

ECOLE CENTRALE DE LYON

THESE

Pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'ECOLE CENTRALE DE LYON

Discipline : Dispositifs de l'Electronique Intégrée

Spécialité : EEA

Par :

Stéphane ALLEGRET

**Etude d'électrodes métalliques à base de tungstène,
préparées par MOCVD, pour empilement de grille CMOS
de technologie sub-65 nm**

Directeur de thèse :

M. Guy HOLLINGER

Soutenue le 23 Mai 2006 devant la commission d'examen :

Jury

M. Gérard GUILLOT	<i>Professeur, LPM / CNRS, Villeurbanne</i>	Président
M. Alain DENEUVILLE	<i>Professeur, LEPES / CNRS, Grenoble</i>	Rapporteur
M. Bernard CHENEVIER	<i>Dir. de recherche, LMGP / CNRS, Grenoble</i>	Rapporteur
M. Daniel BENSAHEL	<i>Docteur, STMicroelectronics, Crolles</i>	Co-encadrant
M. François MARTIN	<i>Ingénieur, CEA-LETI, Grenoble</i>	Encadrant
M. Guy HOLLINGER	<i>Dir. de recherche, LEOM / CNRS, Ecully</i>	Dir. de thèse
M. David MARY	<i>Ingénieur, Tokyo Electron France, Meylan</i>	Invité

ECOLE CENTRALE DE LYON

THESE

Pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'ECOLE CENTRALE DE LYON

Discipline : Dispositifs de l'Electronique Intégrée

Spécialité : EEA

Par :

Stéphane ALLEGRET

**Etude d'électrodes métalliques à base de tungstène,
préparées par MOCVD, pour empilement de grille CMOS
de technologie sub-65 nm**

Directeur de thèse :

M. Guy HOLLINGER

Soutenue le 23 Mai 2006 devant la commission d'examen :

Jury

M. Gérard GUILLOT	<i>Professeur, LPM / CNRS, Villeurbanne</i>	Président
M. Alain DENEUVILLE	<i>Professeur, LEPES / CNRS, Grenoble</i>	Rapporteur
M. Bernard CHENEVIER	<i>Dir. de recherche, LMGP / CNRS, Grenoble</i>	Rapporteur
M. Daniel BENSAHEL	<i>Docteur, STMicroelectronics, Crolles</i>	Co-encadrant
M. François MARTIN	<i>Ingénieur, CEA-LETI, Grenoble</i>	Encadrant
M. Guy HOLLINGER	<i>Dir. de recherche, LEOM / CNRS, Ecully</i>	Dir. de thèse
M. David MARY	<i>Ingénieur, Tokyo Electron France, Meylan</i>	Invité

Avant-propos

Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'une convention CIFRE, financée par STMicroelectronics. A ce titre, je remercie les responsables de l'ANRT ainsi que Monsieur Joël MONNIER, directeur de la Central R&D de STMicroelectronics et du site de Crolles à l'heure où cette thèse a débutée et Monsieur Hervé MINGAM, responsable des modules avancés.

Je remercie également Monsieur Olivier DESMOLLIENS, Chef du département D2NT au CEA-LETI à Grenoble, qui m'a permis de bénéficier des infrastructures ainsi que de l'expertise de ce département. J'associe à ces remerciements Madame Marie-Noelle SEMERIA et Monsieur Thierry BILLON, pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire Front-End (LFE), anciennement Traitements Thermiques et Implantation (LTTI).

Je tiens à remercier les membres de mon jury de thèse, Messieurs Bernard CHENEVIER et Alain DENEUVILLE pour avoir accepté la délicate mission d'être rapporteurs, ainsi que Monsieur Gérard GUILLOT pour avoir examiné ce travail et présidé ce jury.

Je n'aurais sans doute pas effectué cette thèse si Monsieur Guy HOLLINGER, directeur du LEOM à l'Ecole Centrale de Lyon, n'avait pas fait part de mon intérêt pour la recherche industrielle à STMicroelectronics. Je tiens ici à lui exprimer ma sincère gratitude pour avoir accepté la responsabilité d'être mon directeur de thèse et pour avoir répondu présent lorsque je le sollicitais.

Je remercie également Monsieur Daniel BENSAHEL, responsable des modules avancés Front-End de STMicroelectronics, pour m'avoir permis de travailler sur un projet de recherche ambitieux, au sein d'une équipe sympathique et motivée.

J'exprime ma sincère reconnaissance à Monsieur François MARTIN, responsable des recherches menées sur les empilements de grille avancés, au sein du CEA-LETI, pour m'avoir encadré au quotidien au cours de ces trois années. J'ai toujours pu compter sur son soutien et bénéficier de son expérience et de sa connaissance approfondie des matériaux et procédés utilisés en microélectronique.

La majeure partie des résultats présentés dans ce mémoire de thèse a été obtenue grâce à de nombreuses coopérations et discussions, impliquant chercheurs et industriels implantés en France, au Japon et aux Etats-Unis. Ce travail de thèse a en effet été réalisé principalement dans le cadre d'un programme de développement commun (JDP) de matériaux de grille avancés, signé entre le CEA-LETI et Tokyo Electron (TEL). J'ai ainsi pu bénéficier, au cours de ces travaux, d'un véritable arsenal de compétences et de moyens, que ce soit pour l'élaboration de ces matériaux dans un équipement innovant (TEL-TRIAS), les caractérisations physico-chimiques et électriques ou bien encore la conception de dispositifs de tests (LETI/ST). Je tiens donc ici à remercier chaleureusement ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à rendre cette expérience enrichissante et inoubliable.

Je garderai un souvenir impérissable des différentes discussions, réunions et vidéoconférences que nous avons pu avoir, dans le cadre du JDP, avec nos partenaires de TEL, ainsi que de ma visite au TEL Technology Center America (TTCA) à Albany (USA). J'ai pris beaucoup de plaisir à participer à ce projet et je tiens à remercier sincèrement, pour leurs soutiens et leurs contributions, Yumiko KAWANO, Hideaki YAMASAKI, Gishi CHUNG et Toshikazu KUMAÏ (TEL-AT, Japon), Emmanuel GUIDOTTI et Gert LEUSINK (TEL-TTCA, USA) ainsi qu'Arnaud DUVAL et David MARY (TEL-France). Je remercie particulièrement David MARY pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je veux également remercier toutes les personnes que j'ai cotoyées au LETI, que ce soit en salle blanche, pour la préparation des échantillons ou bien en dehors, pour les différentes caractérisations effectuées. J'ai particulièrement apprécié les discussions échangées avec Maurice RIVOIRE et Pascal BESSON, experts respectivement en CMP (Polissage mécano-chimique) et en gravure humide/nettoyage. Je les remercie chaleureusement, ainsi que leurs collègues (Sylvie FAVIER, Christine DINARDO, Amélie TOZZO, Jean-François LUGAND, Daniel SCEVOLA), pour les services qu'ils m'ont rendus.

J'associe à ces remerciements les personnes qui ont développé et qui font fonctionner les filières technologiques Damascene au LETI, Sophie DESCOMBES, Yves MORAND, Bernard GUILLAUMOT et Laurent BREVARD, ainsi qu'Andy ZAUNER, Chris HOBBS et Pierre PERREAU à Crolles 2.

J'ai également pu compter, au fil de ces trois années, sur le support de nombreuses personnes pour m'aider à caractériser les films minces et les dispositifs électriques réalisés au LETI. J'aimerais remercier :

- Jérôme MITARD, Vincent VIDAL, Xavier GARROS, Alain TOFFOLI et Charles LEROUX pour le temps et l'énergie qu'ils ont consacrés aux caractérisations électriques C(V) et I(V) des dispositifs tests,
- Olivier RENAULT, Eugénie MARTINEZ et Denis ROUCHON pour les analyses XPS et Auger,
- Guy ROLLAND et Michel BURDIN pour les nombreuses analyses XRD,
- Philippe HOLLIGER et Frédéric LAUGIER pour les analyses SIMS, dont la quantité s'est également avérée importante,
- François PIERRE pour les analyses RBS et NRA,
- Anne-Marie PAPON et Jean-Paul BARNES pour les analyses fines en TEM et EELS.

J'ai évolué au cours de cette thèse au sein du laboratoire Front-End au LETI et je ne peux oublier de remercier les différentes personnes de ce laboratoire qui m'ont apporté leur aide et m'ont encouragé : Véronique CARRON, Marie Christine CLAUDEL-ROURE, Delphine AIME, Karen DABERTRAND, Sandrine LHOSTIS, Pierre MUR, Jean-Michel HARTMANN, Jean-François DAMLENCOURT, Nicolas BUFFET, Yannick LE TIEC, Yves CAMPIDELLI, Vincent COSNIER, Olivier KERMARREC, Aomar HALIMAOUÏ et Serge BLONKOWSKI.

Je salue également Frédéric FILLOT, qui a effectué sa thèse au LETI sur des électrodes métalliques en TiN, avec qui j'ai pu échangé de nombreuses discussions.

Pour terminer, j'adresse de chaleureux remerciements aux différentes personnes qui ont permis, au jeune breton que je suis, de découvrir une belle région et d'y passer de très bons moments :

- Jean-François DAMLENCOURT, qui m'a initié à la pratique de l'escalade.
- Yves CAMPIDELLI, Franck CHEVALIER et Marc PONS, mes compagnons de cordée.
- Benoit VANDELLE, partenaire de tennis.
- Mes collègues et amis thésards, Guillaume PIN et Yann BOGUMILOWICZ.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	13
---------------------	-----------

CHAPITRE 1 : La grille métallique et les technologies CMOS	17
---	-----------

I. INTERETS ET ENJEUX DE LA GRILLE METALLIQUE	19
I.1. Le transistor MOS et les modules « <i>Front-End</i> »	19
I.2. La déplétion de grille	20
I.3. Critères de sélection des grilles métalliques	21
I.3.1. Le travail de sortie	21
a. <i>Définition</i>	21
b. <i>Spécifications</i>	21
c. <i>Influence du diélectrique de grille : « Le Fermi-Level Pinning »</i>	22
d. <i>Méthode de mesure</i>	24
I.3.2. Compatibilité avec les procédés de fabrication CMOS	30
a. <i>Stabilité thermique</i>	30
b. <i>Compatibilité thermodynamique</i>	30
c. <i>Techniques de dépôt</i>	30
I.4. Conclusion	31
II. ETAT DE L'ART	32
II.1. Candidats potentiels	32
II.1.1. L'électrode de référence : le nitrure de titane TiN	32
II.1.2. Les candidats nMOS	33
II.1.3. Les candidats pMOS	34
II.2. Schémas d'intégration	35
II.2.1. Intégration de grilles duales	35
II.2.2. Alliages métalliques et interdiffusion	36
II.2.3. La grille totalement siliciurée (TOSI / FUSI)	38
II.2.4. Modulation du travail de sortie du molybdène	39
II.3. Conclusion	39
III. INTERETS DU TUNGSTENE	40
III.1. Propriétés du tungstène	40
III.1.1. <i>Stabilité thermique</i>	41
III.1.2. <i>Travail de sortie</i>	41
III.2. Intégration du tungstène en technologie DRAM	43
III.3. Techniques de dépôt	45
III.3.1. <i>Limitation des procédés de dépôt usuels</i>	45
III.3.2. <i>Intérêt de la chimie carbonyle</i>	46
III.4. Problématique de la thèse	48

I. PROCEDURE EXPERIMENTALE	53
I.1. Conditions de croissance	53
I.2. Dispositifs et tests électriques	53
II. ETUDE DE LA CROISSANCE DE FILMS DE TUNGSTENE	54
II.1. Morphologie	54
II.1.1. Homogénéité	54
II.1.2. Structure cristalline et orientation préférentielle	55
II.2. Pureté	57
II.2.1. Phase de nucléation	57
II.2.2. Phase de croissance	60
II.3. Résistivité	62
II.3.1. Résistivité et taille des grains	62
II.3.2. Résistivité après recuit	64
II.4. Conclusion	65
III. CARACTERISATIONS ELECTRIQUES C(V)	66
III.1. Etude du module de grille SiO ₂ /W	66
III.1.1. Evaluation du travail de sortie effectif du tungstène sur SiO ₂	66
III.1.2. Compatibilité avec SiO:N	67
III.2. Etude du module de grille HfO ₂ /W	68
III.2.1. Evaluation du travail de sortie effectif du tungstène sur HfO ₂	68
III.2.2. Discussions	71
III.3. Etude du module de grille Hf _{1-x} Si _x O _y N _z /W	74
III.3.1. Impact de la nitruration de Hf _{1-x} Si _x O _y sur le travail de sortie effectif du tungstène	74
III.3.2. Discussions	75
III.4. Conclusion	78
IV. CARACTERISATIONS ELECTRIQUES I(V)	79
IV.1. Courants de fuite et diélectrique de grille	79
IV.2. Comparaison avec une électrode de grille TiN	80
V. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	81

I. INTRODUCTION	85
II. ETUDE DE LA CROISSANCE DE FILMS DE NITRURE DE TUNGSTENE	85
II.1. Conditions de croissance	85
II.2. Influence du débit d'ammoniac	86
II.2.1. Morphologie	86

II.2.2. Stoechiométrie et impuretés	89
II.2.3. Résistivité	91
II.2.4. Discussions	91
II.3. Influence du débit de $W(CO)_6$	93
II.3.1. Morphologie	94
II.3.2. Stoechiométrie et impuretés	96
II.3.3. Résistivité	99
II.3.4. Conclusion	100
II.4. Influence du diélectrique de grille	101
II.4.1. Morphologie	102
II.4.2. Stoechiométrie et impuretés	111
II.4.3. Résistivité	113
II.4.4. Stabilité thermique et dénudation	114
III. APPLICATION EN TANT QU'ÉLECTRODE DE GRILLE	118
III.1. Evaluation du travail de sortie effectif de film de nitrure de tungstène	118
III.1.1. Etude du module de grille HfO_2 -ALD/ WN_x	118
III.1.2. Etude du module de grille $Hf_{1-x}Si_xO_yN_z/WN_x$	120
III.2. Influence du « <i>capping-layer</i> »	122
III.2.1. Stabilité thermique du module de grille SiO_2/WN_x	122
III.2.2. Stabilité thermique du module de grille HfO_2 -ALD/ WN_x	123
III.3. Influence de la température de dépôt	125
III.3.1. Caractérisations électriques C(V)	125
III.3.2. Caractérisations électriques I(V)	126
III.4. Influence de la stoechiométrie des films	127
III.4.1. Caractérisations électriques C(V)	127
III.4.2. Caractérisations électriques I(V)	129
IV. APPLICATION EN TANT QUE BARRIÈRE DE DIFFUSION	129
IV.1. Introduction	129
IV.2. Influence de l'épaisseur de l'électrode de grille en tungstène	130
IV.3. Etude de l'empilement W/WN_x /Poly-Si	131
V. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	134
<i>CHAPITRE 4 : Elaboration et caractérisation de films de siliciure de tungstène</i>	<i>137</i>

I. INTRODUCTION	139
II. ETUDE DE LA CROISSANCE DE FILMS DE SILICIURE DE TUNGSTÈNE	139
II.1. Etude de films élaborés à forte pression de dépôt	139
II.1.1. Conditions de croissance	139
II.1.2. Stoechiométrie et impuretés	141
II.1.3. Morphologie et structure cristalline	144

II.1.4. Stabilité thermique	145
II.1.5. Résistivité	147
II.1.6. Discussions	148
II.2. Etude de films élaborés à faible pression de dépôt	148
II.2.1. Conditions de croissance	148
II.2.2. Stoechiométrie et impuretés	149
II.2.3. Morphologie et structure cristalline	150
II.2.4. Résistivité	152
II.3. Perspectives	152
III. APPLICATION EN TANT QU'ÉLECTRODE DE GRILLE	153
III.1. Stabilité thermique sur oxyde mince	153
III.2. Evaluation du travail de sortie effectif d'une électrode en siliciure de tungstène en fonction du diélectrique de grille	154
III.3. Impact de la composition des films sur le travail de sortie effectif	155
IV. APPLICATION EN TANT QUE BARRIÈRE DE DIFFUSION	157
V. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	158
 <i>CONCLUSION</i>	 <i>161</i>
<hr/>	
<i>ANNEXE 1 : Schéma simplifié d'élaboration de cavités par un procédé Damascène</i>	<i>167</i>
<hr/>	
<i>ANNEXE 2 : Elaboration de capacités MIS à partir de cavités Damascène</i>	<i>169</i>
<hr/>	
<i>ANNEXE 3 : Formation d'un profil graduel d'épaisseur d'oxyde sur une plaque de silicium 200 mm (procédé biseau d'oxyde)</i>	<i>171</i>
<hr/>	
<i>REFERENCES</i>	<i>173</i>
<hr/>	

Introduction

Les dispositifs électroniques ont de nos jours une importance économique et stratégique considérable. Ils jouent de plus en plus un rôle clef dans la réalisation et le fonctionnement d'un grand nombre de biens de consommation. Leur importance est née avec la découverte du transistor dont le concept date des années 30 [Lilienfeld 28]. Le développement de l'industrie de la microélectronique s'est par la suite accéléré avec, dans les années 70, l'arrivée des circuits intégrés. Au fil des années, l'industrie de la microélectronique s'est concentrée sur trois objectifs afin de garantir sa croissance : réaliser des composants électroniques toujours plus petits, plus rapides et moins chers.

Le transistor MOS (*Metal-Oxide-Semiconductor*) est le dispositif élémentaire de ces composants. Jusqu'à présent, la réduction des dimensions des transistors MOS s'est effectuée de façon continue, selon la célèbre loi de Moore, qui prévoit un doublement du nombre de transistors par circuit intégré tous les 18 mois. Cette évolution technologique fulgurante est en grande partie due à une maîtrise accrue des technologies silicium, semi-conducteur constituant le cœur des dispositifs MOS. Les avancées phénoménales dans les techniques de photolithographie, qui consiste à graver des motifs dans le silicium, ont ainsi permis de diminuer la taille des transistors MOS de plusieurs micromètres dans les années 1970 à moins de 100 nanomètres actuellement.

Cependant, l'optimisation des performances des générations sub-65 nm est fortement dépendante de changements significatifs d'une part des matériaux constitutifs mais également de l'architecture de ces dispositifs. Ces ruptures technologiques sont dictées par les limites physiques des matériaux utilisés jusqu'à présent et par l'apparition de phénomènes quantiques perturbant le fonctionnement du transistor.

Parmi les différents axes de recherche étudiés actuellement, l'optimisation du module de grille des transistors MOS est une des thématiques les plus critiques. La SIA (*Semiconductor Industry Association*), consortium qui regroupe les principaux acteurs de l'industrie de la microélectronique, prévoit en effet pour la génération 45 nm, que l'épaisseur de l'oxyde de grille devra être inférieure à 1 nanomètre [SIA 04]. Cependant, pour une telle épaisseur, les propriétés d'isolant de l'oxyde de silicium SiO_2 sont remises en cause par l'apparition de courants de fuite par effet tunnel importants, détériorant ainsi le fonctionnement et la fiabilité des transistors MOS. C'est ainsi que depuis une dizaine d'années, des recherches intensives sont entreprises pour identifier des diélectriques alternatifs, à haute constante diélectrique (*high-k*).

Outre les limitations de l'oxyde de silicium, l'utilisation d'électrodes de grille en silicium poly-cristallin dopées induit également un phénomène de déplétion de grille. Ce phénomène correspond à l'apparition d'une zone dépourvue de porteurs à l'interface électrode/isolant qui augmente l'épaisseur effective de l'oxyde de grille, annihilant en partie les efforts portés sur la réduction de cette dimension. Afin de supprimer cet effet, d'autant plus délétère que l'épaisseur

d'oxyde de grille visée est faible, l'utilisation d'électrodes de grille à caractère métallique s'avère nécessaire.

C'est dans ce contexte, où les matériaux traditionnels constituant le module de grille présentent des limites physiques importantes à la réduction de la taille des transistors MOS, que s'inscrit ce travail de thèse. Il consiste plus précisément à évaluer la potentialité de matériaux métalliques pour remplacer le silicium poly-cristallin en tant qu'électrodes de grille.

Ce remplacement implique que les candidats sélectionnés remplissent un certain nombre de critères, comme nous le verrons dans le premier chapitre de ce manuscrit. Le travail de sortie de l'électrode est un critère primordial car il impacte directement la tension de seuil et donc le fonctionnement des transistors MOS. Nous présenterons au cours de cette section, la méthode que nous avons adoptée pour mesurer cette grandeur. Les électrodes métalliques doivent également être inertes vis à vis du diélectrique de grille et pouvoir supporter les différents traitements thermiques ou chimiques employés lors de la fabrication des transistors MOS. L'inertie de l'électrode implique également que la méthode de dépôt utilisée ne provoque pas de dégradation des propriétés du diélectrique de grille mince, sous-jacent.

La réalisation de dispositifs CMOS, c'est à dire qui combinent à la fois des transistors nMOS et pMOS nécessite d'identifier deux électrodes présentant des travaux de sortie adaptés aux spécifications établies. Il est également souhaitable de pouvoir intégrer ces électrodes le plus simplement possible. Nous présenterons à cet effet les principaux candidats et schémas d'intégration établis à ce jour.

Nous énoncerons finalement les motivations qui nous ont poussé à étudier plus particulièrement des films minces à base de tungstène, préparés par CVD par pyrolyse du précurseur hexacarbonyle de tungstène ($W(CO)_6$).

Le second chapitre de ce manuscrit a pour objectif de valider l'intérêt de ce type de précurseur, peu utilisé en microélectronique, en évaluant des électrodes de grille en tungstène pur. Dans un premier temps, nous déterminerons les propriétés physico-chimiques de films minces, préparés en se basant sur les travaux pionniers d'une équipe de recherche d'IBM [Kaplan 70]. Une attention particulière sera portée sur la cristallinité et la pureté des films minces élaborés. Le travail de sortie du tungstène sera ensuite évalué lorsqu'il est déposé sur le diélectrique de grille usuel SiO_2 ainsi que sur des diélectriques *high-k* à base d'hafnium. Les valeurs déterminées par tests électriques $C(V)$ seront comparées en fonction du diélectrique de grille et corrélées aux propriétés physico-chimiques des films de tungstène élaborés. La stabilité thermique des modules de grille ainsi constitués sera également examinée.

Dans le troisième volet de ce manuscrit, la faisabilité de films de nitrure de tungstène à partir de $W(CO)_6$ et d'ammoniac NH_3 sera évaluée, non seulement pour des applications en tant qu'électrode de grille mais également en tant que barrière de diffusion dans le cadre de l'intégration d'une électrode en tungstène pur. La croissance des films de nitrure de tungstène sera étudiée en faisant varier d'une part le débit d'ammoniac et d'autre part le débit de précurseur hexacarbonyle de tungstène afin de déterminer s'il est possible d'obtenir des alliages, purs et homogènes, dont la stoechiométrie peut être modulée. Nous comparerons également la croissance et la stabilité thermique des films de nitrure de tungstène en fonction du diélectrique sous-jacent, sur SiO_2 et sur diélectriques *high-k* à base d'hafnium.

Dans un second temps, les propriétés d'électrode de grille des films de nitrure de tungstène seront déterminées et comparées à celles d'une électrode de grille en tungstène pur. Une attention particulière sera portée sur l'impact de la composition des électrodes en nitrure de tungstène sur les propriétés des modules de grille élaborés. Nous verrons également par quel moyen la stabilité thermique des films de nitrure de tungstène peut être améliorée. Finalement, nous utiliserons un film de nitrure de tungstène en tant que barrière de diffusion entre une électrode de grille en tungstène pur et un film de silicium poly-cristallin. Cette étude nous permettra de déterminer l'épaisseur de tungstène minimale pour fixer son travail de sortie.

Le quatrième et dernier chapitre de ce manuscrit sera consacré à l'étude de films de siliciure de tungstène préparés à partir d'hexacarbonyle de tungstène et de silane SiH_4 . Ces alliages, contrairement aux films de nitrure de tungstène, seront élaborés par dépôts alternés de laminates de tungstène et de silicium. La croissance des films de siliciure de tungstène sera étudiée sur SiO_2 en fonction de la pression de dépôt. La composition et la structure cristalline des films seront déterminées afin d'établir d'une part s'il est possible d'obtenir des composés de stoechiométrie variable, exemptes d'impuretés et d'autre part, si les laminates déposés se mélangent pour former des phases de siliciure de tungstène. Ces films seront finalement étudiés en tant qu'électrode de grille dans le but de confirmer l'intérêt du précurseur $\text{W}(\text{CO})_6$ par rapport au précurseur WF_6 pour déposer des films WSi_x qui n'affectent pas l'intégrité du diélectrique de grille sous-jacent lors de traitements thermiques effectués à haute température. Nous examinerons également s'il existe une relation entre la composition et le travail de sortie des films WSi_x .

Chapitre 1

La grille métallique et les technologies CMOS

L'utilisation d'électrodes de grille en silicium poly-cristallin dopé représente un frein pour la miniaturisation des transistors MOS au delà du nœud technologique 65 nanomètres. La déplétion de porteurs des grilles en Poly-Si, implique pour de telles dimensions une dégradation significative du courant circulant dans le canal du transistor en régime d'inversion. L'introduction d'électrodes de grille métalliques dans les technologies CMOS apparaît alors nécessaire pour éviter ce phénomène.

L'identification et l'intégration de matériaux métalliques constituent néanmoins un véritable challenge étant donné les différentes contraintes imposées par la réalisation et l'optimisation des performances des dispositifs CMOS. Les métaux ou alliages sélectionnés devront ainsi présenter un travail de sortie adapté aux tensions de seuil visées et une stabilité thermique élevée, déposés sur des isolants de grille de quelques nanomètres d'épaisseur. Ce dernier point est d'autant plus crucial que la silice, isolant de grille conventionnel, tend à être remplacée par des diélectriques à forte permittivité (high-k) pour des épaisseurs inférieures à 2 nanomètres.

Les recherches menées dans cette perspective ont été principalement focalisées sur l'étude des métaux de transition et de leurs alliages ainsi que sur la faisabilité d'intégrer deux électrodes de grille le plus simplement possible dans des dispositifs CMOS.

Le tungstène est un candidat attractif au regard de ses propriétés physiques, son utilisation étant de plus largement répandue en microélectronique, notamment pour les technologies DRAM. Néanmoins, les techniques de dépôt usuelles comme la PVD ou la réduction de précurseurs halogénés par CVD sont difficilement applicables à des dépôts sur des oxydes aussi minces. La pyrolyse de précurseurs carbonyles par CVD apparaît alors comme une solution alternative pour la réalisation de grille métallique à base de tungstène.

I. INTERETS ET ENJEUX DE LA GRILLE METALLIQUE	19
I.1. Le transistor MOS et les modules « Front-End »	19
I.2. La déplétion de grille	20
I.3. Critères de sélection des grilles métalliques	21
I.3.1. Le travail de sortie	21
<i>a. Définition</i>	21
<i>b. Spécifications</i>	21
<i>c. Influence du diélectrique de grille : le « Fermi-level pinning »</i>	22
<i>d. Méthode de mesure</i>	24
I.3.2. Compatibilité avec les procédés de fabrication CMOS	30
<i>a. Stabilité thermique</i>	30
<i>b. Compatibilité thermodynamique</i>	30
<i>c. Techniques de dépôt</i>	30
I.4. Conclusion	31
II. ETAT DE L'ART	32
II.1. Candidats potentiels	32
II.1.1. L'électrode de référence : le nitrure de titane TiN	32
II.1.2. Les candidats nMOS	33
II.1.3. Les candidats pMOS	34
II.2. Schémas d'intégration	35
II.2.1. Intégration de grilles duales	35
II.2.2. Alliages métalliques et interdiffusion	36
II.2.3. La grille totalement siliciurée (TOSI / FUSI)	38
II.2.4. Modulation du travail de sortie du molybdène	39
II.3. Conclusion	39
III. INTERETS DU TUNGSTENE	40
III.1. Propriétés du tungstène	40
III.1.1. Stabilité thermique	41
III.1.2. Travail de sortie	41
III.2. Intégration du tungstène en technologie DRAM	43
III.3. Techniques de dépôt	45
III.3.1. Limitation des procédés de dépôt usuels	45
III.3.2. Intérêt de la chimie carbonyle	46
III.4. Problématique de la thèse	48

I. INTERETS ET ENJEUX DE LA GRILLE METALLIQUE

I.1. Le transistor MOS et les modules « Front-End »

Le principe de fonctionnement d'un transistor MOS à effet de champ consiste à moduler la circulation d'un courant à la surface d'un semi-conducteur par l'application d'un champ électrique perpendiculaire à la direction de mouvement des charges mobiles. Ce champ électrique est contrôlé par une électrode appelée la grille, à travers une couche isolante, le diélectrique de grille. La circulation des charges mobiles s'effectue dans le canal, entre deux électrodes appelées source et drain (Figure 1-1). Suivant le type de porteurs assurant le passage du courant, on distingue les transistors nMOS (électrons) et les transistors pMOS (trous). On peut également classer les transistors MOS en deux catégories selon que le courant circule (à désertion) ou ne circule pas (à enrichissement) en l'absence de polarisation de grille V_G .

Dans le cas d'un transistor nMOS à enrichissement, un potentiel de grille V_G négatif a pour effet d'attirer les trous, porteurs majoritaires du substrat p, à l'interface diélectrique/substrat. Le semi-conducteur est en régime d'accumulation. Lorsque V_G augmente, les trous sont repoussés dans le volume du substrat. Le semi-conducteur est alors en déplétion. Si V_G continue à croître, des électrons, porteurs minoritaires du substrat, peuvent circuler de la source vers le drain, formant une très fine couche de charges mobiles négatives, le canal, à la surface du semi-conducteur. Le transistor MOS est en régime d'inversion ou régime passant. La tension à appliquer à la grille pour initier la formation du canal de conduction est définie comme la tension de seuil V_{TH} du transistor MOS.

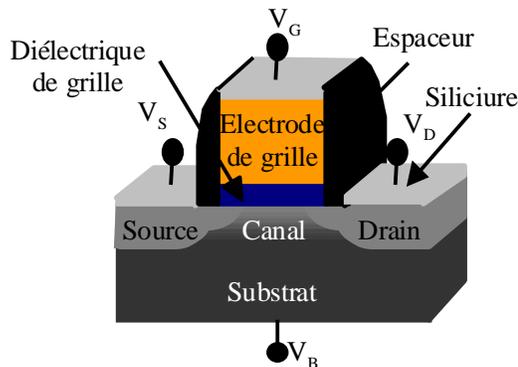


Figure 1-1 : Schéma d'un transistor MOS représentant l'association des modules « Front-End »

La structure d'un transistor MOS peut être représentée schématiquement par l'association de trois modules technologiques « Front-End » : le module de grille, celui des jonctions et enfin le module du canal. Ces modules sont définis par opposition aux modules « Back-End », qui ont pour but de connecter les transistors MOS pour réaliser des dispositifs CMOS.

- ✓ Le module du canal représente la région du substrat semi-conducteur, où circulent les charges. Le substrat est dopé de type p pour un nMOS et n pour un pMOS. Le canal de conduction se forme à l'interface avec le diélectrique de grille dans le cas d'un transistor MOS à enrichissement.
- ✓ Le module des jonctions est constitué des régions source et drain, fortement dopées de type N^+ pour les nMOS et de type P^+ pour les pMOS. Le siliciure, le plus souvent $CoSi_2$, présent au dessus des électrodes source/drain et grille est utilisé pour réduire la résistance de contact.
- ✓ Le module de grille est composé de l'électrode de grille, commande du transistor, déposée sur le diélectrique de grille qui l'isole du canal de conduction. L'électrode de grille est isolée électriquement des jonctions source et drain par l'intermédiaire d'espaceurs diélectriques formés sur les flancs de la grille. On distingue les grilles de type P^+ pour les pMOS et de type N^+ pour les nMOS.

I.2. La déplétion de grille

Le silicium poly-cristallin (Poly-Si) est l'électrode de grille conventionnelle des transistors MOS. Le Poly-Si est un semi-conducteur qui possède de bonnes propriétés de conduction électrique lorsqu'il est dopé par des impuretés comme le bore pour les grilles de type P⁺ et le phosphore pour les grilles de type N⁺. Le comportement électrique des grilles Poly-Si dopées reste toutefois régi par les mêmes principes physiques que le substrat silicium (accumulation, déplétion).

La déplétion de grille correspond à la zone de charge d'espace qui se forme dans le Poly-Si à l'interface avec le diélectrique de grille, lorsque le transistor est en régime d'inversion. Le terme W_{pd} (Figure 1-2) représente l'étendue de cette zone de charge d'espace, dépourvue de porteurs. Elle peut être assimilée à une capacité parasite connectée en série avec celles de l'oxyde et du substrat.

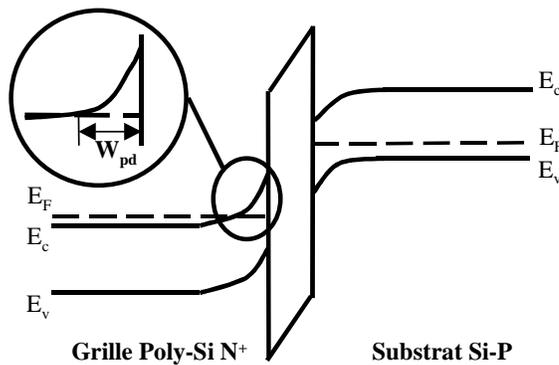


Figure 1-2 : Diagramme de bande en régime de forte inversion pour une structure MOS PolySi N⁺/Oxyde/Si-p

L'impact de cette capacité parasite est d'autant plus significatif que l'épaisseur de l'isolant de grille est faible. Pour les dispositifs de technologie CMOS 45 nm, l'épaisseur d'oxyde attendue est comprise entre 0,7 et 0,9 nm [SIA 04]. La déplétion de grille en Poly-Si entraîne une chute de la capacité de grille du transistor en régime d'inversion (Figure 1-3) qui correspond à une augmentation effective de l'épaisseur du diélectrique de grille, notée CET (*Capacitance Equivalent Thickness*), de près de 50 % (0,4 nm).

