.1.2 Variation du débit d'eau	141
III.2 Détermination des régimes de dépôt par caractérisation des films de Cu sur TiN.....	142
III.2.1 Morphologie - Observations MEB	143
III.2.2 Microstructure - Mesure XRD	144
III.2.3 Composition - Analyses μ Auger	145

III.2.4 Isotherme - Variation de pression	145
III.2.5 Régimes de dépôt	148
IV. Caractérisation du film CVD cuivre sur TiN	
en vue de l'intégration 3D	149
IV.1 Résistivité, Non-uniformité, 2D	150
IV.2 Microstructure, 2D	150
IV.3 Composition, 2D	151
IV.4 Adhérence du cuivre sur TiN, 2D	152
V.Intégration de la <i>seed layer</i> dans des structures TSV 3D	155
V.1 Problématique	155
V.2 Modification du traitement plasma du TiN POR	157
V.3 Dépôt cuivre sur les films TiN modifiés	158
V.4 Influence du traitement plasma sur le TiN	159
V.4.1 Microstructure	159
V.4.2 Rugosité	162
V.4.3 Composition	162
V.4.4 Conclusion	165
V.5 Intégration dans des TSV sur des wafers de 300 mm	166
V.5.1 Conformité du dépôt de cuivre	166
V.5.2 Remplissage des TSV par Electrolyse	166
V.5.3 Microstructure - Micro-contraintes dans les TSV	168
VI. Conclusion	171
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	172
LISTE DES FIGURES	174
LISTE DES TABLEAUX	176

Chapitre IV :

DEPOT DE LA *SEED LAYER* DE CUIVRE PAR MOCVD ET CARACTERISATIONS POUR L'INTEGRATION 3D.

Ce chapitre est consacré à la mise en œuvre du dépôt de cuivre sur TiN par MOCVD. Dans un premier temps nous présenterons le réacteur de dépôt CVD, puis nous évaluerons l'influence des principaux paramètres sur la réaction de dépôt sur un substrat planaire. Enfin après caractérisation du film obtenu dans les conditions optimales pour notre étude, nous l'intégrerons dans des TSVs de facteur de forme 10:1 et 12:1.

I. Dispositif expérimental

I.1 Mise en œuvre

L'étude a été réalisée dans un réacteur vertical, « modèle C3M », dédié au dépôt de cuivre par MOCVD. Il est intégré à un équipement industriel de dépôt de films minces, Sigma fxP 300 de SPTS Technologies (fig.1), composé des éléments suivants :

- Robot de chargement/déchargement des plaques.
- Module de transport avec sas de transfert.
- Module de dégazage/preclean (HSE : Hot Soft Etch).
- Modules de dépôt i-PVD Cu et Ti/TiN.
- Modules de dépôt C3M CVD TiN et Cu.

Cet équipement est installé dans la salle blanche du CEA-Léti sur la ligne 3D 300, ce qui nous a permis de réaliser l'ensemble de nos essais dans des conditions réelles, dans un environnement proche d'une usine de production des composants.

Pour des raisons de confidentialité, les dimensions du réacteur ne seront pas mentionnées dans ce manuscrit. Le réacteur est décrit de manière générale dans le paragraphe suivant.

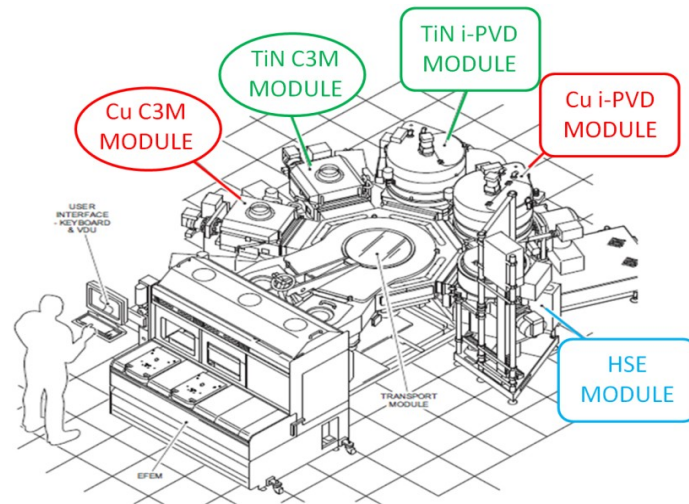


Fig.1 : Schéma de l'équipement Sigma fxP 300, SPTS Technologies.

I.2 Description du réacteur CVD C3M

Le module de dépôt chimique en phase vapeur nommé C3M, pour Continuous Conformal Coverage Module a été développé par SPTS Technologies, afin de déposer des films minces de nitrure de titane TiN pour des applications barrières à la diffusion du cuivre. Nous utiliserons un réacteur similaire dédié à l'étude de dépôt de la *seed layer* cuivre. Ce module de dépôt est composé d'un réacteur à parois dites « froides », c'est-à-dire que leur température $\sim 80^{\circ}\text{C}$ est maintenue via un dispositif de chauffage résistif, à une température très inférieure à celle du suscepteur afin de cibler le dépôt essentiellement sur le substrat et de limiter celui-ci sur les parois.

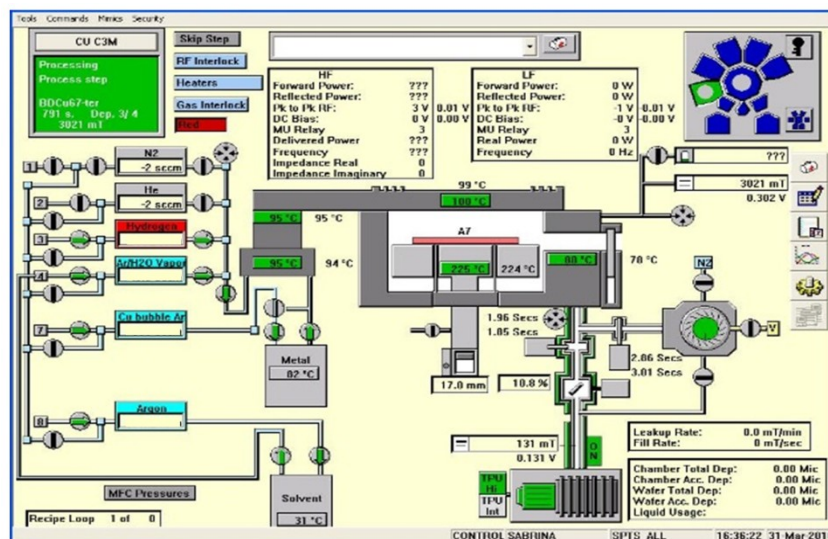


Fig.2 : Synoptique du réacteur CVD Cu C3M.

Le système d'injection ou *showerhead* est maintenue à 100°C afin d'éviter toute décomposition préalable du précurseur avant l'entrée dans le réacteur de dépôt.

La figure 2 schématise le réacteur de dépôt utilisé et le système de distribution des gaz. Les gaz à disposition sont le dihydrogène H_2 , utilisé comme co-réactif, le diazote N_2 pour purger les lignes et le réacteur. L'hélium He et l'argon Ar sont utilisés comme gaz vecteurs. Le pompage s'effectue au moyen d'une pompe primaire et d'une pompe turbomoléculaire qui permet d'atteindre le vide secondaire. La lecture de pression se fait avec des jauges baratron situées sur la partie supérieure du réacteur.

I.3 Système d'injection du précurseur

Le précurseur de cuivre présent dans un réservoir en acier inoxydable, à l'état solide, est sublimé à l'aide d'un chauffage résistif, fig.3. La phase gazeuse est acheminée via un gaz porteur (Ar), jusqu'à l'enceinte de la chambre, après passage à travers un système de distribution à deux niveaux comme décrit dans le chapitre II. Ce système de *showerhead* permet une injection à la fois séparée et simultanée du précurseur et des gaz réactifs et ainsi d'assurer leur acheminement dans la chambre de dépôt sans réaction indésirable en amont. Le réservoir est maintenu à $80^\circ C$, la température est contrôlée par un thermocouple disposé entre le système de chauffage et le canister.

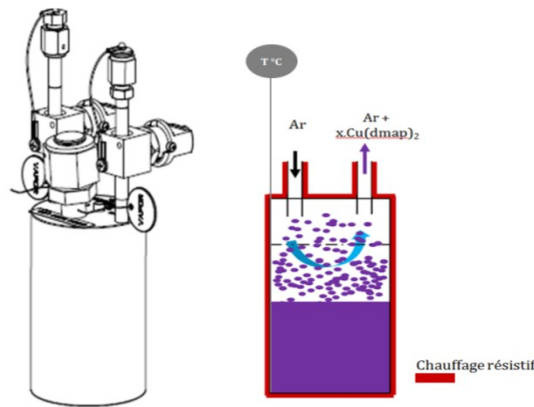


Fig.3: Schéma du réservoir contenant le précurseur.

Ce réservoir étant la propriété du fournisseur de $Cu(dmap)_2$, nous n'avons pas pu installer de jauge de lecture de pression directe. On considèrera la pression du réservoir égale à la pression dans le réacteur [77]. Ainsi, une estimation du débit du précurseur sera déterminée sachant qu'il est proportionnel au débit du gaz vecteur permettant le transport de la phase gazeuse en équilibre vers le réacteur. Suivant la relation de Clausius-Clapeyron, la pression de vapeur saturante est fonction de la température. Le débit de précurseur transporté par un gaz vecteur assimilé à un gaz parfait est donné par :

$$F_{Cu} = \frac{F_{Ar} \cdot P_{Cu}}{P_{rés.} - P_{Cu}}$$

- F_{Cu} : Débit de $Cu(dmap)_2$ ($m^3.s^{-1}$ ou sccm).
- F_{Ar} : Débit d'argon ($m^3.s^{-1}$ ou sccm).
- P_{Cu} : Pression de vapeur saturante du précurseur $Cu(dmap)_2$ (Pa).
- $P_{rés.}$: Pression du réservoir. A l'équilibre : $P_{rés.} = P_{réacteur}$ (Pa).

Ainsi, nous pouvons évaluer l'influence de la pression et de la température du réservoir sur la variation du débit de Cu(dmap)_2 , en fonction du débit du gaz vecteur, fig.4. Nous observons clairement que la quantité de précurseur délivrée est plus élevée lorsque le réservoir est maintenu à 80°C et à 3 Torr. Nous choisirons donc ces conditions de fonctionnement pour le début de notre étude.

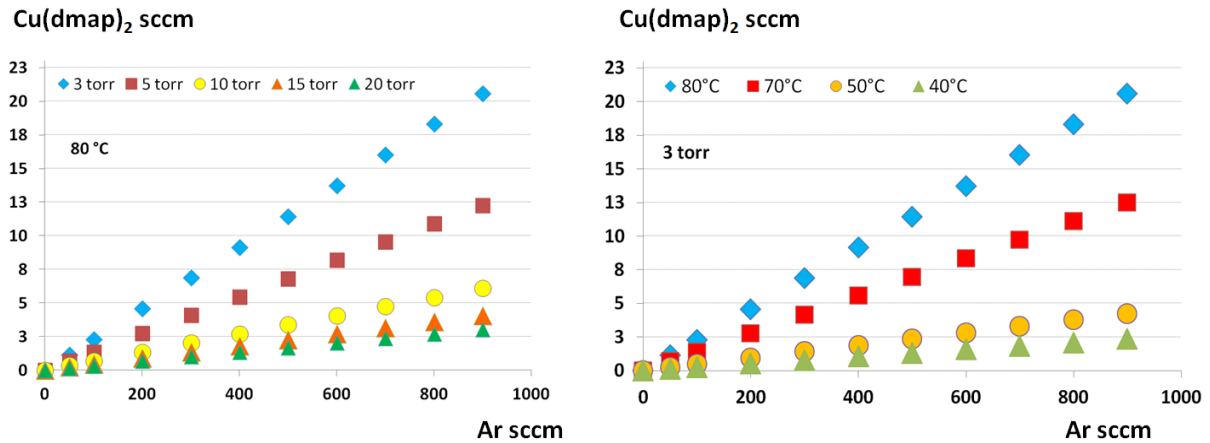


Fig.4 : Variation du débit de Cu(dmap)_2 en fonction de la pression et de la température du réservoir.

L'introduction de la vapeur d'eau se fait sur le même principe. On utilise le même type de réservoir en acier inoxydable en version évaporateur. Celui-ci est maintenu à 30°C. L'argon transporte la vapeur saturante vers le réacteur. Le tableau 1 décrit le débit de vapeur d'eau introduit dans le réacteur via son transport par l'argon. La pression de vapeur saturante de l'eau a été calculée suivant la formule de Dupré, soit :

$$\ln \frac{P_{\text{sat}}}{P_0} = \frac{M \cdot L_v}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) - \frac{M \cdot a}{R} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)$$

- L_v : Chaleur latente de vaporisation de l'eau ; $L_v = 2,5 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ à 30°C [201].

Gaz	Débit sccm		
	10	50	100
Argon			
Vapeur d'eau	0,9	4,6	9,3

Tab. 1 : Corrélation entre les débits gaz vecteur/vapeur d'eau.

Le transport des espèces gazeuses peut être une étape limitante du dépôt par CVD. L'introduction du précurseur est un élément déterminant, son débit et sa concentration influencent directement la vitesse de diffusion de la molécule vers la surface. Dans certaines conditions de dépôts, notamment pour les réacteurs à parois chaudes, pour une faible volatilité du précurseur, ou encore pour des températures de dépôt élevées, il s'avère que la vitesse de décomposition du précurseur ainsi que la diffusion de celui-ci vers le substrat peuvent être considérablement plus rapides que la vitesse d'introduction du précurseur dans l'enceinte du réacteur. Cette étape se comporte alors comme une étape limitante. Pour notre étude, nous contrôlons le débit de $\text{Cu}(\text{dmap})_2$, en contrôlant le débit et la pression du gaz vecteur Ar.

I.4 Régime d'écoulement

I.4.1 Calcul du nombre de Reynolds

Nous pouvons déterminer le type d'écoulement, dans l'enceinte du réacteur, par le calcul du nombre de Reynolds (Re), dans les conditions d'expérimentation limites décrites dans le tableau 3 et en admettant plusieurs hypothèses :

- Nous appliquerons la loi des gaz parfaits.
- Nous considérerons que le système de distribution assure une vitesse du flux gazeux uniforme sur le substrat, qui correspond à la surface d'injection.

$$\text{Re} = \frac{\rho \cdot V_{\text{in}} \cdot L}{\mu} \quad \text{avec} \quad V_{\text{in}} = \frac{\text{Flux gazeux}}{\text{Surface injection}}$$

Gaz	Paramètre	Unités	Valeur CNTF [98]	Valeur 623 K, 400 Pa	C * [99]	Re
Argon	Masse volumique Ar	kg.m ⁻³	1,66	3,08E-03	165	5,79
	Viscosité Ar	Pa.s	3,69E-05	6,65E-05		
Dihydrogène	Masse volumique H ₂	kg.m ⁻³	0,08	1,55E-04	72	1,34
	Viscosité H ₂	Pa.s	8,90E-06	1,45E-05		

* : Coefficient de Sutherland (cf. Chap.II§.II.2.2)

Tab. 2 : Calcul du nombre de Reynolds pour l'argon et le dihydrogène.

Ainsi les nombres de Reynolds calculés soit pour un flux d'argon (Ar) soit pour un flux de dihydrogène (H₂), tab.2, indiquent que dans nos conditions expérimentales décrites dans le tableau 3, nous pouvons considérer que le régime est laminaire avec un nombre de Reynolds, $\text{Re} \ll 2000$ [809].

Paramètre	Unités	Valeur
Débit entrée	m ³ .s ⁻¹	1,67E-05
Débit entrée, 623 K, 400 Pa	m ³ .s ⁻¹	8,87E-03
Température substrat	K	623
Surface injection	m ²	7,07E-02
Vitesse du flux entrant	m.s ⁻¹	1,25E-01
Pression minimale	Pa	399
Pression standard	Pa	1,01E+05
Température standard	K	293

Tab. 3 : Conditions expérimentales pour le calcul du nombre de Reynolds.

I.4.2 Calcul du nombre de Rayleigh

Le calcul du nombre de Rayleigh (Ra) pour un flux d'argon, de dihydrogène, d'hélium et de diazote nous permet d'évaluer le rôle de la convection naturelle qui peut engendrer des problèmes de reproductibilité.

- Température du substrat $T_s = 200^\circ\text{C}$.
- Température de la *showerhead* $T_\infty = 100^\circ\text{C}$.
- Température moyenne $T_m = (T_s - T_\infty)/2 = 50^\circ\text{C}$.
- Pour un gaz parfait, le coefficient de dilatation thermique est $\beta = 1/T_m(\text{K})$ [64].
- Pression dans le réacteur $P = 3 \text{ Torr} = 400 \text{ Pa}$.

$$\text{Ra} = \text{Gr} \cdot \text{Pr} = \frac{g \cdot \beta}{\nu \cdot D_{\text{th}}} \cdot \Delta T \cdot H^3$$

Paramètres donnés à T_m		Unités	Ar	H ₂	He	N ₂
Viscosité cinématique	ν	m ² .s ⁻¹	4,08E-03	3,14E-02	3,54E-02	4,54E-03
Diffusivité thermique	D_{th}	m ² .s ⁻¹	5,74E-03	4,23E-02	7,56E-02	5,99E-03
Conductivité thermique	λ	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	1,77E-02	1,81E-01	1,42E-01	2,60E-02
Masse volumique	ρ	Kg.m ⁻³	5,93E-03	2,99E-04	5,94E-04	4,16E-03
Capacité thermique massique	C_p	J.Kg ⁻¹ .K ⁻¹	520	14300	3160	1042
Nombre de Rayleigh	Ra		6,37E-01	1,12E-02	5,58E-03	5,48E-01

Tab. 4 : Calcul de nombre de Rayleigh.

Le tableau 4 montre que les valeurs de Ra dans les conditions d'utilisation énoncées ci-dessus sont très inférieures à 1700, ce qui permet de négliger la convection naturelle et de considérer uniquement le phénomène de diffusion des espèces, pour la suite de notre étude.

La seconde partie de cette étude est axée sur une étude de faisabilité face à la mise en œuvre de ce précurseur sous forme solide sur un réacteur industriel 300 mm, dans un environnement contrôlé, ainsi que sur la caractérisation des dépôts de cuivre par la détermination de la fenêtre de procédé liée au précurseur moléculaire sélectionné afin de contrôler la formation et les mécanismes de croissance sur des substrats planaires (2D).

L'ensemble des résultats obtenus sur TiN et présentés dans cette partie ont été réalisés sur un TiN « modifié » pour les besoins de l'intégration 3D, il est noté « TiN HD ». La nécessité de cette modification est expliquée plus loin dans le paragraphe V. Par souci de simplification, il est noté « TiN » dans les paragraphes II, III et IV.

II. Conditions de dépôt de cuivre sur substrats 2D

Les substrats utilisés sont des *wafers* de silicium sur lesquels nous avons réalisé un dépôt préalable de :

- SiO₂ thermique.
- SiO₂ thermique + TiN déposé par MOCVD.
- SiO₂ thermique + Ru déposé par PVD.

Le ruthénium est un matériau étudié comme candidat barrière à la diffusion du cuivre pour remplacer les nitrures de titane et de tantale dans les applications de type damascène, notamment pour son rôle catalytique et sa faible solubilité avec le cuivre [702]. Dans notre cas, nous l'utiliserons uniquement pour son rôle catalytique afin de valider l'acheminement du précurseur dans l'enceinte du réacteur et sa décomposition sur le substrat.

En fonction du substrat utilisé et en considérant les paramètres liés à la géométrie du réacteur comme fixes, nous faisons varier les paramètres décrits dans le tableau 5, soit la température, la pression, la présence de co-réactifs et de pré-traitement afin d'évaluer leur influence sur la séquence de dépôt. La durée du dépôt est fixée à 10 min.

Température	Pression	Co-réactif	Pré-traitement
°C	torr	avec ou sans	avec ou sans
150 - 350	3 - 20	H ₂ et/ou H ₂ O	H ₂

Tab.5 : Paramètres de dépôt.

Les spécifications de la *seed layer*, décrites dans le premier chapitre §.II.3, nous imposent une compatibilité avec les schémas d'intégration 3D. Et puisque nous n'avons observé qu'une faible influence de la température sur la séquence de dépôt, nous présenterons ici uniquement les résultats, réalisés à 200°C.

II.1 Décomposition thermique

Dans un premier temps, la séquence de métallisation débute par une étape de thermalisation précédant le dépôt en injectant uniquement le précurseur, afin d'évaluer sa décomposition thermique en phase gazeuse et/ou en surface sans co-réactif.

➤ Séquence#1 : Thermalisation / Injection : précurseur / Purge N₂

Nous avons réalisé un dépôt de cuivre sur plusieurs substrats : un oxyde de silicium SiO₂ ainsi que des substrats dont les surfaces ont des terminaisons hydroxyles ; c'est-à-dire des films de TiN et Ru volontairement oxydés via une remise à l'air des échantillons après dépôt métallique. Pour ces trois substrats, le dépôt de cuivre est constitué d'îlots, une morphologie atypique qui peut avoir plusieurs origines.

Dans le cas du substrat composé d'un film « TiN oxydé », fig.5, nous observons en effet une agglomération des atomes de cuivre sur un substrat qui possède en surface des liaisons de type Ti-N, Ti-N-C, Ti-N-O, Ti-N-O-H.

Cette agglomération est également liée à l'interaction molécule/substrat, qui favorise ou non son adsorption et sa diffusion de surface. Elle se produit notamment lorsque la surface présente une faible réactivité comme pour les oxydes [45].

Le précurseur est réduit en surface, celle-ci offre une densité de nucléation à la fois faible et dispersée aléatoirement. Ici, on observe clairement que les interactions entre atomes de cuivre sont supérieures aux interactions entre Cu et « TiN oxydé ». Après adsorption, les atomes diffusent et s'auto-agglomèrent pour former des îlots thermodynamiquement plus stables, suivant une croissance de type Volmer-Weber. La taille des *clusters* de cuivre est supérieure à 1µm, dans le cas du substrat « TiN oxydé ».

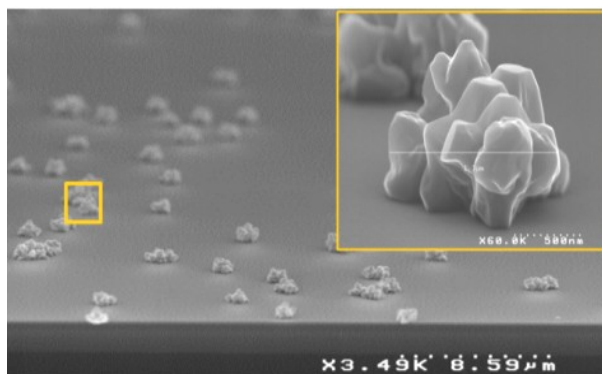


Fig.5 : Dépôt de cuivre 200°C, 3Torr, sur « TiN oxydé ».

Sur SiO₂ thermique, et « Ru oxydé », nous observons également une croissance en îlots. Les îlots fortement dispersés ont un diamètre de l'ordre de 20 nm, ils ne sont volontairement pas présentés ici, car le visuel est moins explicite que sur TiN. Sur oxyde de ruthénium, cette agglomération peut être liée à la densité de défauts en surface [45]. La rugosité du film Ru déposé par PVD a été mesurée par AFM. La valeur quadratique moyenne de la rugosité ou RMS est de l'ordre de 0,77 nm avec une valeur de rugosité maximale, $R_{\max} = 8$ nm, comme illustré sur la figure 6. Sur TiN, la valeur de la RMS est égale à 0.43 nm avec une valeur $R_{\max} = 3.8$ nm.

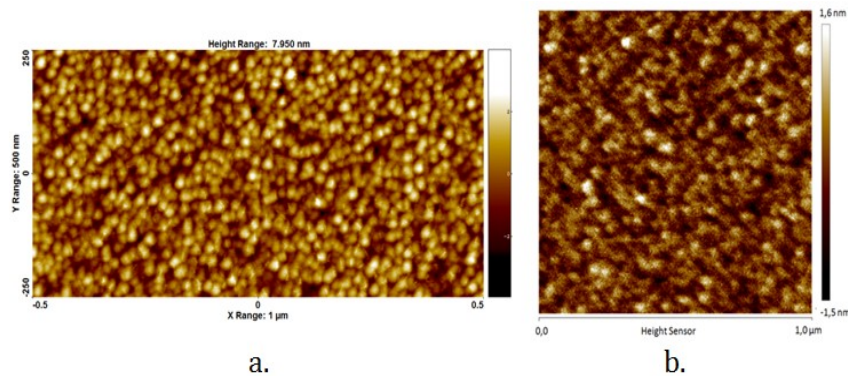


Fig.6: a. Ru PVD 100nm / b.TiN CVD 40nm

Pour les trois substrats testés soit ; SiO₂, « TiN oxydé » et « Ru oxydé » : le dépôt présente une faible densité de germination, il est constitué de *clusters* de cuivre, issus d'une réaction de dépôt à [200°C - 3 Torr], uniquement basée sur une décomposition thermique du précurseur [105].