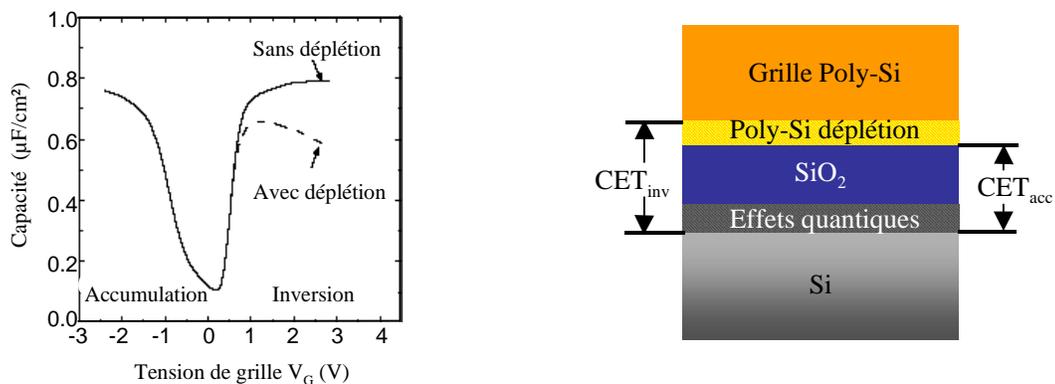


Figure 1-3 : Impact de la déplétion de grille sur les caractéristiques C-V d'un transistor MOS

Dans un premier temps, ce phénomène de déplétion peut être minimisé en augmentant la densité des dopants implantés et ainsi la densité de porteurs dans le Poly-Si. Cependant, cette stratégie reste limitée par la pénétration des dopants à travers l'oxyde mince, particulièrement dans le cas des grilles P⁺ dopées au bore, élément léger, de faible rayon atomique. La diffusion du bore, activée lors de recuit haute température, induit une dégradation de la qualité de l'oxyde ainsi qu'une pollution du canal, conduisant d'une part à des instabilités de la tension de seuil et d'autre part à une diminution de la mobilité des porteurs.

Le remplacement des électrodes en silicium poly-cristallin devient alors incontournable pour optimiser les performances des dispositifs de technologie CMOS sub-65 nm où l'on tend à utiliser des diélectriques de grille d'épaisseur inférieure au nanomètre. C'est ainsi qu'est apparu l'intérêt porté aux grilles métalliques. Les métaux possèdent par définition, un nombre de porteurs ($\geq 10^{21}/\text{cm}^3$) supérieur à celui du Poly-Si dopé ($\leq 10^{20}/\text{cm}^3$). La grille métallique, de par sa nature, permet donc d'éliminer les effets de déplétion de grille et de pénétration du bore mais aussi de réduire de façon importante la résistivité de la grille. Cependant, d'importants challenges doivent être surmontés avant qu'une technologie intégrant des grilles métalliques puisse être considérée comme viable pour la fabrication de dispositifs CMOS.

I.3. Critères de sélection des grilles métalliques

I.3.1. Le travail de sortie

a. Définition

Le travail de sortie d'un métal, est défini par l'énergie nécessaire pour extraire un électron du niveau de Fermi vers le niveau du vide. Le niveau du vide est considéré comme l'énergie d'un électron au repos suffisamment éloigné à l'extérieur de la surface métallique pour pouvoir négliger la force électrostatique image sur l'électron – soit à plus de 10 nanomètres de la surface [Kittel 98]. Cette définition théorique est relative à une surface métallique formant une interface avec le vide.

Un métal peut être considéré comme un réseau d'ions positifs dans lequel circulent des électrons, quasiment libres. Dans le cas d'une surface métallique, ce cortège électronique tend à s'étendre en dehors de la surface du métal du fait de l'environnement asymétrique des ions positifs de surface, avec le vide d'un côté et le substrat (volume du métal) de l'autre [Wigner 35]. Ce phénomène est appelé relaxation de la densité électronique et influe directement sur le travail de sortie d'un métal.

Cette définition implique que le travail de sortie est fortement dépendant de l'environnement chimique des ions métalliques ainsi que de leur arrangement. La variation du travail de sortie d'un métal est alors principalement due à une modification de la relaxation de la densité électronique de la surface métallique induite par la formation de dipôles.

b. Spécifications

L'impact majeur de l'électrode de grille sur le fonctionnement d'un transistor MOS repose sur le contrôle de la tension de seuil qui peut être exprimée pour un dispositif nMOS par [Sze 81] :

$$V_{TH} = V_{fb} + 2\phi_B + \frac{\sqrt{4eN_A\epsilon_{Si}\phi_B}}{C_{ox}} \quad \text{Equation 1-1}$$

où ϵ_{Si} représente la constante diélectrique du silicium, e la charge électrique élémentaire, N_A la concentration de dopants dans le canal, ϕ_B la différence de niveau de Fermi intrinsèque et après dopage du semi-conducteur et C_{ox} , la capacité de grille. Dans cette expression, la tension de bandes plates notée V_{fb} , représente la tension à appliquer entre l'électrode de grille et le substrat semi-conducteur pour éliminer toute courbure de bande de la structure MOS. Elle dépend de la différence des travaux de sortie de la grille et du substrat, notée ϕ_{ms} , ainsi que de la présence de charges dans l'isolant, dont la densité volumique est notée $\rho(x)$. L'expression de la tension de bandes plates d'une structure MOS peut être décrite par la relation de Poisson :

$$V_{fb} = \phi_{ms} - \frac{1}{\epsilon_{ox}} \int_0^{T_{ox}} x \rho(x) dx \quad \text{Equation 1-2}$$

où ϵ_{ox} et T_{ox} représentent respectivement la constante diélectrique et l'épaisseur de l'isolant de grille. La tension de seuil d'un transistor MOS est ainsi directement contrôlée par l'électrode de grille, par le biais de la différence des travaux de sortie de la grille ϕ_m et du substrat ϕ_s .

Le travail de sortie d'un substrat silicium dopé de type p, possédant une concentration de dopants N_A , peut être exprimé par :

$$\phi_{\text{Si},p} = \chi_{\text{Si}} + \frac{E_{g,\text{Si}}}{2e} + \frac{k_B T}{e} \ln\left(\frac{N_A}{n_{i,\text{Si}}}\right) \quad \text{Equation 1-3}$$

où χ_{Si} représente l'affinité électronique du silicium (4,05 V), $E_{g,\text{Si}}$, sa largeur de bande interdite (notée *gap*, égale à 1,12 eV) et $n_{i,\text{Si}}$ la concentration de porteurs intrinsèques du silicium ($1,4^{E10}/\text{cm}^3$). Les valeurs données ci-dessus sont définies pour une température de 300°K ($k_B T \approx 25$ meV). Les substrats silicium des transistors MOS possèdent généralement des concentrations de dopants comprises entre 1^{E16} et $1^{E18}/\text{cm}^3$.

Afin d'atteindre des tensions de seuil faibles ($\approx 0,2$ V) et symétriques pour les dispositifs nMOS et pMOS élaborés sur silicium massif (notés *bulk*), les grilles métalliques doivent posséder des travaux de sortie, ϕ_m , proches des bandes de conduction et de valence du silicium (Figure 1-4), c'est à dire entre 4,1 et 4,3 V pour les grilles de type N^+ et entre 5 et 5,2 V pour les grilles de type P^+ [De 00].

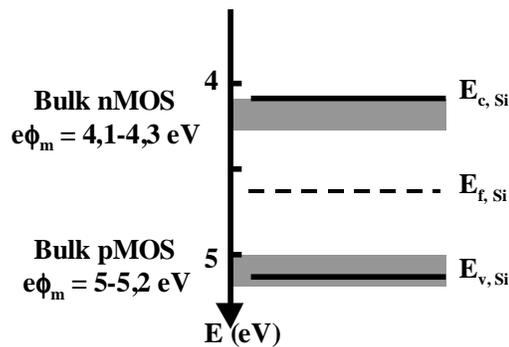


Figure 1-4 : Travaux de sortie des électrodes de grille optimales pour les transistors MOS sur silicium massif (*bulk*) [De 00]

Les architectures innovantes de transistors réalisés sur film mince de silicium faiblement dopé voire intrinsèque (FDSOI, double grille), requièrent quant à elles, des grilles métalliques dont le travail de sortie est égal à 4,4 V et 4,8 V pour les dispositifs nMOS et pMOS respectivement [Chang 00].

c. Influence du diélectrique de grille : le « Fermi-level pinning »

Parallèlement à l'évaluation d'électrodes de grille alternatives au Poly-Si, le remplacement de l'oxyde de silicium SiO_2 , diélectrique de grille usuel des transistors MOS, par des diélectriques à haute permittivité, notés *high-k*, s'avère de plus en plus imminent afin de réduire les courants de fuite des structures MOS lorsque l'épaisseur de l'oxyde de grille est inférieure à 2 nanomètres.

L'un des paramètres les plus importants à considérer lors de la sélection de grille métallique est la variation du travail de sortie de l'électrode déposée sur un diélectrique par rapport à sa valeur théorique mesurée dans le vide, phénomène communément nommé « *Fermi-level pinning* » ou accrochage du niveau de Fermi de l'électrode métallique.

Cette variation résulte de la formation de dipôles à l'interface métal/diélectrique, dont l'origine est souvent décrite par la théorie des états intrinsèques (MIGS : *Metal Induced Gap States*), modèle initialement développé pour l'étude des contacts métal/semi-conducteur [Heine 65]. Ce modèle attribue la création de dipôles à la présence d'états d'interface chargés, dans la bande d'énergie interdite (*gap*) de l'isolant et dont la distribution dépend uniquement de la nature du diélectrique [Robertson 00].

L'existence de ces états d'interface peut être assimilée à la présence de liaisons non satisfaites ou de défauts à l'interface métal/diélectrique. Lors de la mise en contact de ces deux matériaux, ces états vont devenir chargés par la pénétration des fonctions d'onde du métal dans l'intervalle énergétique où le métal chevauche le *gap* du diélectrique. La relaxation de la densité électronique de la surface du métal en contact avec le diélectrique provoque ainsi un transfert de charges à travers l'interface, conduisant à la formation de dipôles.

Dans cette approche, deux paramètres ont un rôle prépondérant :

- ✓ l'état d'énergie occupé le plus haut dans le *gap* du diélectrique, noté E_{CNL} , également nommé niveau de neutralité de charge, avec lequel le niveau de Fermi du métal tend à être aligné.
- ✓ le paramètre de « *pinning* » noté $S_{pinning}$ qui correspond à la capacité du diélectrique à aligner le travail de sortie du métal au niveau d'énergie E_{CNL} et qui, par définition, est compris entre 0 et 1.

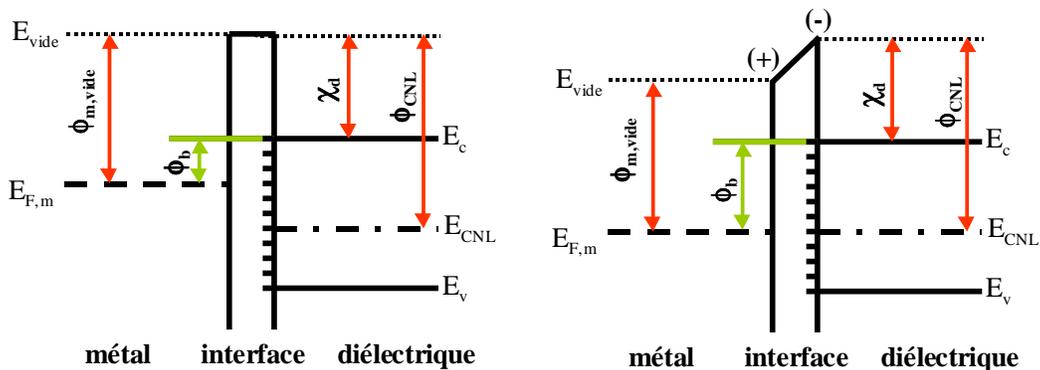
Le niveau de neutralité de charge définit le seuil d'énergie pour lequel le caractère des états d'interface dans le *gap* du diélectrique passe de donneur (proches de la bande de valence) à accepteur de charge (proches de la bande de conduction). Il peut être assimilé à un « niveau de Fermi local ».

Le paramètre $S_{pinning}$ peut être déterminé à partir de la contribution électronique ϵ_{∞} de la constante diélectrique de l'isolant, selon la relation empirique établie par Mönch [Mönch 87] :

$$S_{pinning} = \frac{1}{1 + 0.1(\epsilon_{\infty} - 1)^2} \quad \text{Equation 1-4}$$

Plus $S_{pinning}$ est proche de 1, plus le travail de sortie effectif du métal sera proche de sa valeur dans le vide, correspondant à l'absence d'états d'interface et donc de transfert de charges (modèle de Schottky). Par contre, si $S_{pinning}$ est proche de 0 (modèle de Bardeen), le transfert de charge à l'interface provoque le rapprochement du niveau de Fermi du métal vers le niveau énergétique E_{CNL} .

Considérons le cas où le niveau de Fermi du métal $E_{F,m}$ est au dessus du niveau E_{CNL} (Figure 1-5). Le dipôle créé à l'interface sera chargé négativement du côté du diélectrique, via un transfert d'électrons du métal vers le diélectrique. Ce dipôle aura tendance à fixer le niveau de Fermi du métal vers E_{CNL} et ainsi, le travail de sortie effectif du métal ($\phi_{m,eff}$) sera supérieur au travail de sortie mesuré dans le vide ($\phi_{m,vide}$), par le biais de l'augmentation de la hauteur de barrière ϕ_b .



Limite Schottky : $S_{pinning} = 1$, $\phi_{m,eff} = \phi_{m,vide}$

Limite Bardeen : $S_{pinning} = 0$, $\phi_{m,eff} = \phi_{CNL}$

Figure 1-5 : Illustration de la théorie des états intrinsèques ($\phi_{m,vide} < \phi_{CNL}$)

La variation du travail de sortie est proportionnelle à la différence entre $\phi_{m, \text{vide}}$ et ϕ_{CNL} . Le travail de sortie effectif du métal relatif à une interface avec un diélectrique peut être obtenu par la relation :

$$\phi_{m, \text{eff}} = \phi_{\text{CNL}} + S_{\text{pinning}} (\phi_{m, \text{vide}} - \phi_{\text{CNL}}) \quad \text{Equation 1-5}$$

Le tableau 1-1 récapitule les propriétés diélectriques nécessaires à la détermination de $\phi_{m, \text{eff}}$, connaissant $\phi_{m, \text{vide}}$, pour les isolants de grille les plus fréquemment étudiés [Robertson 00]. Les valeurs de paramètre de *pinning* présentées sont obtenues à partir des propriétés des matériaux massifs et de l'équation 1-4.

Diélectrique	χ_d (V)	E_g (eV)	ϵ_∞	S_{pinning}	ϕ_{CNL} (V)
SiO ₂	0,9	9	2,25	0,86	5,1
Si ₃ N ₄	2,1	5,3	3,8	0,51	4,8
Al ₂ O ₃	1	8,8	3,4	0,63	4,3
La ₂ O ₃	2	6	4	0,53	5,6
Ta ₂ O ₅	3,2	4,4	4,84	0,4	4,3
HfO ₂	2,5	5,8	4	0,53	4,6
HfSiO ₄	2,5	6	3,8	0,56	4,9
ZrO ₂	2,5	5,8	4,8	0,41	4,7

Tableau 1-1 : Caractéristiques diélectriques de SiO₂ et des principaux matériaux high-k [Robertson 00]

Il ressort de ce tableau que le travail de sortie effectif d'un métal sur SiO₂ ($S=0,86$) sera en théorie, peu différent de sa valeur mesurée dans le vide. Cette théorie implique également que l'intégration d'électrodes de grille N⁺ (P⁺) avec des matériaux *high-k* pour les transistors MOS, nécessite des matériaux métalliques possédant des travaux de sortie dans le vide inférieurs (supérieurs) aux spécifications définies précédemment.

Ce modèle se révèle utile en pratique car il permet de prédire le travail de sortie effectif d'un métal en contact avec un diélectrique, connaissant $\phi_{m, \text{vide}}$ et ϕ_{CNL} . Il ne prend toutefois pas en compte l'impact de l'environnement chimique de l'interface (liaisons métal/isolant, structure cristalline) ainsi que celui de la stabilité thermodynamique du métal déposé sur l'isolant, sur la formation de dipôles.

d. Méthode de mesure

La détermination du travail de sortie ϕ_m d'un métal dans le vide, repose sur l'émission d'électrons de la surface du métal, pouvant être induite principalement par effet thermoélectronique, par absorption de photons, ou par un champ électrique appliqué. Ces deux derniers principes physiques sont mis en oeuvre par des techniques telles que l'UPS (*Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*) et le KFM (*Kelvin Probe*).

Ces méthodes de mesure sont très sensibles à la présence d'atomes étrangers à la surface du métal. Leur mise en oeuvre requiert donc une enceinte de mesure dont l'atmosphère est rigoureusement contrôlée (niveau de vide inférieur à 10⁻⁹ Torr, atmosphère inerte). Préalablement à l'analyse, il est également nécessaire de pouvoir nettoyer la surface métallique généralement recouverte d'un oxyde natif par abrasion ionique ou par vaporisation. Cela implique une chambre de préparation connectée directement à l'enceinte de mesure afin d'éviter la mise à l'air de l'échantillon et des conditions de nettoyage optimisées pour ne pas dégrader la qualité de l'échantillon, outre sa surface contaminée.

L'évaluation d'électrode de grille métallique nécessite de considérer le travail de sortie de l'électrode relatif à une interface formée avec un diélectrique. On parle alors de travail de sortie effectif. La technique la plus couramment employée consiste à réaliser des tests électriques de type C(V) sur des condensateurs MIS (Métal/Isolant/Semi-conducteur) afin d'extraire la tension de bandes plates de l'empilement et d'en déduire le travail de sortie effectif de l'électrode de grille métallique. Cette méthode de mesure nécessite cependant de connaître la contribution exacte des charges présentes dans le diélectrique de grille afin d'évaluer correctement l'impact du travail de sortie effectif de l'électrode sur la tension de bandes plates de la capacité MIS, comme le décrit la relation de Poisson :

$$V_{fb} = \phi_{ms} - \frac{1}{\epsilon_{ox}} \int_0^{T_{ox}} x \rho(x) dx \quad \text{Equation 1-6}$$

Il existe en général 4 types de charges possibles dans un oxyde SiO₂ élaboré par oxydation thermique du substrat silicium :

- ✓ les charges fixes Q_f localisées près de l'interface Si/SiO₂ dans l'oxyde,
- ✓ les charges liées aux états d'interface Si/SiO₂ notées D_{it},
- ✓ les charges ioniques mobiles Q_m (par exemple Na⁺, K⁺),
- ✓ les charges volumiques dans l'oxyde Q_{ot}.

En pratique, la maturité des techniques actuelles de croissance de SiO₂ par oxydation thermique du substrat silicium permet de minimiser la présence de charges volumiques dans les films. L'élaboration de ces oxydes dans des conditions drastiques de propreté permet également de négliger la présence de charges mobiles. L'expression de la tension de bandes plates peut ainsi être simplifiée à :

$$V_{fb} = \phi_{ms} - \frac{Q_{ox}}{\epsilon_{ox}} \times T_{ox} \quad \text{Equation 1-7}$$

où Q_{ox} représente la densité totale des charges situées à l'interface Si/SiO₂, c'est à dire la somme des contributions Q_f et D_{it}. Une fois que la courbe V_{fb}=f(T_{ox}) est établie, on peut alors aisément déterminer les valeurs φ_{ms} et Q_{ox} à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de cette relation linéaire. Connaissant le dopage du substrat silicium et donc φ_s, on peut extraire le travail de sortie effectif de l'électrode de grille φ_m sur SiO₂. Signalons toutefois que cette relation n'est valable que dans le cas où le diélectrique de grille est homogène et ne présente pas de charges mobiles et volumiques.

Cette technique d'extraction du travail de sortie effectif implique donc de réaliser des structures capacitives dont l'épaisseur d'oxyde de grille T_{ox} diffère, afin de distinguer la contribution des charges Q_{ox}, situées à l'interface Si/SiO₂ et celle de φ_{ms} sur la mesure de V_{fb}.

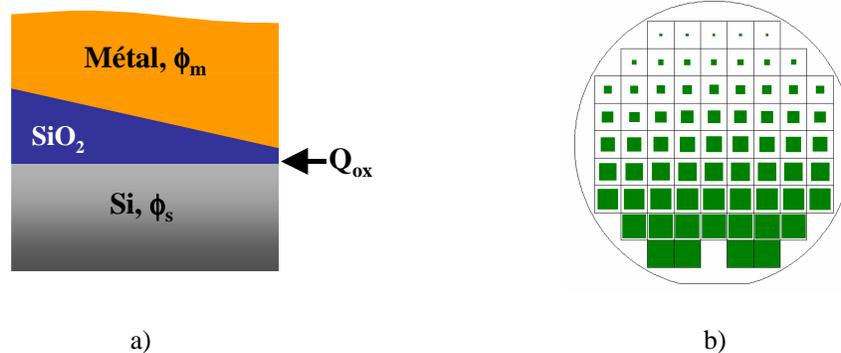


Figure 1-6 : Procédé biseau d'oxyde pour la détermination du travail de sortie effectif d'un métal déposé sur SiO₂ (a) ; (b) cartographie de T_{SiO2} obtenue par tests C(V)

Au cours de ces travaux, le gradient d'épaisseur de SiO₂ (T_{SiO2}) est réalisé, avec un profil en biseau (Figure 1-6), sur une seule et même plaquette de silicium afin de garantir une densité de charges Q_{ox}, situées à l'interface Si/SiO₂, constante pour les structures capacitives présentant des oxydes de grille d'épaisseur différente. Un tel profil est obtenu en amincissant graduellement un oxyde thermique épais (40 nm d'épaisseur) dans une solution d'acide fluorhydrique (Annexe).

L'évaluation du travail de sortie effectif d'une électrode de grille métallique sur des matériaux *high-k* s'avère plus complexe. Rappelons tout d'abord que l'utilisation de matériaux *high-k* est motivée par la réduction de l'épaisseur de l'oxyde de grille, notée T_{ox}, qui permet d'augmenter la capacité de grille et donc la commande du transistor, suivant l'équation :

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_{ox}}{T_{ox}} \tag{Equation 1-8}$$

Lorsque l'épaisseur physique de l'oxyde de grille usuel SiO₂ est inférieure à 2 nanomètres, les courants de fuite de la grille des transistors MOS atteignent des niveaux inacceptables vis à vis des performances visées. Grâce à leur constante diélectrique plus élevée, les isolants *high-k* permettent d'obtenir une capacité de grille C_{ox} équivalente à celle induite par l'oxyde tout en limitant les courants de fuite de la grille, avec une épaisseur physique T_{hk} supérieure à celle de l'oxyde. On définit alors l'épaisseur d'oxyde équivalente d'un *high-k*, notée EOT, par l'épaisseur effective que devrait avoir un oxyde de silicium pour obtenir la même capacité de grille que le matériau *high-k* :

$$EOT_{hk} = \frac{\epsilon_{SiO_2}}{\epsilon_{hk}} T_{hk} \tag{Equation 1-9}$$

Les diélectriques *high-k* à base d'hafnium (oxyde et silicate) font partie des candidats les plus étudiés à l'heure actuelle pour remplacer SiO₂. Ces matériaux sont généralement déposés sur un oxyde piédestal SiO₂ de quelques angströms d'épaisseur (T_{SiO2}), préparé par voie thermique ou chimique. Il est donc nécessaire de prendre en compte l'épaisseur de cet oxyde pour déterminer l'EOT du diélectrique :

$$EOT = T_{SiO_2} + EOT_{hk} \tag{Equation 1-10}$$

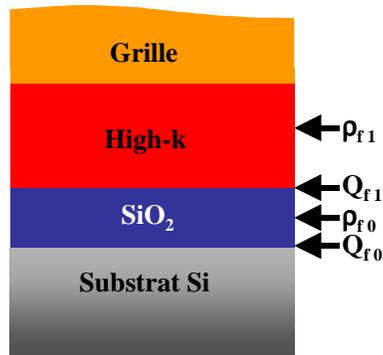


Figure 1-7 : Représentation des différents types de charges pouvant contribuer à la tension de bandes plates d'une structure MIS avec un diélectrique bicouche high-k/SiO₂

En toute rigueur, l'équation 1-7 n'est pas valable pour déterminer le travail de sortie effectif d'une électrode de grille sur un matériau *high-k* puisque l'isolant de grille est inhomogène (présence de l'oxyde piédestal et d'une interface SiO₂/*high-k*). Il est donc nécessaire de considérer d'une part les charges présentes aux interfaces Si/SiO₂ et SiO₂/*high-k*, notées Q_{f0} et Q_{f1} mais également les charges volumiques ρ_{f0} et ρ_{f1} (Figure 1-7) afin de déterminer la véritable contribution du travail de sortie effectif de l'électrode de grille sur la tension de bandes plates de la structure MIS élaborée :

$$V_{fb} = \phi_{ms} - \frac{Q_{f0}}{\epsilon_{ox}} EOT - \frac{1}{\epsilon_{ox}} \left[\int_0^{EOT_{hk}} x \rho(x) dx + \int_{EOT_{hk}}^{EOT} x \rho_{f0}(x) dx \right] \tag{Equation 1-11}$$

Cette relation peut également être développée [Jha 04] en considérant les charges volumiques ρ_{f0} présentes dans le volume de l'oxyde piédestal selon l'expression :

$$V_{fb} = \phi_{ms} - \frac{Q_{f0}}{\epsilon_{ox}} EOT - \frac{1}{\epsilon_{ox}} \left[\int_0^{EOT_{hk}} x \rho(x) dx \right] - \frac{1}{\epsilon_{ox}} \left[\frac{1}{2} \rho_{f0} EOT^2 \right] + \frac{1}{\epsilon_{ox}} \left[\frac{1}{2} \rho_{f0} EOT_{hk}^2 \right]$$

Equation 1-12

Si l'on fait varier l'EOT du diélectrique de grille par l'intermédiaire de l'épaisseur de l'oxyde piédestal, en gardant une épaisseur de matériau *high-k* constante, la relation $V_{fb}=f(EOT)$ sera de type polynomiale de second ordre (Equation 1-12). En considérant par la suite que les charges volumiques ρ_{f0} dans l'oxyde piédestal sont négligeables par rapport aux charges d'interface Q_{f0} alors le polynôme est du premier ordre et l'ordonnée à l'origine de cette courbe est une combinaison de ϕ_{ms} et des charges présentes dans le matériau *high-k*, qui peut être exprimée par :

$$C = \phi_{ms} - \frac{1}{\epsilon_{ox}} \left[\int_0^{EOT_{hk}} x \rho(x) dx \right] \quad \text{Equation 1-13}$$

Les coefficients du premier ordre et du second ordre de la relation polynomiale $V_{fb}=f(EOT)$ permettent alors de déterminer les charges Q_{f0} et ρ_{f0} . L'équation 1-12 peut également être développée [Jha 04] en fonction de l'EOT du matériau *high-k* selon l'expression :

$$V_{fb} = \phi_{ms} - \frac{Q_{f0}}{\epsilon_{ox}} EOT - \frac{1}{\epsilon_{ox}} \left[\frac{1}{2} \rho_{f1} EOT_{hk}^2 + Q_{f1} EOT_{hk} - \frac{1}{2} \rho_{f0} EOT_{hk}^2 \right] - \frac{1}{\epsilon_{ox}} \left[\frac{1}{2} \rho_{f0} EOT^2 \right]$$

Equation 1-14

ou bien en fonction de l'EOT totale et de l'épaisseur de l'oxyde piédestal SiO_2 selon l'expression :

$$V_{fb} = \phi_{ms} - \frac{1}{\epsilon_{ox}} \left[\frac{1}{2} \rho_{f1} EOT^2 \right] - \frac{1}{\epsilon_{ox}} \left[Q_{f1} + Q_{f0} - (\rho_{f1} - \rho_{f0}) T_{SiO_2} \right] EOT - \frac{1}{\epsilon_{ox}} \left[\frac{1}{2} (\rho_{f1} - \rho_{f0}) T_{SiO_2}^2 - Q_{f1} \right] T_{SiO_2}$$

Equation 1-15

L'équation 1-15 montre qu'en faisant varier l'EOT du diélectrique de grille par le biais de l'épaisseur du matériau *high-k*, en gardant une épaisseur d'oxyde sous-jacent constante, alors la relation $V_{fb}=f(EOT)$ suit également une loi polynomiale du second ordre. Il est donc possible, en connaissant les charges Q_{f0} et ρ_{f0} à partir de l'équation 1-12, de déterminer les valeurs de ρ_{f1} et Q_{f1} .

Cette démonstration théorique [Jha 04] indique qu'il est nécessaire de faire varier indépendamment, d'une part l'épaisseur de l'oxyde piédestal pour déterminer les charges d'interface et volumique, Q_{f0} et ρ_{f0} (Equation 1-12) et d'autre part l'épaisseur du diélectrique *high-k* afin d'estimer les charges Q_{f1} et ρ_{f1} (Equation 1-15). En connaissant les différentes contributions de charges sur la tension de bandes plates, on peut alors extraire la valeur du travail de sortie effectif de l'électrode de grille déposée sur un matériau *high-k*.

En pratique, les diélectriques *high-k*, tels que l'oxyde d'hafnium HfO_2 et le silicate d'hafnium $Hf_{1-x}Si_xO_y$ possèdent des constantes diélectriques proches de 20 et 12. Dans le cas particulier des silicates d'hafnium [Van Elshocht 05], la constante diélectrique dépend fortement du ratio (Hf/Si) et peut également augmenter en nitrurant le silicate après dépôt [Watanabe 05]. Dans le but d'atteindre des EOT inférieures ou égales à 1,5 nm, l'épaisseur physique de ces diélectriques est généralement comprise entre 1 et 5 nm, selon l'épaisseur de l'oxyde piédestal (Equation 1-9 et 1-10). Pour ces

gammas d'épaisseur, les charges volumiques ρ_{f0} et ρ_{f1} peuvent alors être considérées comme négligeables par rapport aux charges d'interface Q_{f0} et Q_{f1} [Jha 04], [Van Elshocht 05]. Cette approximation permet alors de simplifier l'expression de la tension de bandes plates formulée dans les équations 1-14 et 1-15 :

$$V_{fb} = \phi_{ms} - \frac{Q_{f0} \times EOT}{\epsilon_{ox}} - \frac{Q_{f1} \times EOT_{hk}}{\epsilon_{ox}} \quad \text{Equation 1-16}$$

$$V_{fb} = \phi_{ms} - \frac{(Q_{f0} + Q_{f1})EOT}{\epsilon_{ox}} + \frac{Q_{f1}T_{SiO_2}}{\epsilon_{ox}} \quad \text{Equation 1-17}$$

La relation $V_{fb}=f(EOT)$ établie en faisant varier uniquement l'épaisseur de l'oxyde piédestal (Figure 1-8 a) et en assimilant les charges volumiques à des charges d'interface, devient alors linéaire (Equation 1-16). La pente de cette droite permet ainsi de déterminer la densité de charges Q_{f0} à l'interface Si/SiO₂ alors que l'ordonnée à l'origine représente une combinaison de ϕ_{ms} et des charges Q_{f1} à l'interface SiO₂/high-k.

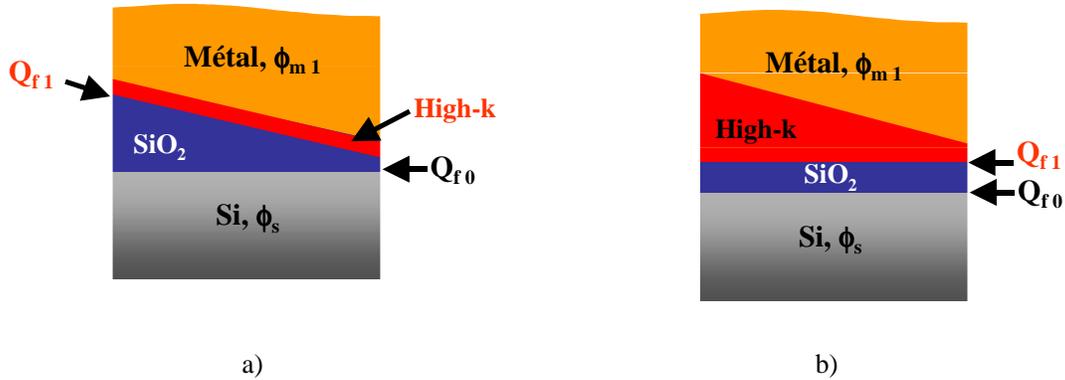


Figure 1-8 : Méthode de détermination des charges fixes Q_{f0} et Q_{f1} pour évaluer le travail de sortie effectif d'une grille métallique déposée sur diélectrique high-k

Lorsque l'EOT varie par l'intermédiaire de l'épaisseur du diélectrique *high-k* (Figure 1-8 b)), la relation $V_{fb}=f(EOT)$ obtenue est également linéaire (Equation 1-17). La pente de cette relation correspond alors à une combinaison des charges Q_{f0} et Q_{f1} et l'ordonnée à l'origine à $(\phi_{ms} + (Q_{f1}T_{SiO_2}/\epsilon_{SiO_2}))$. La connaissance de la densité de charges Q_{f0} , à partir de l'équation 1-16, permet alors de calculer la densité de charges Q_{f1} et de déterminer le travail de sortie de l'électrode de grille déposée sur un diélectrique *high-k*.

La gravure humide des diélectriques *high-k*, pour former un profil d'épaisseur variable (Figure 1-8 b)), de manière similaire au biseau d'oxyde, s'avère complexe à réaliser. Au cours de ces travaux, nous avons donc évalué le travail de sortie d'une grille métallique sur un *high-k*, en déposant sur le biseau d'oxyde un film mince de *high-k* d'épaisseur physique constante T_{hk} (Figure 1-8 a) et en considérant les valeurs de Q_{f1} (Tableau 1-2) reportées dans la littérature [Samavedam 03], [Jha 04], [Van Elshocht 05].

	Hf/Si	T_{hk} (nm)	EOT_{hk} (nm)	Q_{f1} (/cm ²)	$\Delta V_{fb} = -(Q_{f1} * EOT_{hk}) / \epsilon_{ox}$ (mV)
HfO ₂	100/0	4	0,78	$-5^{E12} \pm 2^{E12}$	72 ± 28
Hf _{1-x} Si _x O _y	60/40	3,5	1,14	$+1,2^{E12} \pm 4^{E11}$	-25 ± 8
Hf _{1-x} Si _x O _y N _z			0,91	$+2,5^{E12} \pm 1^{E12}$	-42 ± 17

Tableau 1-2 : Approximation sur les charges Q_{f1} en fonction du diélectrique high-k et estimation de l'impact sur la tension de bandes plates mesurée [Samavedam 03], [Jha 04], [Van Elshocht 05]

Les charges Q_{fi} sont négatives dans le cas de films HfO_2 et positives dans le cas de films $Hf_{1-x}Si_xO_y$. Ces estimations doivent toutefois être considérées avec prudence puisque les propriétés des diélectriques *high-k* et les charges Q_{fi} générées peuvent dépendre de la méthode de dépôt sélectionnée. Les films de silicate d'hafnium (Hf/Si=60/40) que nous étudions sont préparés par MOCVD. Les valeurs de Q_{fi} reportées dans le tableau 1-2, sont extrapolées à partir de l'étude menée par Van Elshocht et al. de films déposés par AVD (*Atomic Vapor Deposition*) et présentant des stœchiométries (Hf/Si) égales à 70/30 et 44/56 [Van Elshocht 05]. Les estimations de la densité de charges Q_{fi} situées à l'interface $SiO_2/Hf_{1-x}Si_xO_y$ n'apparaissent donc qu'à titre indicatif.