II.2 Décomposition thermique avec pré-traitement H₂

La préparation de l'échantillon ou fonctionnalisation de la surface étant une étape déterminante afin de promouvoir un mécanisme réactionnel optimal de décomposition et d'adsorption de la molécule, nous avons introduit une étape de prétraitement par balayage de dihydrogène avant l'étape d'injection du précurseur.

➤ Séquence#2 : Thermalisation / Balayage H₂ / Injection : précurseur / Purge N₂.

Les substrats évalués sont :

- SiO₂ thermique + TiN déposé par MOCVD.
- SiO₂ thermique + Ru déposé par PVD.

Suivant le substrat utilisé, ce prétraitement peut conduire avant le dépôt de cuivre soit à une réduction de l'oxyde dans le cas du ruthénium [700] : $\text{RuO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Ru} + 2\text{H}_2\text{O}$, soit à la formation de liaisons Ti-N-O-H, Ti-N-H dans le cas du substrat TiN, afin

de créer des sites d'adsorption potentiels en surface. Le film TiN est déposé sur le même équipement, il n'y a pas de remise à l'air entre les dépôts barrière et *seed layer*.

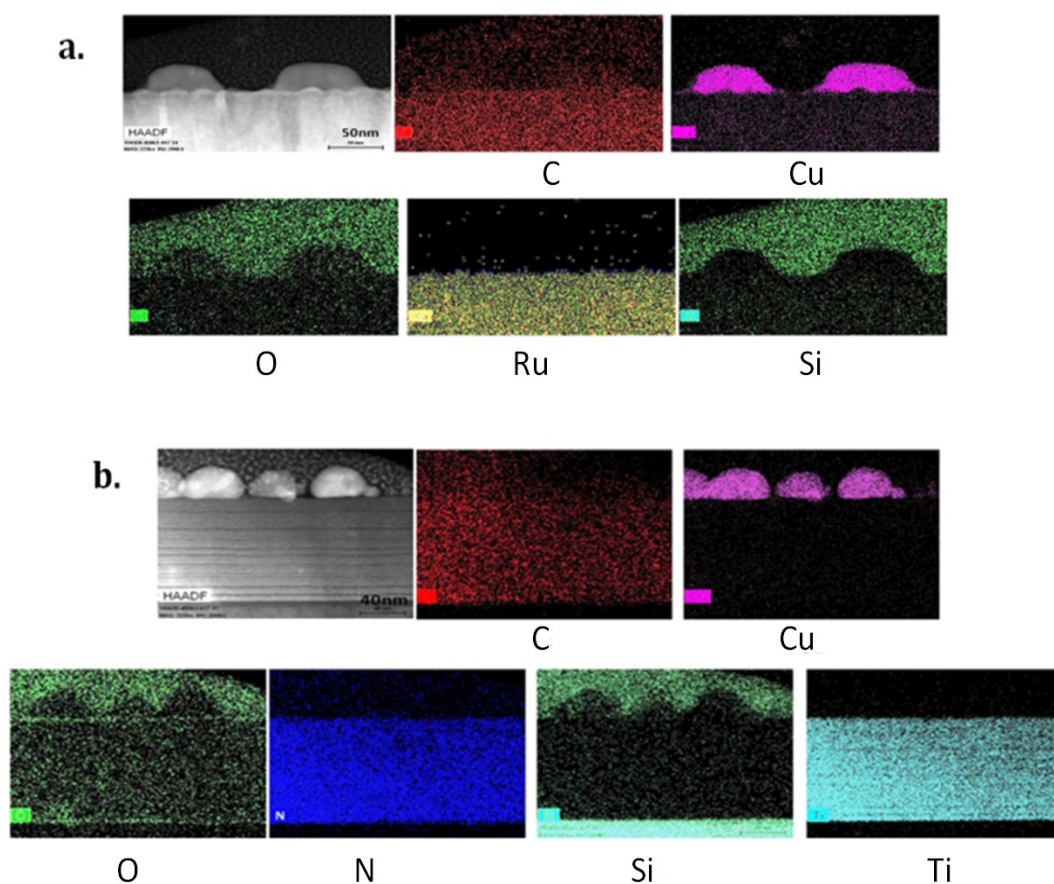


Fig.7: Analyses EDX, dépôt de cuivre avec prétraitement H₂; a- Cu/Ru, b-Cu/TiN.

Malgré la présence d'oxygène dans la molécule de Cu(dmap)₂, les analyses EDX confirment que sa décomposition thermique aboutit bien à un dépôt de cuivre métallique et non à un oxyde de cuivre. Nous observons une interface abrupte entre le ruthénium et le cuivre, sans oxyde à l'interface, fig.7.

Le balayage de H₂ a permis d'augmenter la densité des sites d'adsorption. Les dépôts obtenus sur Ru ou sur TiN sont toujours granulaires avec une faible connectivité entre les grains de cuivre, mais moins dispersés que sur substrats oxydes. Le dépôt sur TiN non oxydé et sans prétraitement H₂ a été évalué et sera présenté sur la figure 9.

II.3 Variation des paramètres de dépôt

II.3.1 Influence du co-réactif : H₂

Une difficulté spécifique des dépôts de cuivre par CVD est le mode de nucléation qui conduit à la croissance d'îlots [7]. Plusieurs paramètres influencent le mode de croissance du dépôt : le substrat, la température mais également le co-réactif qui peut favoriser la formation de films continus et éviter les phénomènes d'agglomération grâce à un effet catalytique [7].

➤ **Séquence#3 : Thermalisation / Balayage H₂ / Injection : [précurseur + H₂] / Purge N₂ :**

Paramètre	Pression	Débit [Ar + Cu(dmap) ₂]	Débit H ₂
Unités	torr	sccm	sccm
Valeur	3	500	500

Tab. 6 : Conditions de dépôt de Cu sur Ru.

Après réduction de l'oxyde de ruthénium RuO₂, lorsque l'on procède à un prétraitement par balayage de dihydrogène, l'injection simultanée de précurseur et de dihydrogène lors de l'étape de dépôt permet d'observer un film de cuivre continu, rugueux, initialement constitué d'îlots polydispersés, qui ont diffusé en surface afin de former un film coalescent, fig.8.

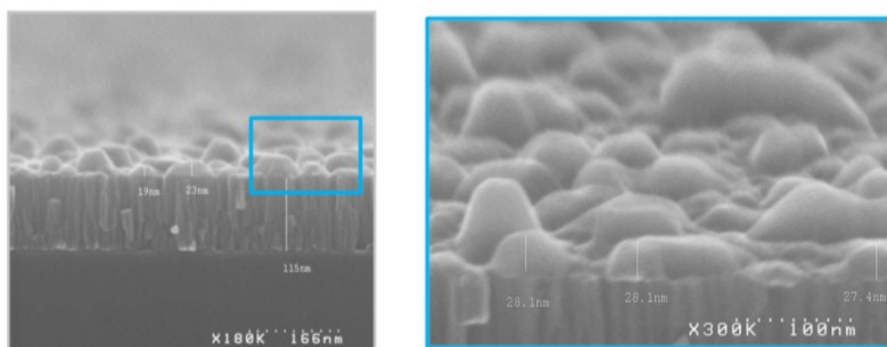


Fig. 8 : Observations par MEB du film Cu sur Ru avec prétraitement H₂ et co-réactif H₂.

Nous observons un phénomène d'auto-limitation : une fois le film de ruthénium recouvert par une 1^{ère} monocouche de cuivre, la croissance s'arrête malgré la poursuite du procédé lorsque les molécules de Cu(dmap)₂ n'ont plus accès au Ru sous-jacent. Cela dit, ce dépôt étant très répétable, nous l'utiliserons comme une référence de bon

fonctionnement du réacteur et particulièrement comme validation du transport du précurseur vers la chambre de dépôt pour la suite de notre étude.

Dans le cas du substrat TiN, la figure 9 illustre l'intérêt du balayage H_2 préalable au dépôt. Une simple décomposition thermique du précurseur sur TiN, entraîne la formation d'un film granulaire constitué de grains de l'ordre de 5 nm, fig.9.a. L'introduction de l'étape de prétraitement H_2 favorise la formation de liaisons Ti-N-H, Ti-N-O-H en surface, fig.9.b, et permet l'augmentation de la taille des grains.

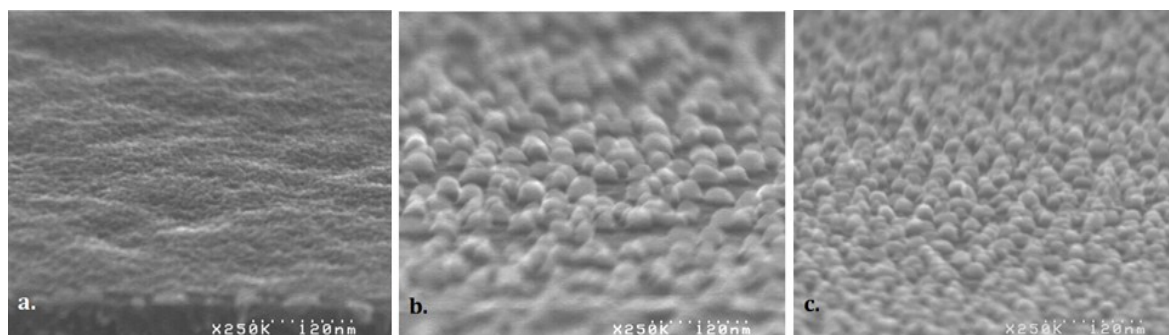


Fig.9 : Observations MEB film Cu sur TiN sans vacuum break ;
a. Décomposition thermique du précurseur, b. avec prétraitement H_2 , c. avec prétraitement H_2 et co-réactif H_2 .

Nous avons vu précédemment, dans le chapitre III, que le dihydrogène participe à la réaction de dépôt en facilitant la libération des « H-Ligands » [170]-[49]. Ici, la co-injection d' H_2 augmente significativement le nombre de sites de nucléation, fig.9.c, la densité est nettement améliorée.

II.3.2 Influence des paramètres de dépôt sur la diffusion latérale

Nous avons préalablement observé que le temps de dépôt a une très faible influence sur la croissance du film du fait du phénomène d'auto-limitation. Notre objectif est alors de contourner cette difficulté en trouvant les conditions optimales pour favoriser cette croissance, notamment en augmentant la densité de nucléation et en favorisant la diffusion latérale afin d'aboutir à la formation d'un film continu pour l'étape ultérieure de dépôt électrolytique.

Pour cela nous définissons un plan d'expériences de criblage avec le logiciel JMP™ [230], afin d'évaluer l'impact des paramètres de dépôt et du réacteur, ainsi que leurs interactions sur le mécanisme de dépôt.

En conservant un temps de dépôt fixe et en maintenant le pré-traitement du TiN, nous faisons varier uniquement les paramètres de l'étape de dépôt : la distance entre la *showerhead* et le substrat nommée *spacing*, la pression du réacteur et les débits de

précurseur et de dihydrogène dans les gammes décrites sur le tableau 7, en suivant la séquence #3.

➤ **Séquence#3 : Thermalisation / Balayage H₂ / Injection : [précurseur + H₂] / Purge N₂:**

Paramètres Fixes		Paramètres variables			
Pré-traitement H ₂	Temps de dépôt	Pression	Débit [Ar + Cu(dmap) ₂]	Débit H ₂	Spacing
500 sccm, 600s	s	torr	sccm	sccm	mm
	600	3-15	200-500	200-350	14-17

Tab.7 : Variation des conditions expérimentales.

L'exploitation des images obtenues par MEB à l'aide du logiciel « Image J », qui permet de réaliser des traitements d'image par seuillage, nous permet d'estimer un taux de recouvrement (%) pour chaque condition évaluée.

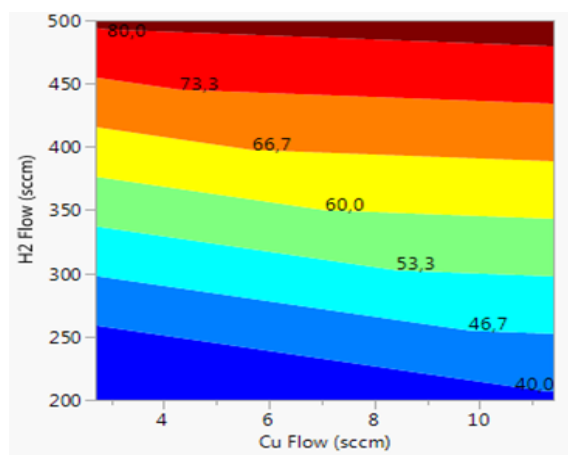


Fig.10 : Taux de recouvrement (%) en fonction des débits de précurseur et H₂ à 3 Torr.

La figure 10 illustre l'influence du débit de dihydrogène utilisé comme co-réactif en fonction du débit de précurseur sur la décomposition du Cu(dmap)₂ et son impact sur le recouvrement du TiN, à 3 Torr. Celui-ci augmente linéairement avec le débit de dihydrogène qui participe à l'adsorption et à l'ouverture de la molécule de Cu(dmap)₂.

La figure 11, nous donne l'influence de la pression du réacteur et du débit de dihydrogène sur le taux de recouvrement ainsi que sur la morphologie du dépôt de cuivre, réalisé dans les conditions décrites dans le tableau 8.

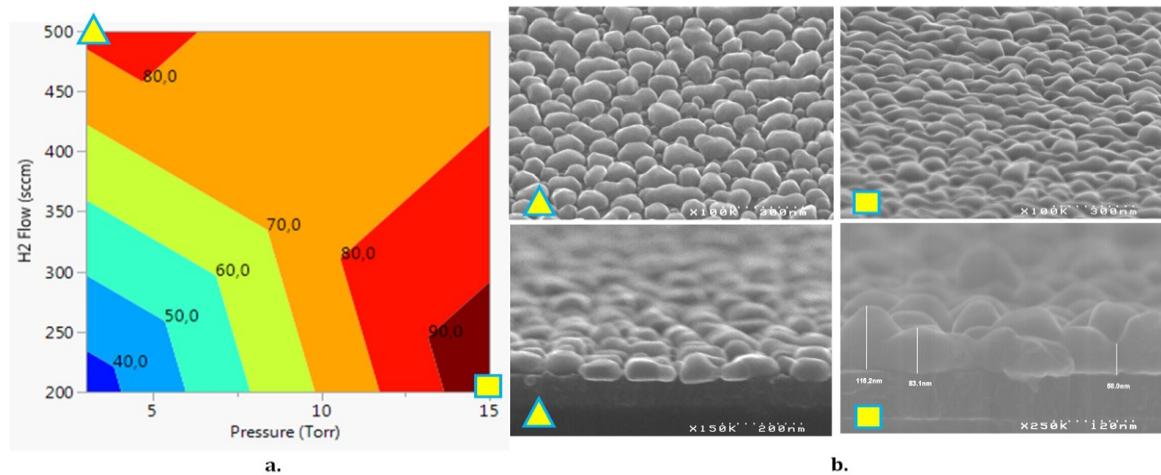


Fig.11 : a. Taux de recouvrement (%) en fonction du débit d'H₂ et de la pression du réacteur, b. observations MEB.

Paramètres Fixes				Paramètres variables	
Pré-traitement H ₂	Temps de dépôt	Spacing	Débit [Ar + Cu(dmap) ₂]	Pression	Débit H ₂
500sccm, 10 min	s	mm	sccm	torr	sccm
	600	14	500	3-15	200-500

Tab. 8 : Conditions expérimentales de la figure 11 à 200°C.

Le débit de dihydrogène nécessaire pour promouvoir efficacement la diffusion latérale sera fonction de la pression du réacteur, fig.11.a.

A basse pression, 3 Torr, un débit de dihydrogène élevé, 500 sccm, favorise la diffusion latérale entre les grains de cuivre. A pression élevée, 15 Torr, la coalescence est maximale, on observe une meilleure connectivité entre les grains, fig.11b, pour un débit d'H₂ de 200 sccm. A température constante, une augmentation de la pression diminue la longueur de diffusion δ_D qui varie en $\sqrt{1/P}$. Celle-ci influence la composition de la phase gazeuse, favorise l'adsorption des espèces réactives en surface et ainsi la morphologie du film. Nous avons vu précédemment dans le chapitre II, que l'isotherme de Langmuir qui décrit le taux de recouvrement θ d'une monocouche augmente avec la pression, ce que nous observons sur la figure 11.

La formation de ce film de cuivre sur TiN semble suivre le modèle de croissance de Stranski-Krastanov, soit la formation d'un film en 2D constitué de petits grains suivie

de la formation d'îlots énergétiquement plus stables, par activation des processus de relaxation des contraintes ou mûrissement d'Ostwald.

Pour les temps de dépôt très courts, nous observons une densité de nucléation élevée, la présence de petits grains, puis une diminution de cette densité via une augmentation du volume des îlots par diffusion latérale avec les proches voisins.

La faible interaction entre Cu et TiN conduit à la formation de ces îlots, qui fusionnent complètement pour former des îlots plus grands, comme illustré sur les figures 12 et 13, pour atteindre un recouvrement maximal, en fonction des conditions de fonctionnement.

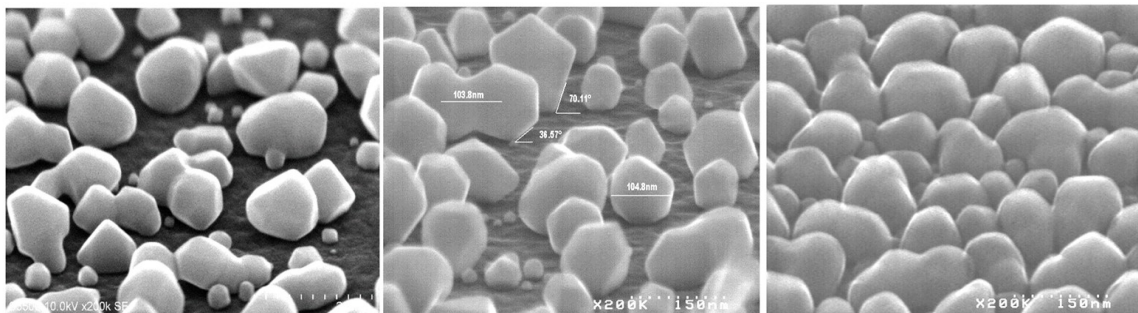


Fig.12: Formation des îlots de cuivre.

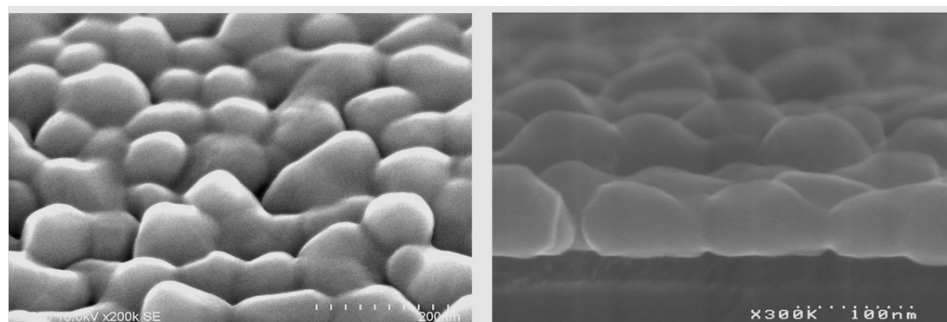


Fig.13: Fermeture de la monocouche de cuivre par diffusion entre les îlots.

La présence de dihydrogène contribue à la diffusion latérale en augmentant la densité de population, ce qui réduit la distance de migration chimique entre les grains et les îlots.

A température constante, la figure 14 met en évidence l'influence de la pression sur l'étalement du grain de cuivre sur TiN. La mouillabilité de la surface de TiN influence la distribution des germes, fonction de l'énergie d'activation de la nucléation ΔG_G^* qui dépend de l'angle de mouillage à l'interface Cu/TiN.

$$N^*(r^*) = n_s \exp\left(\frac{-\Delta G_G^*}{kT}\right) ; \Delta G_G^* \propto (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)$$

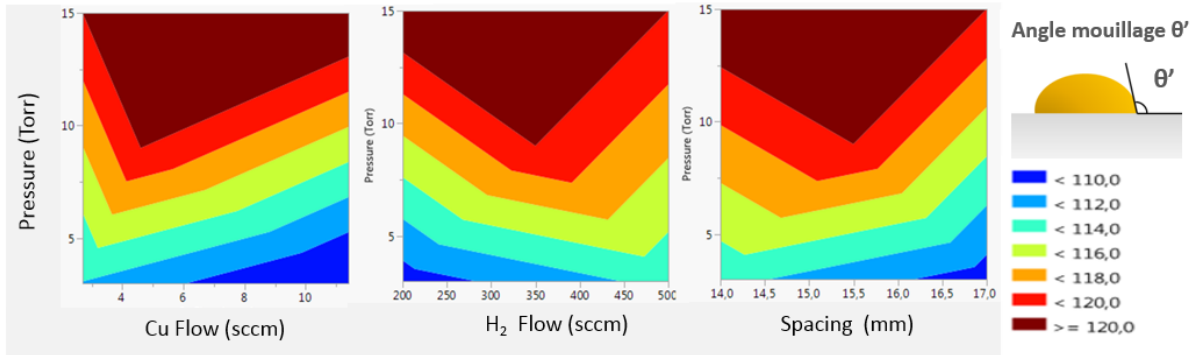


Fig. 14: Influence de la pression sur l'angle de mouillage.

L'isotherme de Langmuir indique que la vitesse d'adsorption de la molécule est fonction de la pression et de l'énergie d'adsorption, elle-même spécifique de la surface. L'augmentation de la mouillabilité, grâce à une pression plus élevée couplée à une densité de grains plus élevée via le prétraitement du TiN par balayage H₂, contribue à la coalescence entre les grains, guidée par les variations du potentiel chimique en fonction de la pression et de la température.

Une estimation de la force d'adhésion entre le film de cuivre et le TiN peut être obtenue par la mesure de l'angle de mouillage θ , qui varie en fonction des conditions de dépôt, fig.14. Suivant la relation de Dupré-Young (Chapitre II, §II.6.2.b) : $W = \gamma_{Cu} + \gamma_{Substrat} - \gamma_{Cu/Substrat} = \gamma_{Cu} (1 + \cos\theta)$, nous l'estimons à $\sim 0,3 * \gamma_{Cu}$, pour un film continu comme sur la figure 13.

Les figures 15 et 16 illustrent l'influence de la variation du *spacing* (H) sur la formation du film de cuivre sur TiN, suivant les conditions décrites dans les tableaux respectifs 9 et 10. Une faible variation du *spacing* influence fortement la morphologie du film déposé. L'épaisseur de la couche limite δ varie en $\sqrt{H}$. Une diminution de cette distance entre le substrat et la *showerhead* permet de diminuer le gradient de concentration dans la phase gazeuse. En effet, la concentration des espèces réactives en surface C_s , et ainsi la vitesse de réaction augmentent lorsque δ diminue.

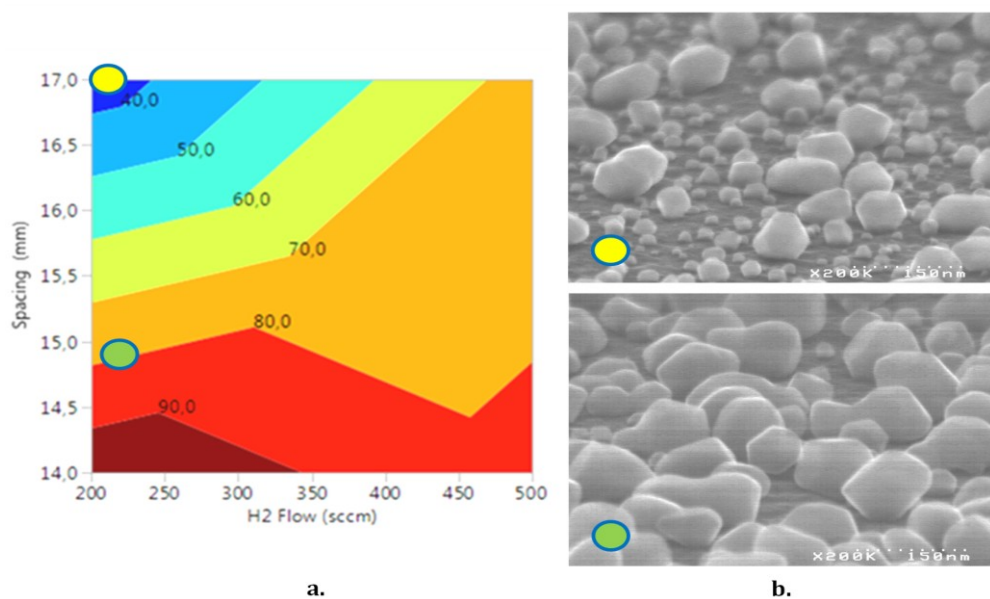


Fig.15 : a. Taux de recouvrement (%) en fonction du *spacing* et du débit de dihydrogène, b. observations MEB.