Afin de valider la méthode de mesure basée sur le biseau d'oxyde, le travail de sortie effectif d'une électrode de grille en Poly-Si dopé N^+ a été évalué sur SiO_2 et HfO_2 avec un substrat silicium de type p. Les empilements ont subi après dépôt un recuit de type « spike », à $1050^\circ C$, suivi d'un recuit sous atmosphère réductrice N_2/H_2 à $425^\circ C$ pendant 30 minutes (noté FGA pour « *Forming-Gas Anneal* »). Signalons que les deux évaluations ont été menées avec des dopages substrat différents, ce qui induit un écart de V_{fb} égal à 100 mV.

Les tracés $V_{fb}=f(EOT)$ linéaires dans les deux cas de figure (Figure 1-9) suggèrent la faible présence de charges volumiques au sein des films SiO_2 et HfO_2 , ce qui permet de les assimiler à des charges principalement situées à l'interface SiO_2/HfO_2 . Les valeurs de tension de bandes plates extraites (à l'origine) sur SiO_2 et HfO_2 sont respectivement égales à $-1,05$ et $-0,56$ V.

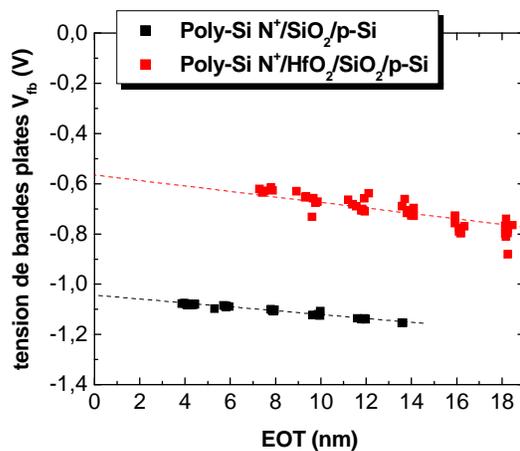


Figure 1-9 : Extraction du travail de sortie d'une électrode de grille Poly-Si dopé N^+ sur SiO_2 et HfO_2

Le travail de sortie effectif de la grille Poly-Si N^+ déposée sur SiO_2 est égal à 3,95 V, à comparer avec une valeur attendue de 4 V. La grille Poly-Si N^+ , lorsqu'elle est déposée sur HfO_2 , présente un travail de sortie effectif égal à 4,2 V en considérant d'une part la différence de dopage des substrats silicium et d'autre part la contribution des charges Q_{fi} présentes à l'interface SiO_2/HfO_2 sur la valeur de la tension de bandes plates (Tableau 1-2).

La valeur de travail de sortie effectif de la grille Poly-Si N^+ déposée sur HfO_2 , bien qu'étant significativement différente de la valeur extraite sur SiO_2 , concorde avec les résultats obtenus par Hobbs et al. [Hobbs 04]. Hobbs et al. ont montré que la variation du travail de sortie effectif des électrodes de grille en Poly-Si N^+ et P^+ déposées sur HfO_2 était liée à la formation de liaisons chimiques de type Hf-Si à l'interface et non à la présence d'états intrinsèques au diélectrique, mettant en évidence la nécessité de considérer la compatibilité thermodynamique de l'électrode avec le diélectrique de grille pour la réalisation de modules de grille avancés.

L'extraction du travail de sortie effectif d'une électrode de grille déposée sur SiO_2 ou sur matériaux *high-k* à partir du procédé biseau d'oxyde apparaît donc viable. Elle permet de plus de limiter grandement le nombre d'expériences à réaliser en présentant une variation d'épaisseur de diélectrique de grille sur une seule plaque de silicium.

I.3.2. Compatibilité avec les procédés de fabrication CMOS

La stabilité thermodynamique des électrodes de grille métalliques est un critère de sélection important à considérer. Non seulement les matériaux de grille doivent être stables thermiquement mais aussi inertes vis à vis des matériaux constituant leur environnement direct, en particulier avec le diélectrique de grille.

a. Stabilité thermique

Les électrodes de grille métalliques doivent supporter les budgets thermiques communément utilisés pour la réalisation des dispositifs CMOS. Les températures les plus élevées sont atteintes lors des recuits d'activation des dopants dans les jonctions. Ces traitements thermiques sont effectués à des températures comprises entre 900 et 1050°C pendant quelques secondes, sous atmosphère inerte (N_2). La rapidité de ces recuits peut être la source de contraintes thermiques et ainsi conduire au décollement ou à la fissuration des matériaux de grille, suivant l'amplitude des contraintes induites.

La stabilité thermique de l'électrode de grille implique donc que le matériau métallique possède :

- ✓ un point de fusion supérieur à 1050°C,
- ✓ un coefficient de dilatation thermique proche de celui du silicium,
- ✓ une structure cristalline stable en température.

Les électrodes de grille devront également être stables lors des recuits sous atmosphère réductrice, tel que les recuits FGA (N_2/H_2), nécessaires pour réduire la densité d'états d'interface Si/SiO₂. Il est indispensable dans ce cas que l'électrode n'ait pas une affinité trop importante avec l'hydrogène ce qui conduirait à un piégeage de l'hydrogène dans le métal et donc à une mauvaise passivation des états d'interface, qui correspondent physiquement à des défauts de liaison.

b. Compatibilité thermodynamique

Les candidats potentiels devront également être compatibles thermodynamiquement avec le diélectrique de grille, d'autant plus que les budgets thermiques appliqués sont élevés, afin de garantir l'absence de réactions chimiques à l'interface métal/diélectrique telles que :

- ✓ la formation de liaisons à caractère métallique entre le métal et le diélectrique,
- ✓ la diffusion du métal dans le diélectrique,
- ✓ la réduction de l'oxyde de grille.

Ce dernier point implique que les matériaux de grille présentent une faible affinité avec l'oxygène afin de ne pas réduire le diélectrique de grille. L'affinité d'un métal avec l'oxygène peut être déduite, au premier ordre, par son électronégativité qui doit être la plus élevée possible.

La compatibilité thermodynamique d'un métal avec un diélectrique peut être estimée à partir de l'enthalpie de réaction $\Delta_r H_T$. Plus cette valeur est négative et plus le métal sera instable en contact avec le diélectrique considéré.

c. Techniques d'élaboration

L'élaboration de grilles métalliques pour les transistors MOS avancés, implique de pouvoir déposer des films de faible épaisseur (5-10 nm) qui soient continus, purs, adhérents et uniformes. Les techniques de dépôt sélectionnées ne doivent pas induire de dégradation des propriétés du film sous-jacent, le diélectrique de grille.

On distingue deux principaux types de techniques industrielles adaptées au dépôt de couches minces métalliques : d'un côté, le dépôt physique en phase vapeur, communément désigné par le sigle PVD (*Physical Vapor Deposition*) et de l'autre, le dépôt chimique en phase vapeur, désigné par le sigle CVD (*Chemical Vapor Deposition*).

- ✓ Les films minces métalliques sont élaborés par PVD à partir d'une cible solide évaporée (évaporation sous vide) ou pulvérisée (pulvérisation cathodique) dont les atomes viennent se déposer sur le substrat. Les films obtenus sont généralement de grande pureté lorsque le niveau de vide atteint dans l'enceinte de dépôt est suffisant pour éviter toutes traces de contaminants.
- ✓ La CVD consiste à mettre en contact un ou plusieurs composés volatiles du matériau à déposer (précurseurs) avec la surface du substrat, chauffé pour fournir l'énergie nécessaire à l'activation des réactions chimiques. Le dépôt chimique en phase vapeur s'effectue en cinq étapes :
 - i. transport des réactants, par le biais d'un gaz vecteur jusqu'à la zone de flux gazeux,
 - ii. diffusion des espèces réactives vers la surface du substrat et adsorption,
 - iii. réactions de surface (décomposition des espèces réactives, adsorption sur les sites de croissance),
 - iv. désorption des produits des réactions chimiques, diffusion vers la zone de flux gazeux,
 - v. évacuation des flux gazeux et des produits de réaction.

Il existe différentes techniques de CVD, qui se distinguent principalement par la méthode employée pour décomposer les précurseurs et par les gammes de pression et de température utilisées. Parmi les techniques les plus courantes, on peut citer :

- ✓ La CVD thermique.
- ✓ La CVD assistée par plasma (PECVD).
- ✓ La CVD basse pression ($P \approx 1$ Torr) (LPCVD).

On peut également mentionner le dépôt par couche atomique, ALD (*Atomic Layer Deposition*), dérivée de la CVD classique, qui permet de contrôler l'épaisseur du film déposé à l'échelle de l'angström. Cette technique, où les précurseurs sont injectés alternativement, par pulse, dans la chambre de dépôt, est particulièrement adaptée au dépôt de film de quelques nanomètres d'épaisseur.

Une fois l'électrode de grille déposée, la capacité du matériau métallique à être gravé de manière anisotrope doit finalement être prise en compte afin de définir les dimensions des grilles, avec une excellente sélectivité par rapport au diélectrique sous-jacent. Il est nécessaire de pouvoir obtenir des produits de réaction de gravure volatiles sous des conditions de pression et de température communément utilisées. La gravure de la grille doit aboutir à l'obtention de flancs idéalement verticaux, afin de permettre par la suite la formation des espaceurs.

I.4. Conclusion

La miniaturisation des transistors MOS au delà des générations CMOS 65 nm, implique le remplacement des électrodes de grille en silicium poly-cristallin par des électrodes de grille à caractère métallique pour éviter le phénomène de déplétion de grille. Cette évolution technologique est loin d'être triviale au regard des critères définis pour la sélection des candidats. Il faut de plus identifier deux matériaux métalliques différents pour les dispositifs nMOS et pMOS.

La propriété primordiale que doivent posséder les grilles métalliques est un travail de sortie effectif adapté aux tensions de seuil des transistors visées, entre 4,1 et 4,3 V pour les nMOS et entre 5 et 5,2 V pour les pMOS. Ces spécifications sont relatives au travail de sortie d'une interface métal/diélectrique et non d'une interface métal/vide. Il est donc important de considérer la nature du diélectrique de grille sous-jacent et son impact sur la variation du travail de sortie, théoriquement défini par rapport au vide.

Pour les générations CMOS 65 nm, le diélectrique de grille tend à être composé de SiON ($\epsilon_{hk}=7$) qui permet d'éviter une modification trop importante des procédés d'élaboration actuels de l'oxyde SiO₂ tout en présentant un bénéfice en terme de courant de fuite. Cependant, pour les générations CMOS sub-65 nm, il apparaît nécessaire d'utiliser des matériaux présentant une constante diélectrique plus élevée afin de pouvoir continuer à diminuer l'épaisseur d'oxyde équivalente tout en gardant des courants de fuite inférieurs à ceux obtenus avec de la silice. Les candidats les plus prometteurs, à court terme, sont les matériaux à base d'hafnium tels que les oxydes HfO₂ et les silicates Hf_{1-x}Si_xO_y, qui démontrent une compatibilité avec le substrat silicium supérieure aux composés à base de zirconium (ZrO₂ et ZrSiO₄) et de tantale (Ta₂O₅).

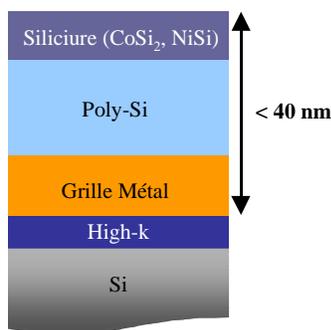


Figure 1-10 : Représentation schématique de l'empilement de grille pour les générations MOS 45 nm [SIA 04]

La résistivité de l'électrode de grille, critère qui n'a pas été abordé jusqu'à présent, doit également être suffisamment faible pour pouvoir atteindre les spécifications définies par la SIA [SIA 04] et qui correspondent à des valeurs de 5 Ohms/carré. Cet objectif est toutefois relatif à la résistance totale de l'empilement de grille (Figure 1-10), c'est à dire de l'électrode métallique associée à un film de Poly-Si recouvert d'une couche de siliciure. Il est surtout important que le film métallique puisse être déposé en couche mince (de l'ordre de 5 à 10 nm), continue, et de haute pureté afin d'éviter toute présence de contaminants pouvant augmenter la résistivité du film.

Les candidats potentiels doivent également posséder des propriétés physiques leur permettant de supporter l'enchaînement des étapes technologiques nécessaires à la fabrication des dispositifs CMOS, et en particulier une stabilité thermique élevée sur le diélectrique de grille sous-jacent.

La recherche d'électrodes de grille métalliques a ainsi été rapidement focalisée sur l'étude des métaux réfractaires et de leurs alliages, qui présentent une bonne stabilité thermique. L'intégration de deux matériaux métalliques pour remplacer les grilles duales en Poly-Si constitue cependant, avec l'identification de candidats satisfaisant les critères précédemment énoncés, un défi important.

II. ETAT DE L'ART

II.1. Candidats potentiels

Les recherches d'électrodes de grille métalliques ont été dans un premier temps axées sur l'étude de matériaux (TiN, TaN, TaSiN) déjà utilisés en microélectronique afin de bénéficier d'un savoir-faire existant. Les premières démonstrations de transistors MOS avec diélectrique high-k et grille métallique ont ainsi été principalement réalisées avec une électrode en nitrure de titane.

II.1.1. L'électrode de référence : le nitrure de titane TiN

Le nitrure de titane présente un travail de sortie proche du *mid-gap* du silicium (4,6 V) [Kim 90]. Cette valeur de travail de sortie est plus généralement comprise entre 4,4 et 4,8 V, si l'on se réfère à la littérature existante [Yagishita 01], [Maiti 98]. C'est pourquoi, les électrodes en nitrure de titane, même si elles ne peuvent satisfaire les critères définis pour les transistors réalisés sur silicium

massif, sont toujours à l'étude pour les dispositifs plus avancés où l'on cherche à moduler le travail de sortie à $\pm 0,2$ V autour du *mid-gap* du silicium.

Le nitrure de titane présente également l'intérêt d'être relativement inerte et stable thermiquement. C'est pourquoi ce matériau est généralement considéré comme l'électrode de grille de référence car il permet l'évaluation et la qualification de nouveaux matériaux high-k.

D'autre part, la disponibilité de diverses méthodes de dépôt du TiN a permis de mettre en évidence l'influence des conditions expérimentales de synthèse de l'électrode de grille sur les propriétés électriques des dispositifs MOS. Il ressort de ces études que la fiabilité de l'oxyde de grille, de quelques nanomètres d'épaisseur, peut être dégradée :

- lors du dépôt par PVD de l'électrode TiN qui peut provoquer la pulvérisation du diélectrique de grille ou à la pénétration d'atomes métalliques [Maiti 98].
- Lors du dépôt de TiN par CVD et ALD, à partir des précurseurs usuels TiCl_4 et NH_3 . Dans ce cas, la quantité résiduelle de chlore présent dans les films peut être corrélée à la perte de fiabilité de l'oxyde de grille [Moriwaki 01], [Park 02].

Dans le cadre des recherches d'électrodes de grille pour les dispositifs avancés dont l'architecture peut s'avérer complexe, on tend à privilégier les méthodes de dépôt type CVD ou ALD, qui permettent l'obtention de films plus conformes que ceux déposés par PVD. Ainsi, certains groupes ont évalué des précurseurs organométalliques pour s'affranchir de la présence de résidus halogénés comme le chlore.

Fillot et al. ont étudié des électrodes en nitrure de titane préparées par MOCVD (*Metal Organic Chemical Vapor Deposition*) et par MOALD (*Metal Organic Atomic Layer Deposition*), à partir des précurseurs TDMAT (Tétrakis-diméthylamino Titanium) et NH_3 [Fillot 05]. Les films préparés par MOCVD présentent un travail de sortie de l'ordre de 4,4 V, stable jusqu'à 1000°C alors que dans le cas des films élaborés par MOALD, le travail de sortie, tout aussi stable thermiquement, est estimé à 4,2 V, ce qui paraît intéressant pour les transistors nMOS sur silicium massif. Notons toutefois que ces évaluations ont été menées à partir de structures capacitives damascènes et qu'il reste encore à statuer sur la capacité de ces candidats à rester stables pendant leur intégration dans des dispositifs CMOS.

II.1.2. Les candidats nMOS

Avant que le TiN MOALD ne soit développé et ait démontré des propriétés intéressantes pour les dispositifs nMOS, les recherches ont été menées en se focalisant sur les métaux présentant un travail de sortie théorique, mesuré dans le vide, proche des spécifications requises pour les transistors nMOS (Figure 1-11).

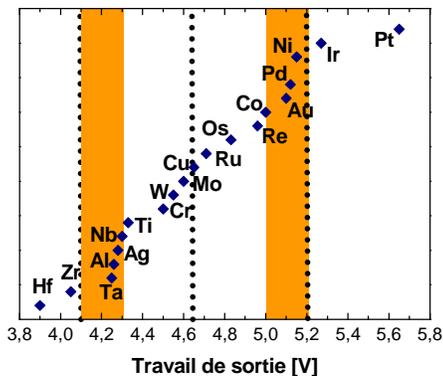


Figure 1-11 : Travaux de sortie théorique des métaux d'après Michaelson [Michaelson 77]

Des études ont donc été entreprises pour évaluer les propriétés des métaux appartenant aux colonnes IVB et VB du tableau périodique (Ti, Zr, Hf et V, Nb, Ta respectivement) intégrés dans des capacités MOS [Misra 01], [Cabral 04], [Yang 05], [Takahashi 05].

La principale conclusion que l'on peut tirer de ces travaux est que ces métaux purs ne sont pas suffisamment stables thermiquement au contact d'un oxyde de grille, que ce soit la silice ou un diélectrique *high-k*, pour pouvoir être considérés comme des électrodes potentielles de transistors nMOS. On peut citer par exemple les travaux réalisés par Misra et al. qui ont évalué les caractéristiques de l'hafnium et du zirconium déposés sur SiO₂ et ZrO₂ [Misra 01]. Cette instabilité thermique, au-delà de 400°C, se manifeste par la réduction de l'EOT ainsi que l'augmentation des courants de fuite. Elle est expliquée par la réduction chimique du diélectrique de grille par l'électrode.

Les recherches se sont ensuite focalisées sur les alliages de ces métaux, de type nitrure, carbure ou siliciure par exemple, et principalement sur les composés à base de titane [Fillot 05] et de tantale [Schaeffer 03], [Schaeffer 04a].

Les travaux réalisés par Schaeffer et al. en 2003 ont montré que des électrodes TaN et TaSiN déposées sur HfO₂ étaient stables thermiquement et présentaient des travaux de sortie compris entre 4,3 et 4,4 V [Schaeffer 03]. Un an plus tard, cette même équipe, appartenant à la société Motorola/Freescale, a mis au point une électrode en carbure de tantale, dont le travail de sortie, mesuré sur HfO₂, est évalué à 4,18V [Schaeffer 04a]. Cette électrode, intégrée dans des transistors nMOS, permet aux dispositifs d'obtenir de meilleures performances que ceux utilisant une grille en TaSiN.

L'électrode en carbure de tantale représente à ce jour la meilleure alternative à la grille Poly-Si conventionnelle pour les transistors nMOS. Il est difficile de comparer cette électrode avec le TiN MOALD, qui n'a pour l'instant été intégrée que dans des capacités MOS et non dans des transistors.

II.1.3. Les candidats pMOS

Dans le cas des transistors pMOS, les recherches d'électrodes de grille métalliques se sont concentrées sur les métaux tels que le platine, l'iridium ou encore le nickel. Par la suite, les études ont été étendues à des métaux tels que le ruthénium ou le molybdène.

Yang et al. ont ainsi montré que le travail de sortie du platine déposé sur HfO₂ était égal à 5,51 V, sans toutefois l'intégrer dans des transistors et sans vérifier la stabilité thermique de l'empilement de grille [Yang 05]. La principale difficulté rencontrée avec les électrodes en platine est de pouvoir le graver, c'est pourquoi cette électrode est davantage utilisée pour valider des concepts que pour une éventuelle utilisation à l'échelle industrielle.

Des électrodes en iridium ont également été étudiées par plusieurs équipes [Schaeffer 03], [Pawlak 03]. Schaeffer et al. ont toutefois montré par des analyses SIMS que l'iridium avait tendance à diffuser dans le diélectrique de grille (HfO₂) au cours de recuit haute température, ce qui ne permet pas de l'envisager comme candidat potentiel.

Le nickel présente aussi un travail de sortie élevé, égal à 5,3 V, adapté aux transistors pMOS [Polishchuck 02]. Il faut toutefois noter que lors de cette étude, l'électrode était déposée sur SiO₂ et non sur un diélectrique de grille *high-k*, et de plus, les budgets thermiques étaient limités à 400°C.

Le travail de sortie du ruthénium (Ru) a été évalué sur HfO₂ par Dey et al. à environ 5,1 V [Dey 04]. Cependant encore une fois, la stabilité thermique de l'empilement de grille et de ses propriétés n'a pas été évaluée au-delà de 450°C.

Il est intéressant de noter que contrairement aux cas du platine, de l'iridium et du nickel, le travail de sortie théorique du ruthénium est davantage proche de 4,7 V que supérieur à 5 V (Figure 1-11). Dey et al. explique cette variation de travail de sortie par la formation d'un composé RuO_x à l'interface avec HfO₂. Cette hypothèse paraît confirmée par l'étude de films RuO₂ déposés sur les diélectriques *high-k* ZrO₂ et ZrSiO₄, menée par Zhong et al. [Zhong 01a]. Le travail de sortie de cet oxyde conducteur a en effet été évalué à 5,1V et sa stabilité thermique vérifiée jusqu'à 800°C.

Zhong et al. remarquent toutefois que les composés à base de ruthénium peuvent former des espèces volatiles et toxiques (RuO_4) pour des températures de recuit dépassant 900°C dans le vide ou dans une atmosphère oxydante. L'industrialisation de ce type d'électrode de grille métallique reste donc problématique.

Tout comme le ruthénium, le molybdène est un métal dont le travail de sortie théorique ne correspond pas aux spécifications requises pour les transistors pMOS, puisqu'il est évalué à 4,65 V [Michaelson 77]. Toutefois, le travail de sortie d'un métal est anisotrope suivant l'orientation cristalline de la surface métallique considérée [Smoluchowski 41]. L'origine de cette anisotropie est due à la différence de densité atomique des plans cristallins d'une même structure cristalline. Les surfaces cristallines les plus denses présentent des travaux de sortie élevés par rapport aux plans cristallins dont la densité atomique est faible.

Le molybdène cristallise dans le système cubique centré, où les plans cristallins les plus denses sont les plans (110). Le travail de sortie théorique, mesuré dans le vide, pour un cristal de molybdène orienté la direction cristalline [110] est estimé à 4,95 V [Michaelson 77]. 25 cinq ans plus tard, Ranade et al. ont réussi à tirer profit de cette anisotropie du travail de sortie du molybdène et à l'intégrer dans des transistors MOS, ce qui en fait un sérieux candidat pour les dispositifs pMOS [Ranade 02].

Outre l'identification de matériaux métalliques présentant les propriétés précédemment énoncées, il est indispensable de pouvoir intégrer ces matériaux dans des dispositifs CMOS, le plus simplement possible, sans modifier lourdement les procédés technologiques de fabrication actuels.

II.2. Schémas d'intégration

II.2.1. Intégration de grilles duales

L'approche la plus intuitive pour réaliser des dispositifs CMOS à grilles duales consiste à déposer successivement deux métaux ou alliages, sur des zones bien définies (nMOS et pMOS). La faisabilité de tels dispositifs à grilles duales a été démontrée par Samavedam et al. [Samavedam 02], à partir de grilles TaSiN (pour les nMOS) et TiN (pour les pMOS) déposées sur HfO_2 (Figure 1-12) :

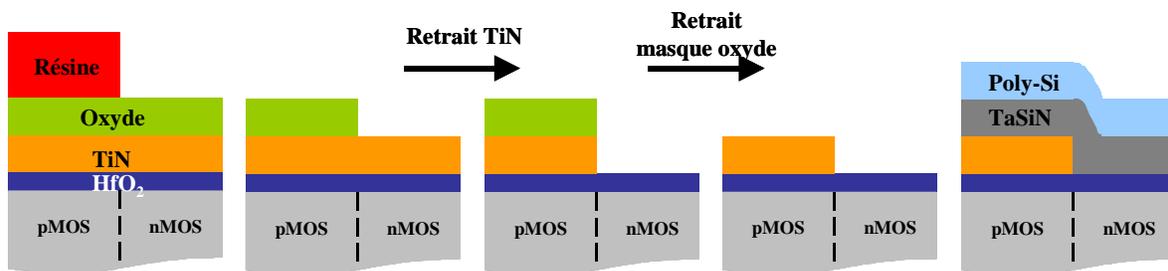


Figure 1-12 : Schéma d'intégration conventionnelle de grilles duales [Samavedam 02]

- i. Après définition des zones actives nMOS et pMOS et le dépôt du diélectrique de grille, la grille TiN est déposée sur la totalité du substrat. Le choix du premier métal à déposer dépend principalement de la relative facilitée de graver les deux métaux et de la sélectivité des agents de gravure utilisés par rapport au diélectrique de grille.
- ii. Un masque dur en oxyde est ensuite déposé puis gravé afin de protéger uniquement les zones pMOS pendant la formation des structures nMOS.
- iii. Le retrait du TiN des zones nMOS est alors effectué par gravure humide.

- iv. Le masque dur est éliminé des zones pMOS.
- v. L'électrode de grille des zones nMOS, le TaSiN, est déposée. Les structures MOS sont ensuite revêtues par un film de Poly-Si permettant d'assurer le contact électrique.

La fabrication du dispositif CMOS ainsi constitué s'achève par les étapes de lithographie et de gravure de l'empilement TaSiN/Poly-Si, qui permettent de définir les lignes de grille des régions nMOS et pMOS. Dans ce schéma d'intégration, la gravure finale des empilements de grille asymétriques est une des étapes les plus critiques à réaliser. Il est donc souhaitable pour la faciliter que l'épaisseur du premier matériau de grille déposé soit aussi faible que possible.

Cette approche peut, en principe, être applicable à n'importe quelles combinaisons de métaux ou d'alliages. Cependant, il est nécessaire que les deux matériaux sélectionnés soient stables l'un envers l'autre et vis à vis du Poly-Si. Dans le cas contraire, il est nécessaire d'utiliser des barrières de diffusion à caractère métallique, afin d'éviter l'interdiffusion des grilles P⁺ et N⁺ lors des recuits haute température. Lu et al. [Lu 00a] ont ainsi réalisé l'intégration de grilles duales en molybdène et en titane, sur Si₃N₄, en utilisant le TiN comme barrière de diffusion entre Mo et Ti et entre Mo et Poly-Si.

L'inconvénient majeur de cette approche, outre la complexité des étapes de gravure précédemment énoncées, est l'exposition du diélectrique de grille à des solutions de gravure humide lors du retrait du premier métal de la zone nMOS et du masque oxyde des zones pMOS.

II.2.2. Alliages métalliques et interdiffusion

Une approche d'intégration alternative, permettant d'éviter l'exposition du diélectrique de grille à une solution de gravure humide, a été proposée par Polishchuck et al. [Polishchuck 02]. Cette stratégie repose sur l'interdiffusion de deux métaux. Dans le cas présent, le titane constitue la grille des nMOS et le nickel, la grille des pMOS (Figure 1-13) :

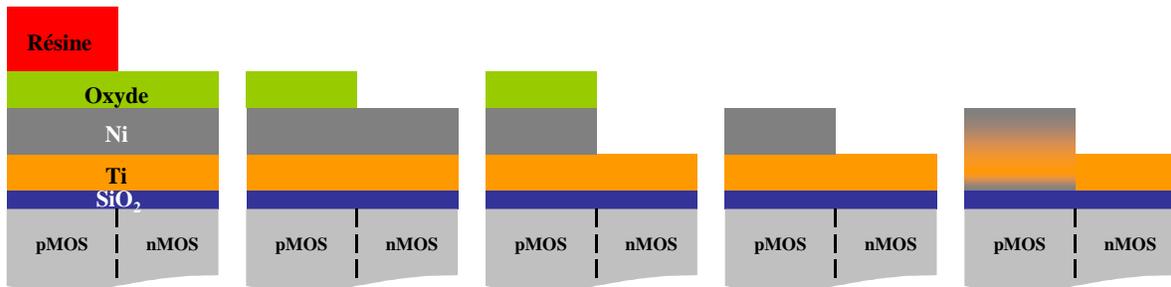


Figure 1-13 : Schéma d'intégration de grilles duales par interdiffusion [Polishchuck 02]

- i. Les deux métaux sont déposés successivement sur la totalité des structures MOS. L'épaisseur du premier métal déposé (Ti) est généralement faible (≤ 10 nm) afin de faciliter la diffusion du second métal (Ni) jusqu'à l'interface avec le diélectrique de grille.
- ii. Le masque dur en oxyde est ensuite gravé afin de réaliser la grille des régions nMOS.
- iii. Le nickel est alors retiré des zones nMOS. La tension de seuil des transistors nMOS sera donc en principe, uniquement déterminée par le travail de sortie effectif du titane.
- iv. Le masque dur est éliminé des zones pMOS.

- v. Après définition des lignes de grille, un recuit à 400°C est effectué afin de faire diffuser le nickel à travers le film mince de titane des régions pMOS.

Cette approche est particulièrement bien adaptée au système Ti-Ni car le nickel possède un coefficient de diffusion élevé. Les grilles duales ainsi élaborées sur SiO₂ présentent des travaux de sortie effectifs de 3,9 et 5,3 V pour les dispositifs nMOS et pMOS respectivement.

La principale limitation de ce principe d'intégration reste cependant la stabilité thermique des deux métaux et leur capacité à diffuser dans le diélectrique de grille au delà de 400°C. Les dispositifs pMOS présentent d'ailleurs des courants de fuite élevés pour un recuit à 400°C. Polishchuck explique cette dégradation par la réaction du titane avec SiO₂ (les dispositifs nMOS n'ont alors pas subi ce traitement thermique).

Zhong et al. ont montré la faisabilité de cette approche à haute température, en utilisant des alliages à base de ruthénium et de tantale [Zhong 01b]. Le travail de sortie effectif des électrodes est ainsi fixé en contrôlant la composition de l'alliage et peut être modulé entre 4,2 et 5,1 V.

D'après les travaux de Gelatt et al., [Gelatt 74], le travail de sortie d'un alliage A_xB_{1-x} peut être exprimé par la relation suivante :

$$\phi_m = x\phi_{m,A} + (1-x)\phi_{m,B} + x(1-x) \left[\frac{(\phi_{m,A} - \phi_{m,B})(\rho_A - \rho_B)}{x\rho_A + (1-x)\rho_B} \right] \quad \text{Equation 1-18}$$

avec $\phi_{m,A}$ et $\phi_{m,B}$, les travaux de sortie des éléments purs A et B et ρ_A et ρ_B , les densités d'états des éléments purs. La densité d'états d'un élément pur est proportionnelle à sa capacité calorifique électronique définie par :

$$C_e = \frac{1}{3} \pi^2 \rho k_B^2 T \quad \text{Equation 1-19}$$

Lorsque les capacités calorifiques électroniques C_e (et donc les densités d'états ρ) des éléments constitutifs de l'alliage sont proches, le travail de sortie de l'alliage binaire présente une relation quasi-linéaire avec sa composition. Toutefois, dans le cas du système Ru-Ta, les capacités calorifiques électroniques des éléments purs ($C_{e, Ta} = 5,9$ mJ/mole/K² et $C_{e, Ru} = 3,3$ mJ/mole/K²) ne sont pas suffisamment proches pour respecter cette tendance (Figure 1-14).

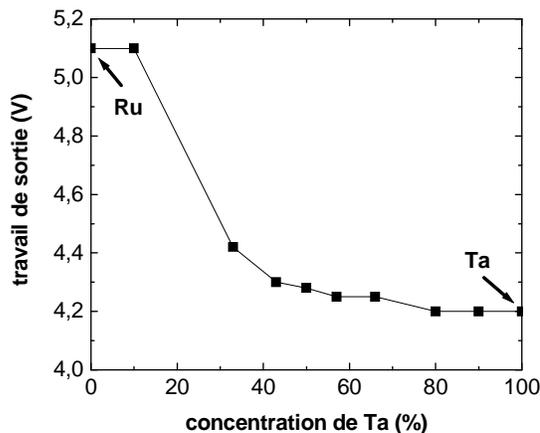


Figure 1-14 : Travail de sortie de l'alliage Ru-Ta en fonction de la concentration en Ta [Zhong 01b]

Les alliages Ru_{1-x}Ta_x dont la teneur en tantale est comprise entre 40 et 60% possèdent un travail de sortie effectif adapté aux transistors nMOS et sont stables thermiquement jusqu'à 1000°C [Zhong

01b]. Dans le cas où la teneur en tantale excède 70%, l'alliage présente alors les mêmes inconvénients qu'une électrode en tantale pur, qui diffuse ou réduit le diélectrique de grille.

Le schéma d'intégration proposé par Lee et al. [Lee 02] peut être décrit par les étapes suivantes :

- i. Un empilement Ru puis $\text{Ru}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}$ est déposé sur l'ensemble des zones actives.
- ii. Le film $\text{Ru}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}$ est retiré des régions pMOS.
- iii. Un recuit haute température est effectué pour provoquer l'interdiffusion de l'alliage et de Ru dans les régions nMOS.

Le travail de sortie de l'électrode N^+ dépend dans ce cas fortement de l'épaisseur initiale des deux films métalliques.

II.2.3. La grille totalement siliciurée (TOSI / FUSI)

L'une des approches qui suscite le plus d'intérêt à l'heure actuelle est basée sur la siliciuration de métaux tels que le cobalt [Tavel 01] et le nickel [Kittl 05], nommée TOSI (*Totally Silicided*) ou FUSI (*Fully Silicided*). Cette approche est très attractive car elle ne nécessite que peu de modifications des procédés standard de fabrication des dispositifs CMOS avec des grilles duales en Poly-Si. Elle permet également d'éviter les étapes de gravure de la grille métallique (Figure 1-15).

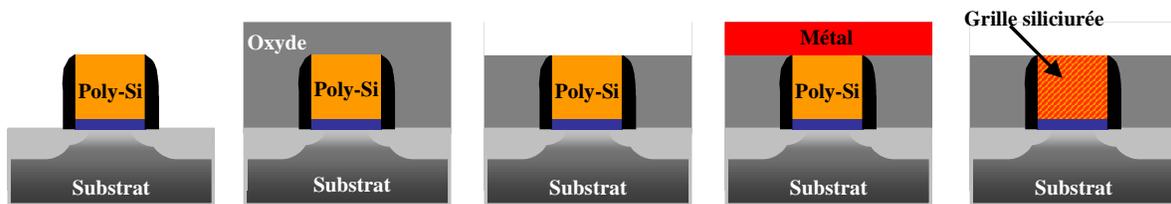


Figure 1-15 : Principe simplifié de la grille totalement siliciurée (TOSI/FUSI)[Tavel 01]

- i. Un transistor MOS conventionnel est fabriqué avec une grille Poly-Si.
- ii. Un diélectrique est ensuite déposé sur la totalité du transistor pour protéger les jonctions pendant la siliciuration de la grille.
- iii. L'oxyde est ensuite poli par CMP (polissage mécano chimique) afin d'exposer la grille en Poly-Si.
- iv. Le métal sélectionné (Co, Ni, Pt) est déposé sur les structures.
- v. Un recuit est ensuite effectué pour que le métal réagisse avec le Poly-Si et forme le siliciure métallique. L'excès de métal n'ayant pas réagi est finalement éliminé par gravure humide.

La siliciuration de la grille consomme idéalement la totalité du Poly-Si en s'arrêtant à l'interface avec le diélectrique de grille. Les siliciures CoSi et le NiSi présentent un travail de sortie effectif proche du mid-gap du silicium (4,6 - 4,7 V), qui peut être modulé de la même manière que pour les électrodes Poly-Si conventionnelles, en y implantant des dopants, tels que l'arsenic.

II.2.4. Modulation du travail de sortie du molybdène

L'identification de techniques permettant de moduler le travail de sortie effectif d'un métal de grille unique simplifierait considérablement l'intégration de grilles duales pour les dispositifs CMOS de génération sub-65 nm. Les travaux réalisés sur le molybdène ont permis de dégager, dans cette perspective, les principales approches possibles pour moduler le travail de sortie effectif de films minces métalliques [Ranade 02].

Dans un premier temps, il est nécessaire d'identifier un métal possédant un caractère P^+ ou N^+ , et une stabilité thermique élevée. L'approche consiste ensuite à moduler son travail de sortie effectif en modifiant l'environnement chimique des atomes métalliques à l'interface avec le diélectrique de grille.

Ranade et al. ont ainsi étudié le molybdène qui possède un travail de sortie de 4,95 V, lorsque le film cristallin est orienté suivant la direction cristalline [110] [Michaelson 77]. Le travail de sortie du molybdène (110) est ensuite modifié par implantation ionique d'argon ou d'azote. Il peut ainsi être ajusté en faisant varier les paramètres d'implantation (dose implantée, tension d'accélération, angle incident du faisceau ionique). Le travail de sortie effectif de l'électrode de grille peut alors atteindre 3,9 V par implantation d'argon et 4,4 - 4,5 V par implantation d'azote. Le schéma d'intégration est ainsi grandement simplifié (Figure 1-16).

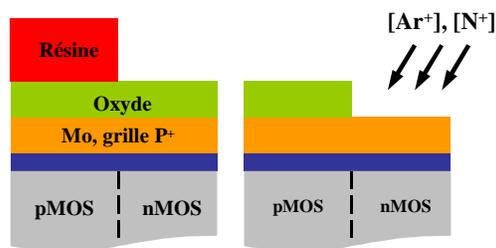


Figure 1-16 : Modulation du travail de sortie effectif d'un métal de grille unique par implantation ionique : le molybdène [Ranade 02]

- i. Un film de molybdène d'orientation [110] est déposé sur la totalité du substrat.
- ii. un masque dur en oxyde est déposé sur le film métallique puis gravé pour protéger uniquement les zones pMOS.
- iii. les espèces ioniques sont implantées dans les régions nMOS pour moduler le travail de sortie effectif de telle sorte qu'il soit en accord avec les spécifications définies pour les dispositifs nMOS.

L'implantation d'argon provoque l'amorphisation du film de molybdène initialement texturé dans la direction [110] alors que dans le cas où le molybdène est implanté par de l'azote, une phase de nitrure de molybdène Mo_2N se forme à l'interface avec le diélectrique, lors d'un recuit haute température.

II.3. Conclusion

L'intégration de deux matériaux métalliques différents pour réaliser des dispositifs CMOS à grilles duales est donc possible en pratique. Elle reste tout de même complexe à mettre en oeuvre et requiert surtout l'identification de deux matériaux de grille.

Les candidats les plus prometteurs, identifiés à ce jour, pour remplacer les électrodes de grille conventionnelles en Poly-Si sont :

- ✓ Pour les dispositifs nMOS : TiN (MOALD), Ta(Si)N, TaC
- ✓ Pour les dispositifs pMOS : composés à base de Ru et Mo (110)

III.1.1. Stabilité thermique

Le tungstène possède le point de fusion le plus élevé parmi l'ensemble des métaux (Tableau 1-3). Il présente en outre un coefficient de dilatation thermique faible, peu dépendant de la température et proche de celui du silicium ($2,6 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ à 300°K). Les contraintes du film en tension sont de faible amplitude, inférieures à $5 \cdot 10^9 \text{ dynes/cm}^2$ [Kodas 94]. La faible résistivité de la phase α du tungstène ($5,65 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) constitue également un atout, en considérant les propriétés du matériau massif.

Point de fusion [$^\circ\text{K}$]	3680
Coefficient de dilatation thermique [$^\circ\text{K}^{-1}$]	
(0-500 $^\circ\text{K}$)	$4,6 \cdot 10^{-6}$
(600-1000 $^\circ\text{K}$)	$5,2 \cdot 10^{-6}$
Résistivité [$\mu\Omega \cdot \text{cm}$] (300 $^\circ\text{K}$)	
Tungstène- α	5,65
Tungstène- β	100-1000
Densité [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	
Tungstène- α	19,32
Tungstène- β	18,96

Tableau 1-3 : Quelques propriétés du tungstène [Kodas 94]

La résistivité de la phase β du tungstène est généralement comprise entre 100 et 1000 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$, en fonction de sa teneur en impuretés. Un recuit à 800°C permet de diminuer sa résistivité de 1000 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ à 188 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ [Lai 00]. La phase β se transforme en tungstène α à partir de 900°C . Ce changement de phase permet de réduire fortement la contamination des films et d'atteindre une résistivité de 19 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$. Des analyses morphologiques révèlent en revanche que la phase α obtenue présente une porosité élevée. Il est donc nécessaire d'éviter l'apparition de la phase métastable β du tungstène, qui possède une faible stabilité thermique et qui contient des impuretés susceptibles de diffuser dans les matériaux constituant l'environnement de l'électrode de grille.

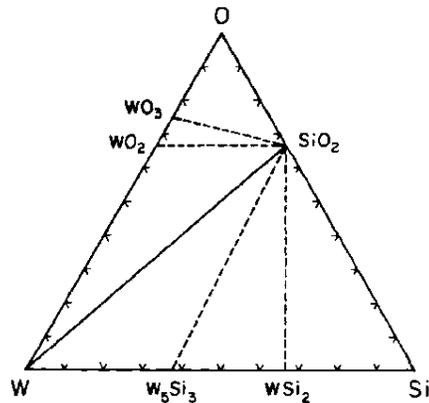


Figure 1-18 : Diagramme de phase du système W-Si-O pour des températures comprises entre $700-1000^\circ\text{C}$ [Beyers 84]

La phase α du tungstène démontre une excellente stabilité thermique en contact avec SiO_2 , (Figure 1-18), permettant ainsi d'éviter la formation de siliciure de tungstène ou la réduction de la silice par le tungstène [Beyers 84]. Chow et al. ont également montré que le tungstène en contact avec Si_3N_4 et Ta_2O_5 présentait une bonne stabilité thermodynamique [Chow 85].

III.1.2. Travail de sortie

La phase α du tungstène présente une structure cristalline de type cubique centré, tout comme le molybdène. Le travail de sortie, mesuré dans le vide, d'un film poly-cristallin, ne présentant pas

d'orientation préférentielle, est alors estimé à 4,55 V [Michaelson 77]. Le travail de sortie du tungstène peut cependant varier entre 4,25 et 5,25 V lorsque l'orientation cristalline des films évolue de la direction [310] à la direction [110] (Figure 1-19).

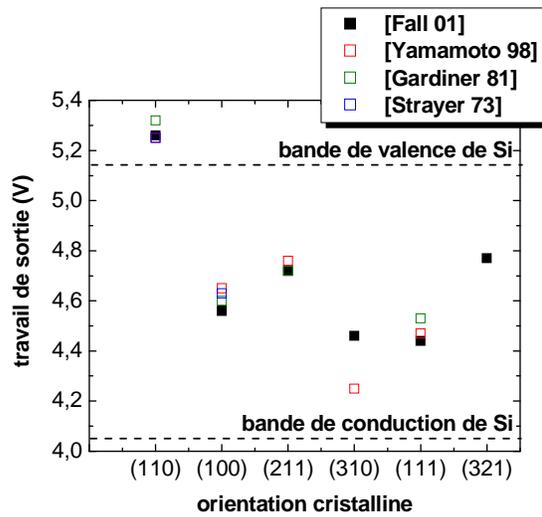


Figure 1-19 : Anisotropie du travail de sortie du tungstène-α [Fall 01]

Le tungstène de structure cubique centré est le métal présentant la plus forte anisotropie de travail de sortie parmi les métaux. Les différentes valeurs représentées sur la figure 1-19 sont obtenues à partir de travaux de simulation *ab-initio* [Fall 01], comparées à des résultats expérimentaux de mesure dans le vide du travail de sortie de monocristaux de tungstène. En modifiant l'orientation du film de tungstène, il serait alors possible de moduler le travail de sortie de l'électrode de grille de façon à répondre aux différentes spécifications établies pour les transistors CMOS *bulk* mais également pour les dispositifs plus avancés.

En pratique, les couches minces métalliques déposées sur substrat isolant amorphe ou polycristallin sont le plus souvent elles-mêmes amorphes ou poly-cristallines. Dans le cas de films polycristallins, on distingue les films orientés de façon aléatoire et les films texturés. Les films d'orientation aléatoire sont identiquement équivalents à une poudre. Les films texturés présentent quant à eux, une direction de croissance privilégiée, normale au plan du substrat. Par contre, cette situation ne présage absolument pas de ce qui se passe dans le plan du film. Rappelons que c'est ce cas de figure qui est observé par Ranade et al., dans le cas de films de molybdène texturés [110] et qui présentent un travail de sortie égal à 4,95 V [Ranade 02].

Afin de déterminer si un film polycristallin est texturé dans une direction [hkl], la méthode la plus couramment employée consiste à réaliser une analyse de diffraction des rayons X (XRD) en mode 2θ et à comparer l'intensité des pics de diffraction observés avec celle des pics de diffraction correspondant au cas d'un film aléatoirement orienté ou d'une poudre. Ces dernières valeurs sont rassemblées dans une base de données appelée JCPDS-ICDD (*The Joint Committee for Powder Diffraction Studies – International Centre for Diffraction Data*). On peut alors calculer le facteur d'orientation, noté O_{hkl} , associé à chaque direction cristallographique [hkl], selon la formule [Joubert 87] :

$$O_{hkl} = 100 * \frac{I_{hkl}}{I_{0hkl}} \bigg/ \sum_1^n \frac{I_{hkl}}{I_{0hkl}} \tag{Equation 1-20}$$

où pour chaque plan de diffraction (hkl), I_{0hkl} représente l'intensité référence d'un film aléatoirement orienté et I_{hkl} est l'intensité mesurée pour l'échantillon analysé. D'après cette définition, le coefficient d'orientation O_{hkl} correspond directement à la fraction volumique (en pourcentage) du matériau orienté dans une direction [hkl] donnée. Pour un diffractogramme présentant n pics de diffraction, le film

analysé est texturé dans une ou plusieurs directions [hkl] lorsque la valeur O_{hkl} associée est supérieure à $100/n$. Il est alors possible d'estimer au premier ordre le travail de sortie d'un film texturé en considérant les coefficients d'orientation O_{hkl} calculés ainsi que les valeurs des travaux de sortie correspondant à chaque orientation cristalline [hkl], selon la formule :

$$\phi_m = \sum_1^n O_{hkl} * \phi_{m,hkl} \quad \text{Equation 1-21}$$

Cette estimation reste cependant difficilement corrélable à des mesures de travail de sortie par tests C(V) car l'analyse XRD théta-2 théta n'est pas suffisamment précise pour déterminer la texture de films d'épaisseur inférieure à 10 nm, qui fixe le travail de sortie d'une interface métal/diélectrique. La texture de films épais n'est alors pas forcément représentative de l'orientation des grains métalliques à l'interface avec le diélectrique. Nous considérons également dans ce modèle simplifié qu'il n'y a aucune interaction entre les grains orientés dans différentes directions [hkl].

III.2. Intégration du tungstène en technologie DRAM

Les empilements de grille en technologie DRAM étaient auparavant constitués d'une grille en Poly-Si sur laquelle était déposé un film de siliciure métallique. La réduction des dimensions de ces dispositifs implique cependant de remplacer le film de siliciure par un film présentant une résistivité plus faible ainsi qu'une stabilité thermique élevée, en l'occurrence, le tungstène.

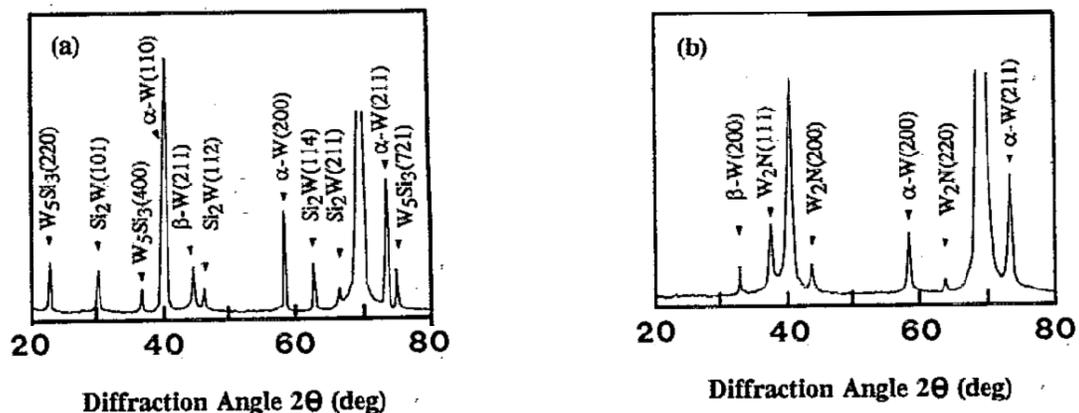


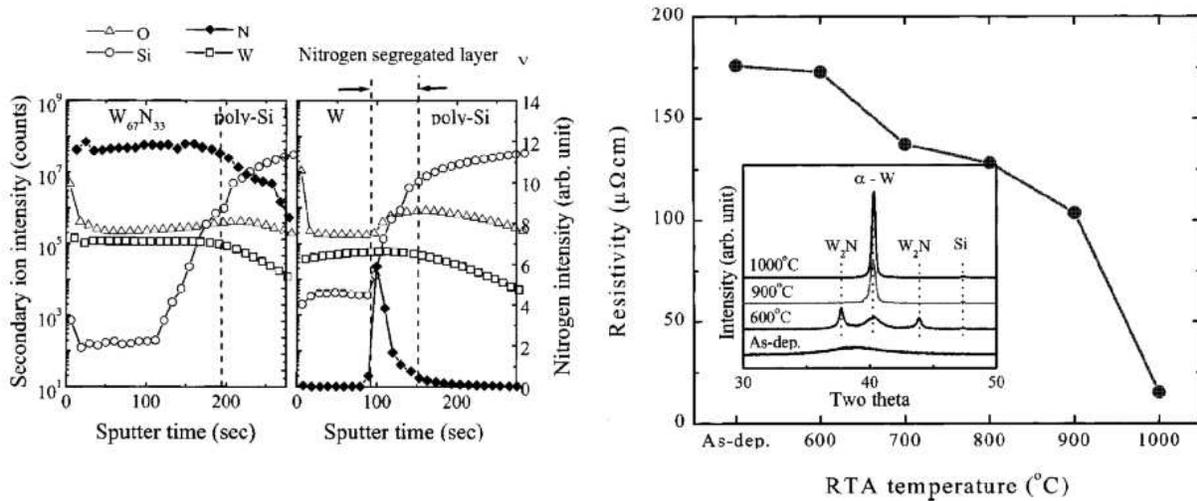
Figure 1-20 : Spectres XRD de l'empilement W / Poly-Si (a) et avec barrière de diffusion W₂N (b) après recuit à 850°C/30 min. [Lee 94]

L'inconvénient principal résultant de l'utilisation du tungstène en contact direct avec le Poly-Si est la formation de siliciures de tungstène non contrôlée (Figure 1-20 a) à l'interface, qui provoque une augmentation significative de la résistance de contact [Lee 94]. Lee et al. propose alors d'intercaler une barrière de diffusion en nitrure de tungstène W₂N, entre le Poly-Si et le tungstène (Figure 1-20 b)).

L'utilisation d'une barrière de diffusion en nitrure de tungstène permet ainsi d'éviter la formation de siliciures de tungstène (W₅Si₃ et WSi₂) à l'interface W / Poly-Si durant les recuits haute température nécessaires à l'activation des dopants dans les jonctions. Akasaka et al. ont également montré qu'une barrière en nitrure de tungstène de 5 nanomètres d'épaisseur était suffisante pour supprimer la réaction entre le tungstène et le Poly-Si [Akasaka 99].

L'empilement de grille en technologie DRAM a ensuite été simplifié en n'utilisant plus qu'un film de nitrure de tungstène sur le silicium poly-cristallin sans dépôt de tungstène. Ce concept a été

démonstré, entre autre, par Lee et al. [Lee 00]. Il est basé sur l'instabilité thermique des films de nitrure de tungstène, qui lors de recuit haute température, ont tendance à se transformer en tungstène pur, l'azote dissocié diffusant à l'interface avec le Poly-Si (Figure 1-21 a)). La résistivité du film obtenu approche alors la valeur théorique du tungstène pur (Figure 1-21 b)).



a) Agglomération de l'azote à l'interface W/Poly-Si après un recuit à 1000°C b) Evolution de la résistivité et de la structure cristalline de WN_x en fonction du budget thermique

Figure 1-21 : Dénudation des films WN_x et formation d'une barrière de diffusion in situ à l'interface W/Poly-Si [Lee 00]

Ce phénomène, appelé dénudation, permet ainsi de former *in situ* une barrière de diffusion de quelques nanomètres d'épaisseur, dont la composition se rapproche d'un alliage ternaire WSiN, entre le film de tungstène dénudé et le Poly-Si, stable jusqu'à 1000°C.

L'expérience et le savoir-faire ainsi acquis en technologie DRAM sur l'utilisation de grilles composées de silicium poly-cristallin associées à des matériaux métalliques à base de tungstène, permettent de définir une stratégie d'intégration des électrodes de grille en tungstène pour les transistors MOS. De manière simplifiée, il s'agit d'inverser l'ordre de dépôt des matériaux conducteurs pour passer d'une technologie DRAM à une technologie CMOS (Figure 1-22).



Empilement de grille en technologie DRAM

Schéma d'intégration d'une grille tungstène en technologie CMOS

Figure 1-22 : Stratégie d'intégration d'une grille tungstène en technologie CMOS par analogie avec les empilements de grille en technologie DRAM

L'intégration d'une grille en tungstène dans les transistors MOS nécessite cependant d'identifier la technique d'élaboration la plus appropriée pour pouvoir déposer des films minces, continus et adhérents sur le diélectrique de grille.

III.3. Techniques de dépôt

III.3.1. Limitation des procédés de dépôt usuels

Bien que les techniques PVD permettent de réaliser des dépôts métalliques de grande pureté, ces méthodes sont généralement réservées, dans le cadre des recherches menées sur la grille métallique, aux évaluations préliminaires de candidats, pour plusieurs raisons :

- ✓ L'uniformité des films déposés, tant en épaisseur qu'en composition dans le cas d'alliages, peut s'avérer insuffisante au regard de l'architecture des dispositifs avancés. Les barrières de diffusion de type nitrure métallique, élaborées par PVD présentent également de fortes contraintes internes, pouvant conduire à des problèmes d'adhérence [Lee 94].
- ✓ Les techniques PVD peuvent également produire des films dont l'orientation cristalline est inhomogène sur l'ensemble du substrat [Yagishita 01]. Yagishita et al. ont notamment remarqué dans le cas de films TiN, que la tension de seuil des transistors MOS fabriqués était fortement dépendante de leur emplacement sur le substrat, résultant de l'inhomogénéité de la texture des films qui implique une dispersion des travaux de sortie du TiN.
- ✓ L'un des aspects les plus critiques de la PVD est lié à l'utilisation de particules énergétiques (électrons, atomes ionisés) qui peuvent pénétrer dans le diélectrique de grille mince et ainsi dégrader les performances des dispositifs MOS [Amazawa 98], [Yamada 01].

En ce qui concerne les techniques de dépôt CVD, on peut distinguer deux principales catégories de précurseurs pour l'élaboration de films métalliques :

- ✓ Les précurseurs de type halogénures, principalement à base de fluor ou de chlore.
- ✓ Les précurseurs de type organométalliques, molécules souvent complexes à base de carbone.

Les méthodes de type CVD couramment employées en microélectronique, pour préparer des films à base de tungstène, reposent sur la réduction du précurseur hexafluorure de tungstène, WF_6 , par des agents réducteurs tels que l'hydrogène ou le disilane, selon les réactions :



La principale limitation liée à l'utilisation du précurseur WF_6 est la production d'agent corrosif tel que l'acide fluorhydrique, HF, vis à vis de la silice. Une réduction incomplète du précurseur WF_6 ou plus généralement l'incorporation de fluor dans le film de tungstène déposé peut également engendrer une augmentation de l'épaisseur du diélectrique de grille (Figure 1-23) en diffusant dans celui-ci lors des recuits haute température [Park 05].

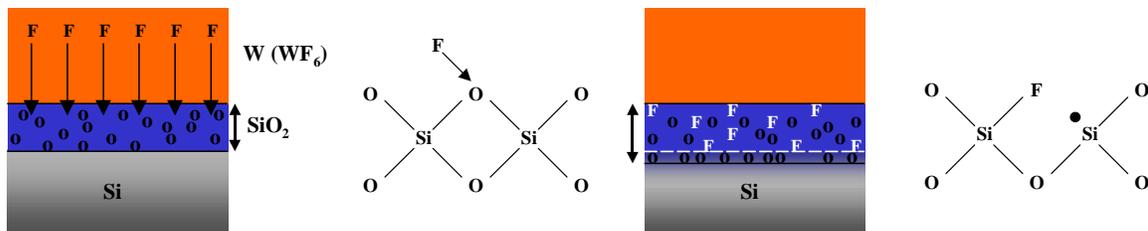


Figure 1-23 : Augmentation de l'épaisseur de SiO_2 par incorporation de fluor dans les films de tungstène

Le fluor en diffusant dans SiO₂, peut briser les liaisons de type Si-O, pour se substituer à l'atome d'oxygène, qui peut alors à son tour diffuser à l'interface Si/SiO₂, provoquant ainsi l'augmentation de l'épaisseur d'oxyde et donc une diminution de la capacité de grille du transistor MOS.

Dans le cas des précurseurs organométalliques, il peut être difficile d'obtenir des films suffisamment purs, exempts de contamination carbonée. Buchanan et al. ont cependant démontré la faisabilité de grilles métalliques en tungstène, déposées sur oxyde mince (3 nm) SiO₂, à partir du précurseur hexacarbonyle de tungstène, W(CO)₆, sans observer de dégradations notables de la qualité du diélectrique de grille [Buchanan 98].

III.3.2. Intérêt de la chimie carbonyle

L'obtention de couches minces de tungstène est obtenue, dans ce cas, par pyrolyse du précurseur W(CO)₆, composé solide blanc, dont la pression de vapeur varie en fonction de la température, selon les relations suivantes [Kodas 94] :

$$\text{Log } P = 12,094 - \frac{4077}{T} \quad \text{pour } T \text{ compris entre } 28 \text{ et } 35^\circ\text{C} \quad \text{Equation 1-24}$$

$$\text{Log } P = 11,523 - \frac{3872}{T} \quad \text{pour } T \text{ compris entre } 80 \text{ et } 150^\circ\text{C} \quad \text{Equation 1-25}$$

avec P en Torr et T en °K. Les vapeurs de W(CO)₆ commencent à se décomposer autour de 230°C, selon la réaction :



Lors de la décomposition des précurseurs carbonyles, trois mécanismes ont un rôle prépondérant pour contrôler la vitesse de dépôt :

- ✓ la diffusion des espèces W(CO)₆ à la surface du substrat,
- ✓ la décomposition chimique de W(CO)₆,
- ✓ la diffusion des produits de réaction, les radicaux carbonyles, CO, hors de la surface du substrat.

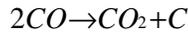
D'après les travaux pionniers réalisés par Kaplan et al. [Kaplan 70], lorsque la température de dépôt augmente, la vitesse de décomposition augmente proportionnellement à exp (-E_a/kT), suivant une loi d'Arrhenius, où E_a représente l'énergie d'activation de la réaction, alors que la vitesse de diffusion varie selon la racine carrée de la température T. Ainsi, alors que la décomposition des précurseurs carbonyles sera la réaction limitante lors du dépôt de tungstène à basse température (200-400°C), la diffusion du précurseur sera l'étape limitante à des températures supérieures.

Les paramètres importants à considérer lors de la pyrolyse des précurseurs W(CO)₆ sont :

- ✓ T : la température du substrat sur lequel a lieu la décomposition du précurseur.
- ✓ P_C : la pression partielle de W(CO)₆, régulée par la température de la source solide.
- ✓ F : le débit du gaz porteur, le plus souvent l'hydrogène H₂ ou l'argon Ar.
- ✓ P : la pression totale de l'enceinte de dépôt.

Chacun de ces paramètres a une influence importante sur la vitesse de dépôt des films de tungstène. Il apparaît cependant que le paramètre majeur à contrôler pour obtenir des films de faible résistivité, qui est directement corrélée à la présence de résidus de précurseur, est la température du substrat.

Il est en effet nécessaire de fournir l'énergie thermique nécessaire à la complète décomposition des précurseurs carbonyles (Equation 1-26) tout en tenant compte de la réaction suivante, qui provoquerait l'incorporation de carbone solide dans le film de tungstène :



Equation 1-27

Si l'on considère que pour chaque mole de CO_2 formée, on incorpore une mole de carbone solide dans le film de tungstène, il est alors important d'adopter des conditions de croissance qui permettent de déplacer l'équilibre de cette réaction vers la gauche afin de limiter la dissociation des groupements CO. Kaplan et al. ont ainsi réalisé une étude thermodynamique afin de déterminer les conditions de croissance optimales qui permettraient de minimiser l'incorporation de carbone dans les films élaborés. Ils ont corrélé la quantité de carbone solide formée à la quantité de tungstène déposée en fonction de la température de croissance et de la pression partielle de $W(CO)_6$ [Kaplan 70].

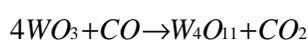
Il apparaît clairement, d'après ces travaux, qu'il est nécessaire de réaliser la croissance des films à partir d'une faible pression partielle de $W(CO)_6$, à une température supérieure ou égale à $500^\circ C$ pour obtenir des films de tungstène dont la teneur en carbone est minimale et possédant des propriétés physiques proches du matériau massif.

Ainsi, lorsque la pression partielle de précurseur carbonyle est de l'ordre de 7,6 mTorr, à $500^\circ C$, les films de tungstène contiennent environ 2700 ppm (2,7 %) de carbone. La résistivité est alors comprise entre 10 et 15 $\mu Ohms.cm$, en considérant des films épais (de l'ordre du micromètre). Le taux de carbone peut atteindre des valeurs inférieures à 10 ppm pour des températures de dépôt supérieures à $700^\circ C$ [Kaplan 70].

Ces films présentent également une bonne adhérence sur silicium et sur oxyde SiO_2 , ainsi que des contraintes en tension ($4,6^{E9}$ Dynes/cm²) proches des valeurs théoriques pour le tungstène massif.

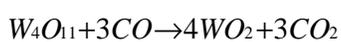
Malgré l'incorporation de carbone dans les films déposés, aucune phase de type carbure de tungstène n'est mise en évidence par diffraction des rayons X (XRD). Les films présentent alors une structure cristalline de type α , contrairement aux films déposés à $375^\circ C$ qui cristallisent dans la forme β du tungstène et qui contiennent une forte teneur de carbone et d'oxygène résiduels [Lai 00].

La préparation de films minces de tungstène à partir de précurseurs carbonyles est également intéressante, à des températures élevées, si l'on considère que la présence de monoxyde de carbone permet de prévenir la formation d'oxyde de tungstène suivant les réactions chimiques [Shibata 29] :



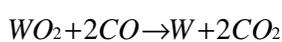
$$\log K = \frac{1556}{T} - 1,143$$

Equation 1-28



$$\log K = \frac{1029}{T} - 0,788$$

Equation 1-29



$$\log K = -\frac{321}{T} - 0,0647$$

Equation 1-30

L'élaboration par CVD de films de tungstène à partir de précurseur $W(CO)_6$ apparaît donc très attractive pour élaborer des électrodes de grille métalliques en tungstène [Buchanan 98]. Dans cette perspective, il apparaît nécessaire d'adopter une température de croissance supérieure ou égale à $500^\circ C$ ainsi qu'une faible pression partielle de $W(CO)_6$ pour assurer une décomposition complète de la molécule précurseur tout en minimisant la dissociation des produits de réaction CO, qui provoquerait l'incorporation de carbone solide dans les films préparés.

III.4. Problématique de la thèse

Le tungstène présente d'excellentes propriétés physiques, en particulier une stabilité thermique élevée, une bonne compatibilité thermodynamique avec les oxydes isolants et une faible résistivité. Il possède le travail de sortie le plus anisotrope de tous les métaux, ce qui permet d'envisager sa modulation pour répondre aux spécifications établies pour les différentes architectures de transistors MOS.

Le tungstène est, de plus, un matériau largement répandu en microélectronique, que ce soit pour les métallisations d'interconnexion ou pour les empilements de grille en technologie DRAM. Son introduction dans les modules *Front-End* des technologies CMOS serait ainsi grandement facilitée par le savoir-faire déjà accumulé.

La possibilité de réaliser des films de tungstène par CVD à partir de précurseurs carbonyles est également un avantage par rapport à la plupart des métaux dont les précurseurs pour les dépôts CVD restent à identifier ou dont la mise en oeuvre n'est pas encore suffisamment maîtrisée.

Buchanan et al. ont ainsi montré en 1998 que les films de tungstène, préparés à partir de ce précurseur, présentaient des propriétés encourageantes pour être utilisés en tant qu'électrode de grille sur oxyde mince SiO₂ [Buchanan 98].

La problématique de cette thèse s'inscrit donc dans l'évaluation d'électrodes de grille métalliques à base de tungstène, déposées à partir de précurseurs carbonyles, sur des matériaux *high-k*. Dans un premier temps, il s'agit d'étudier les propriétés d'électrodes de grille de films minces de tungstène sur des diélectriques de grille à base de silicium et d'hafnium, et de déterminer si le travail de sortie effectif de ces films varie en fonction du diélectrique de grille sous-jacent. L'origine de possibles variations sera alors discutée en considérant le modèle des états intrinsèques (MIGS) décrivant le phénomène de « *Fermi-level pinning* » ainsi que les propriétés physiques des films élaborés (cristallinité et pureté des films) par pyrolyse de W(CO)₆.

L'étude consistera par la suite à évaluer la faisabilité de films de nitrure et de siliciure de tungstène, en utilisant des gaz réactifs tels que l'ammoniac et le silane avec l'hexacarbonyle de tungstène, pour des applications en tant qu'électrodes de grille ou en tant que barrières de diffusion avec le silicium polycristallin.

Chapitre 2

Etude d'une électrode de grille en tungstène

Les travaux présentés dans ce chapitre sont consacrés, dans un premier temps, à l'étude de la croissance de films minces de tungstène, par pyrolyse de $W(CO)_6$, sur isolant. Une attention particulière sera portée sur la cristallinité et la pureté des films qui peuvent avoir un impact prépondérant sur les propriétés électriques des dispositifs MIS (Métal Isolant Semi-conducteur) élaborés.

Nous présenterons et commenterons ensuite les résultats de tests électriques de type C(V) réalisés selon 3 axes principaux :

- ✓ l'évaluation du travail de sortie effectif du tungstène sur l'oxyde SiO_2 et sur des matériaux high-k à base d'hafnium, à partir du procédé biseau d'oxyde, décrit dans le chapitre précédent,*
- ✓ l'évaluation de la stabilité thermique des modules de grille étudiés jusqu'à $1000^\circ C$,*
- ✓ la corrélation entre le travail de sortie effectif du tungstène et des mesures de tension de bandes plates de structures capacitives, où l'on cherche à atteindre une épaisseur d'oxyde équivalente (EOT) comprise entre 1,5 et 2 nm afin de se rapprocher des spécifications établies par la SIA [SIA 04].*

Les courants de fuite des structures MIS réalisées avec une électrode de grille en tungstène seront alors comparés en fonction du diélectrique sous-jacent et du traitement thermique appliqué. Nous comparerons finalement les courants de fuite de capacités MIS constituées d'une électrode de grille en tungstène déposée sur silicate d'hafnium, avec ceux obtenus pour une électrode de grille en nitrure de titane TiN déposée sur ce même diélectrique de grille.

I. PROCEDURE EXPERIMENTALE	53
I.1. Conditions de croissance	53
I.2. Dispositifs et tests électriques	53
II. ETUDE DE LA CROISSANCE DE FILMS DE TUNGSTENE	54
II.1. Morphologie	54
II.1.1. Homogénéité	54
II.1.2. Structure cristalline et orientation préférentielle	55
II.2. Pureté	57
II.2.1. Phase de nucléation	57
II.2.2. Phase de croissance	60
II.3. Résistivité	62
II.3.1. Résistivité et taille des grains	62
II.3.2. Résistivité après recuit	64
II.4. Conclusion	65
III. CARACTERISATIONS ELECTRIQUES C(V)	66
III.1. Etude du module de grille SiO₂/W	66
III.1.1. Evaluation du travail de sortie effectif du tungstène sur SiO ₂	66
III.1.2. Compatibilité avec SiO:N	67
III.2. Etude du module de grille HfO₂/W	68
III.2.1. Evaluation du travail de sortie effectif du tungstène sur HfO ₂	68
III.2.2. Discussions	71
III.3. Etude du module de grille Hf_{1-x}Si_xO_yN_z / W	74
III.3.1. Impact de la nitruration de Hf _{1-x} Si _x O _y sur le travail de sortie effectif du tungstène	74
III.3.2. Discussions	75
III.4. Conclusion	78
IV. CARACTERISATIONS ELECTRIQUES I(V)	79
IV.1. Courants de fuite et diélectrique de grille	79
IV.2. Comparaison avec une électrode de grille TiN	80
V. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	81

I. PROCEDURE EXPERIMENTALE

I.1. Conditions de croissance

Les films de tungstène sont élaborés dans un bâti LPCVD mono-plaque (diamètre 200/300 mm). Durant la croissance des films, la température du substrat est fixée à 500°C afin de minimiser le taux d'impuretés incorporées [Kaplan 70]. La croissance de ces films est également effectuée à basse pression (0,15 Torr) dans le but de limiter le temps de résidence des produits de réaction dans la chambre de dépôt et de minimiser ainsi leur incorporation dans les films. Le gaz vecteur, entraînant les vapeurs de $W(CO)_6$, est l'argon et la pression partielle de $W(CO)_6$ est de 1,5 mTorr.