Paramètres Fixes				Paramètres variables	
Pré-traitement H ₂	Temps de dépôt	Pression	Débit [Ar + Cu(dmap) ₂]	Débit H ₂	Spacing
500sccm, 600 s	s	torr	sccm	sccm	mm
	600	3	500	200-350	14-17

Tab. 9 : Conditions expérimentales de la figure 15 à 200°C.

La réduction du *spacing* a également une influence sur le temps de résidence des espèces mais pour notre étude la faible variation effectuée n'a que peu d'impact sur celui-ci, on estime un $\Delta t \ll 1$ s pour un ΔH de 3 mm.

La figure 16 confirme l'influence de la pression sur l'étalement du grain de cuivre illustrée sur la figure 11, en effet le taux de recouvrement est plus élevé pour un faible *spacing* et il augmente avec la pression pour un *spacing* fixe.

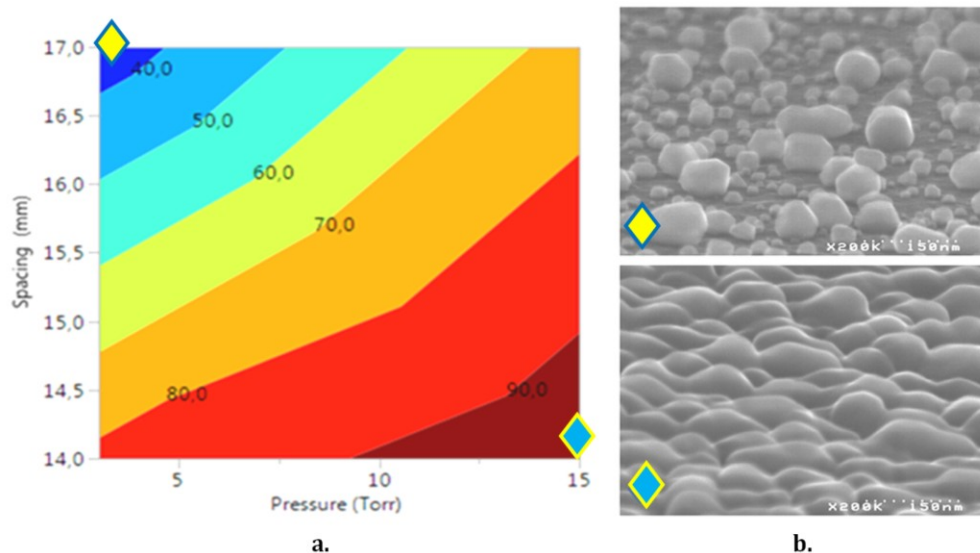


Fig.16 : a. Taux de recouvrement (%) en fonction de la *spacing* et de la pression du réacteur, b. observations MEB.

Paramètres Fixes				Paramètres variables	
Pré-traitement H ₂	Temps de dépôt	Débit H ₂	Débit [Ar + Cu(dmap) ₂]	Pression	Spacing
500sccm, 10 min	s	sccm	sccm	torr	mm
	600	200	500	3-15	14-17

Tab. 10 : Conditions expérimentales de la figure 16 à 200°C.

II.3.3 Conclusion

Cette première étude de dépôt de cuivre sur substrat planaire nous a permis d'identifier les paramètres prépondérants lors de la réaction de décomposition et d'adsorption du précurseur Cu(dmap)₂. Les conditions de dépôt permettant d'atteindre un recouvrement maximum sur un substrat TiN 2D, à 200°C sont répertoriées dans le tableau 11.

Paramètres					
Pré-traitement H ₂	Temps de dépôt	Débit H ₂	Débit [Ar + Cu(dmap) ₂]	Pression	Spacing
500sccm, 10 min	s	sccm	sccm	torr	mm
	600	200	500	15	14

Tab. 11 : Conditions de dépôt optimales à 200°C en 2D.

Dans cette troisième partie, nous utiliserons ces conditions expérimentales pour la suite de notre étude axée sur des structures en 3D de type TSV.

III. Conditions de dépôt de cuivre sur substrats 3D

III.1 Influence des co-réactifs : $[H_2 + H_2O]$

Plusieurs études antérieures décrivent l'eau comme un catalyseur de la réaction de dépôt de cuivre. Lorsqu'il est utilisé en quantité optimale il permet d'augmenter la vitesse de dépôt et d'améliorer la morphologie du film [1]-[29]-[151]. L'ajout d'eau a une influence sur les étapes de nucléation, croissance et coalescence.

La composition des films de nitrure de titane a été préalablement évaluée par RBS [92]. Ces films sont non-stœchiométriques. Le rapport des concentrations des atomes de titane et d'azote $[Ti/N]$ est de l'ordre de ~ 0.8 . Nous pouvons supposer que les sites de Ti libres permettent la formation de liaisons O-H avec les atomes de Ti présentant une liaison pendante.

Dans notre cas, en étudiant l'effet de l'ajout de l'eau comme 2nd co-réactif, sur des surfaces en 2D, nous avons observé que l'eau a le même comportement que le dihydrogène qui joue le rôle de donneur de proton, augmente la densité de nucléation et favorise la diffusion latérale. Ainsi nous présenterons uniquement les résultats de dépôt obtenus dans les TSV. Nous verrons que ces structures induisent des spécificités liées au transport, au temps de résidence, au renouvellement des espèces éventuellement absentes en dépôt planaire.

III.1.1 Influence de l'ordre d'introduction des réactifs

Nous avons observé que l'injection d'eau a une influence majeure sur le recouvrement des morphologies 3D de type TSV, et particulièrement en fonction de son ordre d'introduction, comme illustré sur la figure 17, les conditions sont décrites dans le tableau 12.

➤ **Séquence#4 : Thermalisation / Balayage H_2 / Injection : $[précurseur + H_2 \pm H_2O]$ / Purge N_2 :**

Observations MEB	Conditions de dépôt		
a	1.a	Injection [Précurseur + H_2]	20min
	1.b	Pré-traitement H_2	10min, 500sccm
b	2.b	Injection [Précurseur + H_2]	17 min
	3.b	Injection [H_2O +Précurseur + H_2]	3min
c	1.c	Pré-traitement H_2	10min, 500sccm
	2.c	Injection [H_2O +Précurseur + H_2]	3min
	3.c	Injection [Précurseur + H_2]	17min

Tab. 12 : Variation de l'ordre d'introduction de l'eau.

Le dépôt sans H₂O, fig.17.a permet l'obtention d'un film granulaire (15 nm) sur la surface 2D, mais la densité des grains de cuivre est fortement réduite dès le changement de pente du TSV.

L'injection de l'eau après 17 min de dépôt, fig.17.b, a une influence uniquement sur la taille des grains (100 nm), via une diffusion latérale des grains existants.

Lorsque l'eau est injectée au début de la séquence de dépôt durant un temps limité à 3 min, avec une poursuite de la séquence sans eau pendant 17 min, nous observons une augmentation de la densité de nucléation sur l'ensemble des surfaces 2D et 3D, comme illustré sur la figure 17.c. Dans ce cas, la surface verticale des TSV est traitée et recouverte d'un film granulaire de cuivre.

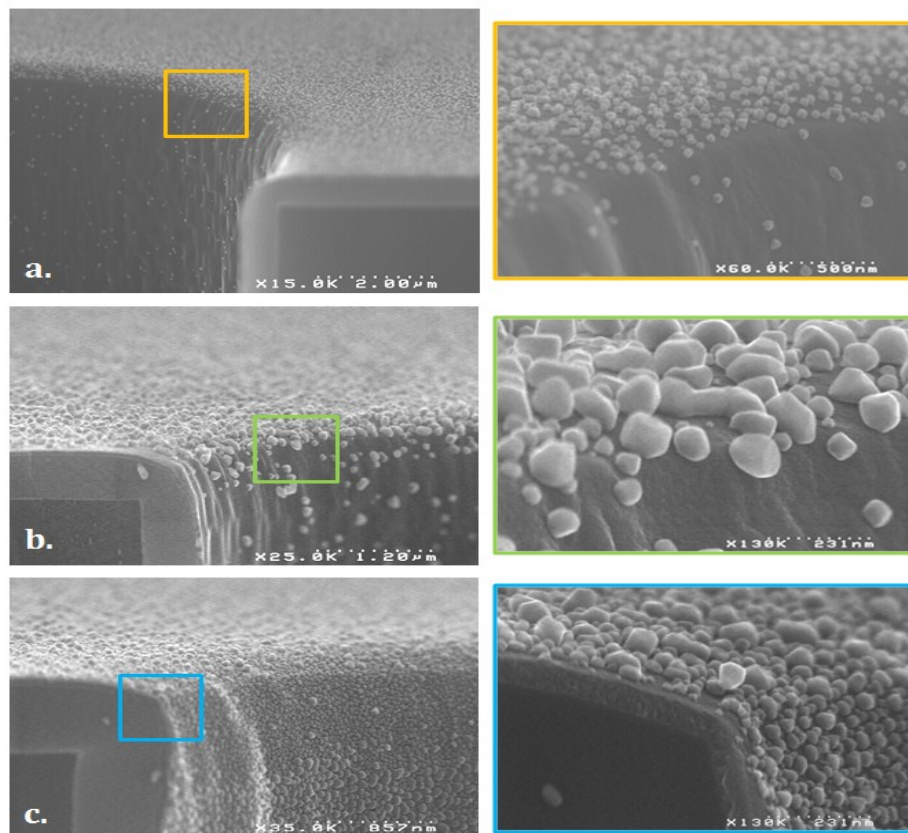


Fig.17 : Influence de l'eau sur la morphologie du dépôt cuivre dans les TSV.

Ces observations concordent avec l'hypothèse de réaction de dépôt entre l'eau et le Cu(dmap)₂, en présence d'H₂, décrite précédemment dans le chapitre III et notamment le rôle de catalyseur de H₂ et H₂O.

Lorsque l'eau est introduite avant l'injection du précurseur, la morphologie obtenue est similaire à la figure 17.a. L'eau modifie la surface du TiN et permet d'augmenter la densité des nucléi comme avec le dihydrogène.

Mais la fig.17.c confirme que l'eau participe surtout à la réaction de décomposition du précurseur, puisque lorsqu'elle est co-injectée en début de séquence, une homogénéité de traitement de la surface est observée.

III.1.2 Variation du débit d'eau

En maintenant la configuration de la figure 17.c, nous faisons varier le débit d'eau de 0 à 100 sccm, pendant la séquence de dépôt, dans des structures TSV de diamètre $10\mu\text{m}$ x $90\mu\text{m}$ de profondeur, fig.18.a.

- **Séquence#5 : Thermalisation / Balayage H_2 / Injection : [précurseur + H_2 + $\text{H}_2\text{O}_{\text{variable}}$] / Purge N_2 :**

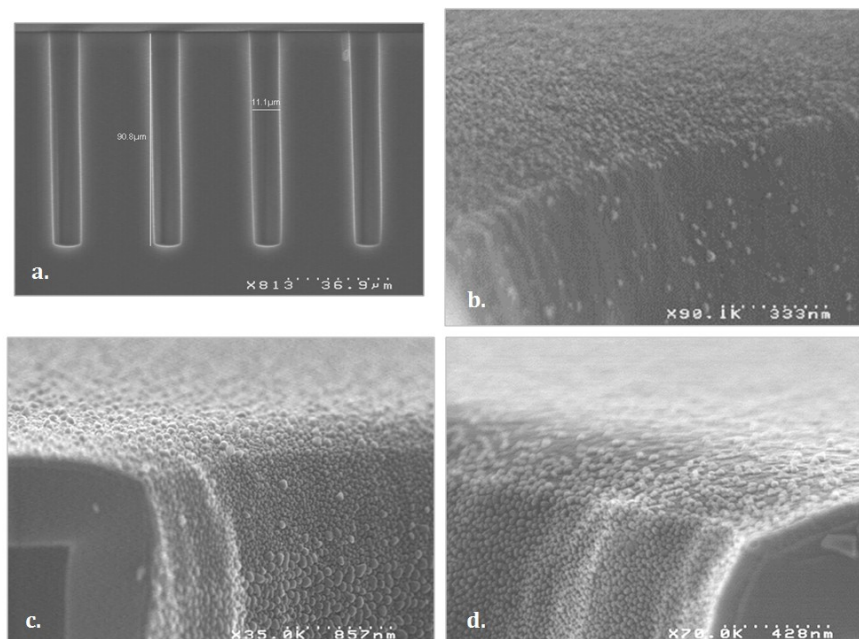


Fig.18 : Variation du débit d'eau pendant la séquence de dépôt cuivre dans les TSV ; a. Vue d'ensemble TSV $10 \times 90\mu\text{m}$, b. 0 sccm, c. 5,7 sccm, d.11,4 sccm.

Nous observons que l'ajout d'eau lors du dépôt favorise nettement la nucléation sur les flancs du TSV, fig.18.c et d.

Mais lorsque l'eau est introduite en excès, bien que les surfaces verticales soient traitées de façon homogène, la densité de grains sur la surface 2D est fortement altérée, et un effet d'inhibition de la réaction est observé, fig.18.d.

L'injection simultanée de l'eau avec le précurseur et le dihydrogène est donc maintenue avec un débit d'eau de 5.7 sccm, bien que le dépôt ne soit pas continu jusqu'en fond de via, fig.19.d.

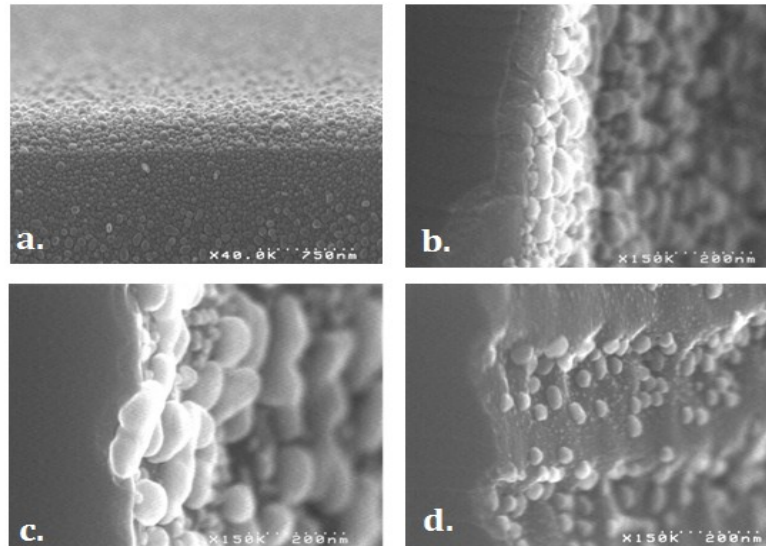


Fig.19 : Dépôt de cuivre sur TiN, à 200°C, 15 Torr avec H₂O (3min), dans des TSV 10μm x 90μm ;
a. Haut du TSV, b.10% du TSV, c. Milieu du TSV, d. Fond du TSV.

Puisque l'eau participe à la réaction de dépôt lorsqu'elle n'est pas introduite en excès, son injection sera maintenue durant toute la durée de l'étape de dépôt. Les tendances observées nous permettent ainsi de définir une fenêtre de procédé correspondant à un point de fonctionnement cohérent pour la suite du développement du dépôt dans les TSV. Les conditions sont décrites dans le tableau 13.

- **Séquence#6 : Thermalisation / Balayage H₂/ Injection : [précurseur + H₂ + H₂O] / Purge N₂:**

Thermalisation substrat	Pré-traitement	Injection Précurseur	Co-réactif1	Co-réactif2
°C	Balayage H ₂	Ar + Cu(dmap) ₂	H ₂	H ₂ O
entre 150 et 350	500sccm, 2T, 10 min	500 sccm, 15T, 20min	500sccm, 20min	5,7 sccm, 20min

Tab.13 : Conditions expérimentales initiales de dépôt cuivre
sur TiN avec le Cu(dmap)₂ dans les TSV.

III.2 Détermination des régimes de dépôt par caractérisation des films de Cu sur TiN

Notre faisons varier les conditions de dépôt afin de définir si les mécanismes de nucléation et de croissance sont régis par la cinétique ou par la diffusion.

Ainsi, à pression constante, nous faisons varier la température de dépôt afin d'établir une corrélation avec la vitesse de croissance du film. Ces tests ont été réalisés sur

substrats silicium plan de diamètre 300mm, mais également sur des wafers tests avec des structures TSV. L'empilement des substrats utilisés est :

- Si 745µm - SiO₂ thermique 100 nm - TiN 60 nm.

Dans un premier temps, nous avons réalisé un dépôt à 3 Torr, suivant un balayage en température entre 150°C et 350°C avec un pas de 50°C. Les autres paramètres du dépôt sont fixes et sont répertoriés dans le tableau 13. Les observations par MEB, fig.20, peuvent induire une incertitude pour les films fins, et particulièrement dans les TSV, ainsi nous avons également caractérisé la présence de cuivre par plusieurs techniques d'analyses : µAuger, XRD, WDXRF.

III.2.1 Morphologie - Observations MEB

L'enthalpie libre de formation du germe étant proportionnelle à la température, des grains de petites tailles avec une densité de germination élevée, aboutissant à un film homogène, sont obtenus à basse température.

$$N^*(r^*) = n_s \exp\left(\frac{-\Delta G_G^*}{kT}\right) ; r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta G_V}$$

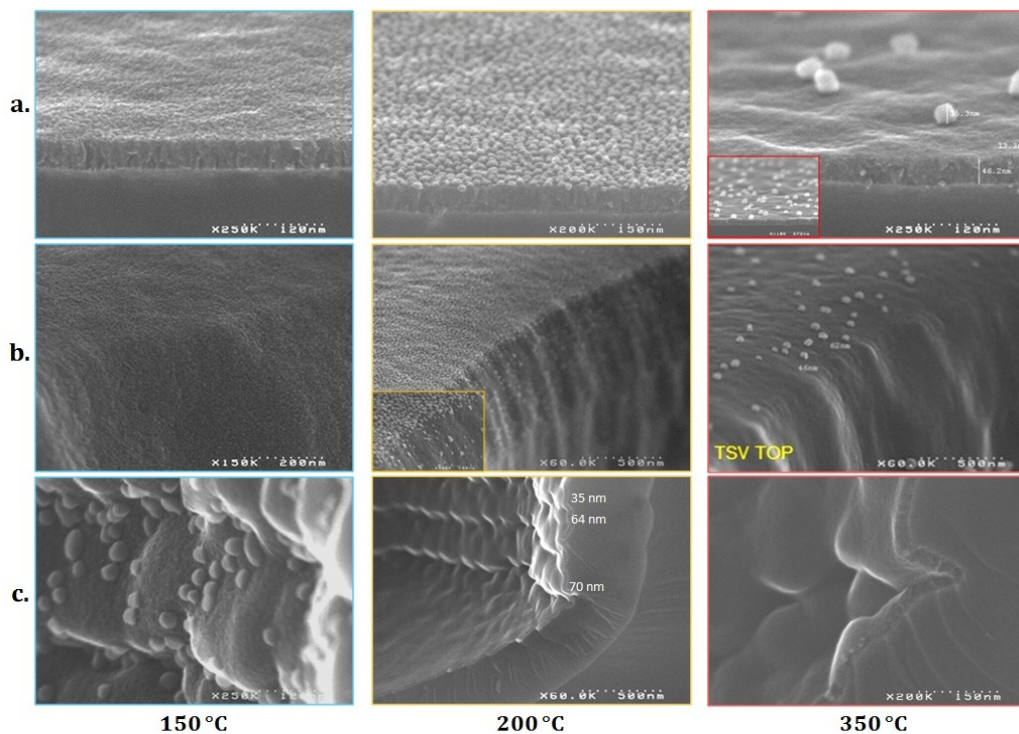


Fig.20: Dépôt de cuivre sur TiN à 3 Torr, 150 °C < T < 350 °C ; a. Surface 2D, b. Haut du TSV, c. Fond du TSV.

- A 150 °C, un film nanocristallin et homogène est présent le long de la structure, à la fois en haut du TSV et sur les flancs, fig.20. Au fond de la structure, nous

observons la formation d'îlots de cuivre qui correspond à une diffusion localisée. Celle-ci est probablement favorisée par la géométrie du TSV, qui permet une accumulation des espèces réactives en fond de via. On peut supposer que l'augmentation de la concentration associée à un temps de résidence plus élevé conduit à la diffusion des germes existants en surface et ainsi à une coalescence localisée de plusieurs grains de taille nanométrique pour aboutir à la formation de grains de 20-30 nm.

- A 200 °C, sur la partie haute du TSV nous observons un dépôt granulaire, avec une faible connectivité entre les grains, fig.20. Sur les flancs de la structure, un film de cuivre nanocristallin a été caractérisé par XRD, fig.21. Il est intéressant de noter qu'à l'entrée du TSV, dès le changement de pente, nous observons une modification brutale du mécanisme de croissance entre la surface verticale et la surface plane (2D). En fond de via, le film a coalescé pour atteindre une épaisseur minimale de 35 nm.
- A 350 °C, nous observons un film fin de cuivre en haut du via, qui recouvre l'ensemble de la surface avec des grains de cuivre de l'ordre de 40 à 60 nm. Il est difficile d'expliquer la présence de ces grains sur la surface 2D. Ils ne semblent pas être dus à la coalescence de petits grains comme à 150°C, nous pouvons supposer qu'à cette température, ils résultent de réactions préalables en phase gazeuse.

La germination et la vitesse de diffusion des espèces dans la phase gazeuse varient en $T^{1/2}$. Ici nous avons modifié un paramètre majeur, la température, or nous observons essentiellement un impact de la température sur la morphologie et le transport de la molécule alors que nous nous attendions à une incidence sur la vitesse de croissance et donc sur l'épaisseur du film. Ces résultats confirment le phénomène d'auto-limitation du précurseur observé précédemment ainsi que la croissance suivant le mode SK. Les différences de morphologie observées ne sont pas uniquement dues au processus de nucléation, mais également dues à l'activation des processus de coalescence [802].

III.2.2 Microstructure - Mesure XRD

Afin de compléter ces observations faites par MEB et de vérifier la présence de cuivre notamment à basse température, nous avons analysé la microstructure des films de cuivre obtenus à 3 Torr entre 150 °C et 225 °C, par mesure XRD en incidence rasante (angle 1°), comme illustré sur la figure 21. L'évolution du pic à 43° indique la présence de cuivre dès 150°C ainsi qu'une taille de grain qui augmente en fonction de la température. Celle-ci est estimée par la méthode de Scherrer à ~ 20 nm pour le film déposé à 200 °C. Il est difficile de l'évaluer précisément à 150°C car les nombreux petits grains présents diffractent peu.

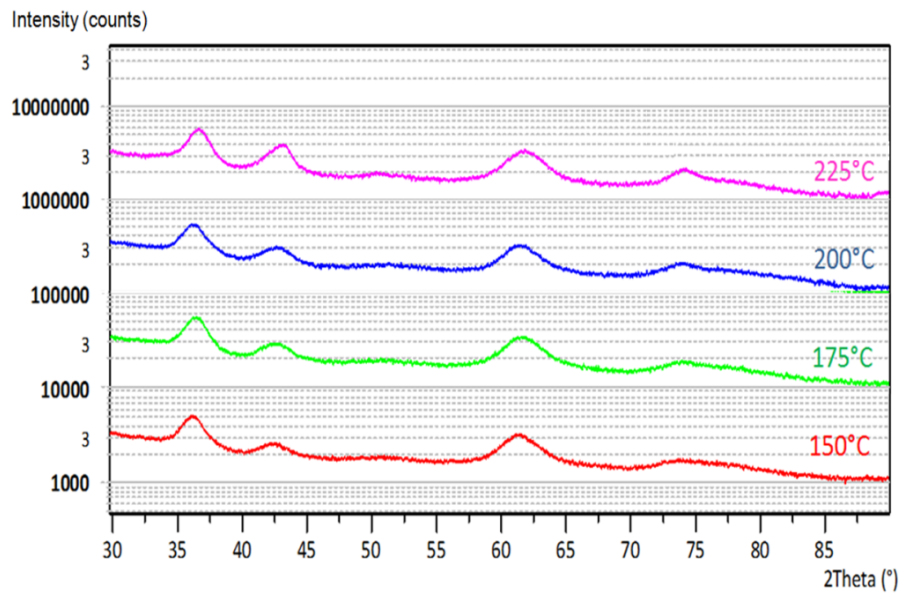


Fig.21 : Evolution microstructurale des dépôts cuivre en fonction de la température.

III.2.3 Composition - Analyses μ Auger

L'analyse de la composition chimique par μ Auger est réalisée via l'analyse des raies O KLL (510 eV), N KLL (381 eV), Ti LMM (418 eV) et Cu LMM (920 eV). On utilise un faisceau d'électrons à 10kV, 1nA, Tilt = 0°. Les spectres μ Auger, fig.22 indiquent la présence des éléments : Ti, O, Cu, N et C en surface et sur les flancs des TSVs, pour l'ensemble des dépôts réalisés dans la gamme de température 150°C - 350°C.

La figure 23 indique quantitativement la concentration de chaque élément. Cela dit, nous considérons ces résultats de façon qualitative car la mesure dans des structures TSV est relativement complexe notamment à cause du problème d'ombrage lié à la géométrie borgne du via et donc source d'incertitudes.

L'analyse μ Auger a été réalisée ex-situ. L'élimination des premiers nanomètres du film par abrasion, avec un faisceau d'argon à 2keV, afin de s'affranchir de la contamination environnementale, carbone et oxygène, n'a pas été pertinente car le cuivre est également partiellement éliminé. Le ratio Ti-N ainsi que la teneur en carbone et oxygène ne sont pas représentatifs de la composition de l'empilement. Mais ceci nous permet d'apporter une confirmation des précédentes observations faites par MEB, fig.20 et ainsi lever les incertitudes de présence de cuivre en fond de via liées aux mesures de faibles épaisseurs.

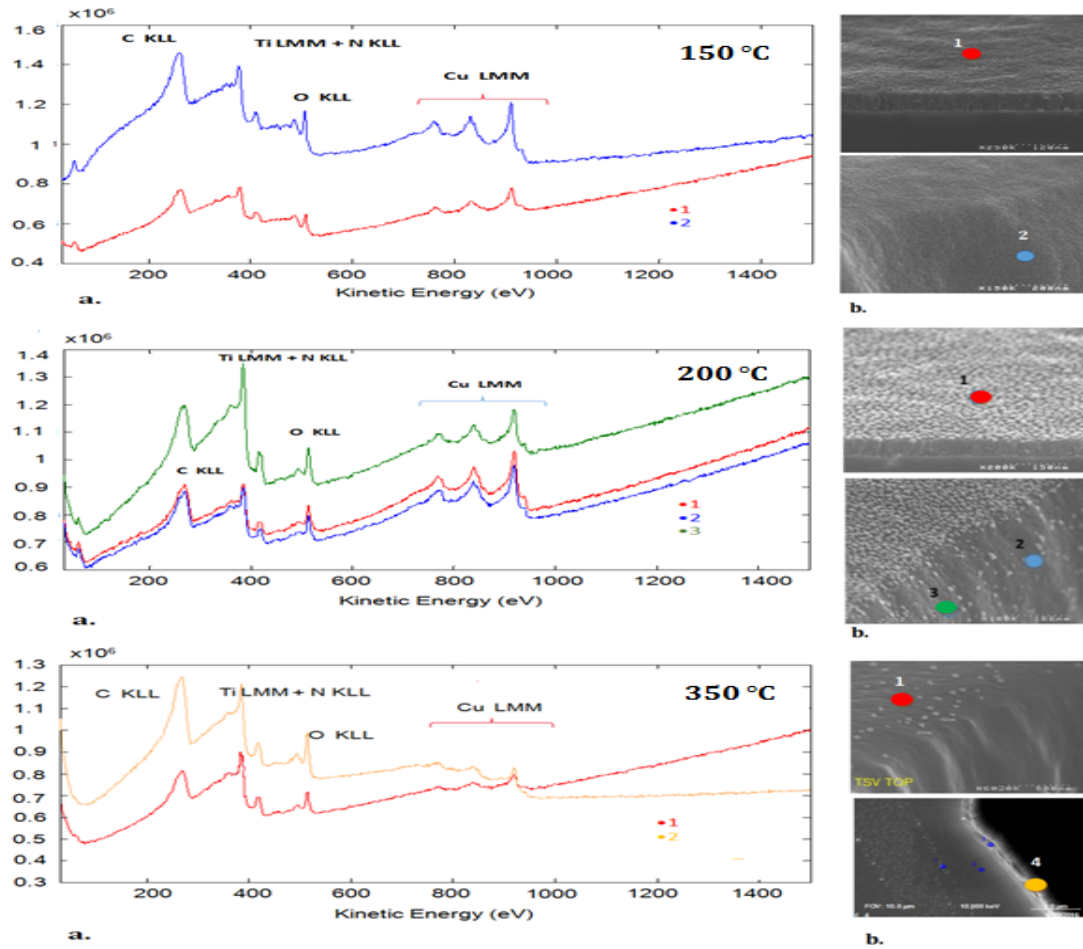


Fig.22 : Analyses μ Auger à 150 °C, 200 °C et 350 °C ; a. spectres généraux, b. zones d'analyses dans les TSV.

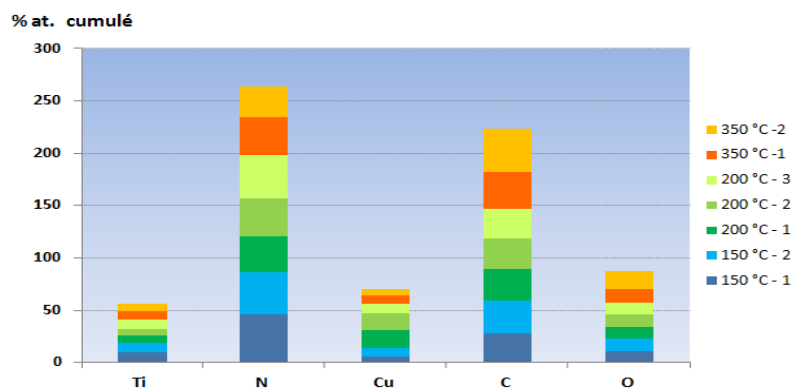


Fig.23 : Composition des films Cu sur TiN par μ Auger.

III.2.4 Isotherme - Variation de pression

A température constante, nous avons fait varier la pression entre 5 et 20 Torr avec un pas de 5 Torr. Les résultats obtenus ont permis d'observer des différences morphologiques. L'influence de la pression s'observe sur la morphologie des grains

présents sur les surfaces verticales des TSVs. Particulièrement, à 150°C, la croissance des grains est améliorée à partir de la 2nde moitié du TSV et surtout en fond de via. La figure 24 montre l'évolution des étapes de coalescence en milieu de via en fonction de la pression à 150°C. En augmentant la pression, le temps de résidence des espèces augmente, ce qui permet une diffusion progressive et homogène des adatoms.

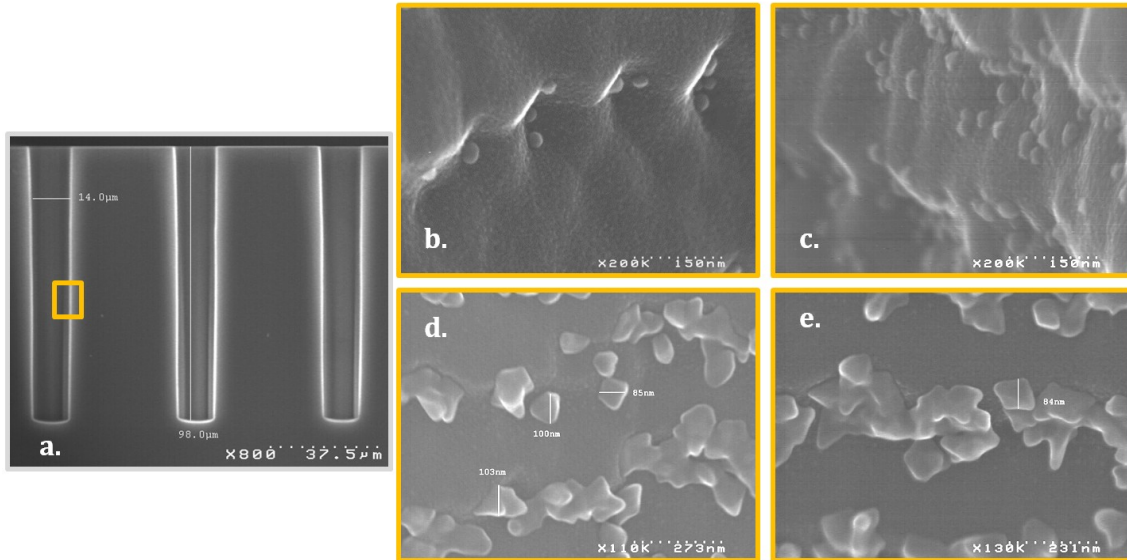


Fig.24 : Variation de pression dépôt à 150°C,
a. zone d'inspection mi-TSV, b. 3 Torr, c.10 Torr, d.15 Torr, e. 20 Torr.

Nous avons vu dans le chapitre I que les flancs des TSV ne sont pas totalement lisses, le procédé de gravure DRIE suivant le procédé Bosch™ entraîne un effet d'irrégularités dit de *scalloping*. Nous avons pu observer que les grains se forment préférentiellement dans ces irrégularités qui semblent jouer le rôle de sites de germination, fig 25. Il est difficile d'affirmer si cela est dû à un état de surface différent, une rugosité plus élevée ou si cette zone favorise localement le confinement des espèces. Ici la topologie joue un rôle sur la formation des grains et l'augmentation de la pression favorise les processus de coalescence.

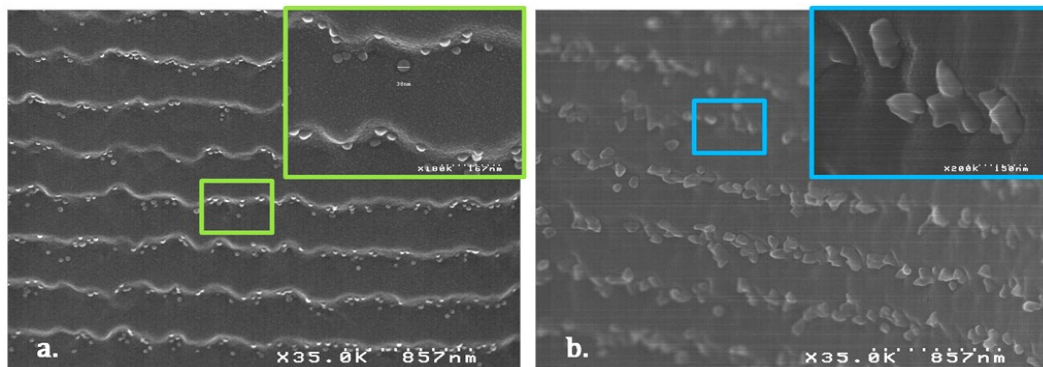


Fig.25 : Influence du *scalloping* sur la germination, a.150°C 3 Torr, b. 150°C 20 Torr.

La géométrie borgne du TSV a également son influence. En fond de via, l'accumulation des espèces réactives entraîne une augmentation de la densité de grains, fig 26. Une désorption plus lente des espèces entre le haut et le fond du TSV augmente la diffusion de surface grâce à un temps de résidence plus élevé.

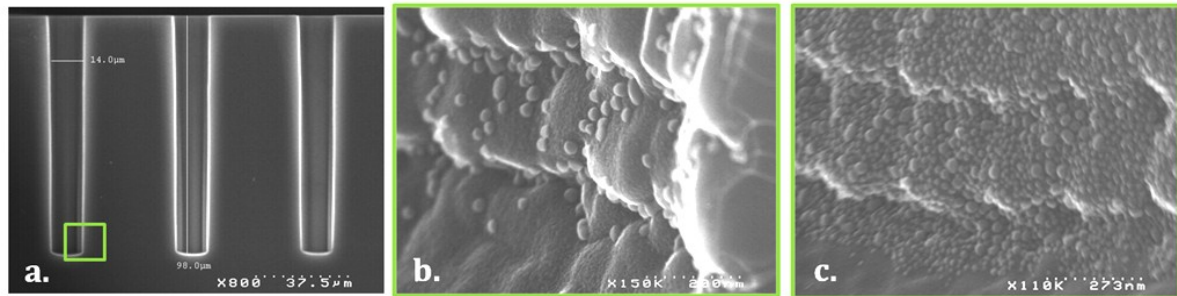


Fig.26 : Variation de pression dépôt à 150°C,
a. zone d'inspection fond du TSV, b. 3 Torr, c.15 Torr.

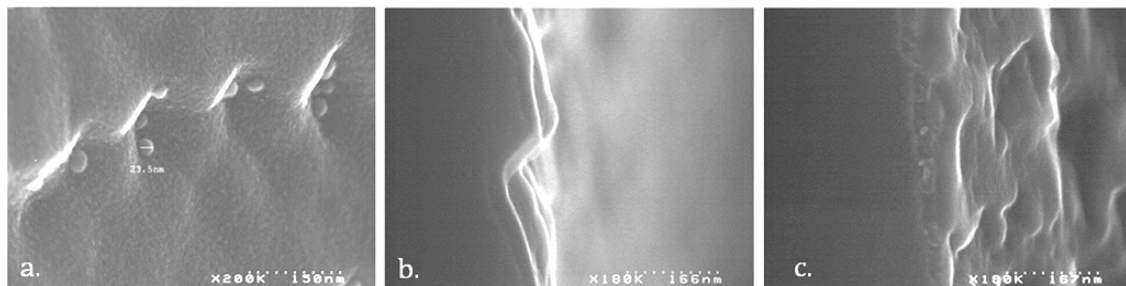


Fig.27 : Coalescence favorisée à 15 Torr, a. 150 °C, b. 175°C, c. 350°C.

Parmi tous ces essais, le dépôt à 175°C, 15 Torr se révèle être le plus prometteur pour notre étude, puisque nous observons un film de cuivre continu et homogène le long d'un TSV de 12 μm de diamètre et de 108 μm de profondeur, fig.27.b. A 350°C, le dépôt est également continu, fig.27.c, mais la température est trop élevée pour répondre aux exigences de l'intégration 3D.

III.2.5 Régimes de dépôt

L'exploitation des résultats obtenus en termes d'épaisseur nous permet de représenter le logarithme de la vitesse de dépôt en fonction de l'inverse de la température. Pour cela deux méthodes de caractérisation de l'épaisseur sont utilisées : une mesure directe de l'épaisseur du film par MEB et l'analyse de la quantité de cuivre par unité de surface par WDXRF. Cette dernière est certainement plus précise car elle est obtenue suivant une cartographie en 9 points sur un *wafer* 300mm et permet de s'affranchir de l'incertitude de mesure par MEB. Cela dit, elle nécessite de faire une hypothèse sur la densité du cuivre pour le calcul de l'épaisseur. Les deux méthodes nous donnent sensiblement les mêmes résultats, nous présentons ici les mesures par WDXRF, fig.28.

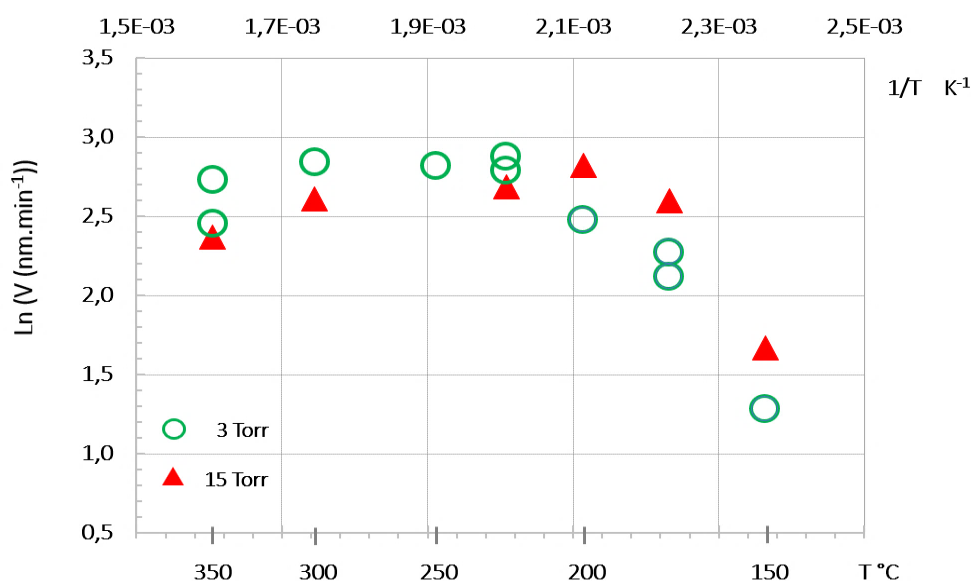


Fig.28 : Régime de dépôt Cu sur TiN, à 3 et 15 Torr par analyses WDXRF.

Pour une température inférieure à 150°C, nous n'observons pas de dépôt. Plusieurs études [33]-[107] ont montré qu'en effet, en dessous de 150°C la molécule de $\text{Cu}(\text{dmap})_2$, n'est pas dissociée. Une inflexion de la courbe à 225°C traduit qu'à 3 Torr comme à 15 Torr, il est préférable de travailler à basse température afin de mieux contrôler la réaction en surface. Ainsi, nous identifions le régime cinétique pour la gamme de température entre 150°C et 225°C, le régime diffusionnel entre 225°C et 350°C. Au-delà de 350°C, les réactions ont principalement lieu en phase gazeuse. Suivant la loi d'Arrhénius, le calcul de l'énergie d'activation de ce système, dans ces conditions de dépôt, nous donne $E_a = 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 3 Torr. Cette valeur est dans la même gamme que d'autres précurseurs étudiés, notamment le $(\text{mhd})\text{Cu}(\text{BTMSA})$, un précurseur non fluoré Cu^{I} , pour lequel l'énergie d'activation sur des films Ta/TaN, à 1 Torr a été évaluée ; $E_a = 58 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [190]. De même pour le précurseur KI5 non-fluoré Cu^{II} , dans la gamme de température [150°C- 210°C], l'énergie d'activation correspondant au dépôt de cuivre sur ruthénium en présence d'acide formique a été évaluée et indique une valeur $E_a = 49 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [96].

IV. Caractérisation du film CVD cuivre sur TiN en vue de l'intégration 3D

Dans la quatrième partie de ce chapitre, nous considérons les conditions de dépôt de cuivre à 175°C - 15 Torr, régi par la cinétique de réaction de surface, comme le point de fonctionnement pour notre application de dépôt dans les TSV.

Dans un premier temps nous caractériserons ce film ; sa microstructure, sa composition, et l'adhérence sur des substrats 300 mm planaires de nitrure de titane (TiN). Puis nous évaluerons ces conditions de dépôt de cuivre pour le remplissage des TSV par électrolyse, dans une cinquième et dernière partie de cette étude.

IV.1 Résistivité, Non-uniformité, 2D

La non-uniformité du dépôt de cuivre CVD sur un *wafer* 300mm a été mesurée par la méthode 4 pointes en 49 points, en vue de son intégration en utilisant les conditions énoncées dans le tableau 13 à 175°C. Celle-ci est de l'ordre de 14 %, pour un film de 55 nm avec une résistivité de 8 $\mu\text{Ohm.cm}$, fig.29. Cette valeur est légèrement supérieure à la résistivité du cuivre bulk, 1,67 $\mu\text{Ohm.cm}$. Cela dit, nous avons vu précédemment que la formation du film cuivre est essentiellement guidée par la diffusion et la coalescence entre les grains. La faible connectivité entre les grains peut influencer cette mesure par l'influence du film TiN barrière très résistif sous-jacent.

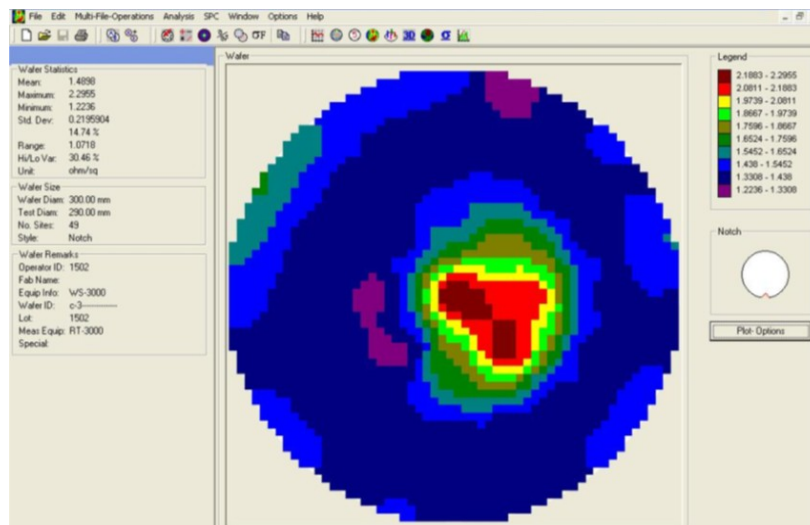


Fig.29 : Non-uniformité et Résistance Carrée, Cu sur TiN.

La présence d'eau lors de la séquence de dépôt n'a pas d'influence sur la résistivité, puisque le même résultat est obtenu avec le dihydrogène seul ou le dihydrogène utilisé avec la vapeur d'eau. Sur les substrats de ruthénium PVD, le dépôt de cuivre CVD est très rugueux mais continu, la résistivité mesurée en 49 points sur un wafer 200mm, est de 3,5 $\mu\text{Ohm.cm}$ pour un film de cuivre de 25 nm. Le dépôt sur Ru s'effectuant sans eau, comme indiqué dans le tableau 6, nous observons ici l'influence de la sous-couche sur le mode de croissance et ainsi que sur les propriétés du film obtenu. La valeur de la résistivité du ruthénium est de 15,45 $\mu\text{Ohm.cm}$, et celle du TiN est de $\sim 220 \mu\text{Ohm.cm}$.

IV.2 Microstructure, 2D

Le film de cuivre déposé par MOCVD à 175°C et à 15 Torr sur un substrat TiN déposé à 200°C a été caractérisé par XRD. Le spectre de diffraction se compose de plusieurs pics, ce qui indique que le film de cuivre a une structure polycrystalline. On identifie les pics aux positions 43.30°, 50.43° et 74.13°, qui correspondent respectivement aux indices de Miller <111>, <200> and <220> [140] avec une orientation préférentielle suivant la direction <111>, qui offre une meilleure résistance à l'électromigration [141]. L'analyse

de la microstructure par XRD (X-ray diffraction) en configuration θ -2 θ à partir de la raie K_{α} du cuivre, suivant un pas d'acquisition de 0.05° est illustrée en Fig 30.

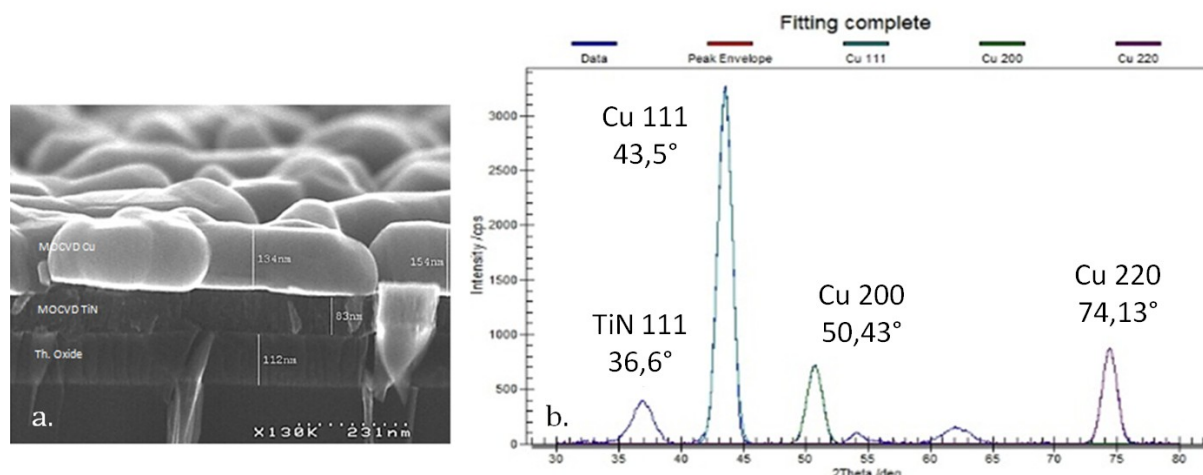


Fig.30 : Empilement MOCVD Cu/TiN. a)MEB X-section, b) Microstructure- XRD.

Ces pics sont représentatifs et montrent que nous avons déposé un cuivre métallique Cu^0 . En l'absence d'autres pics, nous pouvons considérer que le film de cuivre déposé à 175°C est pur sans phase supplémentaire de type CuO ou Cu_2O . La taille des cristallites a été évaluée en utilisant la méthode de Sherrer et indique une taille moyenne de 270 nm pour les cristallites orientés $\langle 111 \rangle$ et de 85 nm pour les grains orientés selon la direction $\langle 200 \rangle$. Notons que cette taille supérieure à l'épaisseur du film est une moyenne, et peut s'expliquer par le chemin parcouru par le faisceau d'analyse.