La source solide $W(CO)_6$ est maintenue à une température fixe, comprise entre 25 et 50°C afin de produire les vapeurs de $W(CO)_6$. Ces vapeurs sont ensuite entraînées par un flux d'argon qui passe à travers la source et amenées dans la « douche de distribution » (*showerhead*), située au dessus du substrat. Le mélange est alors une nouvelle fois dilué dans de l'argon avant d'être introduit dans l'enceinte de dépôt. D'après les travaux pionniers de Kaplan et al, ces conditions de croissance permettent, en théorie, de limiter le taux de carbone incorporé dans les films à 2,54 % en considérant que les produits de réaction sont le monoxyde de carbone gazeux, le carbone solide et le dioxyde de carbone gazeux [Kaplan 70]. La vitesse de croissance du tungstène ainsi obtenue est de 9 nm/min.

Les films de tungstène sont déposés sur différents diélectriques :

- ✓ Le diélectrique de grille conventionnel, l'oxyde de silicium, de 2 nm d'épaisseur, formé lors d'un recuit oxydant du substrat silicium à 800°C. Des tests électriques seront également menés sur des empilements SiO:N/W, le diélectrique SiO_2 étant alors nitruré par un plasma d'azote.
- ✓ L'oxyde d'hafnium HfO_2 déposé par couche atomique (*ALD : Atomic Layer Deposition*) à partir des précurseurs $HfCl_4$ et H_2O à 350°C. Les films sont élaborés sur un oxyde de silicium piédestal, de 0,7 nm d'épaisseur préparé par voie chimique, à partir d'un traitement ozoné. Les films de HfO_2 , de 4 nm d'épaisseur, sont ensuite densifiés lors d'un recuit à 600°C pendant 1 minute sous azote N_2 .
- ✓ Le silicate d'hafnium $Hf_{1-x}Si_xO_y$ ($x=0,4$) préparé par MOCVD (*Metal Organic Chemical Vapor Deposition*) et nitruré lors d'un traitement thermique sous ammoniac à 700°C pendant 10 minutes. Les films de silicate d'hafnium, de 3,5 nm d'épaisseur, sont déposés sur un oxyde thermique de 0,6 nm d'épaisseur.

I.2. Dispositifs et tests électriques

Les tests électriques de type C(V) et I(V) sont réalisés sur des condensateurs MIS (Métal Isolant Semi-conducteur), de surface égale à 2500 ou 7200 μm^2 , fabriqués selon une architecture de type Damascène dont le principe est expliqué en annexe. Cette méthodologie permet d'éviter les étapes de gravure du métal et du diélectrique de grille, qui sont généralement critiques à réaliser pour des couches minces de quelques nanomètres d'épaisseur, et ainsi de déterminer plus aisément les propriétés électriques des modules de grille étudiés. Les différentes structures capacitives réalisées sur une plaque de silicium sont alors isolées les unes des autres lors d'une étape de polissage mécano-chimique (CMP), procédé bien maîtrisé dans le cas du tungstène. La réalisation des structures capacitives s'achève par un recuit sous N_2/H_2 (10% H_2) à 425°C pendant 30 minutes, pouvant être précédé d'un recuit haute température à 1000°C pendant 10 secondes sous N_2 afin de simuler le recuit d'activation des dopants implantés dans les jonctions d'un transistor MOS et ainsi d'évaluer la stabilité thermique des empilements de grille.

Les profils d'oxyde SiO_2 en biseau (4-14 nm), utilisés pour la détermination du travail de sortie effectif du tungstène, sont réalisés sur des plaquettes de silicium de 200 mm de diamètre. La

croissance des films minces de *high-k* est effectuée après une étape de nettoyage à base d'acide fluorhydrique afin de faciliter leur croissance sur une surface hydroxylée. Cette étape de nettoyage permet également d'obtenir une interface $\text{SiO}_2/\text{high-k}$ similaire à l'interface formée par un *high-k* déposé sur un oxyde piédestal mince.

Outre les structures capacitives réalisées avec le biseau d'oxyde, il est en effet nécessaire de fabriquer des condensateurs dont les empilements de grille sont constitués de diélectrique mince où l'on vise des EOT de l'ordre de 1,5 nm pour se rapprocher des spécifications établies [SIA 04]. Ces structures permettent également de pouvoir déterminer précisément la stabilité thermique de l'empilement élaboré et l'impact de la méthode de dépôt de l'électrode de grille sur l'intégrité du diélectrique sous-jacent. Les diélectriques *high-k* sont alors déposés sur un oxyde piédestal, comme décrit précédemment.

La caractérisation électrique d'un empilement de grille, pour des conditions de recuit fixées, est donc effectuée à partir de deux plaquettes distinctes de silicium, l'une présentant un profil d'oxyde d'épaisseur variable et l'autre un oxyde mince d'épaisseur constante sur l'ensemble de la plaquette. Soulignons que les épaisseurs de matériaux *high-k* déposés sur le biseau d'oxyde et sur l'oxyde piédestal sont identiques.

II. ETUDE DE LA CROISSANCE DE FILMS DE TUNGSTENE

II.1. Morphologie

II.1.1. Homogénéité

L'observation par microscope électronique à balayage (MEB) de films de tungstène de 60 nanomètres d'épaisseur (Figure 2-1), déposés à partir de $\text{W}(\text{CO})_6$ sur les différents diélectriques sous-jacents étudiés, révèle une croissance colonaire du tungstène. La croissance des films de tungstène sur isolants peut être assimilée au modèle de croissance Volmer-Weber, reporté comme étant le mode de croissance privilégié des métaux sur isolants [Liu 02]. Ce mode de croissance se distingue par une évolution de la taille de grains principalement dans la direction perpendiculaire à la surface de départ ce qui implique que le matériau à déposer ne mouille pas la surface du substrat.

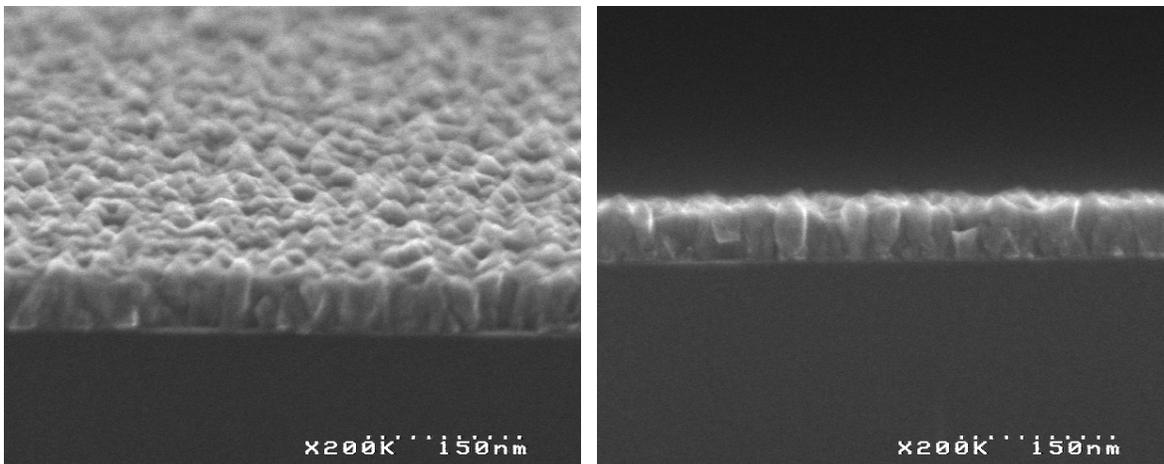


Figure 2-1 : Observations au MEB de la morphologie d'un film de tungstène de 60 nanomètres d'épaisseur

Il apparaît également, en observant les films de tungstène depuis leur base, que la taille des grains s'élargit latéralement une fois que le film a atteint une épaisseur de l'ordre de 10 nanomètres, mettant en évidence différents régimes de croissance.

II.1.2. Structure cristalline et orientation préférentielle

La structure cristalline de films de tungstène de 10 nm d'épaisseur, correspondant au démarrage de la croissance de films de tungstène a été déterminée sur trois diélectriques différents : SiO_2 , HfO_2 et $\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ (Figure 2-2). Ces analyses XRD ont été effectuées dans la configuration standard théta-2théta, qui présente une faible résolution pour cette gamme d'épaisseur, c'est pourquoi les pics de diffraction les plus intenses sont ceux attribuables au substrat silicium monocristallin.

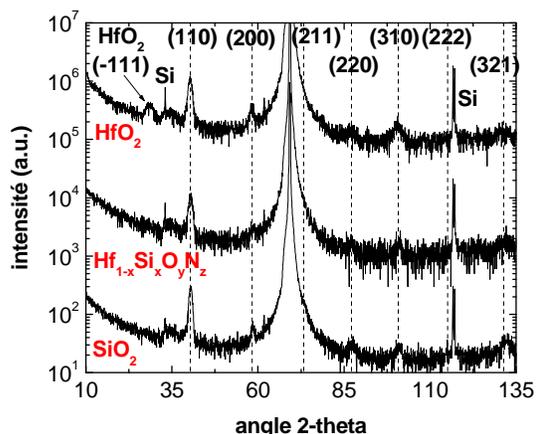


Figure 2-2 : Analyse XRD (mode théta-2théta) de films de tungstène de 10 nm d'épaisseur déposés sur SiO_2 , $\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ et HfO_2

en pointillés : indexations théoriques des pics de diffraction correspondant aux plans cristallins (hkl) de la phase α du tungstène

On constate d'après ces spectres que les films de tungstène déposés à partir du précurseur carbonyle à 500°C , cristallisent dans la forme α du tungstène (fiche JCPDS n° 04-0806), quel que soit le diélectrique sous-jacent. Différents pics de diffraction peuvent être observés pour des valeurs d'angle 2θ égales à $40,4^\circ$, $58,4^\circ$, $87,1^\circ$, 101° et $132,1^\circ$ correspondant respectivement aux plans cristallins (110), (200), (220), (310) et (321) de la phase α du tungstène. Ces films, de 10 nm d'épaisseur, sont donc poly-cristallins et présentent un paramètre de maille égal à 0,316 nm, en accord avec la valeur théorique défini pour le tungstène massif. La phase β du tungstène (fiche JCPDS n° 47-1319) n'est pas identifiée, ce qui implique une faible teneur des films en impuretés, conformément aux études antérieures réalisées dans cette gamme de température de croissance [Kaplan 70], [Lai 00].

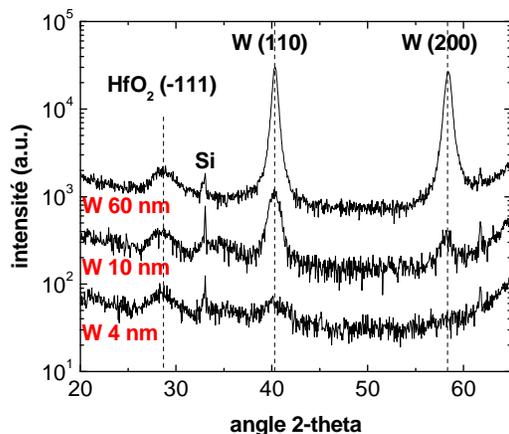


Figure 2-3 : Evolution de la texture de films de tungstène déposés sur HfO_2

La figure 2-2 ne révèle pas de différences significatives de l'orientation des grains de tungstène en fonction du diélectrique sous-jacent, pour des films de 10 nm d'épaisseur. Dans chaque cas de figure, l'analyse aux rayons X présente un pic de diffraction très net pour une valeur d'angle 2θ égale à $40,4^\circ$, correspondant aux plans cristallins (110). Nous avons par la suite évalué l'évolution de l'orientation préférentielle des grains de tungstène en fonction de l'épaisseur du film déposé sur HfO_2 , de 4 nm à 60 nm d'épaisseur (Figure 2-3).

Le pic de diffraction le plus intense quelle que soit l'épaisseur du film correspond aux plans cristallins (110). Cependant l'intensité du pic de diffraction correspondant aux plans cristallins (200) représente 28 et 90 % de l'intensité du pic de diffraction (110) lorsque l'épaisseur du film analysé augmente de 10 à 60 nm respectivement, à comparer au cas d'un film de tungstène aléatoirement orienté, où l'intensité du pic (200) représente 15 % de l'intensité du pic (110). Cela signifie que la croissance du tungstène peut être assimilée à la croissance de grains dans la direction cristalline [200], au détriment des grains orientés dans la direction [110] lorsque l'épaisseur du film augmente. Ces résultats sont en accord avec les observations précédentes de films épais (100 nm - 1 μm) [Kaplan 70], [Lai 00].

L'analyse du film de 4 nm d'épaisseur ne permet de détecter qu'un seul pic large et de faible intensité, comparable à celle de la signature du film de HfO_2 , d'épaisseur identique, qui cristallise dans une structure monoclinique. Ce pic correspond aux plans cristallins (110) du tungstène. Il apparaît donc difficile de statuer à partir de cette analyse sur la texture d'un film aussi mince car l'on atteint alors les limites de résolution de l'appareillage XRD utilisé. La cristallinité de ce film est toutefois confirmée par des mesures complémentaires réalisées en incidence rasante (Figure 2-4). Il est possible, en considérant le développement des grains (200) lorsque l'épaisseur du film augmente, que la nucléation des films de tungstène s'effectue principalement dans la direction cristalline [110].

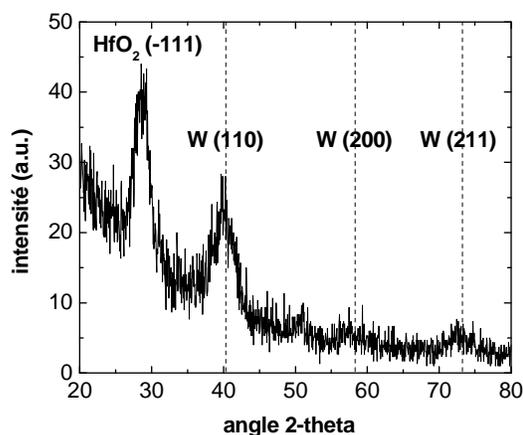


Figure 2-4 : Analyse XRD en incidence rasante de la cristallinité d'un film de tungstène de 4 nm d'épaisseur déposé sur HfO_2

La nucléation des films de tungstène de structure cubique centré, dans la direction cristalline [110] peut être discutée en considérant les énergies de surface des différents plans cristallins de la phase α du tungstène. Un matériau aura tendance à croître de manière à minimiser l'énergie de l'interface qu'il forme avec le substrat. Dans le cas du tungstène, ou du molybdène, cristallisant dans une structure cubique centré, les plans cristallins de plus faible énergie de surface, sont les plans (110) [Smoluschowski 41], [Harper 97]. Lors de la croissance du film, l'agencement structural des atomes est alors gouverné par la minimisation des contraintes internes au film.

Lai et al. ont ainsi montré dans le cas de films de tungstène préparés à partir de la pyrolyse de $\text{W}(\text{CO})_6$ sur un substrat silicium à une température de 540°C, une évolution de l'orientation cristalline lors des traitements thermiques sous atmosphère inerte qui peut être assimilée à une diminution des contraintes internes [Lai 00]. Dans cette étude, les films épais (quelques centaines de nanomètres) tels que déposés sont poly-cristallins avec une orientation préférentielle dans la direction [200] faiblement marquée. Après un recuit à 900°C pendant 30 minutes, les diffractogrammes enregistrés ne présentent plus qu'un seul pic de diffraction, fin et intense, correspondant à la direction [200], révélant alors une très forte texture des films de tungstène. Notons également que la texture des films de tungstène dans la direction [200] a été observée dans le cas où les films sont préparés par réduction de précurseur fluoré en CVD [Kim 05].

Contrairement aux travaux de Lai et al., le recuit d'un film de tungstène de 10 nm d'épaisseur à 1000°C pendant 10 secondes, ne provoque pas de variation significative de l'orientation des films (Figure 2-5). L'intensité du pic de diffraction (200) du tungstène est égale à 22,4 % et 21 % de celle du

pic (110), avant et après recuit respectivement, ce qui tend à prouver que les films minces présentent de faibles contraintes internes et une stabilité thermique élevée.

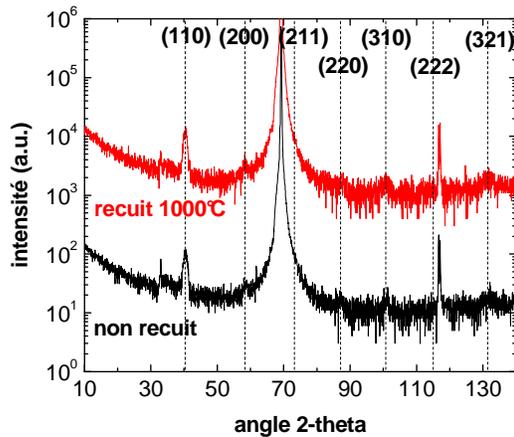


Figure 2-5 : Stabilité thermique de l'orientation d'un film de tungstène de 10 nm d'épaisseur déposé sur $Hf_{1-x}Si_xO_z$

La mesure du rayon de courbure d'une plaque de silicium de 300 mm de diamètre sur laquelle est déposé un film de tungstène de 50 nm d'épaisseur, permet effectivement d'estimer à 310 MPa ($3,1^{E+9}$ dynes/cm²) les contraintes de la couche en tension, en accord avec les propriétés du tungstène massif [Kodas 94].

La croissance des films de tungstène est associée au développement de grains orientés dans la direction cristalline [200] au détriment de grains orientés dans la direction [110]. La nucléation de ces films sur isolants semble s'effectuer dans la direction cristalline [110] mais demande à être confirmée précisément en ayant recours à des moyens de caractérisation plus lourds tels qu'un rayonnement synchrotron. Notons que l'orientation des grains de tungstène dans la direction cristalline [110] à l'interface avec le diélectrique de grille impliquerait une valeur de travail de sortie proche de 5,25 V comme nous l'avons précédemment montré dans le premier chapitre.

II.2. Pureté

II.2.1. Phase de nucléation

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est une des méthodes d'étude des surfaces et des interfaces les plus utilisées actuellement pour déterminer la composition de films minces ainsi que la nature des liaisons chimiques mises en jeu dans un empilement. Cette technique de caractérisation est particulièrement employée dans le cadre du développement des matériaux *high-k* car elle permet, par exemple dans le cas des films minces de silicate d'hafnium nitruré, de pouvoir déterminer la distribution de l'azote incorporé dans le film mince ainsi que son environnement chimique (types de liaison). Pour ce faire, les spectres des électrons de coeur émis par les éléments présents sont acquis pour différentes valeurs d'angle d'incidence, noté θ , afin de faire varier la profondeur de pénétration, notée x , des photons dans le film mince et donc de sonder plus ou moins la surface ou l'interface que forme le film avec le substrat, selon l'équation :

$$x=3\lambda\sin\theta$$

Equation 2-1

où λ représente le libre parcours moyen de l'électron dans la matière. Cette valeur varie de 5 à 50 Å dans un domaine d'énergie cinétique de 100 à 1500 eV, elle est caractéristique de chaque matériau [Hollinger 79]. Plus l'angle d'incidence θ augmente, plus l'épaisseur effectivement analysée est importante. Pour un libre parcours moyen de l'ordre de 1 nm, la profondeur analysée augmente de 0 à 3 nm, lorsque l'angle θ est compris entre 0 et 90°. La comparaison des spectres XPS d'un niveau de

coeur d'un élément donné, enregistrés pour différentes valeurs d'angle d'incidence permet ainsi de mettre en évidence, des inhomogénéités de composition ou bien des degrés d'oxydation différents.

Il est toutefois difficile de déterminer précisément la nature des liaisons chimiques formées, car cela nécessite de déconvoluer correctement les spectres obtenus en différentes composantes qui se recouvrent (Tableau 2-1). Il faut en outre ajouter dans le cas d'analyses *ex-situ* d'une couche mince métallique déposée sur un oxyde, qu'il est nécessaire de pouvoir discriminer la contribution d'une contamination atmosphérique en surface, de la possible présence de liaisons métal-oxygène à l'interface métal/oxyde.

Composé	Hf 4f _{7/2}	W 4f _{7/2}	W 4f _{5/2}	O 1s	C 1s	Référence
HfO ₂	17,9	-	-	531,2	-	[Renault 01]
W	-	31,2	33,38	-	-	[Bchir 04]
WO ₂	-	32,7	34,88	-	-	[Hollinger 79]
WO ₃	-	35,5	37,68	530,6	-	[Bchir 04]
WC _x	-	31,7	33,88	-	283,6	[Sun 01]
C graphite	-	-	-	-	284,5	[Sun 01]

Tableau 2-1 : Energies de liaison (eV) des niveaux de coeur dans HfO₂, W, WO₂, WO₃, WC_x et carbone graphite

L'étude par XPS d'un film de tungstène déposé sur HfO₂ (Figure 2-6) pour un angle d'incidence variant entre 15 et 75° permet toutefois de mettre en évidence que l'épaisseur de l'oxyde natif est inférieure à l'épaisseur de la couche analysée qui est de 4 nm. Les spectres de niveaux de coeur d'électron W 4f_{7/2} obtenus permettent effectivement de distinguer clairement deux composantes dont les énergies de liaison sont égales à 31,18 et 35,55 eV, caractéristiques respectivement de liaisons de type W-W et W-O (WO₃). Lorsque la profondeur de pénétration des photons X augmente, l'intensité de la composante des liaisons W-O diminue alors que celle de la composante des liaisons W-W augmente.

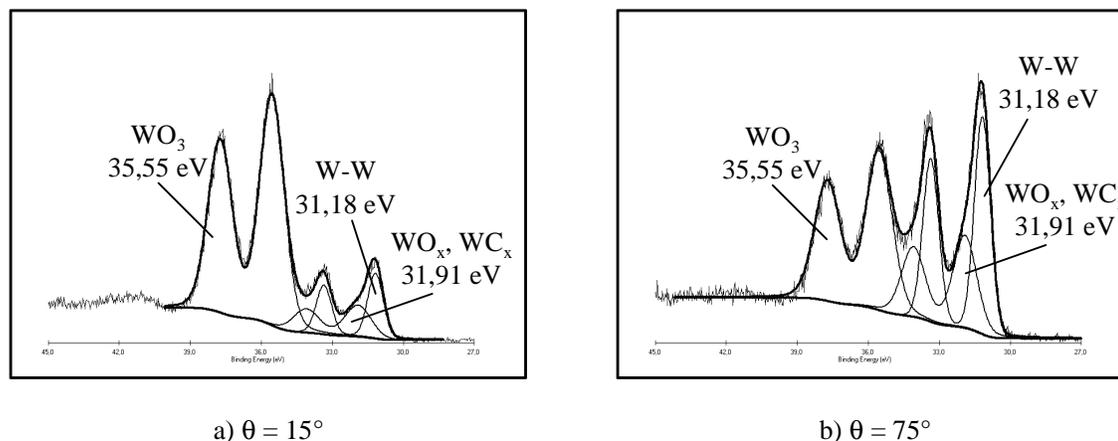


Figure 2-6 : Niveaux de coeur W 4f d'un film de tungstène de 4 nm d'épaisseur déposé sur HfO₂ pour un angle d'incidence de a) 15° et b) 75°

Il apparaît également une composante dont l'énergie de liaison, égale à 31,91 eV, est comprise entre les deux valeurs précédemment citées et dont l'intensité augmente avec l'angle d'incidence. Il est toutefois délicat d'attribuer cette composante à des liaisons de type W-O, caractéristiques d'oxydes sub-stoechiométriques de tungstène ou à des liaisons de type W-C (Tableau 2-1). Non seulement les niveaux de coeur C 1s et O 1s sont détectés lorsque l'angle d'incidence est de 75° mais le niveau de coeur Hf 4f apparaît également, ce qui implique alors que l'on détecte le film de HfO₂ sous-jacent ainsi que l'oxygène qui y est contenu.

D'après l'analyse par spectroscopie d'électrons Auger de films minces de tungstène déposés sur HfO_2 et sur silicate d'hafnium nitruré (Figure 2-7), la concentration de carbone à l'interface avec le diélectrique sous-jacent est supérieure à celle détectée dans le volume du film.

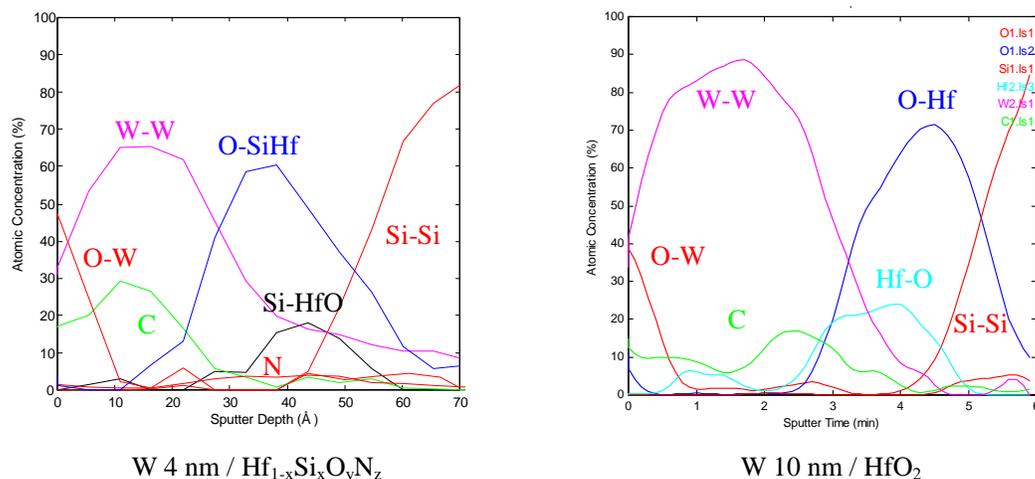


Figure 2-7 : Profils Auger de couches minces de tungstène de 4 et 10 nm d'épaisseur

L'analyse du film de 4 nm d'épaisseur déposé sur HfO_2 révèle que la concentration en carbone dans le cœur de la couche est supérieure à la concentration en surface, liée à l'exposition de l'échantillon à l'air. Il est également intéressant de noter que le profil du carbone suit la même tendance que le profil de tungstène, ce qui pourrait indiquer que la nucléation du tungstène sur isolant implique l'incorporation de carbone, alors que le profil d'oxygène correspond typiquement à un oxyde natif dont l'épaisseur représente la moitié (2 nm) de la couche analysée, en accord avec les analyses XPS réalisées.

L'échelle des concentrations sur ces figures n'est cependant pas représentative de la composition réelle des films car la détermination exacte des concentrations en impuretés nécessite de connaître le facteur de sensibilité correspondant à ces impuretés dans la matrice métallique considérée. Les concentrations indiquées sont donc données à $\pm 15\%$. La variation des concentrations en fonction de la profondeur sondée reste néanmoins valable.

La présence de carbone solide lors de la nucléation des films sur isolants ne conduit cependant pas à la formation d'une phase de type carbure de tungstène si l'on considère l'analyse aux rayons X de la structure cristalline d'un film de 4 nm d'épaisseur représentée en figure 2-4.

Les travaux de Xu et al. d'une part [Xu 96] et de Lai et al. [Lai 00] d'autre part mettent en évidence que la nucléation des films de tungstène, préparés à partir de $\text{W}(\text{CO})_6$, dépend de la structure électronique du substrat. Xu et al. montrent en effet que la décomposition de $\text{W}(\text{CO})_6$ est spontanée sur une surface métallique en nickel alors que dans le cas où le substrat est un semi-conducteur comme le silicium [Lai 00], il existe une période d'incubation pendant laquelle les seuls éléments chimiques détectés par spectroscopie Auger sur la surface de silicium, sont le carbone et l'oxygène. Xu et al. suggèrent que la décomposition des molécules carbonyles sur une surface métallique est favorisée par un transfert de charge entre la surface et la molécule adsorbée.

Dans le cas présent, si l'on considère qu'un isolant présente des propriétés comparables à celle d'un semi-conducteur, c'est à dire une bande d'énergie interdite et une faible conductivité, on peut alors émettre l'hypothèse qu'il existe un temps d'incubation lors de la phase de nucléation des films de tungstène sur isolant, où des atomes de carbone sont incorporés. Une fois que la surface du substrat isolant est suffisamment recouverte par du tungstène, un régime de croissance que l'on peut considérer comme permanent s'établit et la quantité de carbone ainsi incorporée est réduite.

II.2.2. Phase de croissance

Afin de déterminer avec plus de précision l'impact de la chimie carbonyle et des conditions de dépôt que nous avons appliquées, sur les propriétés des films de tungstène, des analyses SIMS (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*) ont été effectuées sur un film de tungstène de 40 nm déposé sur un oxyde SiO_2 de 2 nm d'épaisseur. En toute rigueur, la quantification du taux d'impuretés présent dans les films par SIMS est impossible si le coefficient de sensibilité des impuretés dans la matrice métallique, noté RSF (*Relative Sensitivity Factor*), n'est pas connu. Ce facteur RSF peut être déterminé à partir d'un set d'échantillons implantés avec différentes doses connues d'impuretés. Il est toutefois possible d'évaluer l'impact des procédés de dépôt en comparant les intensités des signaux correspondant aux impuretés présentes dans des échantillons préparés différemment.

Nous avons ainsi utilisé comme référence un film de tungstène de 100 nm d'épaisseur, déposé sur un film de TiN, à partir de précurseur fluoré WF_6 , qui ne devrait donc pas contenir de carbone et d'oxygène, outre la présence d'une contamination surfacique. Les profils des éléments chimiques obtenus par SIMS ont été normalisés par rapport au signal de tungstène à une intensité de $1^{\text{E}+6}$.

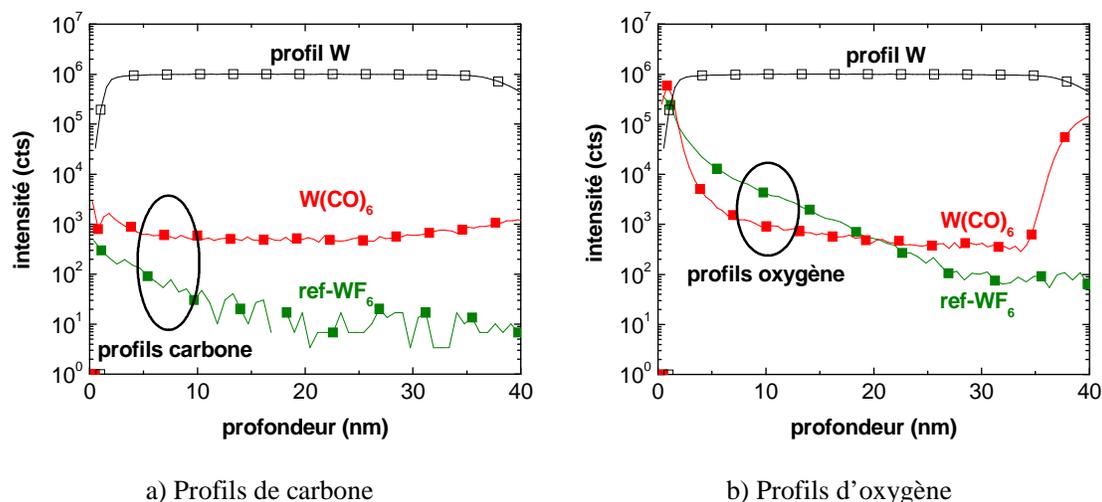


Figure 2-8 : Comparaison de la teneur en carbone et en oxygène obtenus par SIMS pour des films de tungstène élaborés à partir de précurseur $\text{W}(\text{CO})_6$ et WF_6

La contamination carbonée (Figure 2-8 a)) détectée en SIMS dans le volume de la couche (à 20 nm de profondeur) est 100 fois supérieure à celle présente dans un film de tungstène élaboré à partir de WF_6 . Cette contamination est homogène dans le volume du film même si on observe une légère augmentation de l'intensité du signal du carbone en surface de l'échantillon (contamination atmosphérique) et à l'interface avec le diélectrique de grille (nucléation).

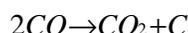
Des analyses NRA (*Nuclear Reaction Analysis*) ont estimé le taux de carbone dans le film de tungstène, préparé par pyrolyse de $\text{W}(\text{CO})_6$, à 3,3 % atomique. Le dosage du tungstène par RBS (*Rutherford Back Scattering*), ainsi que du carbone par réaction nucléaire intègrent la totalité de la couche sans tenir compte d'éventuelles variations de concentration à travers celle-ci. La concentration réelle du carbone dans le coeur du film est donc inférieure à la valeur obtenue et proche de la valeur attendue (2,54 %).

On constate également, la présence d'oxygène (Figure 2-8 b)) dans le volume du film (à 30 nm de profondeur) dont la teneur est 3 à 4 fois supérieure à celle observée dans le film préparé à partir de précurseur fluoré. Ce taux reste cependant inférieur à 1 % atomique, valeur qui correspond aux limites de sensibilité de la réaction résonante mise en oeuvre pour la détection de l'oxygène, en accord avec les travaux effectués par Lai et al. [Lai 00]. La réaction résonante, au contraire des analyses RBS et

NRA, ne détecte que la concentration trouvée à cœur du dépôt sur une épaisseur voisine d'une quinzaine de nanomètres, et considère que cette concentration est constante sur toute la profondeur.

L'augmentation de l'intensité du profil d'oxygène à l'interface avec l'oxyde SiO_2 , dans le cas du film préparé à partir de précurseur carbonyle, s'effectue simultanément à la diminution de l'intensité du profil de tungstène. Il est donc difficile d'affirmer à partir de cette analyse SIMS que la nucléation du tungstène sur isolant implique l'incorporation d'oxygène dans le film. Cette augmentation correspond davantage à la transition entre les différents niveaux d'oxygène des deux couches (W et SiO_2) de l'empilement analysé, qui peut, par ailleurs, être élargie de manière effective par la rugosité de l'échantillon.

Si l'on se réfère au premier chapitre de ce manuscrit et à la réaction chimique (Equation 2-2) pouvant intervenir lors du processus de pyrolyse de $\text{W}(\text{CO})_6$, l'évaluation expérimentale des concentrations de carbone et d'oxygène résiduelles suggère que l'équilibre de cette réaction est déplacé vers la droite.



Equation 2-2

Les analyses effectuées démontrent effectivement que l'impureté principalement incorporée dans les films de tungstène est le carbone.

Les analyses SIMS ont également mis en évidence la présence de chrome et de molybdène dans les films de tungstène (Figure 2-9). Le taux de chrome détecté dans le film préparé à partir de précurseur $\text{W}(\text{CO})_6$ est 10 fois supérieur à celui mesuré dans un film obtenu par réduction du précurseur WF_6 . La contamination en molybdène semble plus importante si l'on considère que l'analyse réalisée ne révèle pas de traces de molybdène dans le film de tungstène de référence (WF_6).