IV.3 Composition, 2D

La composition du film de cuivre est analysée par XPS, avec un spectromètre VersaProbe II, fig.31. L'empilement étudié est : 175°C , Cu 100nm/ 200°C , TiN 60nm/ SiO_2 100nm. La déconvolution du spectre d'énergie de liaisons $\text{Cu}2p$ permet d'obtenir les pics $\text{Cu } 2p_{1/2}$ et $\text{Cu } 2p_{3/2}$ avec les énergies de liaison respectives de 952.6 eV, spécifiques de l'état métallique du cuivre Cu^0 et 932,7eV. Ici, le film de cuivre a été abrasé sur une profondeur de 20 nm afin de s'affranchir de la contamination environnementale présente en surface, due à la remise à l'air de l'échantillon entre le dépôt et l'analyse XPS. La déconvolution du spectre $\text{Cu}2p_{3/2}$ contient les sous-pics distinctifs de Cu_2O et CuO aux niveaux d'énergie respectifs de 932.6 eV et 933.6eV [161].

Dans notre cas, à basse température, 175°C , le profil XPS en profondeur montre que l'oxygène n'est présent qu'en surface et non au cœur du film. Pour une température de dépôt inférieure à 225°C , les ligands de la molécule de $\text{Cu}(\text{dmap})_2$, qui contiennent des atomes de carbone et d'oxygène, sont éliminés de façon intacte sans fragmentation. Zhang [107] illustre via des analyses FTIR, la dissociation des ligands par thermolyse et les interactions entre la molécule dissociée et les groupes O-H en surface. Dans notre cas, le dihydrogène H_2 , utilisé comme prétraitement pour créer des liaisons TiN-O-H,

favoriserait la dissociation de la molécule de Cu^{II} et sa réduction en cuivre métallique Cu^0 . A pression constante, nous avons vu précédemment, que pour contrôler les réactions de surface, il est préférable de réaliser un dépôt à basse température soit inférieur à 225°C .

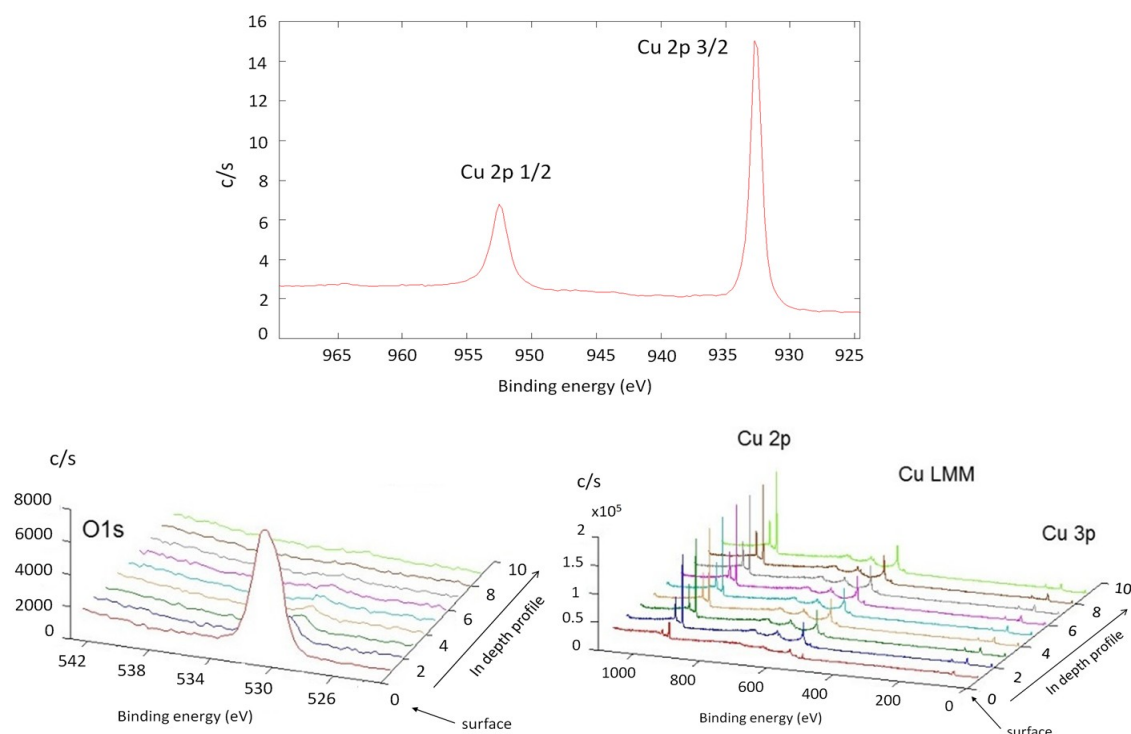


Fig.31 : Spectre XPS du film MOCVD de Cu obtenu à 175°C .

La gamme de température pour obtenir un cuivre pur est donc de $[150-225^\circ\text{C}]$. Dans notre cas, en prenant en compte la morphologie du dépôt, 175°C apparaît à nouveau la valeur la plus adaptée.

IV.4 Adhérence du cuivre sur TiN, 2D

Afin d'assurer la continuité électrique du composant, l'adhérence du cuivre sur TiN est un critère essentiel quant à la validation du procédé de dépôt de cuivre en tant que sous-couche conductrice pour l'électrolyse. Par ailleurs, après le remplissage des TSV par électrolyse, les *wafers* subissent une étape de polissage mécano-chimique (CMP) permettant d'éliminer le « sur-dépôt » de cuivre ECD.

L'adhérence est étroitement liée à l'affinité entre les deux matériaux c'est-à-dire à la nature du substrat et aux liaisons présentes en surface, la mouillabilité, la densité de nucléation, ainsi qu'à la solubilité ou inter-diffusion entre les deux matériaux. L'adhérence de l'empilement Cu/TiN a été évaluée par « *tape test* » ou « test d'arrachement ». Après avoir tracé une grille de 10 carrés à la pointe diamant à la surface du film de cuivre, nous évaluons l'adhérence de celui-ci avec un ruban de scotch 3M®.

Bien que le dépôt sur TiN soit continu et homogène, nous observons une adhérence modérée du cuivre après dépôt CVD, puisque 50% de la grille reste intacte. L'analyse par TEM, fig.32, montre en effet qu'après dépôt l'interface est relativement abrupte, les deux films sont bien distincts, fig.32.a.

Le même empilement a subi un traitement thermique, fig.32.b, soit un recuit du film de cuivre à 400°C sous atmosphère contrôlée avec un balayage N₂/H₂ pendant 30 min, avec une rampe de montée en température de 5°C/min et une rampe de descente de 0,5°C/min. Ce traitement thermique est habituel dans l'intégration du cuivre car il permet de stabiliser la microstructure et de renforcer l'adhérence. Les conditions ont été optimisées afin de limiter l'évolution brutale des contraintes dans le film de cuivre néfaste à son adhésion sur TiN.

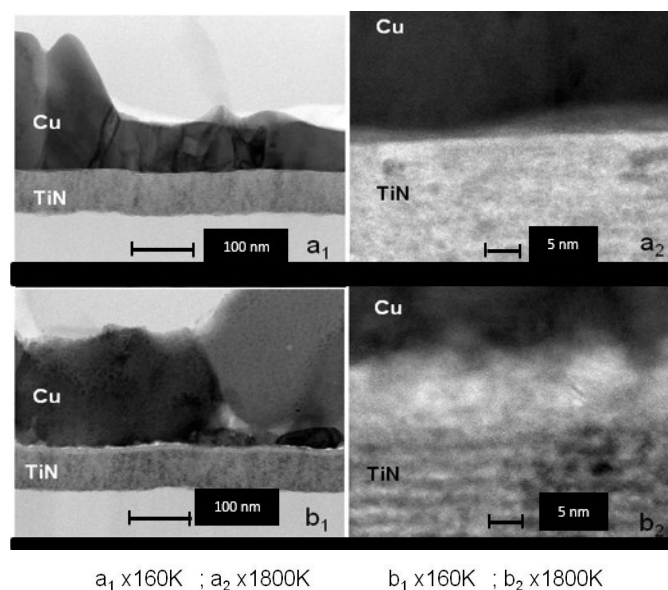


Fig.32 : Analyse de l'interface par TEM, a₁-a₂) après dépôt CVD Cu, b₁-b₂) après recuit.

L'analyse de l'interface par TEM, fig.32.b, montre la formation d'un film d'environ 5nm, composé de grains aléatoirement orientés. Le test d'adhérence du cuivre sur TiN, après recuit atteint 100% de réussite, fig.33. Cette amélioration est probablement liée à un réarrangement des grains de cuivre en surface et à sa diffusion dans le TiN pendant le recuit.

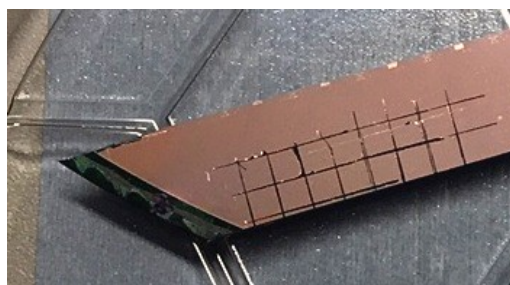


Fig.33 : Test d'arrachement de la *seed layer* de cuivre après recuit 400°C.

Les analyses EELS complémentaires fig.34 nous permettent d'identifier la composition de l'empilement. En effet, après le dépôt de cuivre par CVD, les cartographies élémentaires indiquent la présence d'une fine couche de TiN oxydé à l'interface entre TiN et Cu, ainsi que la présence de carbone, fig.34.a. L'analyse a été réalisée ex-situ et requiert la préparation d'une lame FIB d'épaisseur $\sim 100\text{nm}$. Cette oxydation et le carbone détecté peuvent être liés à la contamination de la lame.

Cela dit, l'analyse de l'empilement ayant subi le recuit révèle une interface bien distincte et principalement constituée de titane oxydé, alors que l'azote est faiblement détecté à l'interface, fig.34.b. Ceci peut s'expliquer par l'affinité supérieure de l'oxygène pour le titane que pour le cuivre, comme indiqué par des simulations thermodynamiques réalisées avec le logiciel FactSage. A ces températures, le système $\{\text{Cu} + \text{O} + \text{TiN}\}$ évolue à l'équilibre vers un mélange $\{\text{Cu} + \text{TiN} + \text{TiO}_2\}$.

La présence d'oxygène provient d'un contrôle imparfait de l'atmosphère réductrice (N_2H_2) de l'étuve. La concentration en oxygène résiduel dans l'enceinte est de 80 ppm.

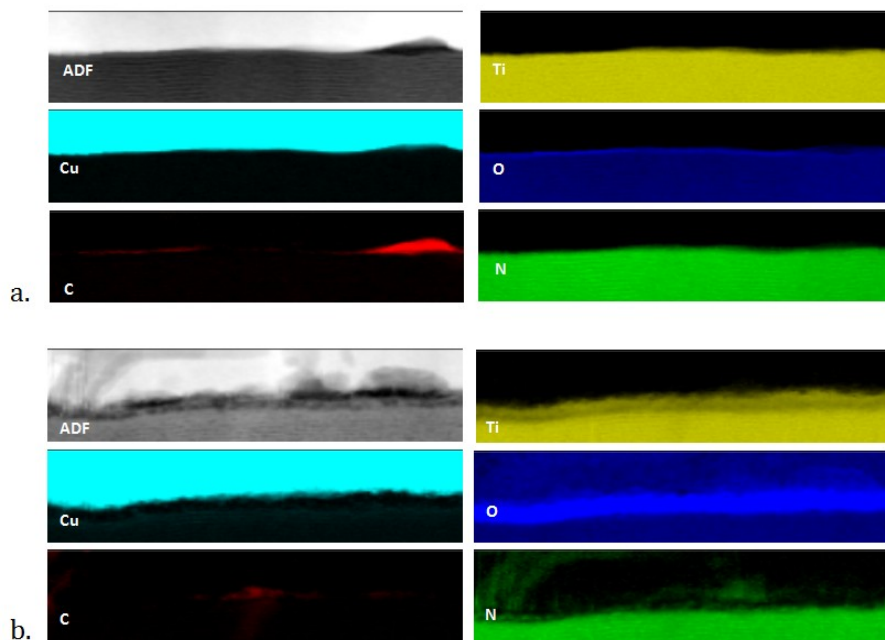


Fig.34 : Analyse de l'interface par EELS, a) après dépôt CVD Cu, b) après recuit.

Pendant le recuit, le cuivre a partiellement diffusé dans le TiN (quelques nanomètres), fig.34.b, ce qui révèle l'efficacité barrière du film de TiN et qui peut expliquer l'amélioration de l'adhérence après recuit. Celle-ci peut être associée à la formation de liaisons entre le cuivre et le TiN, sous stœchiométrique et qui présente des sites Ti disponibles, mais également à la recristallisation du cuivre.

Par analogie avec la morphologie des dépôts de cuivre obtenus par évaporation, décrits par les diagrammes de zones microstructurales proposés par Movchan & Deminishin [445], et notamment l'influence de la température sur la cristallisation, nous pouvons considérer qu'il y a transition de la zone 1 vers la zone 2, fig.35, lors du recuit à 400°C ,

car le rapport T/T_{fusion} est de l'ordre de 0,36. La mobilité des atomes de cuivre augmente, ils se réorganisent en surface, ce qui entraîne une augmentation de la taille des grains.

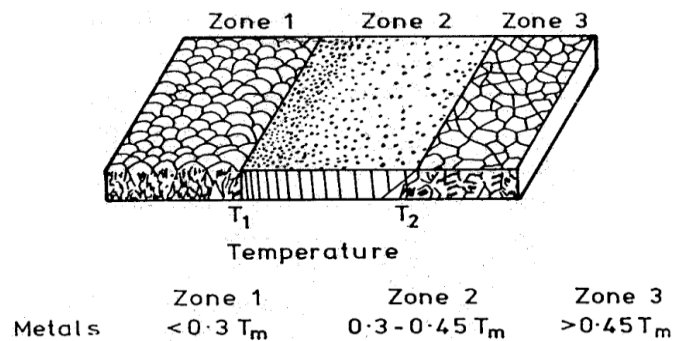


Fig.35 : Diagramme de zones proposés par Movchan & Deminshin [445] .

V.Intégration de la *seed layer* dans des structures TSV 3D

V.1 Problématique

Bien que les propriétés du film de cuivre obtenu en 2D coïncident avec les critères de la *seed layer*, son intégration dans les TSV ne fut pas une étape triviale. La morphologie du dépôt de cuivre a été systématiquement différente entre le plan 2D et les flancs du TSV, fig.36. Les processus de coalescence sont initiés dans la structure TSV, c'est-à-dire sur les surfaces verticales et non sur le plan 2D, fig.36.

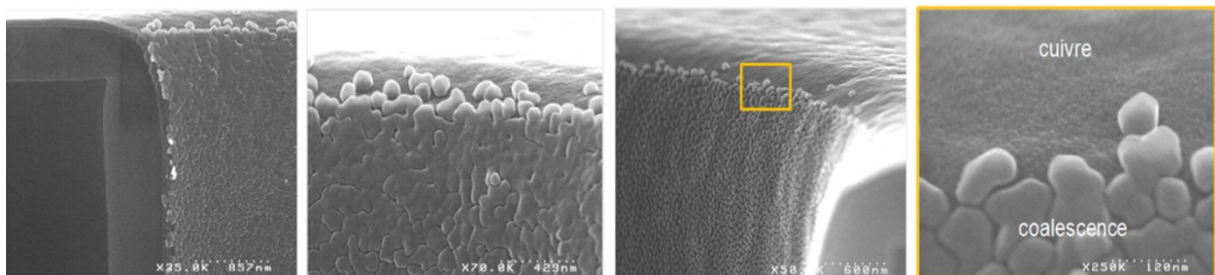


Fig.36 : Coalescence localisée dans les TSV.

Sur le plan 2D, fig 37.a, nous observons un film de l'ordre de 15 nm constitué de grains de 4-5nm, la nucléation a bien eu lieu, mais il semble que la diffusion/croissance des grains n'a pu être activée. La composition du film sur le plan a été confirmée par mesure WDXRF. Sur la figure 37.b, le changement est très net, dès l'entrée du TSV nous avons des îlots de cuivre d'environ 40 nm en contact.

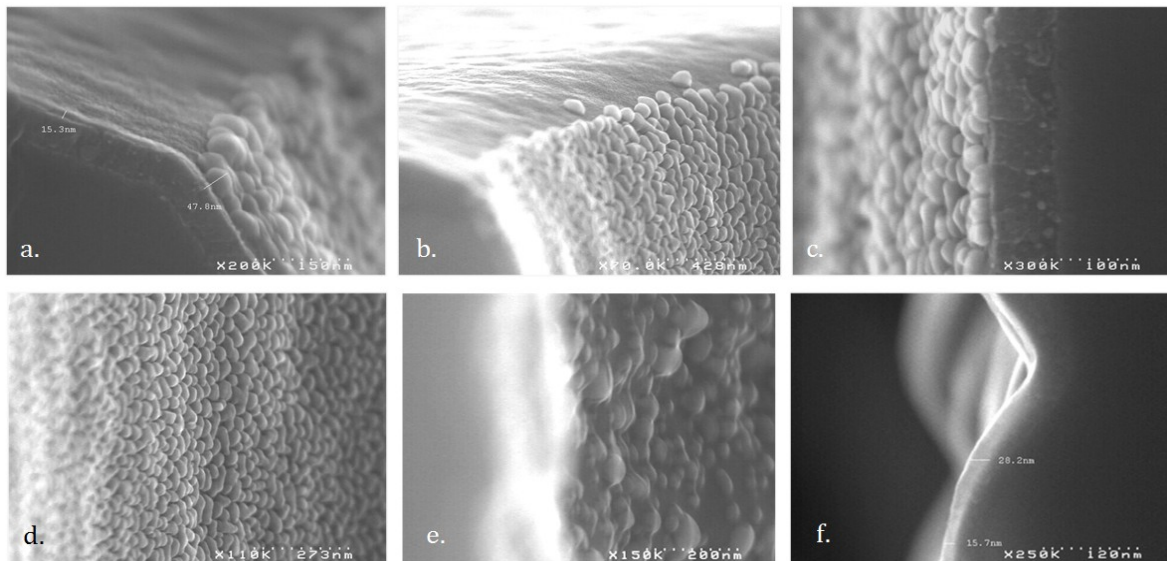


Fig.37 : Evolution de la coalescence dans les TSV 175°C 15 Torr, a-b. Haut du TSV, c-d. Tiers supérieur du TSV, e. Milieu du TSV, f. Fond du TSV.

La densité des îlots ainsi que la taille des grains diminuent suivant la profondeur du TSV fig 37.c-d-e, au profit d'une coalescence du film à partir de la 2nde moitié du TSV, fig.37.e. En fond de via, nous pouvons observer un film continu qui a totalement coalescé, fig 37.f.

Le dépôt de cuivre est présent sur l'ensemble de la surface mais la croissance des grains a lieu préférentiellement dans le TSV. Plusieurs hypothèses peuvent alors être émises afin de comprendre cette particularité. Nous avons vu précédemment, fig.17 que l'ajout de la vapeur d'eau pendant la séquence de dépôt permet précisément de traiter ces flancs verticaux.

Ainsi au vu de ces résultats, nous pouvons nous demander quelle est l'influence de la géométrie sur la réaction de dépôt et déterminer s'il existe un facteur limitant, tel que l'injection du précurseur, la pression favorisant une évacuation trop rapide des espèces en surface, le temps de résidence plus élevé au fond du via. En régime cinétique, la vitesse de diffusion est très supérieure à la vitesse de réaction de surface. La concentration en réactifs près de la surface C_s est théoriquement constante en tous points de la géométrie et tend vers C_∞ .

Dans la gamme de température visée, la réaction de dépôt a lieu dans le régime cinétique, ce qui induit une influence sur la surface du TiN barrière. Le changement abrupt de la croissance à l'entrée du TSV peut indiquer une contribution de la composition ou de la microstructure du TiN barrière sur le mode de croissance du cuivre.

Rappelons que la méthode de dépôt du TiN par MOCVD repose sur une succession d'étapes qui consistent en un dépôt de film TiN et son traitement partiel par plasma. Un 1^{er} film de 5 nm obtenu par réaction entre le précurseur TDEAT (tétrakis(diméthylamino)titane) et NH_3 est densifié par un traitement plasma N_2/H_2 ou NH_3/H_2 . Celui-ci a pour rôle d'éliminer les impuretés comme le carbone et de favoriser la formation de liaisons Ti-N-H [99]. Ce traitement a une influence partielle dans la profondeur du film, comme illustré sur la figure 38.

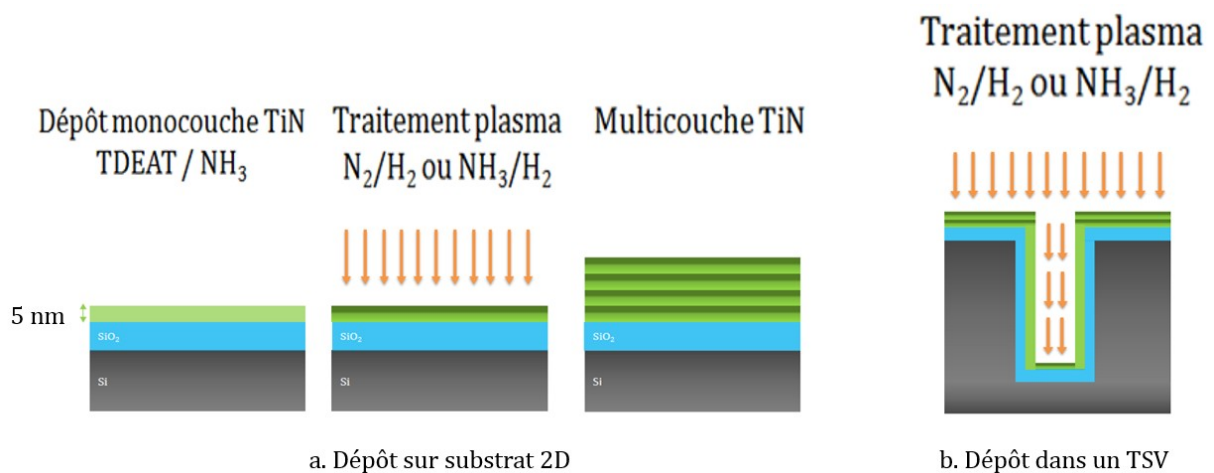


Fig.38 : Cycle de dépôt TiN MOCVD.

Le traitement plasma N_2/H_2 ou NH_3/H_2 , étant directionnel, ceci signifie que les flancs inférieurs du TSV sont moins exposés que la surface 2D. A cause de la géométrie du TSV, le film de TiN présent sur les flancs tend vers une structure amorphe ce qui favorise l'effet barrière, alors que la surface 2D plus exposée au traitement plasma présente une structure nanocristalline. Nous pouvons ainsi supposer que la composition change également. Deux axes de compréhension sont alors intéressants à explorer :

- S'approcher de la composition ou de la structure des flancs, via une comparaison de la croissance du cuivre sur des TiN ayant subi différents traitements plasma.
- Analyser la spécificité de la géométrie.

V.2 Modification du traitement plasma du TiN POR

Nous allons explorer les deux axes possibles en faisant varier le traitement plasma du TiN, afin de définir l'influence de la microstructure, de la rugosité et/ou de la nature

des liaisons en surface sur la nucléation et la croissance du film cuivre. Comme décrit sur le tableau 14, nous conservons les ratio de gaz et la pression et nous faisons varier :

- Le temps de traitement plasma NH_3/H_2
- La composition du plasma ; NH_3/H_2 vs. N_2/H_2 .

TiN		Traitement Plasma NH_3/H_2	Traitement Plasma N_2/H_2
Lower Densified	LD	5 s	
Standard (Process of Records)	POR	45 s	
Higher Densified	HD	135 s	
High Frequency	HF		45 s

Tab. 14 : Variation du temps de traitement plasma du TiN.

V.3 Dépôt cuivre sur les films TiN modifiés

En conservant les mêmes conditions de dépôt de cuivre soit 175°C , 15 Torr en présence d' H_2 et H_2O comme décrit précédemment dans le tableau 13, nous réalisons un dépôt sur les quatre type de films TiN.

Seul le substrat TiN HD apporte une nette amélioration, le film de cuivre obtenu est plus rugueux et il recouvre l'ensemble de la surface du TSV sans aucune discontinuité, fig.39. Nous n'observons pas de dépôt sur le substrat TiN LD. Aucun changement n'est observé sur les substrats TiN HF vs. TiN POR, ce dernier étant la référence.

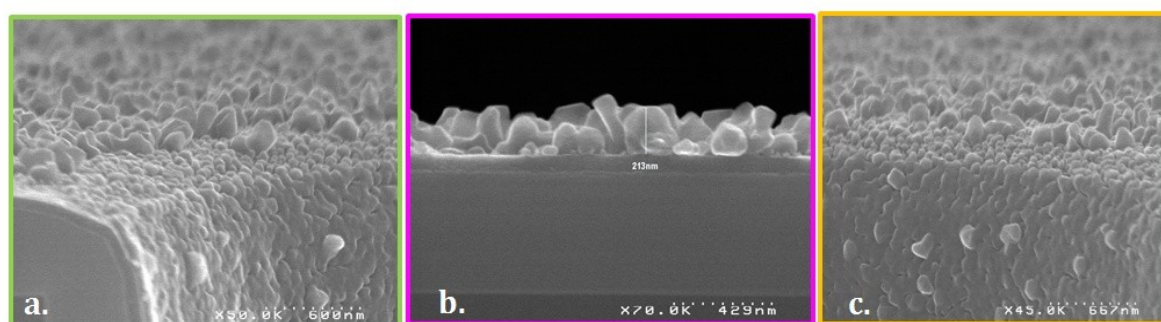


Fig.39 : Dépôt Cu CVD à 175°C sur TSV $10 \times 90\mu\text{m}$. a-b-c) Cu sur TiN HD.

Pour comprendre cette modification de croissance, nous caractérisons les films TiN : la microstructure, la composition et la rugosité afin d'établir une corrélation avec cette croissance continue du cuivre.

V.4 Influence du traitement plasma sur le TiN

V.4.1 Microstructure

La caractérisation microstructurale du TiN par XRD (*in plane diffraction*) nous permet de mettre en évidence les différences de texture associées au traitement plasma appliqué, fig 40.

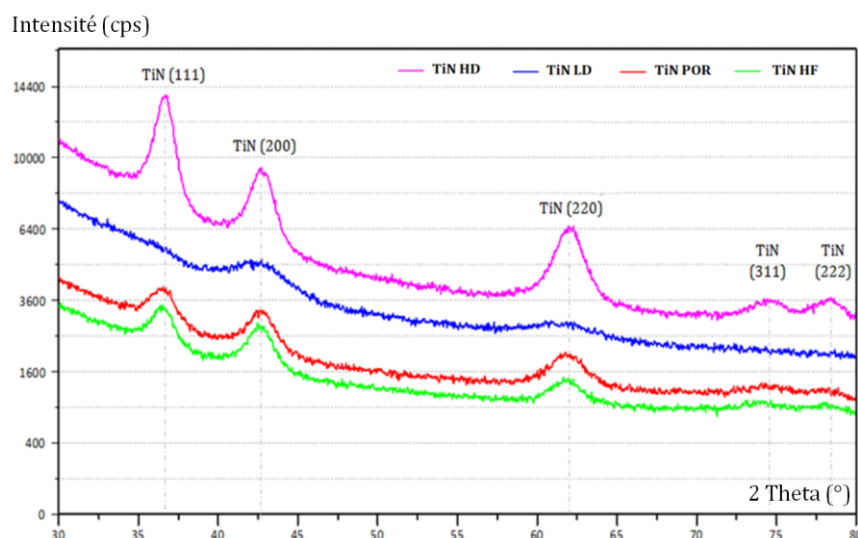


Fig.40 : Microstructure du TiN en fonction du traitement plasma.

Les spectres de diffractions des films de TiN POR, HF et HD mettent en évidence la présence des pics de diffraction du TiN dans les directions $\langle 111 \rangle$, $\langle 200 \rangle$, $\langle 220 \rangle$, $\langle 311 \rangle$ et $\langle 222 \rangle$. Les textures des films POR et HF sont sensiblement proches. L'intensité de l'ensemble des pics est plus élevée pour le film HD, la direction $\langle 111 \rangle$ présente le pic le plus intense. Ici la texturation du film est étroitement liée au temps de traitement plasma appliqué.

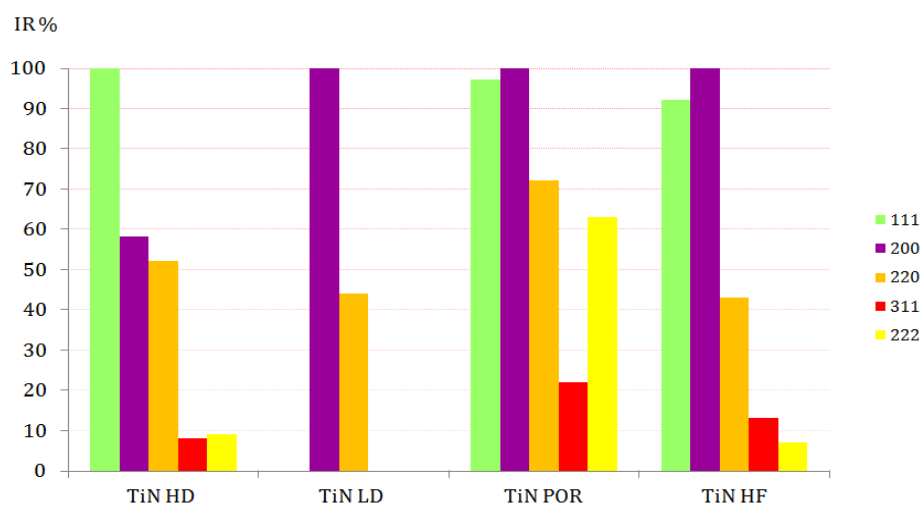


Fig.41 : Intensité relative - microstructure du TiN en fonction du traitement plasma.

Le TiN POR utilisé comme référence, est relativement texturé. Les intensités relatives des pics suivant les directions $\langle 200 \rangle$; $\langle 111 \rangle$; $\langle 220 \rangle$; $\langle 222 \rangle$ et $\langle 311 \rangle$ sont respectivement 100%, 98%, 71%, 62% et 20%. Le ratio des intensités des pics $\langle 111 \rangle$ et $\langle 200 \rangle$ du TiN HF est sensiblement proche du TiN POR, fig.41. Ces deux films présentent le même comportement face à la croissance CVD Cu. Le TiN HD, qui favorise la croissance cuivre CVD, fig.39, se distingue des autres films, en effet les valeurs d'intensités relatives des pics $\langle 111 \rangle$; $\langle 200 \rangle$ et $\langle 220 \rangle$ sont respectivement de 100%, 59% et 51%. Pour l'ensemble des autres films de TiN, l'intensité relative du pic $\langle 200 \rangle$ atteint 100%. On remarque également l'absence du pic $\langle 111 \rangle$ pour le TiN LD, celui-ci présente le moins d'affinité pour la croissance cuivre en 2D puisqu'aucun dépôt n'a été observé dans ces conditions.

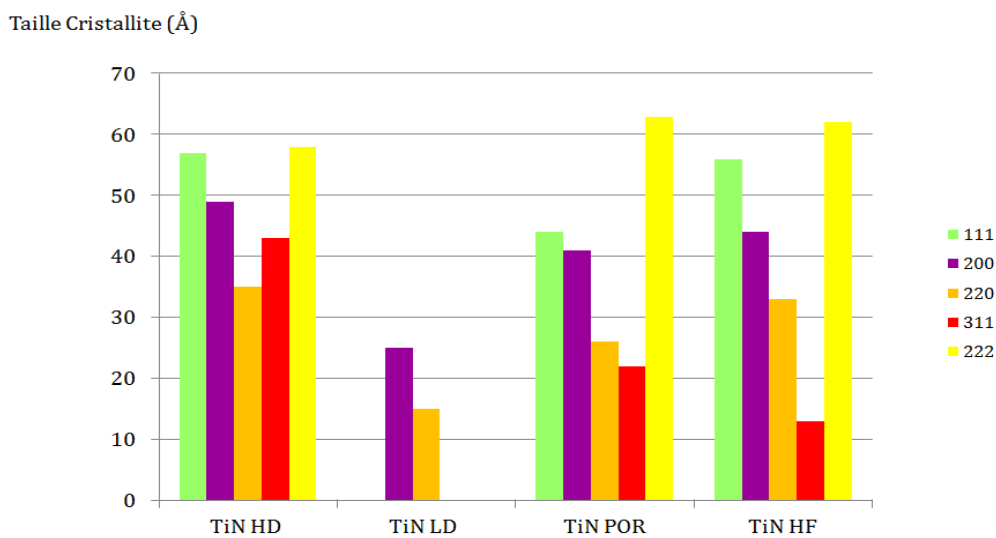


Fig.42 : Microstructure du TiN en fonction du traitement plasma.

L'évaluation de la taille des cristallites, fig.42, nous renseigne sur l'homogénéité de la texture en fonction de leur orientation. L'ensemble des TiN étudiés présentent une microstructure nanocristalline. La distribution des cristallites du TiN HD est homogène et se concentre dans la gamme 3,5 nm - 5,9 nm. Alors qu'une prédominance des cristallites orientés $\langle 222 \rangle$ est observée pour les TiN POR et HF, le film TiN LD apparaît comme le moins texturé, sa structure est proche d'une structure amorphe, composée de petits cristallites inférieure à 2,5nm, un large pic de faible intensité est observé suivant la direction $\langle 200 \rangle$, fig.40.

Micro contraintes %

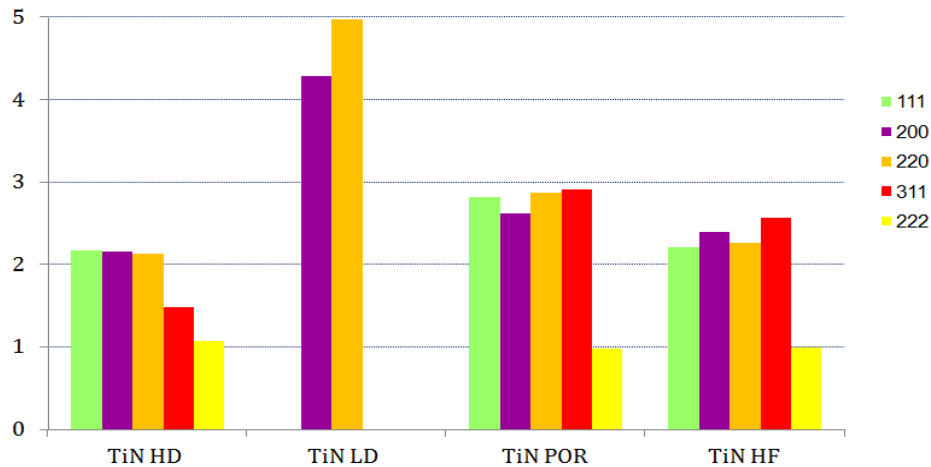


Fig.43 : Evaluation des micro contraintes du TiN en fonction du traitement plasma.

Les structures cfc ont tendance à favoriser une croissance selon la direction $\langle 111 \rangle$ qui est de faible énergie [333], afin de minimiser l'énergie élastique accumulée lors du bombardement par les radicaux libres d'azote et d'hydrogène. Le TiN HD a subi un bombardement plasma plus important que les autres films tout en étant le moins contraint, fig. 43 et a en effet une croissance préférentielle selon la direction $\langle 111 \rangle$. Dans le cas du TiN LD, ayant reçu le même bombardement mais sur un temps restreint, les impuretés n'ont pas pu être éliminées efficacement. La présence d'oxygène (cf. fig. 50) dans ce film induit une modification de la maille cristalline [97], ce qui se traduit par un taux de micro contraintes supérieur à l'ensemble des films étudiés, fig. 43.

Le mode de croissance en monocouche ou en îlots par exemple est lié aux conditions de dépôt ainsi qu'à la concordance cristallographique ou *lattice misfit* entre le substrat et le matériau déposé. La détermination des paramètres de maille de chaque film nous permet de calculer le *lattice misfit*, avec $\delta = (d_{\text{Cu}} - d_{\text{substrat}})/d_{\text{Cu}}$. Nous n'observons pas de différence significative entre les films TiN, qui expliquerait les différences observées entre les dépôts de cuivre.

	dCu	$\delta_{\text{Cu/TiN HD}}$	$\delta_{\text{Cu/TiN POR}}$	$\delta_{\text{Cu/TiN HF}}$	$\delta_{\text{Cu/TiN LD}}$
	Å	%	%	%	%
111	2,090	-14,8	-15,1	-15,1	
200	1,810	-14,5	-14,5	-14,7	-14,6
311	1,091	-14,3	-14,3	-14,8	
222	1,045	-14,6	-14,7	-14,7	

Tab.15 : Lattice misfit entre Cu CVD et les différents TiN.

Nous n'observons donc pas de disconcordance entre les réseaux, le *lattice misfit* étant constant pour les quatres TiN étudiés qui présentent les mêmes paramètres de maille, tab.15.

V.4.2 Rugosité

La rugosité de surface a été mesurée par AFM afin d'évaluer l'influence du traitement plasma sur la croissance cuivre, fig. 44. La nature des gaz utilisés a peu d'influence, on constate que le TiN POR et le film HF présentent sensiblement la même rugosité soit respectivement une valeur de RMS de $4,3\text{\AA}$ avec un $R_{\text{max}} = 3,8\text{ nm}$ et de $4,5\text{\AA}$ avec un $R_{\text{max}} = 3,9\text{ nm}$. L'augmentation du temps est plus significative, le film TiN HD étant soumis à un bombardement plus important, la rugosité de surface atteint une RMS de $7\text{\AA}$ avec un R_{max} de $6,2\text{ nm}$ soit très proche du film Ru déposé par PVD.

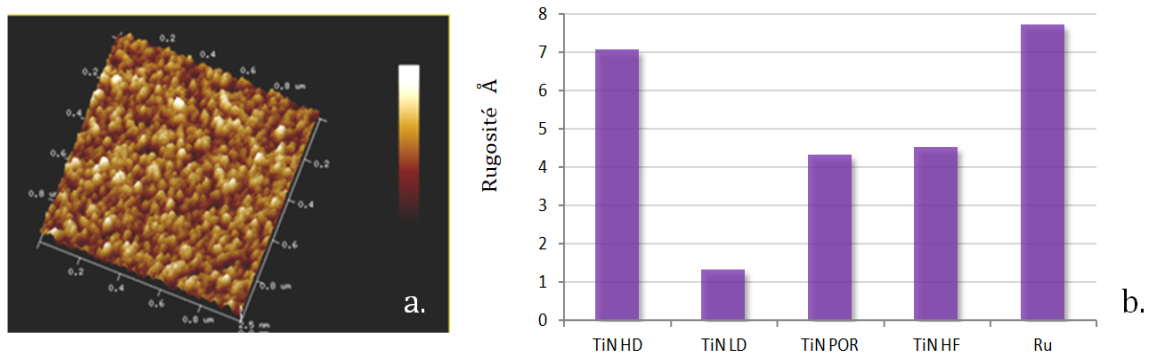


Fig.44 : a) Rugosité du TiN HD, b) Rugosité des films TiN et Ru.

La rugosité des flancs du TSV est difficile à évaluer, cela dit, après la gravure des motifs nous observons clairement une signature du procédé utilisé. Cette rugosité de surface est légèrement atténuée après le dépôt du film diélectrique sous le TiN. Nous avons vu précédemment que les figures 26 et 27 illustrent le lien entre les points d'amorçage à la nucléation/diffusion du cuivre et le profil du scalloping.

V.4.3 Composition

La composition et l'identification des liaisons des films de nitrure de titane ont été analysées par XPS avec un spectromètre PHI 5000 VersaProbe II. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- Source X : $h\nu=1486,6\text{ eV}$ monochromatique, spot $200\text{ }\mu\text{m}$.
- Résolution énergétique totale (spectres haute-résolution): 0.8 eV

- Profondeur d'analyse: La profondeur sondée est de: ~5nm
- Abrasion: 0,5 keV 3x3 mm, 1 μ A, 30 sec steps

Les spectres XPS de l'orbitale Ti2p, de chaque film TiN, fig.45, révèlent la présence de liaisons Ti-N et Ti-O-N. On distingue les pics caractéristiques de TiN dans les orbitales Ti 2p_{3/2} et Ti 2p_{1/2} aux énergies de liaisons respectives 455,1 eV et 461 eV pour les TiN HD, POR et HF. L'intensité du spectre TiN HD est plus élevée. Concernant le TiN LD, le moins densifié, nous observons un décalage du pic de TiN de 455,1 eV vers 456,5 eV ainsi que celui du pic de 461 eV vers 462,5 eV.

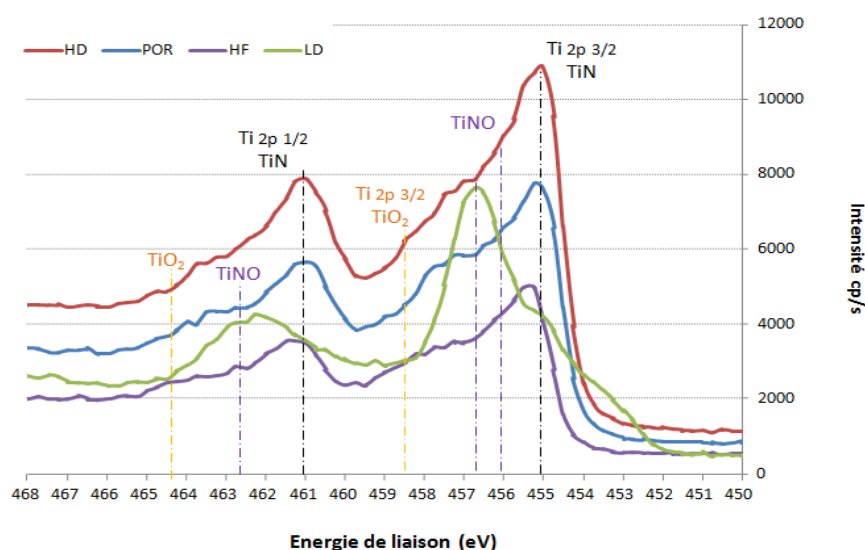


Fig.45 : Spectres XPS des films TiN de l'orbitale Ti2p.

Ceci peut illustrer une nitruration du film TiN favorisée par l'augmentation du temps de traitement de densification. Le film TiN LD qui a subi un très faible traitement plasma (5 sec) comporte davantage de liaisons de type Ti-O-N. Le sous-pic spécifique du TiO₂ de l'orbitale Ti 2p_{3/2}, de niveau d'énergie 458,5 eV semble être présent pour les films POR et HD, cela dit, cet épaulement peut être confondu avec un satellite du spectre Ti2p, fig. 46. Le pic TiO₂ au niveau d'énergie 464,2 eV (Ti 2p_{1/2}) ne semble pas être détecté.

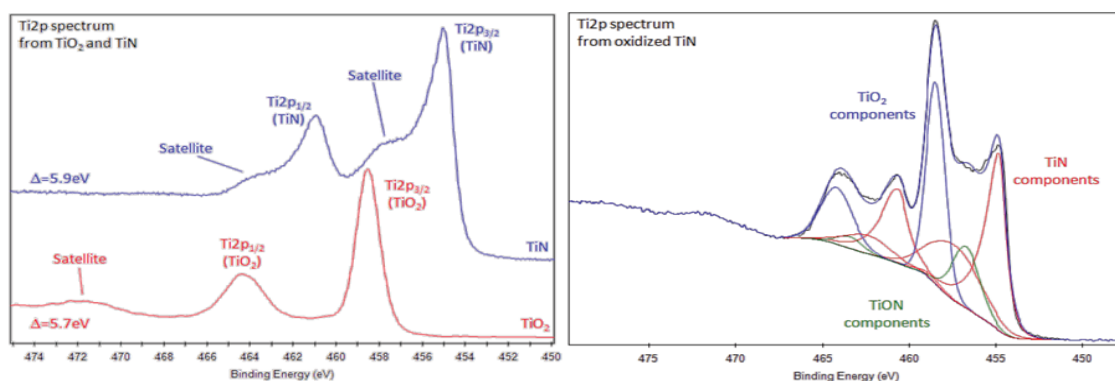


Fig.46 : Déconvolution des spectres XPS TiN TiO₂, de l'orbitale Ti2p [83].

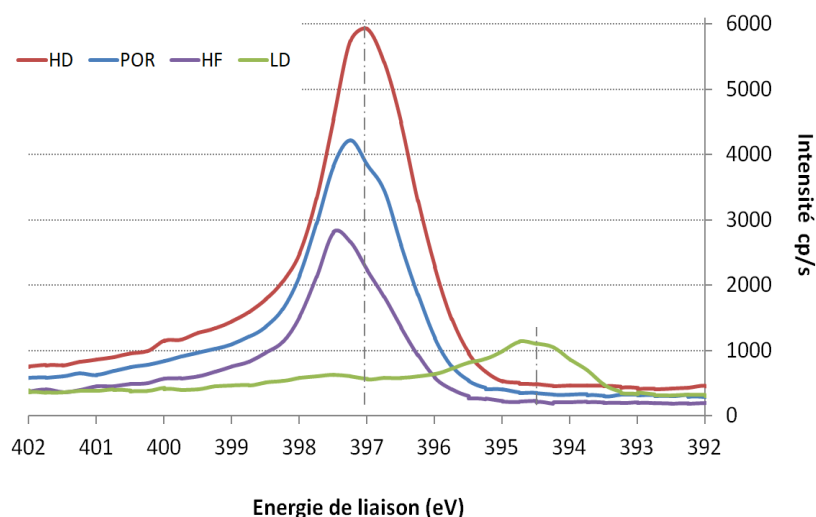


Fig.47 : Spectres XPS des films TiN de l'orbitale N1s.

Une augmentation progressive de l'intensité du pic positionné à 397 eV de l'orbitale N1s est observée avec le temps de traitement NH_3/H_2 , fig.47. Le maximum est observé pour le film de TiN HD. Le plasma NH_3/H_2 permet d'enrichir davantage le film TiN en azote que le plasma N_2/H_2 , utilisé pour le TiN HF. Ceci s'explique par une dissociation plus facile de la molécule de NH_3 . La dissociation d'une molécule N_2 nécessite davantage d'énergie ; $\Delta H^\circ = 944,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$, alors que pour NH_3 ; $\Delta H^\circ = 46 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [2000]. Les radicaux N très énergétiques se substituent aux atomes d'oxygène pour former des liaisons Ti-N [97]. Une seule molécule de NH_3 peut fournir jusqu'à trois radicaux libres d'hydrogène. Ceux-ci forment des liaisons -C-H, avec les sous-produits de réactions riches en carbone issus de la réaction entre le précurseur TDEAT et l'ammoniac. Ces composés volatils sont éliminés par la purge N_2 , ce qui permet l'obtention d'un film TiN plus pur. Le pic spécifique de la liaison -C-NH₂ à 400 eV [84] n'est présent dans aucun film analysé.

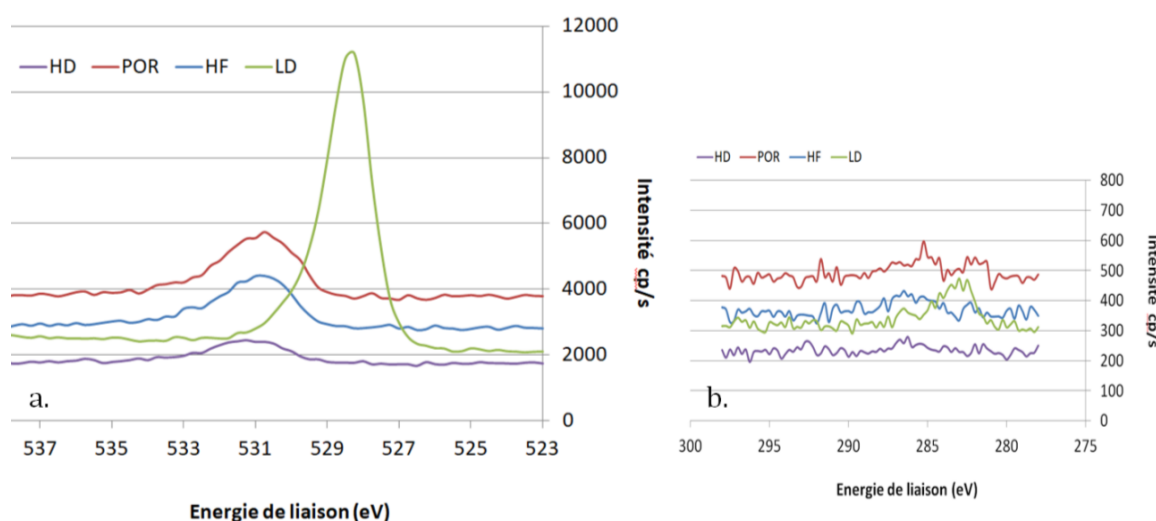


Fig.48 : Spectres XPS des films TiN des orbitales a) O1s et b)C1s.