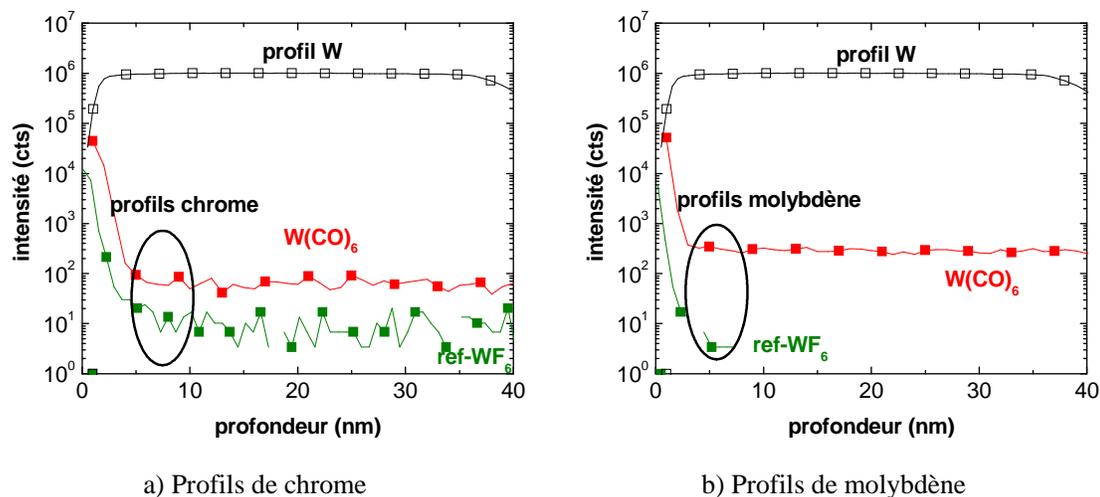


Figure 2-9 : Comparaison des profils de chrome et de molybdène obtenus par SIMS pour des films de tungstène élaborés à partir de précurseur $\text{W}(\text{CO})_6$ et WF_6

Il n'a cependant pas été possible d'étalonner les analyses SIMS dans le cas de ces éléments métalliques appartenant à la colonne 6a du tableau périodique, tout comme le tungstène. Cela implique que malgré une intensité élevée en SIMS, ces éléments ne sont présents qu'en faible quantité. Ces impuretés peuvent être incorporées lors de la préparation du précurseur hexacarbonyle de tungstène, sous la forme de molécules de type $\text{Cr}(\text{CO})_6$ et $\text{Mo}(\text{CO})_6$, tout comme dans le cas de la préparation de précurseur à base d'hafnium (HfCl_4) qui intègre généralement une faible quantité de molécules ZrCl_4 .

II.3. Résistivité

II.3.1. Résistivité et taille des grains

La résistivité d'une couche mince métallique dépend de différents facteurs tels que la structure cristalline du métal, la taille des grains ainsi que la présence d'impuretés dans le film et dans le cas d'un alliage métallique, de sa stoechiométrie. Ces différents facteurs sont généralement étroitement liés. Dans le cas du tungstène, la présence d'impuretés tels que l'oxygène, le fluor ou le bore favorise la stabilité de la phase β du tungstène, dont la résistivité est élevée [Kim 05]. Ligot et al. ont également montré que l'incorporation de cuivre ou de fer augmentait la résistivité du tungstène de 3,8 et 11,2 $\mu\text{Ohms.cm}/\%$ atomique d'impuretés respectivement [Ligot 01].

La résistivité de films de tungstène de 10 et 40 nm d'épaisseur, est évaluée, par la méthode de mesure 4 pointes, à 60,1 et 31,6 $\mu\text{Ohms.cm}$ respectivement. Cette dernière valeur est sensiblement supérieure à la résistivité d'un film d'épaisseur équivalente (24 $\mu\text{Ohms.cm}$), préparé à partir de WF_6 [Arena 85]. Cet écart peut être attribué à la présence de carbone (3%) et d'oxygène (< 1%) dans les films élaborés à partir de $\text{W}(\text{CO})_6$. La résistivité de films épais de tungstène (100 nm – 1 μm) est quant à elle comprise entre 10 et 15 $\mu\text{Ohms.cm}$ [Kaplan 70] alors que la résistivité du tungstène massif est égale à 5,65 $\mu\text{Ohms.cm}$.

On constate que la résistivité du tungstène dépend fortement de l'épaisseur des films. Il est en effet nécessaire, dans le cas de couches minces, de prendre en compte la taille des grains qui, lorsqu'elle devient comparable ou inférieure au libre parcours moyen des électrons, égal à 41 nm [Kim 05], peut induire une valeur de résistivité principalement régie par la diffusion des porteurs à travers les joints de grain et non pas par la résistivité du grain uniquement. La relation entre la résistivité et la taille des grains a été précédemment illustrée par le modèle de Mayadas-Shatzkes dans le cas de films de tungstène élaborés par PVD [Wakabayashi 02]. D'après cette théorie, la résistivité, régie par la diffusion des électrons aux joints de grain, peut être exprimée par :

$$\rho = \rho_0 \left(1 + \frac{3}{2} \frac{R \lambda_0}{1 - R D} \right)$$

Equation 2-3

où ρ est la résistivité totale du film de tungstène, ρ_0 , la résistivité d'un grain de tungstène, R un coefficient décrivant la diffusion des électrons aux joints de grain et λ_0 le libre parcours moyen de l'électron, D représentant finalement la taille des grains de tungstène.

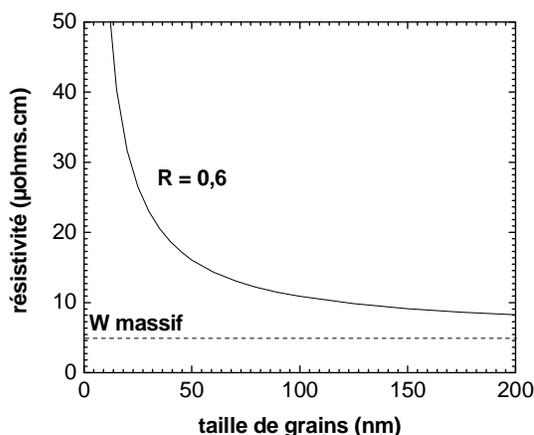


Figure 2-10 : Relation entre la taille de grains et la résistivité d'un film de tungstène selon le modèle de Mayadas-Shatzkes

Le facteur R a été déterminé expérimentalement par Learn et al. qui ont montré qu'il dépendait dans le cas de films de tungstène déposés par CVD de l'épaisseur du film, R diminuant quand l'épaisseur augmente [Learn 85]. Pour des films d'épaisseur inférieure à 200 nm, R est ainsi égal ou supérieur à

0,6. En considérant le cas idéal où la résistivité d'un grain de tungstène est égale à la résistivité du matériau massif, on peut extraire de l'équation 2-3, la relation représentée en figure 2-10.

Les analyses XRD (Figure 2-11) réalisées sur un film de 40 nm d'épaisseur déposé sur un film de silicate d'hafnium, ont permis de déterminer une taille de grains égale à 21 nm dans la direction normale à la surface du substrat, en considérant le pic de diffraction le plus intense, correspondant aux plans cristallins (110), à partir de la formule de Debye-Scherrer :

$$D = \frac{0,9\lambda}{\Delta(2\theta_B)\cos\theta_B} \quad \text{Equation 2-4}$$

avec λ , la longueur d'onde de la radiation Cu $K\alpha_1$, θ_B l'angle de Bragg et $\Delta(2\theta_B)$, la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction corrigée par un facteur lié à l'instrumentation. Cette méthode permet d'extraire une taille moyenne des grains, sans prendre en compte les contraintes internes du film analysé.

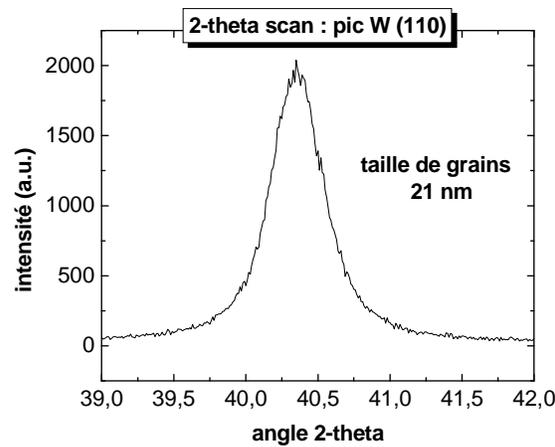


Figure 2-11 : Détermination de la taille des grains de tungstène orientés dans la direction [110] par analyse aux rayons X

Les observations par MEB (Figures 2-1 et 2-12) de la taille des grains de tungstène confirment les mesures XRD. La taille de grain est mesurée dans ce cas parallèlement à la surface du substrat. En considérant que la taille des grains constituant les films de tungstène de 40 nm d'épaisseur est égale à 21 nm, on obtient alors un bon accord avec le modèle de Mayadas-Shatzkes, décrit en figure 2-10.

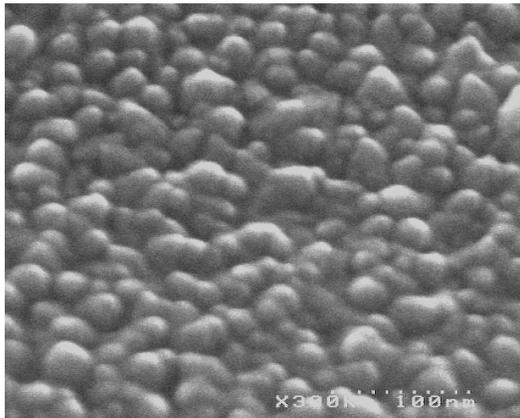


Figure 2-12 : Observation de la granulométrie des films de tungstène par microscope électronique à balayage

Afin de pouvoir corréler la différence de résistivité mesurée pour des films de 10 et 40 nm d'épaisseur, nous avons finalement réalisé des acquisitions par AFM (*Atomic Force Microscopy*) (Figure 2-13) de la topologie d'une surface de $1\mu\text{m}^2$. La taille des grains ainsi déterminée est comprise entre 10 et 15 nm pour le film de 10 nm d'épaisseur et entre 25 et 30 nm pour les films de 40 nm

d'épaisseur. En considérant que la taille de grain mesurée par AFM est légèrement surestimée du fait du rayon de courbure de la pointe en silicium (10 nm) qui se déplace à la surface de l'échantillon, on obtient un accord acceptable avec les résultats précédemment énoncés pour un film de 40 nm d'épaisseur. Le modèle de Mayadas-Shatzkes prédit dans le cas de grains dont la taille est de 10 nm, une résistivité de 57,8 $\mu\text{Ohms.cm}$, en bon accord avec les évaluations réalisées (60,1 $\mu\text{Ohms.cm}$).

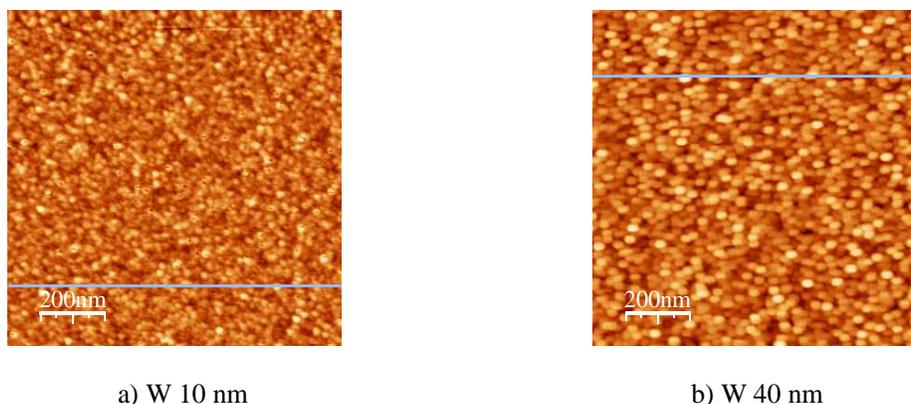


Figure 2-13 : Acquisitions AFM de la topologie de surface ($1\mu\text{m}^2$) de films de tungstène de 10 et 40 nm d'épaisseur déposés sur un oxyde thermique de 2 nm

L'analyse par AFM de la morphologie de films de tungstène de 10 et 40 nm d'épaisseur permet, par ailleurs, d'estimer la rugosité rms d'un film de 10 nm à 0,25 nm. La rugosité rms représente la valeur de l'écart quadratique moyen des hauteurs mesurées. La différence de hauteur maximale mesurée, notée r_{max} , est de 2,15 nm ce qui implique qu'une couche de 10 nm est continue. Lorsque l'épaisseur du film atteint 40 nm, les rugosités rms et r_{max} atteignent 1,01 nm et 7,61 nm, ce qui correspond au développement des grains orientés dans la direction cristalline [200].

II.3.2. Résistivité après recuit

Un recuit effectué à 1000°C pendant 10 secondes sous azote, permet de diminuer légèrement la résistivité d'un film de 40 nm d'épaisseur, qui atteint alors une valeur de 28,7 $\mu\text{Ohms.cm}$.

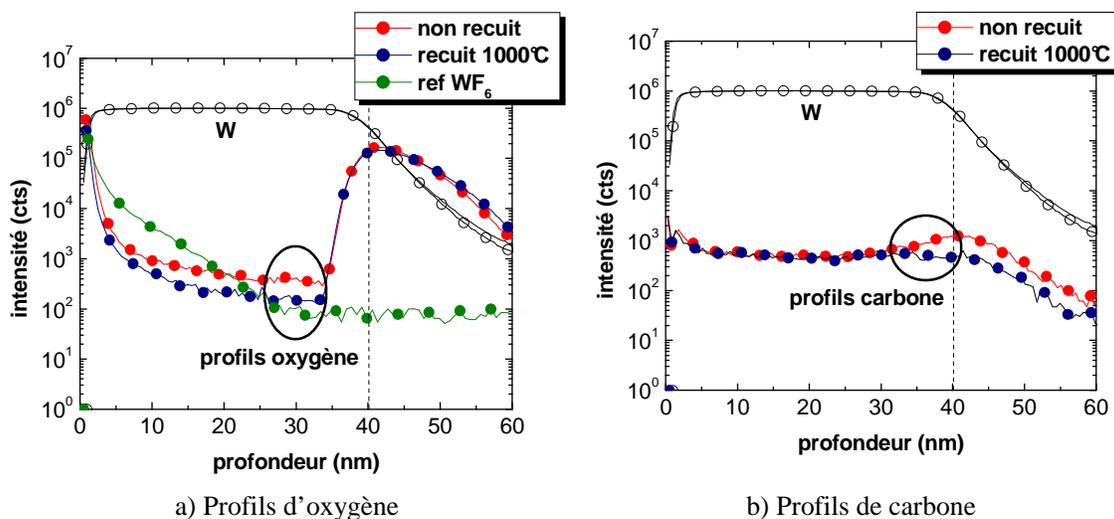


Figure 2-14 : Evolution de la contamination en oxygène et en carbone d'un film de 40 nm d'épaisseur déposé sur un oxyde thermique de 2 nm après recuit à 1000°C, mesurée par SIMS

Cette diminution de la résistivité des films au cours du recuit à 1000°C est principalement provoquée par une baisse du taux d'oxygène qui apparaît homogène sur le volume de la couche ainsi que par une diminution du taux de carbone à l'interface avec l'oxyde mince de 2 nm d'épaisseur (Figure 2-14). Le profil d'oxygène dans l'oxyde sous-jacent ne montre cependant pas d'augmentation significative après recuit. Il est alors possible d'imaginer que le carbone et l'oxygène se soient combinés, lors du recuit haute température, pour former du monoxyde de carbone ou du dioxyde de carbone gazeux, ce phénomène apparaissant également lors de la transformation de la phase β en phase α du tungstène [Lai 00].

II.4. Conclusion

Les films minces (4-60 nm) de tungstène élaborés par pyrolyse du précurseur $W(CO)_6$ à 500°C, au cours de ces travaux, présentent des propriétés physiques conformes à ce que l'on pouvait attendre au regard des études antérieures de films épais (supérieure à 100 nm) [Kaplan 70], [Lai 00].

Les films de tungstène cristallisent sous la forme α du tungstène avec une orientation préférentielle [200] qui se développe au détriment de l'orientation [110] lorsque l'épaisseur du film augmente. La croissance privilégiée des grains de tungstène suivant la direction [200] devient significative dès lors que l'épaisseur du film atteint 10 nm.

La présence de carbone (3%) et d'oxygène (< 1%) est minimisée par la température de croissance ainsi que par la faible pression partielle de $W(CO)_6$ adoptées, même si la nucléation des films induit un taux de carbone à l'interface avec l'isolant supérieur à celui détecté dans le volume du film. Cette observation peut être expliquée par une période d'incubation lors de la décomposition des molécules $W(CO)_6$ sur un substrat isolant, de manière similaire à la croissance du tungstène sur substrat semi-conducteur [Lai 00]. D'après les analyses XRD effectuées, la présence de carbone ne semble toutefois pas conduire à la formation d'une phase cristalline de type carbure de tungstène.

La résistivité des couches minces ainsi obtenues est proche de celle de films de tungstène préparés par la réduction de WF_6 sous hydrogène H_2 . Les films de 10 nm d'épaisseur sont continus et présentent une résistivité de 60 $\mu\text{Ohms.cm}$ qui correspond à une résistivité principalement régie par la diffusion des électrons aux joints de grains de tungstène.

Nous allons maintenant examiner les propriétés du tungstène en tant qu'électrode de grille métallique déposé sur différents diélectriques. Les tests électriques de type C(V) sont effectués sur des condensateurs de type MIS, élaborés selon une architecture Damascène et l'épaisseur de l'électrode en tungstène est de 40 nm.

III. CARACTERISATIONS ELECTRIQUES C(V)

III.1. Etude du module de grille SiO₂/W

III.1.1. Evaluation du travail de sortie effectif du tungstène sur SiO₂

Le travail de sortie effectif du tungstène est dans un premier temps évalué sur le diélectrique de grille conventionnel, SiO₂, pour établir une référence par rapport aux évaluations du travail de sortie effectif du tungstène, déposé sur des diélectriques *high-k*, qui seront présentées par la suite. Les tests électriques sont effectués sur substrats silicium dopés de type n et p, pour déterminer la variation de tension de bandes plates V_{fb} en fonction de l'EOT (Figure 2-15).

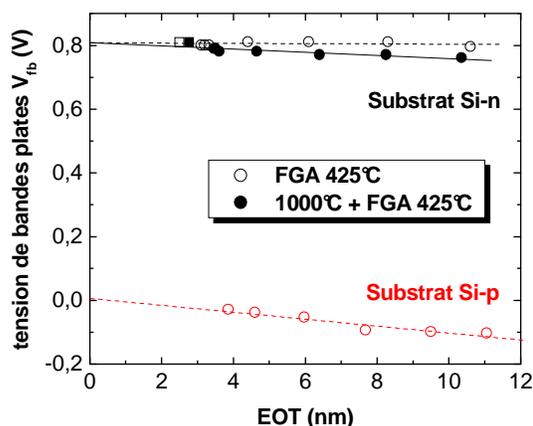


Figure 2-15 : Extraction du travail de sortie effectif du tungstène sur SiO₂ à partir de tracés $V_{fb} = f(EOT)$ avec ou sans recuit haute température (1000°C/10 sec./N₂)

La différence de tension de bandes plates extrapolée pour une valeur d'EOT nulle, entre les mesures électriques réalisées sur substrats n et p, après recuit *forming-gas* (FGA) à 425°C, est de 0,8 V, ce qui correspond à la différence des travaux de sortie des substrats silicium dopés n et p (8^{E+16} atomes/cm³). Cette observation implique que le travail de sortie effectif du tungstène extrait sur substrats n et p est identique et égal à 5 V, conférant ainsi à l'électrode de grille en tungstène un caractère de grille de type P⁺. Le travail de sortie effectif du tungstène sur SiO₂ présente en outre une excellente stabilité thermique jusqu'à 1000°C puisque la valeur de ϕ_{ms} extraite dans ce cas sur substrat dopé de type n est identique à celle déterminée sans recuit haute température. La densité de charges fixes dans l'oxyde est de plus, faible et varie de $1,62^{E10}$ à $2,65^{E10}$ /cm² dans le cas de l'évaluation sur substrat n.

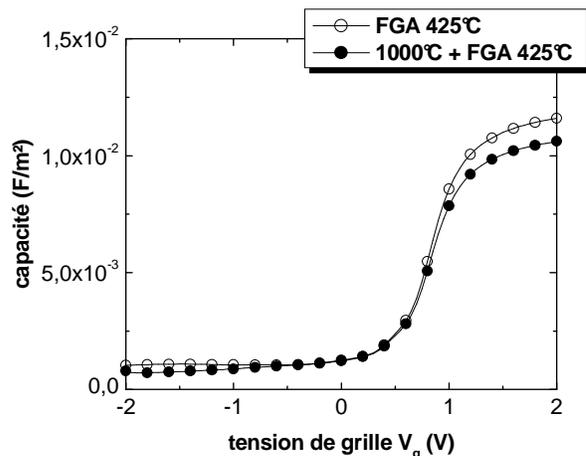


Figure 2-16 : Tracés C(V) d'un empilement W / SiO₂ 2,5 nm / Si-n avec ou sans recuit haute température (1000°C/10 sec./N₂)

La caractérisation électrique du tungstène sur oxyde mince de 2,5 nm d'épaisseur (Figure 2-16) confirme également le travail de sortie effectif du tungstène. En effet, la valeur de V_{fb} extraite dans

ce cas est égale à 0,81V, en accord avec l'extrapolation de la droite $V_{fb}=f(EOT)$ aux faibles épaisseurs d'oxyde (Figure 2-15). Cette valeur de V_{fb} reste de plus constante après recuit haute température.

On constate cependant une légère augmentation de l'épaisseur du diélectrique de grille puisque l'EOT extraite après l'étape de recuit à 1000°C est de 2,77 nm. Cette augmentation de l'EOT (0,27 nm) pourrait être attribuée à la diffusion de l'oxygène résiduel incorporé dans l'électrode lors du dépôt de tungstène, même si les analyses SIMS, représentées en figure 2-14, ne montrent pas de différences significatives du profil d'oxygène dans le SiO_2 avant et après recuit.

L'électrode de grille en tungstène, déposée sur SiO_2 présente donc un travail de sortie effectif, stable et adapté aux transistors de type pMOS, puisqu'il est évalué à 5 V. Ce résultat est significativement différent de la valeur du travail de sortie du tungstène (4,6 V), communément rapportée dans la littérature [Matsushashi 88], [Buchanan 98] et est lié aux conditions de dépôt utilisées.

L'influence des conditions de dépôt sur les propriétés du tungstène a été précédemment démontrée par Matsushashi et al. qui ont comparé le travail de sortie du tungstène sur oxyde épais (10-50 nm) en déposant les films par PVD ou par CVD assistée d'un laser, à base du précurseur WF_6 et d'hydrogène. Le tungstène préparé par PVD présente un travail de sortie de 4,7 V, contrairement au film déposé par CVD qui possède un travail de sortie de 5 V, équivalent à nos résultats.

Cette valeur de travail de sortie, confirmée ici pour de fines épaisseurs de SiO_2 , est directement imputable à l'orientation cristalline [110] des grains de tungstène à l'interface avec l'isolant sous-jacent, qui se traduit, dans le cas d'un monocristal orienté dans cette direction, par un travail de sortie de 5,25 V.

III.1.2. Compatibilité avec $SiO:N$

Pour les transistors MOS du nœud technologique 65 nm, l'oxyde SiO_2 sera modifié par un traitement de nitruration afin de pouvoir continuer à diminuer l'EOT du diélectrique tout en limitant les courants de fuite de la grille. Il est donc nécessaire de vérifier la compatibilité du tungstène avec l'isolant $SiO:N$. La température du recuit *forming-gas* est dans ce cas limitée à 400°C.

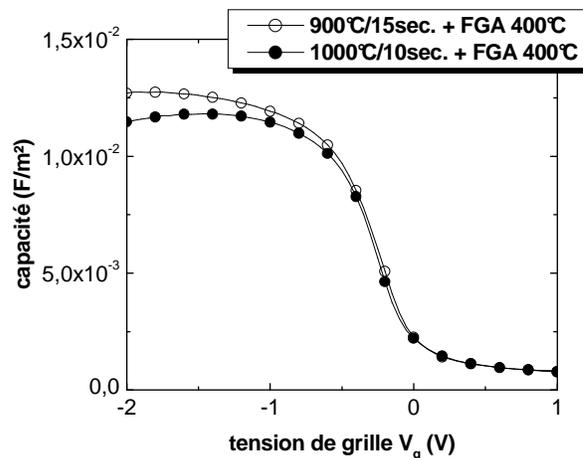


Figure 2-17 : Tracés $C(V)$ d'un empilement $W/SiO:N/Si-p$ pour 2 températures de recuit (900°C et 1000°C sous N_2)

Le tungstène démontre également une stabilité remarquable en contact avec $SiO:N$ (Figure 2-17). On observe une faible augmentation de l'EOT (de 2,3 à 2,4 nm) pour des températures de recuit comprises entre 900 et 1000°C. La tension de bandes plates reste stable et comprise entre -0,25 et -0,2 V. En négligeant l'impact des charges fixes situées à l'interface $Si/SiO:N$ (on considère alors que $V_{fb} = \phi_{ms}$), le travail de sortie effectif du tungstène sur $SiO:N$ est estimé entre 4,8 et 4,85 V et semble donc abaissé par la nitruration préalable de l'oxyde SiO_2 . Cette observation peut être interprétée de deux

façons : soit l'introduction d'azote dans le diélectrique SiO_2 crée des charges fixes qui contribuent à la diminution de la tension de bandes plates, soit l'azote localisé à l'interface SiO:N/W forme des liaisons avec le tungstène qui modifie le travail de sortie effectif du tungstène. La création de ce type de liaison peut impliquer une variation du travail de sortie du tungstène dont l'amplitude et la direction sont fonction des longueurs de liaisons entre les deux éléments [Michaelides 03].

	W	Mo
SiO_2	5	5,05
SiO:N ou Si_3N_4	4,85 (SiO:N)	4,76 (Si_3N_4)

Tableau 2-2 : Comparaison du travail de sortie effectif [V] du tungstène et du molybdène [Lu 00b] sur SiO_2 et SiO:N (Si_3N_4 dans le cas de Mo) après recuit haute température (1000-1050°C)

La diminution du travail de sortie effectif d'une électrode métallique, lorsque l'oxyde sous-jacent contient de l'azote, a déjà été observée dans le cas du molybdène déposé sur Si_3N_4 [Lu 00b]. On peut noter d'ailleurs que la chute du travail de sortie effectif de l'électrode de grille est d'autant plus importante que le taux d'azote incorporé dans l'oxyde augmente (Tableau 2-2).

III.2. Etude du module de grille HfO_2/W

III.2.1. Evaluation du travail de sortie effectif du tungstène sur HfO_2

Le travail de sortie effectif du tungstène a ensuite été évalué sur HfO_2 préparé par ALD (Figure 2-18) à partir de tracés $V_{fb} = f(EOT)$ sur substrat silicium dopé de type p. On considère alors que la densité de charges Q_{fi} situées à l'interface $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$ ($5^{E12}/\text{cm}^2$), contribue à hauteur de 72 mV à la valeur de la tension de bandes plates mesurée (Chapitre 1). Le travail de sortie effectif du tungstène déposé sur HfO_2 après recuit *forming-gas* est alors estimé à 4,95 V.

Ce résultat, proche de la valeur extraite sur SiO_2 suggère que le tungstène ne souffre pas de phénomène de « *Fermi-level pinning* » sur HfO_2 tel qu'il est décrit par le modèle des états intrinsèques (MIGS).

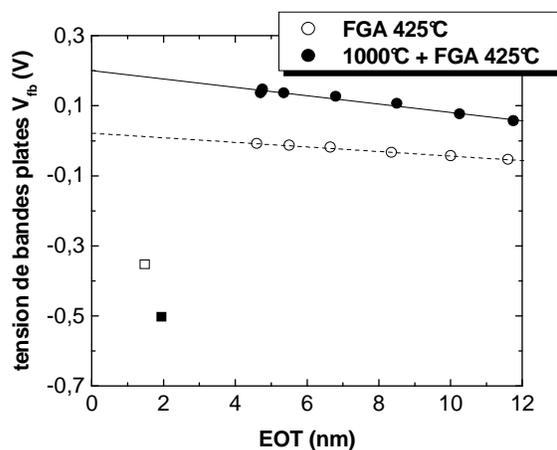


Figure 2-18 : Extraction du travail de sortie effectif du tungstène sur HfO_2 -ALD (recuit de densification à 600°C) à partir de tracés $V_{fb} = f(EOT)$ avec ou sans recuit haute température (1000°C/10 sec./ N_2)

Après recuit des structures capacitives à 1000°C, la densité de charges Q_{f0} augmente de $3,8^{E11}/\text{cm}^2$ à $6,5^{E11}/\text{cm}^2$ mais reste de l'ordre des densités de charges Q_{f0} évaluées lors de l'extraction du travail de sortie effectif du tungstène déposé sur SiO_2 , sur substrat p.

On constate cependant l'instabilité thermique du module de grille HfO_2/W , qui se manifeste par une augmentation de 180 mV de la valeur de V_{fb} extrapolée pour une valeur d'EOT nulle.

Ce phénomène peut avoir deux origines :

- ✓ l'augmentation de la densité de charges Q_{fi} qui correspond à une modification de l'interface SiO_2/HfO_2 ,
- ✓ l'augmentation du travail de sortie effectif du tungstène qui correspond en pratique à une modification de l'interface HfO_2/W .

Il faut souligner que les films HfO_2 préparés par ALD à $350^\circ C$ à partir des précurseurs $HfCl_4$ et H_2O contiennent généralement une quantité résiduelle non négligeable de groupements hydroxyles, qui peut être réduite en effectuant un recuit de densification. Plus la température de ce recuit est élevée, plus la quantité résiduelle de groupements hydroxyles diminue, ce qui implique que ces groupements diffusent, mais vers quelle interface : SiO_2/HfO_2 et/ou HfO_2/W ?

Afin de déterminer plus précisément l'impact du recuit à $1000^\circ C$ sur le film de HfO_2 -ALD seul, ainsi que sur la densité de charges situées à l'interface SiO_2/HfO_2 , le recuit de densification de HfO_2 , initialement réalisé à $600^\circ C$, est effectué à $1000^\circ C$ avant dépôt de l'électrode en tungstène (Figure 2-19). Les empilements réalisés subissent alors soit uniquement un recuit *forming-gas*, soit un second recuit à $1000^\circ C$ suivi du recuit FGA.

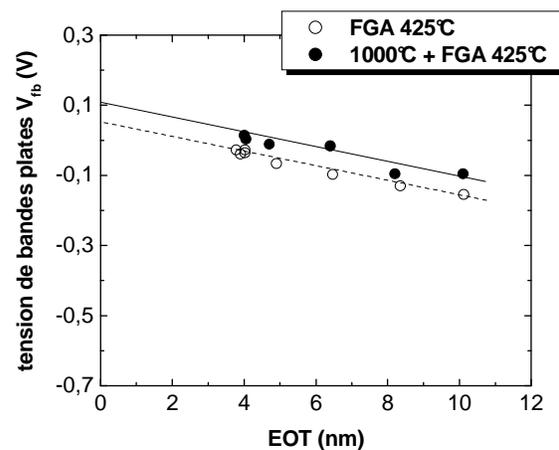


Figure 2-19 : Extraction du travail de sortie effectif du tungstène sur HfO_2 -ALD (recuit de densification à $1000^\circ C$) à partir de tracés $V_{fb} = f(EOT)$ avec ou sans recuit haute température ($1000^\circ C/10 \text{ sec.}/N_2$)

Dans le cas où le film HfO_2 -ALD est densifié à $1000^\circ C$ avant dépôt de l'électrode en tungstène, avec uniquement un recuit *forming-gas* post-dépôt de l'électrode, la valeur de la tension de bandes plates extrapolée pour une EOT nulle ne diffère que de 30 mV par rapport au cas où le recuit de densification du HfO_2 est effectué à $600^\circ C$ (Figure 2-18). Ce résultat correspond à une évolution de la densité de charges Q_{fi} de 5^{E12} à $7^{E12}/cm^2$ lorsque la température du recuit de densification, avant dépôt de l'électrode en tungstène, varie de $600^\circ C$ à $1000^\circ C$.

On remarque de plus que la variation de V_{fb} extrapolée pour une EOT nulle, après recuit final des structures capacitives à $1000^\circ C$, est réduite de 180 mV à 60 mV, lorsque la température du recuit de densification du HfO_2 -ALD augmente de $600^\circ C$ à $1000^\circ C$ (Figure 2-19). Ce résultat indique que la diminution du taux d'hydroxyles avant dépôt de l'électrode en tungstène permet d'améliorer la stabilité thermique du travail de sortie effectif du tungstène.

L'instabilité thermique du tungstène sur HfO_2 -ALD densifié à $600^\circ C$ semble donc principalement liée à la modification du travail de sortie effectif du tungstène plutôt qu'à celle des charges Q_{fi} à l'interface SiO_2/HfO_2 . Cette modification du travail de sortie effectif du tungstène pourrait être provoquée par la diffusion des groupements hydroxyles vers l'interface HfO_2/W , lors du recuit final à $1000^\circ C$, pour former une interface riche en oxygène WO_x , qui augmente alors le travail de sortie effectif du tungstène de 180 mV (Figure 2-18).

Le rôle de l'oxygène sur la variation du travail de sortie effectif d'une électrode de grille a été mis en évidence par Schaeffer et al. [Schaeffer 04b]. Cette étude démontre que la diffusion d'oxygène (lors d'un recuit oxydant à 500°C) à travers les joints de grains d'une électrode en platine, jusqu'à l'interface HfO₂/Pt provoque une augmentation de 250 mV du travail de sortie effectif du platine. Dans notre cas d'étude, l'oxygène ne provient cependant pas de l'atmosphère de recuit mais d'une source intrinsèque au HfO₂-ALD : les groupements hydroxyles résiduels.

Nous avons également évalué le travail de sortie effectif du tungstène sur un film de HfO₂ déposé sur le biseau d'oxyde par MOCVD (Figure 2-20). Ces films HfO₂-MOCVD ne contiennent alors pas de groupements hydroxyles. En considérant que la densité de charges Q_{fi} pour des films HfO₂-ALD et MOCVD est équivalente ($5^{E12}/\text{cm}^2$), le travail de sortie effectif du tungstène après recuit *forming-gas* est estimé à 4,92 V. Lorsque l'empilement est recuit à 1000°C, la valeur de V_{fb} extrapolée pour une EOT nulle, augmente de 110 mV, ce qui indique soit que la densité de charges Q_{fi} est affectée par le recuit, soit qu'il existe également dans les films de HfO₂-MOCVD, une source intrinsèque d'oxygène.