Le film TiN LD se distingue par un décalage du pic principal positionné à 397 eV à 394,5 eV, fig.48, mais également par sa teneur élevée en oxygène, mise en évidence par la présence du pic à 528,5 eV de l'orbitale O1s, fig.48.a. Le TiN HD présente quant à lui le plus faible taux d'oxygène. Le film TiN HD ayant subi un long traitement plasma NH_3/H_2 , contient une faible teneur en oxygène et une teneur négligeable en carbone, fig.48.b. Ce film pur possède davantage de liaisons de type Ti-N-H que Ti-O-N-H.

V.4.4 Conclusion

La géométrie du TSV à fort facteur de forme implique une dynamique des fluides différente entre le haut et le fond du via. Celle-ci peut entraîner des variations de concentrations des réactifs, ainsi qu'une différence de désorption des sous-produits de réactions. La surface rugueuse des flancs générée par la gravure des motifs apporte également sa contribution pour des dépôts par voie chimique, par la création de points d'amorçage à la nucléation ou en favorisant la diffusion de surface, fig.49. Alors que ce même *scalloping* se révèle être une difficulté lors d'un dépôt par pulvérisation entraînant des discontinuités des films minces.

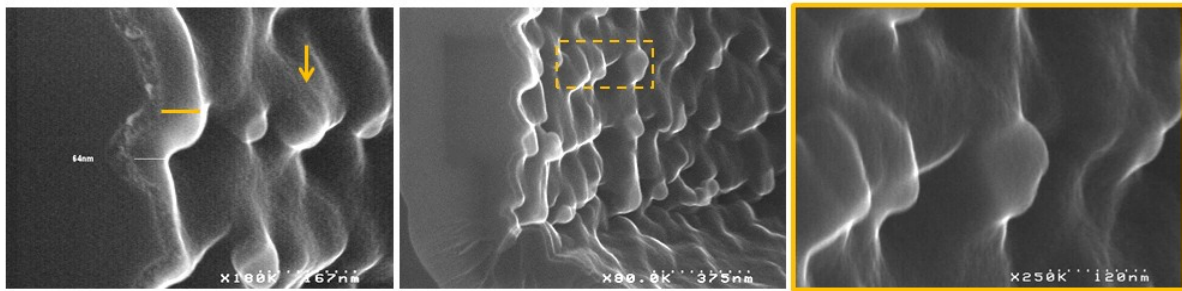


Fig. 49 : Contribution de la rugosité des flancs du TSV sur la croissance CVD Cu.

Cela dit, la méthode de dépôt du TiN par CVD, avec notamment la densification plasma directionnelle, induit une évolution de la microstructure et de la composition du film le long du via. Nous avons observé un changement de processus de coalescence en fonction de la composition et de la rugosité de la barrière. L'augmentation du temps de bombardement plasma NH_3/H_2 permet d'enrichir le TiN en azote en favorisant la formation de liaisons de type Ti-N, Ti-H. Le TiN HD présente en effet un taux négligeable d'impuretés de type oxygène et carbone. Le film de cuivre déposé par CVD sur cette barrière est continu mais rugueux. Cette croissance du cuivre par MOCVD est intimement liée à la microstructure et à la rugosité du TiN sous-jacent. L'augmentation de la rugosité de surface de la barrière ainsi que la prédominance de cristallites orientés dans la direction $\langle 111 \rangle$ semblent être les facteurs déterminants quant à l'homogénéité de croissance du cuivre sur les surfaces horizontales et ainsi adaptées aux spécificités des TSV à fort facteurs de forme.

V.5 Intégration dans des TSV sur des wafers de 300 mm

V.5.1 Conformité du dépôt de cuivre

La conformité de la *seed layer* de cuivre a été évaluée sur un wafer de 300 mm, dans des TSV de facteur de forme 12:1, correspondant à 10 μm de diamètre et 120 μm de profondeur, fig.50.

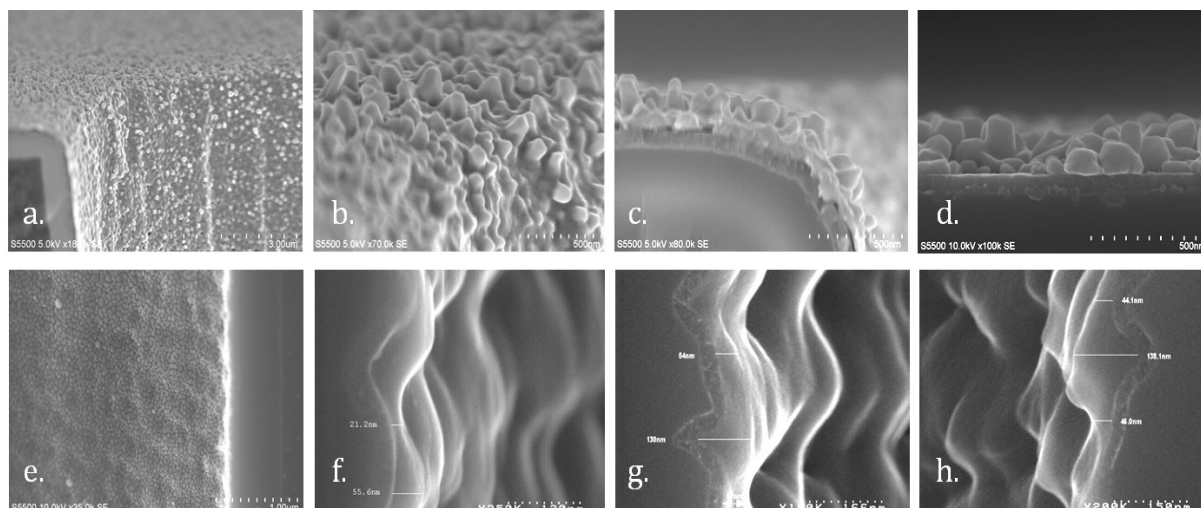


Fig.50 : Conformité du cuivre - TSV 10 μm x 120 μm - SEM X-section. a-d. Haut du Via, e-g. Milieu du Via, h. bas du TSV.

TSV 10x120 μm	Epaisseur MOCVD Cu	
	nm	%
Haut du TSV – plan	126	
Haut du TSV – vertical	71	56
Milieu du TSV	55	44
Coin inférieur du TSV	76	60

Tab. 16 : Conformité du dépôt Cu CVD dans TSV 10 μm x 120 μm .

Sur un film TiN barrière HD, nous avons déposé 125 nm de cuivre à 175°C à 15 Torr. La *seed layer* est continue et très conforme le long des parois, malgré la présence de *scalloping*. Dans le coin inférieur du TSV, la conformité du dépôt atteint 60%, tab.16.

V.5.2 Remplissage des TSV par Electrolyse

Grâce à une conformité élevée du dépôt, la continuité du film de cuivre obtenu a permis un remplissage par électrolyse des TSV de facteur de forme 10:1, soit 10 μm de diamètre et 100 μm de profondeur, fig.51.

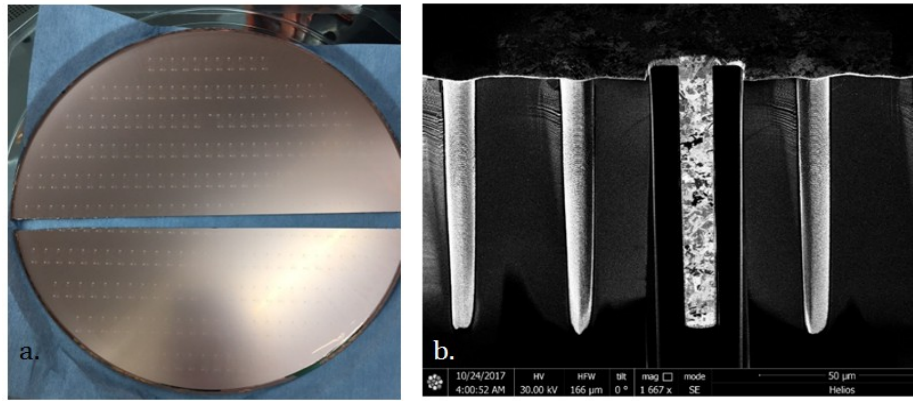


Fig.51 : Electrolyse TSV 10 μm x 100μm.
a) wafer 300mm après ECD, b) FIB-SEM X-section.

Les observations par FIB SEM X-section fig.52.a, réalisées après remplissage par électrolyse confirment la continuité du film de cuivre, assurant un remplissage sans cavité des TSV. Ces résultats mettent en évidence le transport et la réaction de surface de la molécule $\text{Cu}(\text{dmap})_2$ jusqu'à la base du TSV.

Lorsque la *seed layer* est déposée par i-PVD, une épaisseur de 1500 nm est nécessaire pour assurer le remplissage d'un TSV de facteur 8 :1 (10μm x 80μm) et après électrolyse le « sur-dépôt » est d'environ de 4μm.

Avec une *seed layer* déposée par MOCVD, cet excédent est ici réduit, il est de l'ordre de 2μm, ce qui est un avantage non négligeable quant à l'étape de CMP ultérieure, en termes de coût et de temps de polissage.

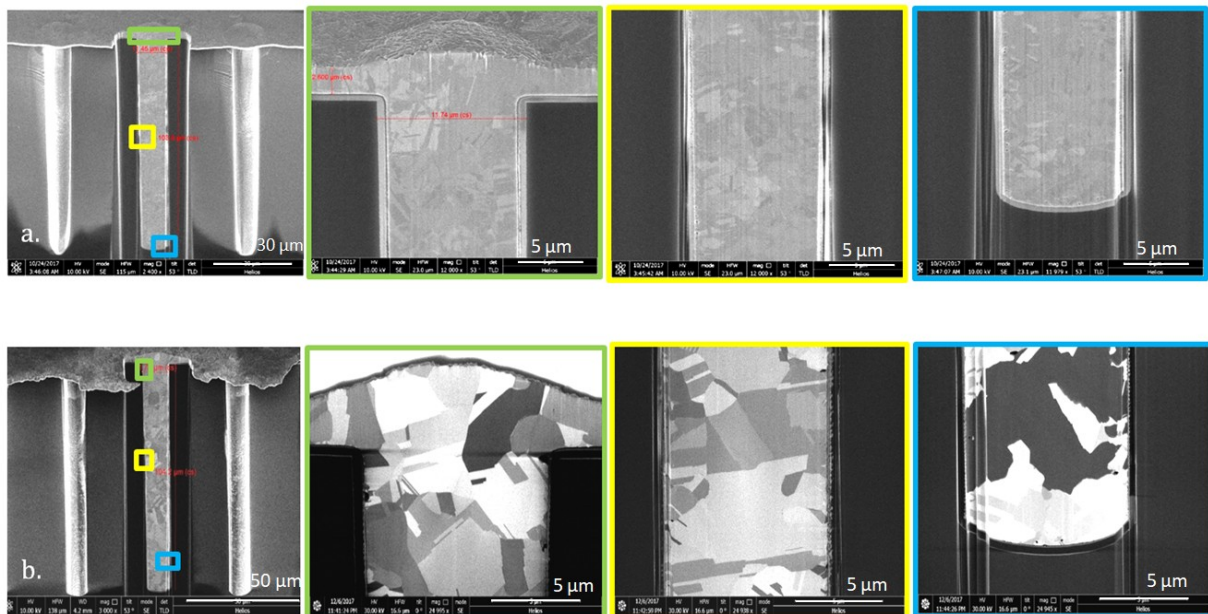


Fig.52 : TSV 10 μm x 100μm - FIB-SEM X-section
a) observations après remplissage ECD, b) après ECD + recuit.

Après un recuit de l'empilement à 400°C, pendant 30min sous balayage N_2H_2 , le remplissage des TSV reste stable, aucune extrusion n'est observée, fig 52.b.

V.5.3 Microstructure - Micro-contraintes dans les TSV

Afin d'évaluer l'impact de la microstructure de la *seed layer* cuivre sur la croissance ECD, nous caractérisons le film CVD cuivre présent sur les flancs du TSV et le comparons à la référence déposée par i-PVD. Cette étude nécessite la mise en place d'un protocole de caractérisation adapté à une structure en 3 dimensions. Celui-ci a été élaboré par P.Gergaud du laboratoire SCMC-Léti.

Le principe consiste à diriger un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ , vers les TSV remplis de cuivre dans une configuration en transmission et de scanner suivant l'axe z, fig.53. Le faisceau diffracté est enregistré par un compteur à scintillation qui tourne d'un angle 2θ .

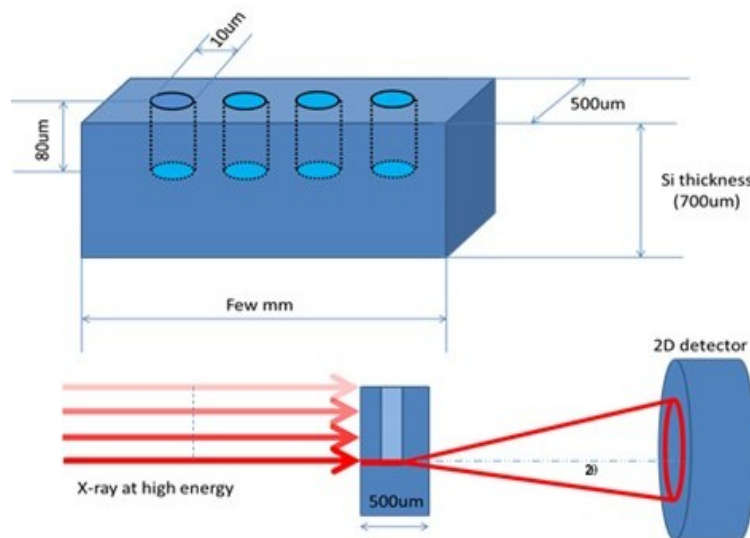


Fig. 53 : Description du protocole d'analyse XRD en 3D. *Source : P. Gergaud CEA-Léti.*

On mesure un spectre 2θ scan à chaque position de z, et on en extrait un diagramme de diffraction. L'exploitation de l'ensemble des pics nous permet d'obtenir l'intensité relative de la surface de chaque pic en fonction de la profondeur du TSV, fig.54. La "position 0" est arbitraire. Le faisceau a un diamètre de 50 µm, relativement important par rapport aux dimensions du TSV 10 µm x 100 µm. Le faisceau traverse progressivement l'épaisseur de l'échantillon en z. Par conséquent, le signal de diffraction s'étale sur 120-160 µm.

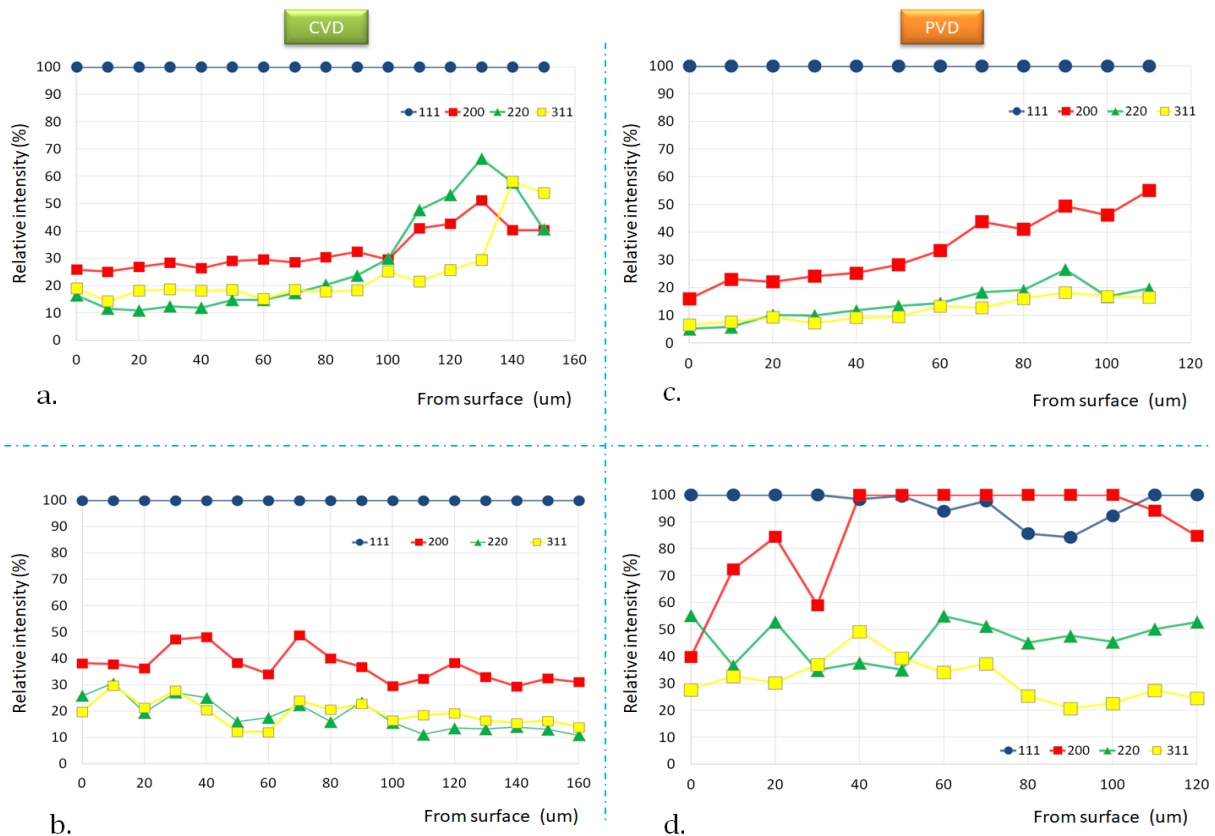


Fig.54: Intensité relatives (%) suivant z.
a) TSV 10μm×100μm MOCVD Cu post ECD, b) post ECD + recuit.
c) i-PVD Cu TSV 10μm×80μm post ECD, d) post ECD + recuit.

Après dépôt électrolytique, les intensités relatives des pics de diffraction montrent une variation de texture suivant la profondeur du via, fig.54.a. Les intensités sont ici normalisées suivant le pic le plus intense. La base de données ICDD indique que pour une poudre de cuivre aléatoirement texturée les valeurs des intensités relatives sont 100 % pour la direction $\langle 111 \rangle$, 46 % suivant la $\langle 200 \rangle$, 20 % pour la $\langle 220 \rangle$ et 17 % suivant la $\langle 311 \rangle$ [23]. Ici le pic le plus intense à 100% correspond à la réflexion $\langle 111 \rangle$. Les valeurs d'intensités relatives des pics $\langle 200 \rangle$, $\langle 311 \rangle$ et $\langle 220 \rangle$ sont respectivement de 30 %, 20 % et 10 % en haut du via et augmentent progressivement en fonction de la profondeur du TSV soit respectivement 50 %, 30 % et 65 %. Ceci indique que la structure du film de cuivre déposé par CVD est polycristalline, aléatoirement texturée à la surface du TSV alors que celle-ci présente une orientation préférentielle $\langle 220 \rangle$ à la base du TSV.

Après recuit, fig. 54.b, il est intéressant de noter un réarrangement des grains de cuivre notamment à la base du via, qui permet l'obtention d'un film toujours polycristallin mais plus homogène le long du TSV. On observe une légère orientation préférentielle suivant la direction $\langle 111 \rangle$. La figure 54.c illustre la différence entre les deux techniques de dépôts. En effet, ici le film PVD cuivre est également polycristallin, le pic le plus intense est $\langle 111 \rangle$, et les autres pics de diffraction sont inférieurs à 20% en haut du TSV. Le film

PVD semble être plus homogène dans la profondeur, avec tout de même davantage de cristallites orientés suivant la direction $\langle 200 \rangle$ en fond du via. Après traitement thermique, fig. 54.d, le réarrangement des grains se distingue du film CVD. Le film PVD présente une composition de texture très hétérogène. La direction préférentielle n'est plus $\langle 111 \rangle$ mais $\langle 200 \rangle$, qui est spécifique de l'influence de la contrainte thermique sur la texture du film. Les valeurs d'intensité relative des pics $\langle 220 \rangle$ et $\langle 311 \rangle$ sont respectivement de 45% et de 30%.

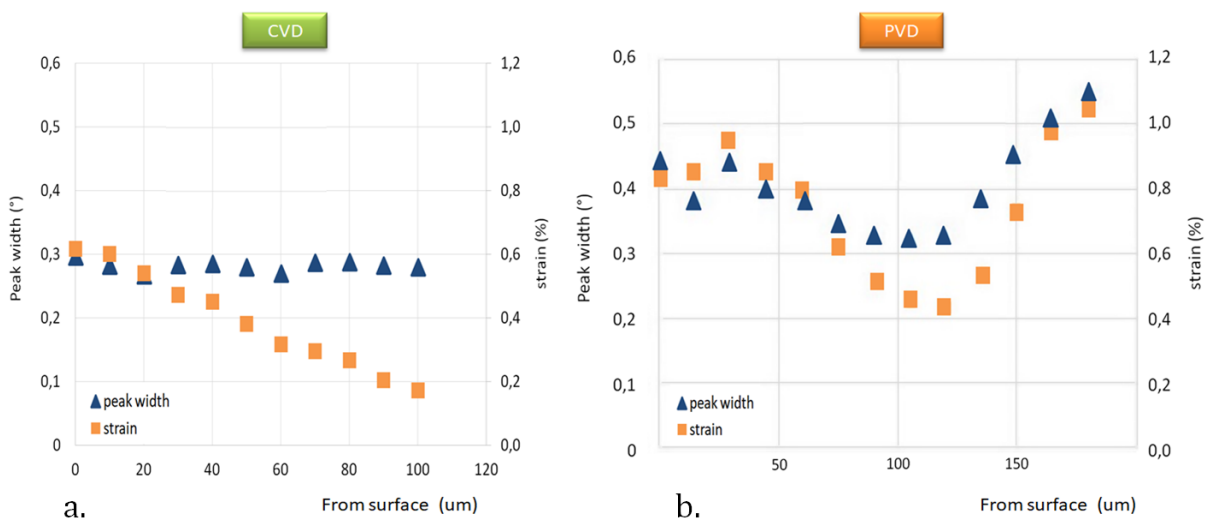


Fig. 55: Evaluation des contraintes en 3D.
a) Cu CVD, TSV 10x100um, b) Cu i-PVD TSV 10umx80um.

La largeur du pic donne des informations sur la qualité de la microstructure cristalline : la taille des cristallites mais également la présence de défauts, dislocations ou impuretés qui peuvent engendrer des micro contraintes. Celles-ci sont déduites de la position du pic. Nous émettons l'hypothèse que notre film cuivre est pur (cf. fig. 31), ainsi la position du pic nous permet de calculer une déformation ($\epsilon = (d - d_0) / d_0$) en mesurant la distance inter réticulaire d et en la comparant à la valeur de référence du cuivre pur d_0 . Pour le cuivre CVD, la fig. 55.a indique une diminution des contraintes le long du TSV, avec une variation de 0.6% en haut du TSV à 0.1% en fond de via. La largeur du pic reste constante suivant z , ce qui indique une composition homogène et une qualité de texture stable suivant la profondeur.

Dans le cas du film PVD, le profil de distribution des déformations suivant z est étroitement lié à la technique de dépôt utilisée, car elle semble révéler les variations d'épaisseur entre le haut et le fond du TSV, fig. 55.b. Le dépôt par pulvérisation offre une faible conformité, afin d'assurer une continuité de la *seed layer*, il est nécessaire de déposer un film très épais en haut de via. Le dépôt étant très directionnel, une forte épaisseur est également présente à la base du via, contrairement aux flancs. La PVD ionisée contribue à améliorer la faible conformité sur les parois inférieures, en appliquant une polarisation RF sur le porte-substrat. Les particules accélérées sont

suffisamment énergétiques pour entraîner un effet de re-pulvérisation sur la base du TSV et augmenter la couverture par pulvérisation du cuivre de la base vers les flancs, particulièrement sur le tiers inférieur du TSV. L'énergie fournie par le bombardement ionique augmente la température de surface, l'impact sur les films déposés est susceptible de modifier la microstructure [446], ce qui pourrait expliquer les contraintes plus élevées observées sur le haut et le fond des TSV.

VI. Conclusion

Le choix de la technique de dépôt par voie chimique nous a permis d'obtenir une couche conductrice de cuivre métallique pur. Les conditions de dépôt ont été optimisées afin d'obtenir un film continu et faiblement contraint qui permet le revêtement de TSV de facteur de forme 12:1, soit 10 μ m de diamètre x 120 μ m de profondeur. Puis le remplissage de TSV AR 10 ; 10 μ m de diamètre x 100 μ m de profondeur a été obtenu par électrodéposition sur des substrats de 300mm de diamètre. La contribution de la CVD sur la *keep-out zone* n'a pas été évaluée, mais au vu de l'analyse comparative avec la référence de dépôt par PVD, nous pouvons supposer que la KOZ est maintenue voire réduite. Il serait intéressant de poursuivre ces investigations et d'évaluer l'influence d'une microstructure homogène sur les mécanismes de croissance électrolytique.

Chapitre IV :

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]-J.Y. Kim, Y.K. Lee, Thin Solid Films 330, pp.190-195, 1998.
- [7]-G.Dey, S. Elliott, J. Phys. Chem. A, 116, pp.8893-8901, 2012.
- [23]-D.B Knorr, D.P Tracy, Materials Chemistry and Physics 41, pp.206-216, 1995.
- [29]- V.Vezin, Y.Kojima, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 41, pp. L 903-L 906, Part 2, No. 8B, 15, 2002.
- [33]- V. L. Young, D. F. COX, and M. E. Davis, Chem. Mater. 5, pp.1701-1709,1993.
- [45] - S.Babar, L.M. Davis, ECS Journal of Solid State Science and Technology, 3 (5) Q79-Q83, 2014.
- [49]-T.J. Knisley , L. Kalutarage, Coordination Chemistry Reviews 257, pp.3222-3231, 2013.
- [64]-Ph. Marty, Cours “Transferts Thermique Convectifs”, Chap.4, Grenoble UJF, <https://docplayer.fr/12158753-Transferts-thermiques-convectifs-master-2-gdp-ph-marty-2012-13.html>, 2012-2013.
- [77]- T.D Phong, Thèse « Synthèse et caractérisation de précurseurs de cuivre, or, et iridium et études des dépôts de films métalliques correspondants par CVD pour des applications en microélectronique », 2007.
- [83]- Thermo Scientific XPS Elements Table: <https://xpssimplified.com/elements/titanium.php>.
- [84]- Thermo Scientific XPS Elements Table : <https://xpssimplified.com/elements/nitrogen.php>.
- [92]- L. Djomeni, T. Mourier, Microelectronic Engineering, Vol.120, pp.127-132, 2014.
- [96]- H. Song, J.A.T. Norman, Microelectronic Engineering 87, pp.249–253, 2010.
- [97]- I. J. Raaijmakers, J. Yang, Appl. Surf. Sci., vol. 73, pp. 31-41, 1993.
- [99]-J.H. Yun, E.S. Choi, Japanese J. Appl. Phys, Vol. 41, No4 A, p. L418, 2002.
- [105] - S. Goel, K Kramer, Polyhedron Vol. 9, No. 4, pp. 6114113, 1990.
- [107] - G. Zhang, X.Wang, Chem. Mater. 20, pp.4565-4575, 2008.
- [140]- ICDD International Centre for Diffraction Data, 00-004-0836, 2013.
- [141] -J. O. Olowolafe, J. Li, J. Appl. Phys., vol. 68, no. 12, pp. 6207–6212, 1990.
- [151]- B. Lecohier, J-M. Philippoz, “The Influence of water vapor on the selective low pressure CVD of copper”, Journal de Physique IV Colloque, 02 (C2), pp.C2-279-C2-286, 1991.
- [161]- J.Yarwood, R.Douthwaite, RSC, Vol.41, pp.72-86, 2010.

- [170] – M.J. Hampen-Smith, T.T Kodos, Polyhedron Vol. 14, No. 6, pp. 699 732, 1995.
- [190]- P.D.Tran, P.Doppelt, Surface & Coatings Technology 201, pp.9066-9070, 2007.
- [201]- Caractéristiques physiques de l'eau. Table de vapeur d'eau de 0 à 30 bar : http://www.thermexcel.com/french/tables/vap_eau.htm.
- [230]- https://www.jmp.com/fr_fr/applications/design-of-experiments.html.
- [333]- S-W. Kang, J-Y. Yun, and S-W. Rhee Journal of the ECS, 149 (1), pp.C33-C36, 2002.
- [445]- B.A. Movchan, A.V. Demchishin, Phys. Met. Metallogr. 28, 1969, 93.
- [446]- J.A Thornton, Annual Review of Materials Science 7:1, pp.239-260,1977.
- [700]- D. Ugur, A.J. Storm, J. Phys. Chem. C 2012, 116, 26822–26828, ACS, 2012.
- [702]- R. Bernasconi, L. Magagnin, Journal of the ECS, 166 (1) D3219-D3225, 2019.
- [802]-D.J Hagen, J. Connolly, Advanced Materials Interfaces, 4, 1700274, 2017.
- [809]-O.Louisnard, « Cours de Mécanique des fluides », Chap.3, <https://docplayer.fr/398841-Cours-de-mecanique-des-fluides-olivier-louisnard.html>,2012.
- [2000]-F.A Cotton, G. Wilkinson, « Advanced Inorganic Chemistry 3rd edition», Interscience Publishers, 1972.

Chapitre IV :

LISTE DES FIGURES

Fig.1 : Schéma de l'équipement Sigma fxP 300, SPTS Technologies.....	122
Fig.2 : Synoptique du réacteur CVD Cu C3M.....	122
Fig.3: Schéma du réservoir contenant le précurseur.....	123
Fig.4 : Variation du débit de $\text{Cu}(\text{dmap})_2$ en fonction de la pression et de la température du réservoir.....	124
Fig.5 : Dépôt de cuivre 200°C, 3Torr, sur « TiN oxydé ».....	128
Fig.6: a. Ru PVD 100nm / b.TiN CVD 40nm.....	129
Fig.7: Analyses EDX, dépôt de cuivre avec prétraitement H_2 ; a- Cu/Ru, b-Cu/TiN.....	130
Fig.8 : Observations par MEB du film Cu sur Ru avec prétraitement H_2 et co-réactif H_2	131
Fig.9 : Observations MEB film Cu sur TiN sans vacuum break ; a. Décomposition thermique du précurseur, b. avec prétraitement H_2 , c. avec prétraitement H_2 et co-réactif H_2	132
Fig.10 : Taux de recouvrement (%) en fonction des débits de précurseur et H_2 à 3 Torr.....	133
Fig.11 : a. Taux de recouvrement (%) en fonction du débit d' H_2 et de la pression du réacteur, b. observations MEB.....	134
Fig.12: Formation des îlots de cuivre.....	135
Fig.13: Fermeture de la monocouche de cuivre par diffusion entre les îlots.....	135
Fig. 14: Influence de la pression sur l'angle de mouillage.....	136
Fig.15 : a. Taux de recouvrement (%) en fonction du <i>spacing</i> et du débit de dihydrogène, b. observations MEB.....	137
Fig.16 : a. Taux de recouvrement (%) en fonction du <i>spacing</i> et de la pression du réacteur, b. observations MEB.....	138
Fig.17 : Influence de l'eau sur la morphologie du dépôt cuivre dans les TSV.....	140
Fig.18 : Variation du débit d'eau pendant la séquence de dépôt cuivre dans les TSV ; a. Vue d'ensemble TSV 10x90 μm , b. 0 sccm, c. 5,7 sccm, d.11,4 sccm.....	141
Fig.19 : Dépôt de cuivre sur TiN, à 200°C, 15 Torr avec H_2O (3min), dans des TSV 10 μm x 90 μm ; a. Haut du TSV, b.10% du TSV, c. Milieu du TSV, d. Fond du TSV.....	142
Fig.20: Dépôt de cuivre sur TiN à 3 Torr, 150 °C < T < 350 °C ; a. Surface 2D, b. Haut du TSV, c. Fond du TSV.....	143
Fig.21 : Evolution microstructurale des dépôts cuivre en fonction de la température.....	145
Fig.22 : Analyses μAuger à 150 °C, 200°C et 350 °C ; a. spectres généraux, b. zones d'analyses dans les TSV.....	146
Fig.23 : Composition des films Cu sur TiN par μAuger	146
Fig.24 : Variation de pression dépôt à 150°C, a. zone d'inspection mi-TSV, b. 3 Torr, c.10 Torr, d.15 Torr, e. 20 Torr.....	147

Fig.25 : Influence du <i>scalloping</i> sur la germination, a.150°C 3 Torr, b. 150°C 20 Torr.....	147
Fig.26 : Variation de pression dépôt à 150°C, a. zone d'inspection fond du TSV, b. 3Torr, c.15 Torr.....	148
Fig.27 : Coalescence favorisée à 15 Torr, a. 150 °C, b. 175°C, c. 350°C.....	148
Fig.28 : Régime de dépôt Cu sur TiN, à 3 et 15 Torr par analyses WDXRF.....	149
Fig.29 : Non-uniformité et Résistance Carrée, Cu sur TiN.....	150
Fig.30 : Empilement MOCVD Cu/TiN. a)MEB X-section, b) Microstructure- XRD.....	151
Fig.31 : Spectre XPS du film MOCVD de Cu obtenu à 175°C.....	152
Fig.32 : Analyse de l'interface par TEM, a ₁ -a ₂) après dépôt CVD Cu, b ₁ -b ₂) après recuit.....	153
Fig.33 : Test d'arrachement de la <i>seed layer</i> de cuivre après recuit 400°C.....	153
Fig.34 : Analyse de l'interface par EELS, a)après dépôt CVD Cu, b) après recuit.....	154
Fig.35 : Diagramme de zones de proposés par Movchan & Deminishin [75].....	155
Fig.36 : Coalescence localisée dans les TSV.....	155
Fig.37 : Evolution de la coalescence dans les TSV 175°C 15 Torr, a-b. Haut du TSV, c-d. Tiers supérieur du TSV, e. Milieu du TSV, f. Fond du TSV.....	156
Fig.38 : Cycle de dépôt TiN MOCVD.....	157
Fig.39 : Dépôt Cu CVD à 175°C sur TSV 10 x 90µm. a-b-c) Cu sur TiN HD.....	158
Fig.40 : Microstructure du TiN en fonction du traitement plasma.....	159
Fig.41 : Intensité relative - microstructure du TiN en fonction du traitement plasma.....	159
Fig.42 : Microstructure du TiN en fonction du traitement plasma.....	160
Fig.43 : Evaluation des micro contraintes du TiN en fonction du traitement plasma....	161
Fig.44 : a) Rugosité du TiN HD, b) Rugosité des films TiN et Ru.....	162
Fig.45 : Spectres XPS des films TiN de l'orbitale Ti2p.....	163
Fig.46 : Déconvolution des spectres XPS TiN TiO ₂ , de l'orbitale Ti2p [83].....	163
Fig.47 : Spectres XPS des films TiN de l'orbitale N1s.....	164
Fig.48 : Spectres XPS des films TiN des orbitales a) O1s et b)C1s.....	164
Fig.49 : Contribution de la rugosité des flancs du TSV sur la croissance CVD Cu.....	165
Fig.50 : Conformité du cuivre - TSV 10 µm x 120µm - SEM X-section.....	166
Fig.51 : Electrolyse TSV 10 µm x 100µm. a) wafer 300mm après ECD, b) FIB-SEM X-section.....	167
Fig.52 : TSV 10 µm x 100µm - FIB-SEM X-section a) observations après remplissage ECD, b) après ECD + recuit.....	167
Fig.53 : Description du protocole d'analyse XRD en 3D. <i>Source : P.Gergaud CEA-Léti</i>	168
Fig.54: Intensité relatives (%) suivant z. a) TSV 10µmx100µm MOCVD Cu post ECD, b) post ECD + recuitc) i-PVD Cu TSV 10µmx80µm post ECD, d) post ECD + recuit.....	169
Fig.55: Evaluation des contraintes en 3D. a) Cu CVD, TSV 10x100µm, b) Cu i-PVD TSV 10µmx80µm.....	170

Chapitre IV :

LISTE DES TABLEAUX

Tab.1 : Corrélation entre les débits gaz vecteur/vapeur d'eau.....	124
Tab 2 : Calcul du nombre de Reynolds pour l'argon et le dihydrogène.....	125
Tab.3 : Conditions expérimentales pour le calcul du nombre de Reynolds.....	126
Tab.4 : Calcul de nombre de Rayleigh.....	126
Tab.5 : Paramètres de dépôt.....	127
Tab.6 : Conditions de dépôt de Cu sur Ru.....	131
Tab.7 : Variation des conditions expérimentales.....	133
Tab.8 : Conditions expérimentales de la figure 11 à 200°C.....	134
Tab.9 : Conditions expérimentales de la figure 15 à 200°C.....	137
Tab.10 : Conditions expérimentales de la figure 16 à 200°C.....	138
Tab.11 : Conditions de dépôt optimales à 200°C en 2D.....	138
Tab.12 : Variation de l'ordre d'introduction de l'eau.....	139
Tab.13 : Conditions expérimentales initiales de dépôt cuivre sur TiN avec le Cu(dmap) ₂ dans les TSV.....	142
Tab.14 : Variation du temps de traitement plasma du TiN.....	158
Tab.15 : Lattice misfit entre Cu CVD et les différents TiN.....	161
Tab.16 : Conformité du dépôt Cu CVD dans TSV 10µm x 120µm.....	166

CONCLUSION GENERALE

Au-delà de la voie de la miniaturisation, les circuits intégrés sont en constante évolution depuis plusieurs décennies. Les interconnexions contribuent à l'augmentation de leurs performances, telles que la vitesse et la consommation d'énergie. Une amélioration atteinte grâce en particulier aux dimensions critiques des TSV. L'intégration 3D requiert des facteurs de forme élevés, de 10:1 à 15:1 avec des diamètres micrométriques pour l'intégration 3D-IC et nanométrique pour les intégrations 3D monolithique. Ces évolutions de design engendrent le développement de nouvelles technologies de conception. Notamment pour les étapes de métallisation des TSV qui ont mis en évidence les limites physiques des techniques de dépôt par pulvérisation.

Le travail de cette thèse a permis d'illustrer l'intérêt de la technique de dépôt chimique en phase vapeur pour le revêtement des structures complexes. Et particulièrement le dépôt de cuivre sur nitrure de titane (TiN) par MOCVD, adapté à la couche conductrice ou *seed layer* nécessaire à l'amorçage du dépôt électrolytique de cuivre assurant le remplissage des TSV. La mise en œuvre de cette technique MOCVD repose sur des éléments clés tels que le design du réacteur et les propriétés du précurseur moléculaire, liées à sa structure moléculaire et son mode de synthèse.

Le précurseur identifié pour cette étude est le complexe bis(diméthylamino-2-propoxy)copper(II) ou $\text{Cu}(\text{dmap})_2$. Les mesures de pression de vapeur avec une cellule d'effusion d'Hertz-Knudsen et leur exploitation par la « méthode de la seconde loi de la thermodynamique », nous permettent de déterminer les propriétés thermodynamiques de la molécule et d'estimer l'enthalpie et l'entropie de la réaction de sublimation soient : $\Delta_r H_T^\circ = -121,18 \text{ kJ.mol}^{-1} \pm 61,05$ et $\Delta_r S_T^\circ = 0,36 \text{ kJ.mol}^{-1} \pm 0,18$ à une température moyenne $T^\circ = 345 \text{ K}$, ($\sim 72^\circ\text{C}$).

Nous avons étudié l'influence du dihydrogène sur la décomposition de la molécule de $\text{Cu}(\text{dmap})_2$ sur TiN, ainsi que son adsorption grâce à un balayage d' H_2 , préalable au dépôt de cuivre qui favorise la création de liaisons Ti-N-H, Ti-N-O-H, et augmente la densité de sites de nucléation. Le rôle déterminant de la vapeur d'eau a été illustré lors de dépôts de cuivre dans les TSV, dont la géométrie et le profil contribuent à la coalescence notamment en fond de via.

Afin de respecter notre cahier des charges liés aux spécificités de l'intégration 3D, nous avons défini une gamme de température de dépôt comprise entre 150°C et 225°C , correspondant au régime cinétique, qui permet à la fois un meilleur contrôle de la réaction de dépôt mais également l'obtention d'un dépôt de cuivre métallique pur, sans

contamination carbone ou oxygène. Dans ces conditions, le calcul de l'énergie d'activation nous donne une valeur de $E_a = 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 3 Torr sur TiN.

L'influence la pression a été mise en évidence par l'activation des processus de coalescence sur les flancs et le fond du TSV. L'intégration de la *seed layer* de cuivre déposée sur substrats 300mm à 175°C, 15 Torr en présence de dihydrogène et d'eau a été réalisée dans des TSV à fort facteur de forme. Ce film de cuivre conforme, continu et faiblement contraint assure le revêtement de TSV d'aspect ratio 12:1, soit 10µm de diamètre x 120µm de profondeur. Le remplissage électrolytique sans cavité a été réalisé dans des TSV AR 10:1 ; 10µm de diamètre x 100µm de profondeur. L'adhérence du cuivre sur le nitrure de titane a été évaluée et se révèle excellente après un recuit de stabilisation du cuivre à 400°C, pendant 30min, sous atmosphère réductrice N_2/H_2 .

Ces résultats illustrent l'intérêt de la technique de dépôt de cuivre par MOCVD, particulièrement pour les faibles épaisseurs déposées grâce à une conformité élevée, mais également pour la microstructure du cuivre, caractérisée par XRD le long des vias. Celle-ci présente une orientation préférentielle selon la direction $\langle 111 \rangle$, favorable à la résistance à l'électromigration. Cette microstructure est homogène le long du TSV et stable après un traitement thermique, contrairement au film de cuivre déposé par i-PVD, dont la microstructure évolue pendant le recuit d'une orientation suivant la direction $\langle 111 \rangle$ vers la direction $\langle 200 \rangle$.

Nous avons vu que la structure moléculaire du précurseur est un élément clé quant à la réussite du dépôt, pourtant le choix de complexes potentiels et disponibles à fort volume est relativement restreint. De ce fait, la technique de dépôt et la mise en œuvre doivent généralement s'adapter à la molécule commercialisée. Ceci représente un frein considérable face au développement d'alternatives de dépôt par voie chimique pour ce type d'application. Bien que la molécule de $\text{Cu}(\text{dmap})_2$ présente des propriétés intéressantes pour le dépôt de cuivre métallique pur, un développement concernant la synthèse est nécessaire pour une éventuelle application industrielle. Une utilisation sous forme liquide permettrait un meilleur contrôle de la réaction de dépôt grâce à une injection maîtrisée et une stabilité thermique plus élevée. Une optimisation de ses propriétés (volatilité, réactivité) par une modification de sa structure serait également intéressante à investiguer pour une étude de dépôt de cuivre avec cette « molécule 2.0 ».

Communication scientifique

- IMAPS 51th Symposium Oct. 2018 Pasadena. Article: “MOCVD Copper Metallization for High Aspect Ratios TSV 3D Integration”. Sabrina Fadloun, Dean Stephens, Patrice Gergaud, Elisabeth Blanquet, Thierry Mourier, Chris Jones, Steve Burgess, Amit Rastogi.
Prix : *“Outstanding Student Paper Award”*.
En cours de publication dans « Journal of Microelectronics and Electronic Packaging »
- Materials for Advanced Metallization, MAM, March 2018 Milano. Proceedings: « Low Temperature Fluorine-Free MOCVD Copper Seed Layer Deposition for High Aspect Ratio TSVs for 3D Integration”. Sabrina Fadloun, Dean Stephens, Elisabeth Blanquet, Thierry Mourier, Ioana Nuta, Chris Jones, Steve Burgess.
En cours de publication dans « Microelectronic engineering »
- European 3D Summit Jan. 2018 Dresden. Présentation: “Fluorine-Free MOCVD Copper Deposition for HAR TSV for 3D Integration”

Pédagogie scientifique

- **Depuis 2018** : Membre du comité scientifique du magazine « Sciences Actualités » - Cité des Sciences et de l'Industrie, Paris.
- **Depuis 2017** : Membre du comité scientifique d'Universcience : Palais de la Découverte/Cité des Sciences et de l'Industrie, Paris.
- **2017** : Lauréate du concours « Ma Thèse en 180 Secondes » (MT180).
Finale Nationale à Paris : 1^{er} Prix du Jury et Prix du Public.
Finale Internationale à Liège : Prix du Public.

RESUME

Les innovations issues du monde du semiconducteur évoluent vers de multiples applications et sont présentes dans de nombreux secteurs industriels, le médical, ou les biotechnologies. Leur déploiement a été obtenu grâce à une augmentation des performances des circuits intégrés (vitesse, consommation d'énergie), mais également grâce à une pluridisciplinarité permise par une intégration de fonctions hétérogènes rendue possible par une évolution des interconnexions et l'émergence des TSV : *Through-Silicon Vias*. Leurs dimensions micrométriques requièrent une métallisation adaptée au dépôt de cuivre, notamment par une couche dite « *seed layer* » qui joue le rôle de film conducteur nécessaire à l'amorçage de la réaction de dépôt électrolytique pour le remplissage des TSV, assurant l'acheminement du signal électrique sur l'ensemble de la puce. C'est dans ce contexte que le dépôt par voie chimique et notamment la MOCVD (*Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*) devient un candidat à fort potentiel pour le revêtement métallique de structure à géométrie complexe. Les éléments déterminants de cette technique de dépôt sont principalement le design du réacteur et la structure moléculaire du précurseur moléculaire choisi. Nous avons étudié les propriétés du bis(diméthylamino-2-propoxy)copper(II), commercialisé sous le nom de Cu(dmap)₂, ainsi que l'influence du dihydrogène et de l'eau lors de la réaction de dépôt de cuivre. Nous avons intégré ce film de cuivre métallique pur, continu, conforme, peu contraint dans des TSV de facteur de forme 10:1. Le remplissage électrolytique sans cavité révèle d'intéressantes propriétés de la molécule de Cu(dmap)₂ pour ce type d'application.

ABSTRACT

Emerging innovative technologies from the semiconductor industry in other various industrial activities, medical, or biotechnologies, have been achieved through higher integrated circuits performances (speed, power consumption). But also thanks to heterogeneous 3D integration and the evolution of interconnections like TSV: *Through-Silicon Vias*. The high aspect ratio requires a suitable metallization to the copper deposition and particularly with the seed layer which is the conductive film necessary to initiate the electrolytic deposition reaction for the filling of TSV, ensuring the electrical signal delivery on the entire chip. In this context, chemical deposition and specifically MOCVD (*Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*) is revealed as a high-potential candidate for the metal coating of complex geometry structure. Key factors of this deposition technique are mainly the design of the reactor and the molecular structure of the precursor. We studied the properties of bis (dimethylamino-2-propoxy)copper(II), marketed as Cu(dmap)₂, as well as the influence of hydrogen and water during the copper deposition reaction. We have integrated this pure, continuous, conformal, low-stressed metallic copper film into 10:1 form factor TSVs. The electrolytic plating without void highlights interesting properties of the Cu(dmap)₂ molecule for this kind of application.

RESUME

Les innovations issues du monde du semiconducteur évoluent vers de multiples applications et sont présentes dans de nombreux secteurs industriels, le médical, ou les biotechnologies. Leur déploiement a été obtenu grâce à une augmentation des performances des circuits intégrés (vitesse, consommation d'énergie), mais également grâce à une pluridisciplinarité permise par une intégration de fonctions hétérogènes rendue possible par une évolution des interconnexions et l'émergence des TSV : *Through-Silicon Vias*. Leurs dimensions micrométriques requièrent une métallisation adaptée au dépôt de cuivre, notamment par une couche dite « *seed layer* » qui joue le rôle de film conducteur nécessaire à l'amorçage de la réaction de dépôt électrolytique pour le remplissage des TSV, assurant l'acheminement du signal électrique sur l'ensemble de la puce. C'est dans ce contexte que le dépôt par voie chimique et notamment la MOCVD (*Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*) devient un candidat à fort potentiel pour le revêtement métallique de structure à géométrie complexe. Les éléments déterminants de cette technique de dépôt sont principalement le design du réacteur et la structure moléculaire du précurseur moléculaire choisi. Nous avons étudié les propriétés du bis(diméthylamino-2-propoxy)copper(II), commercialisé sous le nom de Cu(dmap)₂, ainsi que l'influence du dihydrogène et de l'eau lors de la réaction de dépôt de cuivre. Nous avons intégré ce film de cuivre métallique pur, continu, conforme, peu contraint dans des TSV de facteur de forme 10:1. Le remplissage électrolytique sans cavité révèle d'intéressantes propriétés de la molécule de Cu(dmap)₂ pour ce type d'application.

ABSTRACT

Emerging innovative technologies from the semiconductor industry in other various industrial activities, medical, or biotechnologies, have been achieved through higher integrated circuits performances (speed, power consumption). But also thanks to heterogeneous 3D integration and the evolution of interconnections like TSV: *Through-Silicon Vias*. The high aspect ratio requires a suitable metallization to the copper deposition and particularly with the seed layer which is the conductive film necessary to initiate the electrolytic deposition reaction for the filling of TSV, ensuring the electrical signal delivery on the entire chip. In this context, chemical deposition and specifically MOCVD (*Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*) is revealed as a high-potential candidate for the metal coating of complex geometry structure. Key factors of this deposition technique are mainly the design of the reactor and the molecular structure of the precursor. We studied the properties of bis (dimethylamino-2-propoxy)copper(II), marketed as Cu(dmap)₂, as well as the influence of hydrogen and water during the copper deposition reaction. We have integrated this pure, continuous, conformal, low-stressed metallic copper film into 10:1 form factor TSVs. The electrolytic plating without void highlights interesting properties of the Cu(dmap)₂ molecule for this kind of application.