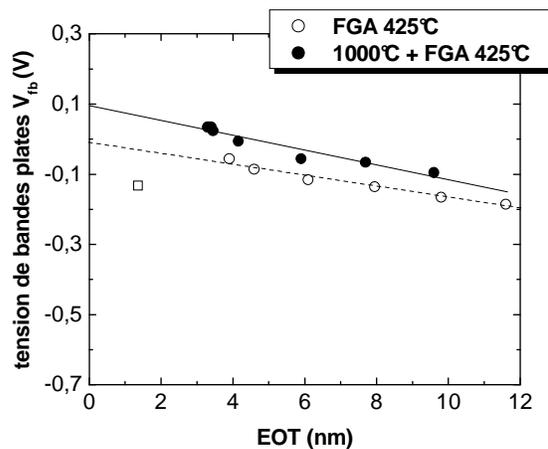


Figure 2-20 : Extraction du travail de sortie effectif du tungstène sur HfO₂-MOCVD à partir de tracés $V_{fb} = f(EOT)$ avec ou sans recuit haute température (1000°C/10 sec./N₂)

Bien que nous n'ayons pas vérifié dans le cas des films HfO₂-MOCVD, l'impact du recuit à 1000°C, sur la densité de charges Q_{fi} , il est fort probable que la variation de la tension de bandes plates observée soit en partie liée à l'instabilité thermique intrinsèque du matériau HfO₂, quelque soit la méthode d'élaboration adoptée. L'étude de la stabilité thermique de films HfO₂ préparés par pulvérisation d'une cible d'hafnium en présence d'oxygène [Zhan 03], indique en effet que la stoechiométrie O/Hf diminue de 1,9 à 1,3 lorsque les films sont recuits sous azote à 600°C. La diminution du ratio O/Hf est d'ailleurs d'autant plus importante que le budget thermique est élevé.

Diélectrique	FGA 425°C	1000°C + FGA 425°C
HfO ₂ -ALD 600°C	4,95	5,13
HfO ₂ -ALD 1000°C	4,98	5,04
HfO ₂ -MOCVD	4,92	5,03

Tableau 2-3 : Comparaison du travail de sortie effectif du tungstène [V] avec ou sans recuit final à haute température (1000°C), en fonction de la méthode de préparation du HfO₂

L'instabilité thermique du travail de sortie effectif du tungstène sur HfO₂ semble donc étroitement liée aux propriétés intrinsèques du matériau HfO₂ (Tableau 2-3), ce qui suggère la nécessité d'envisager d'autres diélectriques *high-k*.

III.2.2. Discussions

Afin de valider les mesures du travail de sortie (Figure 2-18) précédemment effectuées, des condensateurs ont été réalisés en déposant un film de 4 nm d'épaisseur de HfO_2 -ALD à 350°C sur un oxyde chimique de 0,7 nm d'épaisseur, densifié ensuite à 600°C pendant 1 minute sous azote.

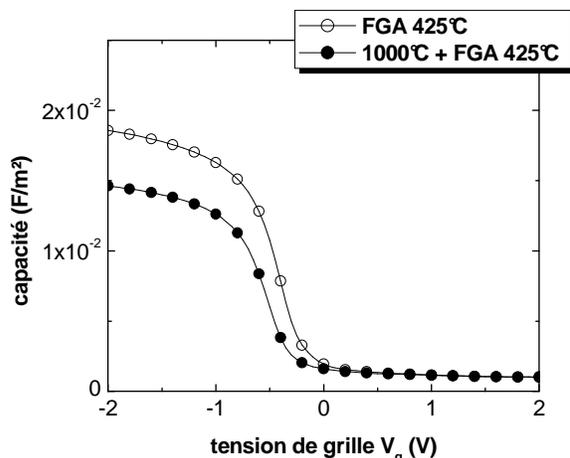


Figure 2-21 : Tracés $C(V)$ d'un empilement $W / \text{HfO}_2\text{-ALD } 4 \text{ nm} / \text{SiO}_2 \text{ } 0,7 \text{ nm} / \text{Si-p}$ avec ou sans recuit haute température ($1000^\circ\text{C}/10 \text{ sec.}/\text{N}_2$)

Les tests $C(V)$ accomplis sur cet empilement (Figure 2-21) révèlent :

- ✓ l'augmentation de l'EOT du diélectrique de grille, après recuit haute température,
- ✓ des valeurs de tension de bandes plates incohérentes avec les valeurs de travail de sortie effectif précédemment déterminées (Tableau 2-4).

	EOT [nm]	V_{fb} [V]	$\phi_{m, \text{eff}}$ apparent [V]
FGA 425°C	1,48	-0,35	4,58
1000°C + FGA 425°C	1,94	-0,5	4,43

Tableau 2-4 : Propriétés d'un empilement $W / \text{HfO}_2\text{-ALD } 4 \text{ nm} / \text{SiO}_2 \text{ } 0,7 \text{ nm} / \text{Si-p}$ avec ou sans recuit haute température ($1000^\circ\text{C} / 10 \text{ sec.} / \text{N}_2$)

L'hypothèse la plus probable mais non vérifiée concernant l'augmentation de l'EOT peut être la diffusion des groupements hydroxyles à travers l'oxyde chimique mince sur lequel est déposé le film de HfO_2 [Blin 03]. Cette augmentation d'EOT au cours d'un recuit final à 1000°C, pour un film HfO_2 -ALD densifié à 600°C, n'est pas observable dans le cas où ce film est déposé sur le biseau d'oxyde car l'oxyde thermique est alors plus épais.

Les valeurs de tension de bandes plates mesurées suggèrent l'existence d'une contribution supplémentaire de charges positives dans le cas du dépôt de l'empilement HfO_2/W sur oxyde chimique mince qui n'apparaît pas lors de l'extraction du travail de sortie sur biseau d'oxyde (Figure 2-18).

Les différences technologiques majeures existant entre les structures testées (biseau d'oxyde et oxyde mince) sont la nature et l'épaisseur de l'oxyde SiO_2 sur lequel est déposé le module de grille W / HfO_2 . Dans le cas du procédé biseau, l'oxyde est élaboré par traitement thermique à haute température (1000°C) sous atmosphère oxydante. On peut alors considérer que cet oxyde est dense et présente peu de défauts, contrairement à un oxyde chimique de 0,7 nm d'épaisseur. Il est donc possible que l'oxyde chimique mince ne soit pas suffisamment dense et qu'il génère ainsi des lacunes d'oxygène (charges positives).

Cette hypothèse a été récemment confirmée par Bersuker et al. qui ont étudié l'influence de la nature de l'oxyde piédestal sur les propriétés électriques d'un empilement $\text{HfO}_2\text{-ALD}/\text{TiN}$ [Bersuker 05]. Les oxydes piédestaux évalués, de 1,1 nm d'épaisseur, étaient soit réalisés par traitement chimique à base d'ozone, soit par oxydation thermique à 950°C .

L'évaluation des propriétés de l'électrode de grille tungstène déposé sur un film de HfO_2 de 4,5 nm d'épaisseur, préparé par MOCVD sur oxyde chimique, valide également cette hypothèse. On remarque toujours un décalage entre la tension de bandes plates mesurée par test $C(V)$ (Figure 2-22) et l'extrapolation de la droite $V_{fb}=f(EOT)$ obtenue à partir du biseau d'oxyde (Figure 2-21). Le travail de sortie effectif du tungstène semble toutefois moins affecté par la présence de charges positives puisque ce décalage est réduit (133 mV) par rapport au cas du $\text{HfO}_2\text{-ALD}$ (350 mV).

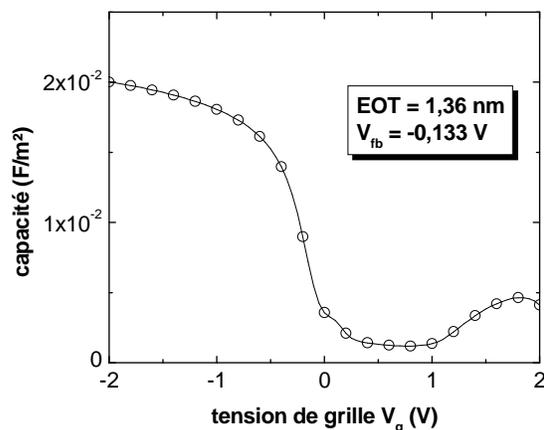


Figure 2-22 : Tracé $C(V)$ d'un empilement $W / \text{HfO}_2\text{-MOCVD } 4,5 \text{ nm} / \text{SiO}_2 \text{ } 0,7 \text{ nm} / \text{Si-p}$ après recuit forming-gas ($425^\circ\text{C}/30 \text{ min.}/\text{N}_2\text{-H}_2$)

Le dépôt HfO_2 par MOCVD s'effectue à une température de 550°C , à partir d'un précurseur organométallique contenant de l'oxygène. On pourrait dans ce cas considérer que l'oxyde chimique piédestal est densifié lors du dépôt MOCVD de HfO_2 réalisé à une température supérieure à celle du dépôt ALD.

Au cours de l'optimisation du procédé de dépôt de tungstène, nous avons également eu l'opportunité de déterminer les propriétés électriques d'une électrode tungstène (notée W-1) présentant un taux d'oxygène supérieur (environ 1 %) à celui du procédé jusqu'alors étudié (noté W-2), comme le montrent les analyses SIMS (Figure 2-23). Cette augmentation du taux d'oxygène est d'ailleurs corrélée à une résistivité plus importante des films de tungstène W-1 qui atteint $57,1 \mu\text{Ohms.cm}$ (au lieu de $31,6 \mu\text{Ohms.cm}$).

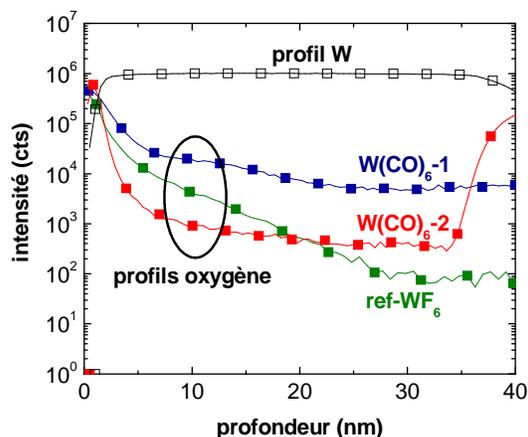


Figure 2-23 : Comparaison des profils d'oxygène obtenus par SIMS pour différents procédés de dépôt tungstène

La comparaison des caractéristiques $C(V)$ (Figure 2-24 a)) de ces deux procédés tungstène sur HfO_2 -ALD (4 nm) densifié à 600°C , démontre que le film de tungstène enrichi en oxygène (W-1) permet d'obtenir une tension de bandes plates supérieure (0,03 V) à celle obtenue avec l'électrode W-2 (-0,35 V), en accord avec le travail de sortie effectif du tungstène sur HfO_2 , déterminé sur biseau d'oxyde (Figure 2-24 b)).

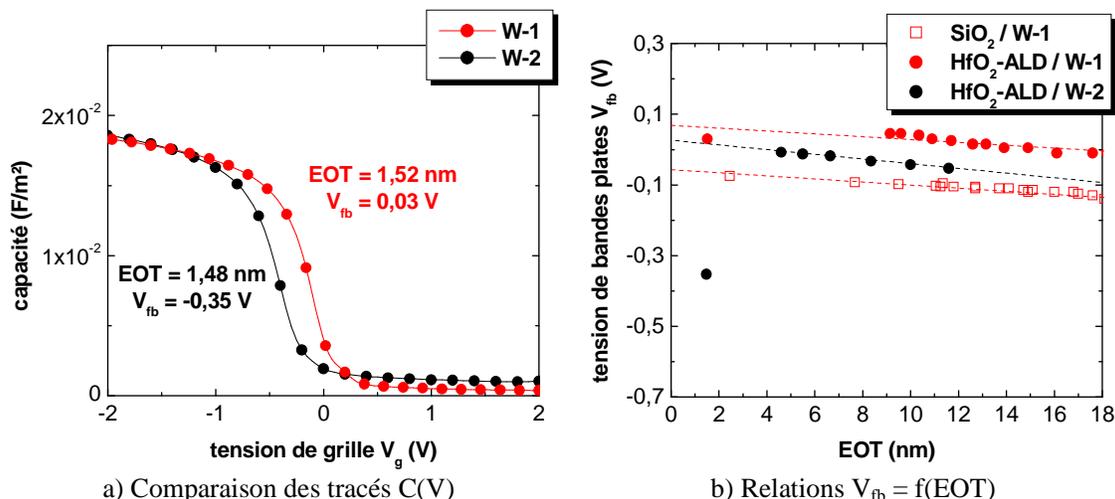


Figure 2-24 : Influence de l'oxygène contenu dans le tungstène sur les propriétés électriques d'un empilement W / HfO_2 -ALD 4nm / SiO_2 0,7 nm / Si-p après recuit forming-gas à 425°C

Cette comparaison met en évidence l'influence des conditions de croissance de l'électrode tungstène sur les propriétés électriques d'un module de grille HfO_2/W . Le taux d'oxygène contenu dans le film témoigne de la présence d'oxygène lors du dépôt de tungstène noté W-1. Le film W-1 déposé sur SiO_2 présente un travail de sortie effectif égal à 4,94 V (Figure 2-24 b)), comparable à la valeur déterminée pour les films W-2 (5 V) sur SiO_2 (Figure 2-15). On peut alors penser que l'oxygène présent pendant la croissance de W-1 ait pu diffuser à 500°C , à travers le film de HfO_2 cristallin, jusqu'à l'oxyde chimique piédestal, sans toutefois provoquer d'augmentation notable d'EOT.

Notre hypothèse est basée sur les travaux de Schaeffer et al. qui ont montré qu'un recuit sous atmosphère oxydante à 500°C était suffisant pour permettre à l'oxygène présent de diffuser à travers une électrode cristalline en platine, jusqu'au film de HfO_2 sous-jacent, contribuant ainsi à l'augmentation du travail de sortie du platine [Schaeffer 04b].

Il est toutefois nécessaire de remarquer que Schaeffer et al. attribuent la variation du travail de sortie du platine sur HfO_2 à la présence ou l'absence d'oxygène à l'interface HfO_2/Pt . L'existence de lacunes en oxygène à l'interface HfO_2/W ne peut être la cause des différences de tension de bandes plates observées pour de faibles EOT, sur oxyde chimique et sur oxyde thermique puisque pour ces deux types d'empilement, l'interface HfO_2/W est identique.

L'électrode de grille en tungstène présente sur le diélectrique HfO_2 un travail de sortie effectif compris entre 4,9 et 5 V, après recuit *forming-gas*, comparable aux évaluations effectuées sur SiO_2 . La confirmation du travail de sortie effectif du tungstène sur un diélectrique mince révèle cependant un écart significatif avec la valeur précédemment établie, qui peut être causé par la présence de charges positives supplémentaires dans les oxydes chimiques piédestaux [Bersuker 05].

III.3. Etude du module de grille $\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z / \text{W}$

III.3.1. Impact de la nitruration de $\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_y$ sur le travail de sortie effectif du tungstène

Actuellement, les recherches menées sur les diélectriques *high-k* sont axées de manière intensive sur le développement de couches minces de silicate d'hafnium nitruré. Ces diélectriques amorphes présentent en principe une stabilité thermique supérieure à celle de l'oxyde d'hafnium pur. Comme nous l'avons mentionné au cours du chapitre 1, la densité de charges Q_{fi} situées à l'interface $\text{SiO}_2/\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ est inconnue. D'après les travaux de Van Elshocht et al. qui ont étudié des films de silicate d'hafnium préparés par AVD, la densité de charges Q_{fi} est plus faible que pour un *high-k* HfO_2 et son impact sur la tension de bandes plates mesurée peut être considéré comme étant inférieur à 50 mV pour des films de 3,5 nm d'épaisseur [Van Elshocht 05].

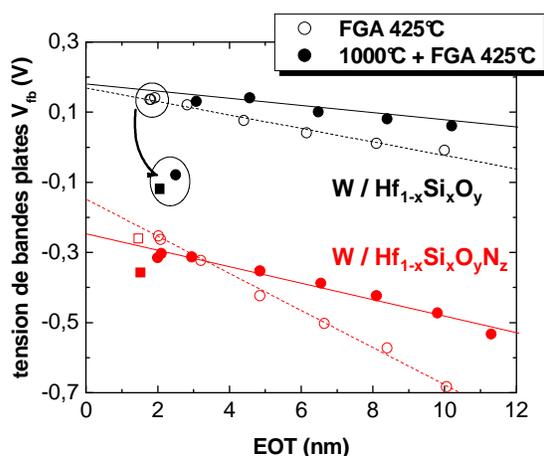


Figure 2-25 : Extraction du travail de sortie effectif de W sur $\text{Hf}_{0,6}\text{Si}_{0,4}\text{O}_y$ pur ou nitruré à partir de tracés $V_{fb} = f(\text{EOT})$ avec ou sans recuit haute température (1000°C/10 sec./N₂)

Les tracés $V_{fb} = f(\text{EOT})$ représentés en figure 2-25 montrent que la nitruration, sous NH_3 à 700°C, d'un film de silicate d'hafnium, faiblement enrichi en hafnium ($\text{Hf}/\text{Si} = 60/40$), déposé sur biseau d'oxyde provoque :

- ✓ la diminution du travail de sortie effectif du tungstène,
- ✓ l'augmentation de la densité de charges présentes à l'interface Si / SiO_2 .

Le travail de sortie effectif du tungstène sur silicate d'hafnium non nitruré est estimé à 5,1 V et reste stable jusqu'à 1000°C alors que la densité de charges Q_{f0} à l'interface Si/ SiO_2 diminue de $1^{\text{E}12}/\text{cm}^2$ à $5^{\text{E}11}/\text{cm}^2$. Le travail de sortie effectif du tungstène, est ainsi comparable aux premières évaluations réalisées sur SiO_2 et HfO_2 . Lorsque le silicate d'hafnium est nitruré, le travail de sortie effectif du tungstène est alors évalué à 4,85 V et diminue après recuit haute température pour atteindre une valeur de 4,75 V. Le travail de sortie effectif du tungstène après recuit *forming-gas*, semble toutefois surestimé, à cause de la présence d'une densité importante de charges Q_{f0} ($3^{\text{E}12}/\text{cm}^2$), réduite après recuit haute température ($1,2^{\text{E}12}/\text{cm}^2$). La présence d'une telle densité de charges Q_{f0} peut être attribuée à la diffusion d'espèces liées à l'ammoniac dans le biseau d'oxyde lors du traitement de nitruration à 700°C.

La tendance observée précédemment dans le cas où l'oxyde SiO_2 est nitruré avant dépôt de l'électrode en tungstène est donc également valable dans le cas des films de silicate d'hafnium : l'incorporation d'azote dans le diélectrique diminue le travail de sortie effectif du tungstène. On constate dans ce cas une différence proche de 400 mV, dont l'estimation peut toutefois être faussée par une charge Q_{fi} inconnue.

III.3.2. Discussions

De manière similaire à l'étude du module de grille HfO_2/W , nous avons par la suite cherché à valider les mesures du travail de sortie effectuées à partir du procédé biseau d'oxyde par des tests $C(V)$ réalisés avec le module de grille $\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z/\text{W}$ déposé sur oxyde mince. L'oxyde piédestal est dans ce cas, un oxyde thermique de 0,6 nm d'épaisseur.

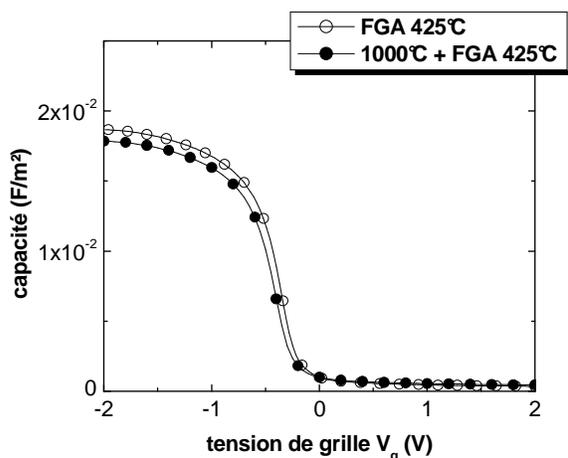


Figure 2-26 : Tracés $C(V)$ d'un empilement $\text{W} / \text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 3,5 nm / SiO_2 0,6 nm / Si-p avec ou sans recuit haute température (1000°C/10 sec./ N_2)

Les tracés $C(V)$ du module de grille $\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z/\text{W}$ sur oxyde mince (Figure 2-26) indiquent une excellente stabilité thermique de l'empilement, supérieure à celle du tungstène déposé sur SiO_2 et HfO_2 .

	EOT [nm]	V_{fb} [V]	$\phi_{m, \text{eff}}$ apparent [V]
FGA 425°C	1,46	-0,26	4,74
1000°C + FGA 425°C	1,52	-0,35	4,65

Tableau 2-5 : Propriétés d'un empilement $\text{W} / \text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 3,5 nm / SiO_2 0,6 nm / Si-p avec ou sans recuit haute température (1000°C / 10 sec. / N_2)

L'EOT du silicate d'hafnium nitruré reste en effet stable après recuit à 1000°C (Tableau 2-5). La tension de bandes plates diminue quant à elle, de 90 mV. Cette baisse est comparable à la diminution du travail de sortie effectif du tungstène (Figure 2-25) lorsque la densité de charges Q_{f0} est réduite. Les valeurs de tension de bandes plates mesurées avec un oxyde piédestal mince (0,6 nm) ne coïncident pas aux extrapolations aux fines épaisseurs des droites $V_{fb}=f(\text{EOT})$ obtenues à partir du procédé biseau d'oxyde. L'écart constaté reste toutefois inférieur ou égal à 100 mV dans le cas du silicate d'hafnium nitruré contrairement au cas de HfO_2 où cet écart atteint des valeurs comprises entre 350 et 500 mV. Cette différence peut être liée à la méthode de préparation de l'oxyde piédestal (oxyde thermique ou chimique) ainsi qu'au traitement thermique (nituration à 700°C ou densification à 600°C) effectué avant dépôt de l'électrode de grille en tungstène.

Lorsque le tungstène est déposé sur silicate d'hafnium non nitruré, les condensateurs MIS présentent des courants de fuite trop élevés pour permettre une exploitation pertinente de la caractéristique $C(V)$ obtenue après recuit *forming-gas* (Figure 2-27). En revanche, la caractéristique $C(V)$ de cet empilement après recuit à 1000°C pendant 10 secondes est exploitable. L'EOT du diélectrique de grille est égale à 2,06 nm alors que pour un silicate nitruré, de même épaisseur physique, ayant subi le même recuit à 1000°C, l'EOT du diélectrique de grille est de 1,52 nm. La nituration à 700°C semble de ce fait nécessaire pour densifier le diélectrique déposé à basse température et pour garantir de faibles EOT.

Il est fort probable que la différence d'EOT observée après recuit à 1000°C, entre un silicate nitruré et non nitruré, soit liée à la cristallisation du film non nitruré. Cette cristallisation correspond à une séparation de phase et provoque l'apparition de domaines HfO_2 cristallins [Watanabe 05]. Un traitement de nitruration permet en effet de retarder la cristallisation du film de silicate d'hafnium.

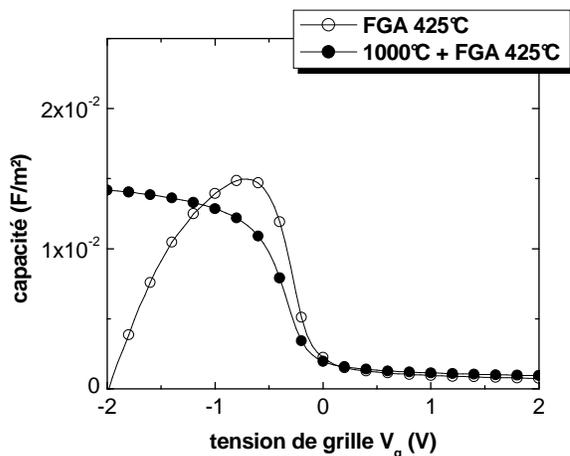


Figure 2-27 : Tracés $C(V)$ d'un empilement $W / \text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_y$ 3,5 nm / SiO_2 0,6 nm / Si-p avec ou sans recuit haute température (1000°C/10 sec./ N_2)

La tension de bandes plates mesurée après recuit à 1000°C est égale à -0,12 V et présente alors un écart supérieur à 200 mV par rapport à l'extrapolation linéaire de la droite $V_{fb}=f(\text{EOT})$ obtenue à partir du procédé biseau d'oxyde (Figure 2-25). Cet écart semble davantage lié à la cristallisation du silicate d'hafnium qui provoque la modification des propriétés de l'oxyde piédestal mince, plutôt qu'à une modification du travail de sortie effectif du tungstène après recuit à 1000°C, si l'on considère les différentes structures capacitives élaborées avec le biseau d'oxyde.

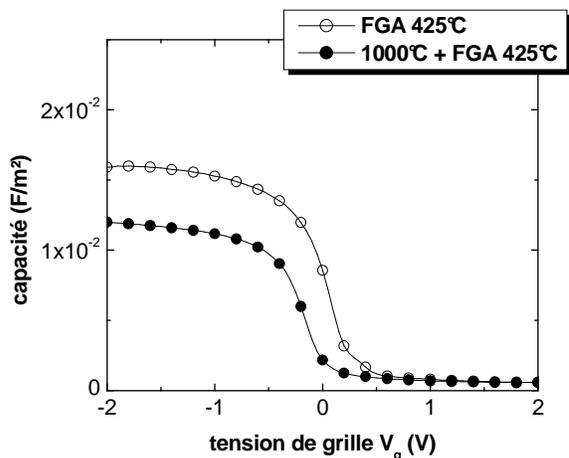


Figure 2-28 : Tracés $C(V)$ d'un empilement $W / \text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_y$ 3,5 nm / SiO_2 aminci 1 nm / Si-p avec ou sans recuit haute température (1000°C/10 sec./ N_2)

Comme lors de l'étude menée sur HfO_2 , les propriétés de l'oxyde piédestal mince semblent avoir une influence sur les caractéristiques électriques des structures MIS. La figure 2-27 représente en effet, la caractéristique $C(V)$ d'un condensateur réalisé avec le biseau d'oxyde dans la zone d'épaisseur la plus fine, où le SiO_2 thermique aminci est proche de 1 nm d'épaisseur, permettant d'atteindre une valeur d'EOT égale à 1,78 nm après recuit *forming-gas*. On constate dans ce cas que, malgré l'absence de recuit de densification ou de nitruration du film de silicate d'hafnium avant dépôt de l'électrode tungstène, la caractéristique $C(V)$ est exploitable contrairement au cas où l'oxyde piédestal est un oxyde thermique de 0,6 nm d'épaisseur.

La valeur de tension de bandes plates correspondante est égale à 0,13 V (Tableau 2-6). Ce résultat confirme l'attractivité d'une électrode de grille en tungstène associé à un matériau *high-k* pour les

transistors pMOS *bulk*. C'est effectivement la première démonstration d'une électrode tungstène présentant un travail de sortie effectif supérieur à 5 V pour des EOT inférieures à 2 nm, sur un matériau *high-k*.

	EOT [nm]	V_{fb} [V]	$\phi_{m, eff}$ apparent [V]
FGA 425°C	1,78	0,13	5,13
1000°C + FGA 425°C	2,5	-0,08	4,92

Tableau 2-6 : Propriétés d'un empilement $W / Hf_{1-x}Si_xO_y$ 3,5 nm / SiO_2 aminci 1 nm / Si-p avec ou sans recuit haute température (1000°C / 10 sec. / N_2)

Après recuit à 1000°C, les condensateurs réalisés avec l'oxyde aminci présentent toutefois une augmentation significative de l'EOT ainsi qu'une chute de la tension de bandes plates, dont la valeur est alors proche de celle (-0,12 V) extraite sur oxyde mince de 0,6 nm d'épaisseur (Figure 2-27), résultant de la cristallisation du film de silicate d'hafnium non nitruré.

Les films de silicate d'hafnium que nous avons étudiés au cours de cette étude, ont une épaisseur physique égale à 3,5 nm et sont déposés sur un oxyde thermique de 0,6 nm d'épaisseur dans le but d'atteindre des valeurs d'EOT proches de 1,5 nm. Le rapport des épaisseurs du silicate d'hafnium et de l'oxyde piédestal ainsi fixé, a été choisi afin d'augmenter au maximum le bénéfice en courants de fuite par rapport à un diélectrique SiO_2 . Le silicate d'hafnium déposé sur un oxyde aminci de 1 nm d'épaisseur constitue cependant, jusqu'à présent, l'unique démonstration d'un matériau *high-k* permettant au tungstène, de conserver un travail de sortie effectif, comparable à celui déterminé sur SiO_2 . Même si le silicate d'hafnium de 3,5 nm d'épaisseur cristallise durant le recuit haute température à 1000°C pendant 10 secondes, ce résultat est encourageant pour atteindre de faibles EOT. Nous avons donc par la suite commencé à étudier l'influence de l'épaisseur d'oxyde piédestal et du film de silicate d'hafnium sur le travail de sortie effectif du tungstène.

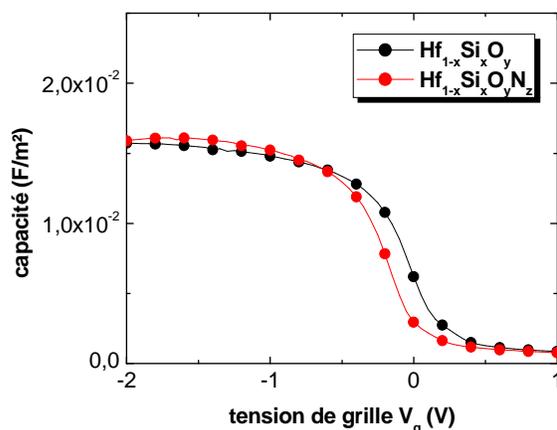


Figure 2-29 : Tracés $C(V)$ d'un empilement $W / Hf_{1-x}Si_xO_y$ 1,5 nm / SiO_2 1 nm / Si-p avec ou sans nitruration (750°C/ NH_3) du silicate recuit 1000°C/10 sec./ N_2 suivi d'un recuit forming-gas à 400°C

La figure 2-29 représente les caractéristiques $C(V)$ d'une électrode tungstène déposée sur un diélectrique $Hf_{1-x}Si_xO_y$ 1,5 nm / SiO_2 1 nm, nitruré ou pas à 750°C pendant 10 minutes. Ces empilements subissent ensuite un recuit à 1000°C suivi d'un recuit *forming-gas* à 400°C.

Il est important de signaler que la différence d'EOT après recuit haute température entre un film de silicate d'hafnium de 1,5 nm d'épaisseur, nitruré et non nitruré, est faible (Tableau 2-7), ce qui n'est pas le cas pour un film de silicate d'hafnium de 3,5 nm d'épaisseur. Ce résultat pourrait alors impliquer que les films de silicate d'hafnium de 1,5 nm d'épaisseur conservent un caractère amorphe même après recuit à 1000°C, contrairement aux films de 3,5 nm d'épaisseur.

Ces empilements de grille démontrent par ailleurs des propriétés électriques très encourageantes après recuit haute température. Non seulement, les EOT atteintes sont inférieures à 2 nm mais les valeurs de tension de bandes plates mesurées suggèrent également une valeur de travail de sortie effectif du tungstène élevée, en négligeant au premier ordre la présence de charges dans le diélectrique de grille.

	EOT [nm]	V_{fb} [V]	$\phi_{m, eff}$ apparent [V]
W / Hf _{1-x} Si _x O _y	1,81	0,04	5,09
W / Hf _{1-x} Si _x O _y N _z	1,73	-0,12	4,93

Tableau 2-7 : Propriétés d'un empilement W / Hf_{1-x}Si_xO_y 1,5 nm / SiO₂ 1 nm / Si-p avec ou sans nitruration (750°C / NH₃) du silicate d'hafnium après recuit haute température (1000°C / 10 sec. / N₂) suivi d'un recuit forming-gas à 400°C

Ces résultats préliminaires devront toutefois être complétés afin de déterminer plus précisément la contribution des charges Q_{f0} et Q_{f1} sur la valeur de tension de bandes plates mesurée et ainsi d'extraire avec plus de certitudes le travail de sortie effectif du tungstène déposé sur silicate d'hafnium [Jha 04].

III.4. Conclusion

Pour résumer les différentes évaluations du travail de sortie effectif du tungstène sur SiO₂, HfO₂ et Hf_{1-x}Si_xO_y(N_z), à partir du procédé biseau d'oxyde (Tableau 2-8), le tungstène présente un caractère d'électrode de grille de type P⁺, stable thermiquement jusqu'à 1000°C. Le travail de sortie du tungstène apparaît toutefois diminué lorsque le diélectrique sous-jacent (SiO₂, silicate d'hafnium) contient de l'azote.

Empilement de grille	Traitements thermiques	Travail de sortie effectif (V)
W / SiO ₂	FGA	5
	1000°C - 10 sec. - N ₂ + FGA	5
W / HfO ₂	FGA	4,9
	1000°C - 10 sec. - N ₂ + FGA	5,1
W / Hf _{1-x} Si _x O _y (x=0,4) (*)	FGA	5,1
	1000°C - 10 sec. - N ₂ + FGA	5,1
W / Hf _{1-x} Si _x O _y N _z (x=0,4) (*)	FGA	4,85
	1000°C - 10 sec. - N ₂ + FGA	4,75

Tableau 2-8 : Récapitulatif des valeurs de travail de sortie effectif du tungstène sur différents diélectriques, avec ou sans recuit haute température, obtenues à partir du procédé biseau d'oxyde (*) : Film de silicate d'hafnium de 3,5 nm d'épaisseur

Les diélectriques HfO₂ et Hf_{1-x}Si_xO_y de 3,5 nm d'épaisseur, cristallisent lors de recuit haute température, ce qui ne permet pas de conserver une valeur d'EOT stable lorsqu'ils sont déposés sur un oxyde piédestal mince. Les tests C(V) réalisés ont mis en évidence l'influence des propriétés de cet oxyde piédestal sur les caractéristiques des structures MIS étudiées. Le travail de sortie effectif du tungstène, compris entre 4,9 et 5,1 V, n'a ainsi pas pu être validé par les tests C(V) effectués lorsque les diélectriques *high-k* sont déposés sur un oxyde piédestal mince (0,6-0,7 nm). Dans le but d'atteindre des valeurs d'EOT de l'ordre de 1,5 nm, il est toutefois possible d'augmenter légèrement l'épaisseur de cet oxyde et de diminuer l'épaisseur physique du diélectrique *high-k*. Les premiers

essais réalisés avec des films de silicate d'hafnium minces apparaissent à ce titre, encourageants et nécessitent d'être poursuivis.

IV. CARACTERISATIONS ELECTRIQUES I(V)

Afin de confirmer l'intérêt de l'électrode de grille tungstène associée aux diélectriques *high-k* à base d'hafnium pour les modules de grille avancés, des mesures de courant de fuite ont été effectuées, parallèlement aux caractérisations de type C(V), sur les condensateurs présentant un diélectrique de grille mince. Les courants de fuite sont alors déterminés pour une tension appliquée à la grille égale à $(V_{fb}-1)$ V. Dans un premier temps, nous comparerons les courants de fuite des différentes structures MIS, pondérés par l'EOT du diélectrique de grille, pour l'électrode tungstène associée aux différents diélectriques de grille étudiés, en fonction du budget thermique appliqué. Nous comparerons ensuite les courants de fuite obtenus avec un diélectrique de grille en silicate d'hafnium associé à des électrodes de grille tungstène et nitrure de titane.

IV.1. Courants de fuite et diélectrique de grille

Cette section a uniquement pour objectif de comparer au premier ordre le bénéfice qu'apporte l'utilisation de diélectriques *high-k* par rapport à la silice, associés à l'électrode de grille en tungstène (Figure 2-30).

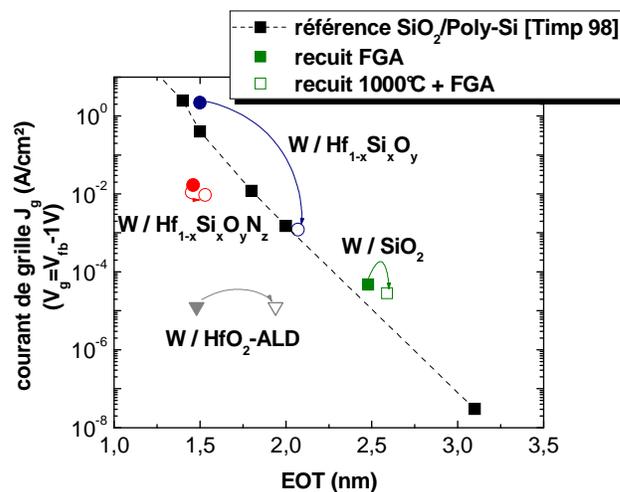


Figure 2-30 : Figure de mérite $J_g = f(EOT)$ pour une tension V_g égale à $(V_{fb}-1)$ V. Comparaison des bénéfices en courant de fuite obtenus pour les différents diélectriques de grille étudiés et associés à une électrode de grille tungstène, en fonction du budget thermique

On constate tout d'abord que l'électrode de grille en tungstène déposée sur le diélectrique de grille conventionnel SiO_2 présente des courants de fuite légèrement supérieurs à ceux obtenus pour une électrode de grille Poly-Si associée au même diélectrique [Timp 98]. Ce phénomène apparaît également lorsque le diélectrique de grille est constitué d'un film de silicate d'hafnium de 3,5 nm d'épaisseur, non nitruré et déposé sur un oxyde piédestal de 0,6 nm, ce qui explique la caractéristique C(V) inexploitable de cet empilement non recuit (Figure 2-27).

Contrairement au module de grille W/SiO_2 , qui ne montre pas de variation importante des courants de fuite et de l'EOT en fonction du budget thermique, la cristallisation du film de silicate d'hafnium non nitruré provoque lors d'un recuit à 1000°C , l'augmentation de l'EOT du diélectrique de grille, alors que la valeur de courant de fuite diminue de façon analogue au cas du module de grille de référence $\text{SiO}_2/\text{Poly-Si}$ lorsque l'épaisseur d'oxyde augmente.

L'électrode de grille en tungstène déposée sur silicate d'hafnium nitruré (3,5 nm d'épaisseur) et sur HfO_2 présente un gain en courant de fuite non négligeable par rapport à la référence $\text{SiO}_2/\text{Poly-Si}$. Le bénéfice le plus important, proche de cinq décades, est obtenu lorsque l'électrode en tungstène est déposée sur HfO_2 . Cependant, la cristallisation de ce diélectrique au cours des recuits thermiques, ainsi

que la diffusion des groupements hydroxyles, engendrent une diminution de ce bénéfice (deux à trois décades) principalement à cause d'une augmentation de l'EOT du diélectrique de grille. Le bénéfice en courant de fuite obtenu en associant une électrode de grille tungstène et un diélectrique en silicate d'hafnium nitruré est compris entre une et deux décades. Bien que ce gain soit inférieur à celui obtenu avec un diélectrique HfO_2 , le diélectrique de grille $\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ a le mérite d'être stable jusqu'à 1000°C .

IV.2. Comparaison avec une électrode de grille TiN

Au cours de cette étude, le silicate d'hafnium nitruré apparaît être le diélectrique *high-k* le plus stable thermiquement, d'après les analyses I(V) présentées ci-dessus. Les courants de fuite de modules de grille constitués de $\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_y$ ($\text{Hf}/\text{Si} = 0,4$) de 3,5 nm d'épaisseur, déposé sur un oxyde piédestal de 0,6 nm d'épaisseur et associé à des électrodes de grille en tungstène et en nitrure de titane sont comparés après avoir subi un recuit à 1000°C pendant 10 secondes sous azote suivi d'un recuit FGA à 425°C pendant 30 minutes (Figure 2-31). La nitruration des films de silicate d'hafnium, sous ammoniac, est effectuée à 700°C pendant 10 minutes. Les films de nitrure de titane, étudiés au cours de ces travaux, sont préparés par CVD à 680°C à partir des précurseurs TiCl_4 et NH_3 .

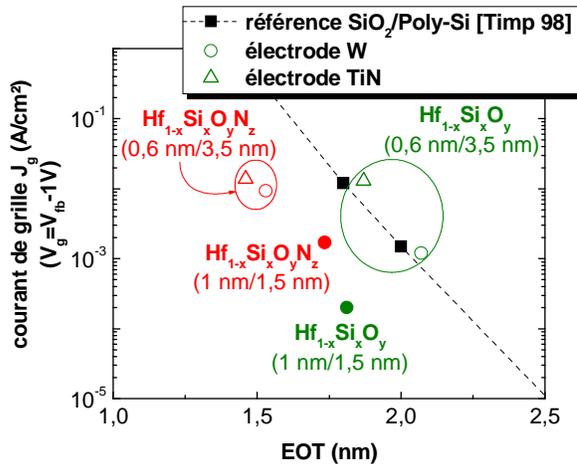


Figure 2-31 : Figure de mérite $J_g = f(\text{EOT})$ pour une tension V_g égale à $(V_{fb} - 1 \text{ V})$. Comparaison des courants de fuite de structures MIS : électrode/ $\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_y(\text{N}_z)$ / SiO_2 après recuit à $1000^\circ\text{C}/10\text{sec}/\text{N}_2$.

Lorsque le film de silicate d'hafnium de 3,5 nm d'épaisseur est nitruré, il n'y a pas de différences significatives d'EOT ou de courants de fuite en fonction de l'électrode de grille, W ou TiN. En revanche, le module de grille constitué d'un film de silicate d'hafnium non nitruré associé à une électrode de grille en tungstène présente une valeur d'EOT supérieure (2,07 nm) à celle obtenue avec une électrode en nitrure de titane (1,87 nm), alors que le « gain » en courant de fuite par rapport au module de grille conventionnel $\text{SiO}_2/\text{Poly-Si}$ est sensiblement équivalent.

Ce résultat implique que les mécanismes liés à l'augmentation d'EOT de $\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_y$ sont différents selon que les précurseurs utilisés lors des dépôts CVD des électrodes de grille sont à base de chlore pour le TiN ou à base de carbonyle pour le W. Il est reconnu que le nitrure de titane, a tendance à capter l'oxygène présent dans l'atmosphère de recuit, ce qui permet de prévenir une possible diffusion de l'oxygène à travers $\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_y$, jusqu'à l'interface Si/SiO_2 et donc d'éviter une augmentation importante de l'EOT. Par contre, dans le cas d'une électrode de grille en tungstène, le caractère cristallin fortement marqué des films minces pourrait faciliter la diffusion de l'oxygène qui peut également diffuser à travers $\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_y$ qui cristallise lors des recuits haute température.

Nous avons ensuite comparé les courants de fuite de structures MIS constituées d'une électrode en tungstène, en fonction des épaisseurs de l'oxyde piédestal et du film $\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_y$ sous jacents. Les courants de fuite des structures MIS sont les plus faibles lorsque l'épaisseur du film de silicate d'hafnium est de 1,5 nm et celle de l'oxyde piédestal est égale à 1 nm. Si l'on considère que la constante diélectrique de $\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_y$ est de 12, la valeur d'EOT attendue est de l'ordre de 1,5 nm avant

recuit. L'EOT extraite après recuit à 1000°C (1,81 nm) implique alors que l'impact de l'oxygène est plus faible lorsque le film de silicate est mince et l'oxyde piédestal thermique plus épais.

V. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

La pyrolyse de précurseur carbonyle $W(CO)_6$ à 500°C, permet d'élaborer des couches minces de tungstène dont les propriétés physiques sont similaires à celles de films épais précédemment étudiés [Kaplan 70], [Lai 00]. La présence de carbone (3%) et d'oxygène (< 1%) est minimisée par la température de dépôt ainsi que par la faible pression partielle de $W(CO)_6$ que nous avons adoptées, et permet ainsi l'obtention de films dont la résistivité se rapproche des valeurs obtenues pour des films préparés par réduction de WF_6 sous hydrogène.

Le tungstène présente un travail de sortie effectif sur SiO_2 égal à 5 V, stable jusqu'à 1000°C. Une telle valeur de travail de sortie peut être expliquée par la nucléation des grains de tungstène dans la direction cristalline [110]. Le travail de sortie d'une surface monocristalline de tungstène, orientée dans cette direction, est effectivement égal à 5,25 V [Fall 01]. A titre informatif, le travail de sortie estimé à partir de l'analyse par XRD de la texture d'un film de tungstène de 10 nm d'épaisseur déposé sur SiO_2 , est égal à 4,9 V (chapitre 1).

Le travail de sortie effectif du tungstène déposé sur HfO_2 , est égal à 4,95 V ce qui implique que le tungstène ne souffre pas de « *Fermi-level pinning* », tel qu'il est décrit par la théorie MIGS, puisque cette valeur est quasiment identique à celle extraite sur SiO_2 . Cependant, lorsque l'on cherche à atteindre une épaisseur d'oxyde équivalente (EOT) de l'ordre de 1,5 nm, la tension de bandes plates des structures MIS est perturbée par une contribution de charges positives supplémentaires localisées dans l'oxyde chimique piédestal. La présence de ces charges semble être liée à une densité insuffisante des oxydes chimiques [Bersuker 05]. La présence de groupements hydroxyles résiduels dans le cas des films HfO_2 préparés par ALD semble également néfaste pour garantir une valeur d'EOT stable en température.

Les propriétés électriques du module de grille $Hf_{1-x}Si_xO_y(N_z)/W$ semblent bien plus encourageantes pour envisager l'association d'une électrode de grille en tungstène et d'un diélectrique *high-k* dans les modules de grille avancés. Cet empilement présente effectivement une stabilité thermique remarquable lorsque le film de silicate d'hafnium est nitruré.

Cependant l'azote introduit dans le diélectrique de grille a pour effet d'abaisser le travail de sortie effectif du tungstène, que ce soit dans le cas d'un oxyde de silicium ou d'un silicate d'hafnium. Ce phénomène semble toutefois pouvoir être minimisé en modifiant les épaisseurs respectives du film de silicate d'hafnium et de l'oxyde piédestal. Cette étude nécessite donc d'être poursuivie afin de déterminer précisément l'impact des charges présentes à l'interface $SiO_2/Hf_{1-x}Si_xO_yN_z$ sur la tension de bandes plates mesurée.

L'intégration d'une électrode de grille en tungstène nécessitera ensuite de pouvoir graver l'empilement de grille verticalement, afin de pouvoir former les espaceurs sur ses flancs. Les travaux présentés par une équipe de l'IEMN sur la réalisation de transistors MOS Schottky de longueur de grille inférieure à 0,1 μm , démontrent la possibilité d'intégrer une électrode de grille en tungstène dans une approche quasi-conventionnelle [Larrieu 04]. Outre les difficultés liées à la gravure anisotrope du tungstène, il est important de contrôler la température de dépôt des espaceurs, diélectrique en oxyde ou nitrure de silicium, afin d'éviter une éventuelle oxydation du tungstène par les flancs de la grille.

L'intégration d'une électrode de grille en tungstène requiert également d'utiliser une barrière de diffusion entre le tungstène et le silicium poly-cristallin, comme nous l'avons abordé dans le premier chapitre. Nous avons ainsi étudié la faisabilité de films de nitrure de tungstène à partir de précurseur $W(CO)_6$ et d'ammoniac.

Chapitre 3

Elaboration et caractérisation de films de nitrure de tungstène

Les travaux présentés dans ce chapitre ont pour but d'évaluer la faisabilité de films minces de nitrure de tungstène à partir du précurseur hexacarbonyle de tungstène et d'ammoniac. Nous étudierons dans un premier temps l'influence des flux de précurseurs gazeux et du diélectrique sous-jacent sur la croissance et les propriétés des films élaborés. Une attention particulière sera également portée sur la stabilité thermique de ces films puisqu'il est reconnu, d'après la littérature existante, que les films de nitrure de tungstène souffrent d'un phénomène appelé dénudation, qui correspond à la transformation des films en tungstène pur, en fonction du traitement thermique appliqué [Lee 00].

Une étude récente a par ailleurs démontré l'intérêt de films de nitrure de tungstène, préparés par ALD, en tant qu'électrode de grille pour les transistors pMOS [Park 04]. Nous évaluerons donc les propriétés électriques des films de nitrure de tungstène, préparés par CVD, sur différents diélectriques de grille à partir de tests électriques C(V) et I(V). L'influence de la stoechiométrie des films de nitrure de tungstène sur les propriétés électriques des dispositifs MIS sera également discutée.

Nous reviendrons finalement sur l'intérêt premier du développement des films de nitrure de tungstène par CVD qui est de pouvoir supprimer la réaction de siliciuration d'une électrode de grille en tungstène pur, en contact avec du silicium poly-cristallin, lors d'un traitement thermique à haute température. Le film de nitrure de tungstène, déposé sur l'électrode de grille en tungstène, a alors un rôle de barrière de diffusion.

I. INTRODUCTION	85
II. ETUDE DE LA CROISSANCE DE FILMS DE NITRURE DE TUNGSTENE	85
II.1. Conditions de croissance	85
II.2. Influence du débit d'ammoniac	86
II.2.1. Morphologie	86
II.2.2. Stœchiométrie et impuretés	89
II.2.3. Résistivité	91
II.2.4. Discussions	91
II.3. Influence du débit de $W(CO)_6$	93
II.3.1. Morphologie	94
II.3.2. Stœchiométrie et impuretés	96
II.3.3. Résistivité	99
II.3.4. Conclusion	100
II.4. Influence du diélectrique de grille	101
II.4.1. Morphologie	102
II.4.2. Stœchiométrie et impuretés	111
II.4.3. Résistivité	113
II.4.4. Stabilité thermique et dénudation	114
III. APPLICATION EN TANT QU'ELECTRODE DE GRILLE	118
III.1. Evaluation du travail de sortie effectif de film de nitrure de tungstène	118
III.1.1. Etude du module de grille HfO_2 -ALD / WN_x	118
III.1.2. Etude du module de grille $Hf_{1-x}Si_xO_yN_z$ / WN_x	120
III.2. Influence du "capping-layer"	122
III.2.1. Stabilité thermique du module de grille SiO_2 / WN_x	122
III.2.2. Stabilité thermique du module de grille HfO_2 -ALD / WN_x	123
III.3. Influence de la température de dépôt	125
III.3.1. Caractérisations électriques C(V)	125
III.3.2. Caractérisations électriques I(V)	126
III.4. Influence de la stœchiométrie des films	127
III.4.1. Caractérisations électriques C(V)	127
III.4.2. Caractérisations électriques I(V)	129
IV. APPLICATION EN TANT QUE BARRIERE DE DIFFUSION	129
IV.1. Introduction	129
IV.2. Influence de l'épaisseur de l'électrode de grille en tungstène	130
IV.3. Etude de l'empilement W/WN_x/Poly-Si	131
V. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	134

I. INTRODUCTION

L'élaboration de films de nitrure de tungstène par CVD, à partir de précurseur carbonyle, présente deux intérêts principaux :

- ✓ réaliser l'enchaînement du dépôt d'une électrode de grille en tungstène et de la barrière de diffusion en nitrure de tungstène, avant dépôt de silicium poly-cristallin pour éviter la siliciuration du tungstène [Lee 94],
- ✓ moduler le travail de sortie d'une électrode de grille à base de tungstène en modifiant la stœchiométrie des films, comme l'ont précédemment montré Gotoh et al., dans le cas de films de nitrure de zirconium et de niobium [Gotoh 03].

Dans le cas de la modulation du travail de sortie des films de molybdène [Ranade 02], la formation d'une phase de nitrure de molybdène à l'interface SiO_2/Mo par implantation d'azote permet de diminuer le travail de sortie d'une électrode en molybdène de 0,5 V.

Park et al. ont également montré récemment qu'une électrode de grille en nitrure de tungstène, enrichie en azote ($\text{W}/\text{N} = 1$), déposée par ALD sur HfO_2 et SiON , présente un travail de sortie de 5,1 V [Park 04]. Cette propriété des films de nitrure de tungstène, qui présenteraient alors un travail de sortie effectif quasi identique à celui du métal pur, simplifierait grandement l'intégration d'une électrode de grille à base de tungstène dans les transistors pMOS.

Les films de nitrure de tungstène élaborés doivent pouvoir être déposés de façon continue et uniforme, sans impuretés incorporées, que ce soit pour une utilisation en tant que barrière de diffusion ou en tant qu'électrode de grille, directement en contact avec l'isolant de grille. Nous comparerons donc les propriétés des films de nitrure de tungstène également en fonction du matériau sous-jacent.

Nous évaluerons ensuite la stabilité thermique des films de nitrure de tungstène qui présentent selon Lee et al., une tendance à se dissocier en fonction de la température de recuit pour se transformer en tungstène pur [Lee 00].

II. ETUDE DE LA CROISSANCE DE FILMS DE NITRURE DE TUNGSTENE

II.1. Conditions de croissance

La croissance de films de nitrure de tungstène est étudiée en se basant sur la croissance de films de tungstène, ceci dans le but final de pouvoir enchaîner les dépôts d'électrode de grille et de barrière de diffusion en modifiant le moins possible les conditions opératoires. Nous avons donc adopté une température de dépôt fixée à 500°C et une pression totale de 0,15 Torr, afin d'assurer d'une part une décomposition totale du précurseur carbonyle et d'autre part une désorption complète des produits de réaction en minimisant l'incorporation de carbone solide.

L'introduction d'ammoniac est effectuée simultanément à celle de $\text{W}(\text{CO})_6$ dans la chambre de dépôt, sans passer par la douche de distribution où circulent les vapeurs de $\text{W}(\text{CO})_6$ diluées dans l'argon. Les débits d'ammoniac et de $\text{W}(\text{CO})_6$ sont les principaux paramètres de croissance que nous avons modifiés pour obtenir des films denses et continus, de stœchiométrie modulable. Le débit de $\text{W}(\text{CO})_6$ est modulé en faisant varier le débit d'argon traversant la source solide, avant que les vapeurs de $\text{W}(\text{CO})_6$ ne soient à nouveau diluées dans la douche de distribution avec de l'argon provenant d'une ligne de gaz différente.

Au cours de ces travaux, le débit d'ammoniac varie dans une gamme comprise entre 100 et 500 sccm et le débit de $\text{W}(\text{CO})_6$ entre 2,5 et 8 sccm.

II.2. Influence du débit d'ammoniac

Dans le but d'étudier l'influence du débit d'ammoniac sur les propriétés physiques des films de nitrure de tungstène élaborés, nous avons fait varier le débit de NH_3 entre 100 et 500 sccm et fixé le débit de précurseur carbonyle à 8 sccm, valeur qui correspond au procédé standard de croissance des films de tungstène. Ces films sont déposés sur un oxyde thermique SiO_2 de 200 nm d'épaisseur.

II.2.1. Morphologie

La morphologie de films épais (90-100 nm) de nitrure de tungstène observés au microscope électronique à balayage, apparaît inhomogène et évolue fortement en augmentant le débit d'ammoniac de 100 à 500 sccm (Figure 3-1).

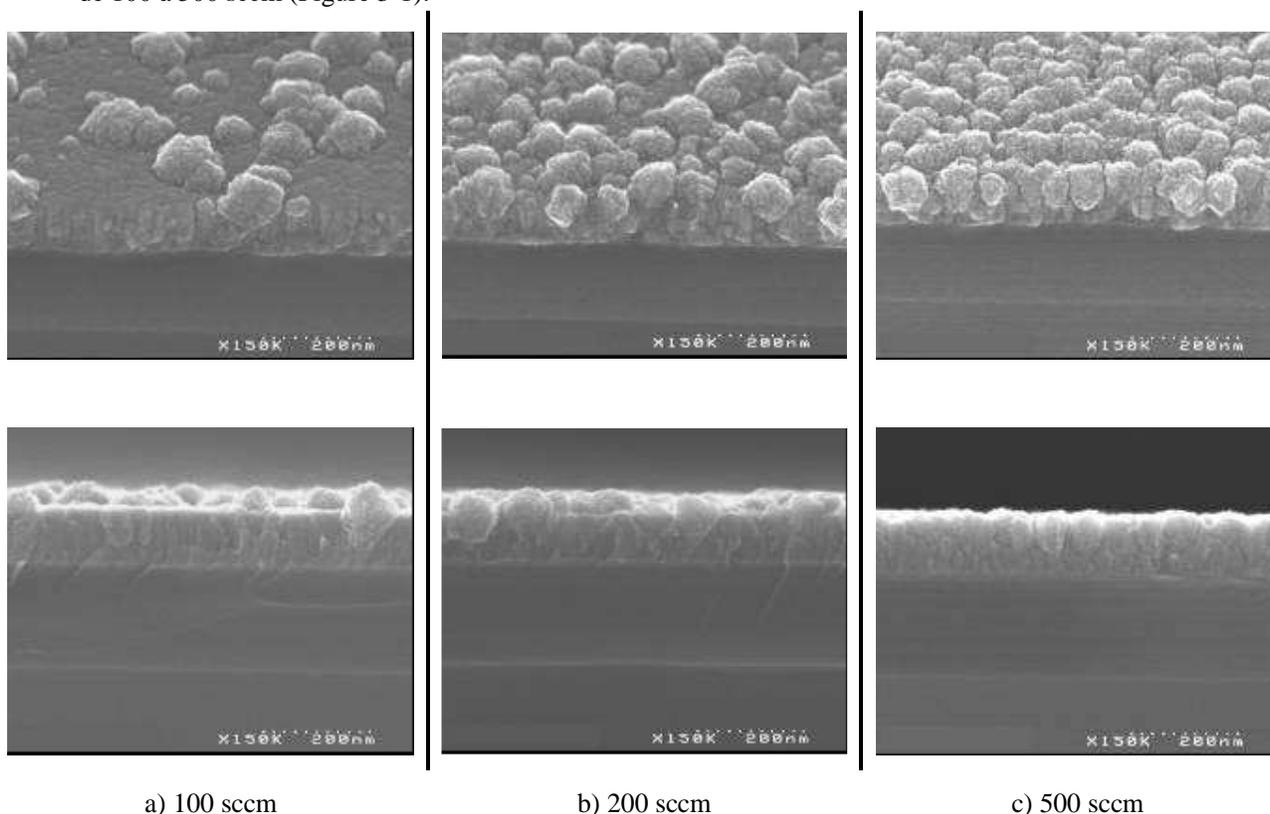


Figure 3-1 : Observations au MEB de la morphologie de films épais (90-100 nm) de nitrure de tungstène en fonction du débit d'ammoniac NH_3 , fixé de gauche à droite à 100, 200 et 500 sccm pour un débit $\text{W}(\text{CO})_6$ fixé à 8 sccm

Lorsque le débit est fixé à 100 sccm (Figure 3-1 a)), le film est constitué d'une matrice d'apparence dense et lisse, ponctuée de protubérances de taille importante et inhomogène (20-150 nm) distribuées aléatoirement. La hausse du débit d'ammoniac provoque l'augmentation de la densité d'amas (Figure 3-1 b)), jusqu'à l'obtention d'un film poreux (Figure 3-1 c)), uniquement composé d'amas « granuleux » dont la taille diminue légèrement pour devenir plus uniforme. L'augmentation du débit d'ammoniac favorise donc l'apparition d'un régime de croissance dans les 3 dimensions de l'espace.

L'analyse spécifique par AFM de la surface ($1 \mu\text{m}^2$) de films d'épaisseur variable (15, 45 et 100 nm), déposés en fixant le débit de NH_3 à 100 sccm, confirme la croissance significative d'amas de grains dans les 3 dimensions de l'espace (Figure 3-2). Un film de 15 nm d'épaisseur présente une surface lisse dont les rugosités rms et rmax mesurées par AFM, sont égales à 0,62 et 11,22 nm. Cette dernière valeur correspond en fait à une faible densité surfacique d'amas dont la hauteur maximale est

supérieure à 10 nm (représentés en blanc sur l'image). Si l'on se focalise sur la surface encadrée, ne présentant pas d'inhomogénéité en épaisseur, les valeurs rms et rmax restent faibles et égales à 0,53 et 3,8 nm. Un film de 15 nm d'épaisseur peut donc être considéré comme continu.

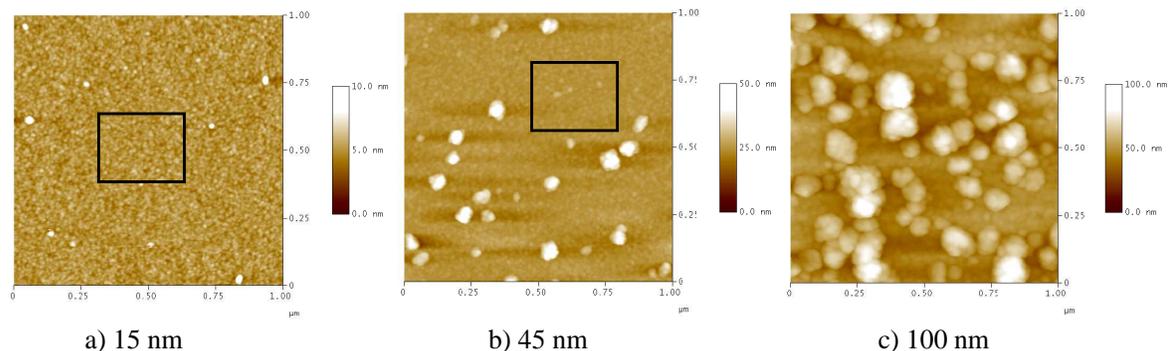


Figure 3-2 : Evolution de la morphologie de films de nitrure de tungstène ($NH_3 = 100$ sccm), d'épaisseur variable, de gauche à droite, 15, 45 et 100 nm, observée par AFM

Lorsque l'épaisseur du film atteint 45 nm, la croissance d'amas commence à devenir significative. Les rugosités rms et rmax de la surface des films en arrière-plan (encadrée), sont égales à 1,04 et 10,63 nm respectivement. La densité d'amas augmente sensiblement et leurs dimensions latérales atteignent des valeurs comprises entre 25 et 60 nm alors que leur hauteur maximale est de 38,92 nm. L'analyse par AFM du film de 100 nm d'épaisseur confirme les observations précédemment réalisées par MEB. Les amas « granuleux » présentent une telle densité que la surface recouverte est proche de la moitié de la surface balayée par la pointe de silicium ($0,5 \mu m^2$). La hauteur maximale des amas atteint alors 71,1 nm.

La croissance des amas, observée lorsque le débit d'ammoniac est fixé à 100 sccm, correspond donc d'une part à l'apparition de nouveaux amas de faible taille et d'autre part à la coalescence d'amas, ce qui contribue à une distribution en taille des amas très dispersée (20-150 nm).

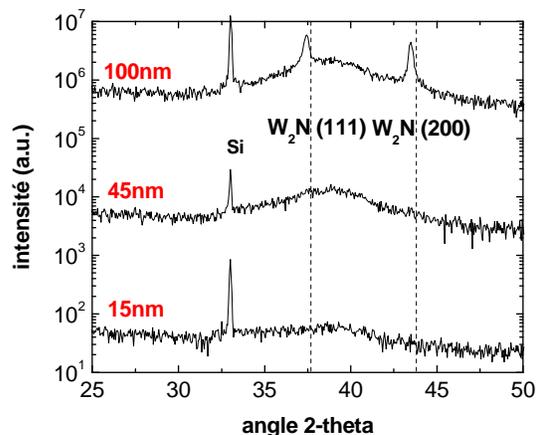


Figure 3-3 : Evolution de la cristallinité de films de nitrure de tungstène d'épaisseur variable, de bas en haut, 15, 45 et 100 nm, analysée par XRD en mode théta-2théa ($NH_3 = 100$ sccm)

L'analyse aux rayons X du film de 15 nm d'épaisseur met en évidence le caractère amorphe du film mince et lisse (Figure 3-3). Lorsque l'épaisseur du film est de 45 nm, la faible augmentation de l'intensité d'un pic large, centré à une valeur d'angle 2 théta égale à $38,6^\circ$, suggère l'augmentation de la taille et de la densité de germes cristallins, immergés au sein de la matrice amorphe, sans être toutefois précisément identifiables par XRD en mode théta-2théa. L'analyse du film de 100 nm d'épaisseur révèle la présence de deux pics de diffraction situés à des valeurs d'angle 2-théa égales à $37,45^\circ$ et $43,5^\circ$. Ces pics peuvent être attribués respectivement aux plans cristallins (111) et (200) de la phase cubique W_2N , théoriquement indexés à $37,73^\circ$ et $43,8^\circ$ (fiche JCPDS n° 25-1257).

Les analyses couplées par AFM et XRD de films préparés avec un débit d'ammoniac fixé à 100 sccm, permettent donc d'assimiler la croissance d'amas dans les 3 dimensions de l'espace à la croissance d'une phase cristalline W_2N lorsque l'épaisseur du film augmente.

L'analyse comparative aux rayons X, en incidence rasante, de films de 45 nm d'épaisseur, préparés en augmentant le débit NH_3 de 100 à 500 sccm (Figure 3-4) met en évidence une diminution de l'intensité du large pic représentatif d'une phase principalement amorphe et l'apparition de deux pics de diffraction représentatifs de la phase cristalline W_2N . L'augmentation du débit d'ammoniac de 100 à 500 sccm favorise donc la croissance d'une phase cristalline cubique W_2N . L'analyse en incidence rasante de la structure cristalline du film préparé avec un débit NH_3 fixé à 100 sccm, indique toutefois, contrairement à l'analyse XRD en mode θ - 2θ , la présence des deux pics de diffraction correspondant à la phase W_2N . Ces pics sont toutefois peu intenses, par rapport au large pic localisé à $38,6^\circ$, ce qui révèle, pour un film de 45 nm d'épaisseur, la faible proportion de domaines cristallins W_2N , immergés dans une matrice amorphe, lorsque le débit NH_3 est fixé à 100 sccm.

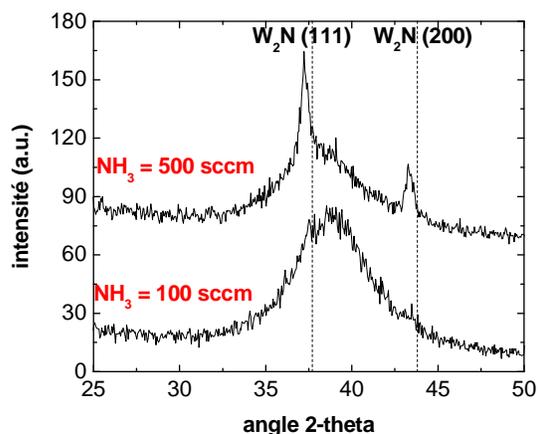


Figure 3-4 : Analyse XRD en incidence rasante de la structure cristalline de films de nitrure de tungstène de 45 nm d'épaisseur pour un débit d'ammoniac de 100 et de 500 sccm

Le caractère cristallin du film de 45 nm d'épaisseur, préparé avec un débit NH_3 fixé à 500 sccm, se manifeste par une augmentation de la densité d'amas W_2N , de taille uniforme et légèrement inférieure à la taille des amas observés pour des débits NH_3 plus faibles (Figure 3-5). Ces analyses AFM indiquent que les différences de morphologie observées au MEB pour des films de 100 nm d'épaisseur (Figure 3-1) sont déjà significatives lorsque l'épaisseur des films est de 45 nm.

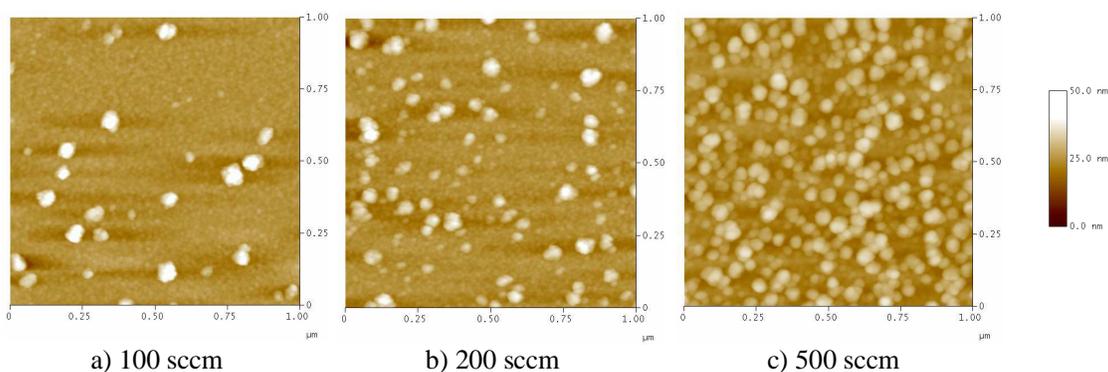


Figure 3-5 : Evolution de la densité d'amas en fonction du débit de NH_3 . Observations par AFM d'une surface de $1 \mu m^2$ de films de 45 nm d'épaisseur. De gauche à droite, 100, 200 et 500 sccm

La hauteur maximale r_{max} mesurée, est égale à 38,9 et 38,2 nm lorsque le débit d'ammoniac est fixé à 100 et 200 sccm. Ces valeurs correspondent à la hauteur des amas qui commencent à croître et qui peuvent être discriminés étant donné leur faible densité surfacique. Lorsque ce débit atteint 500 sccm, la hauteur des amas semble diminuer jusqu'à 23,3 nm. Cette différence reflète en fait l'augmentation

importante de la densité d'amas observés pour un débit de 500 sccm. La profondeur vue par la pointe de l'AFM entre deux grains jointifs (et donc la hauteur des amas) est dans ce cas minimisée par rapport à la profondeur réelle. La rugosité rms quant à elle, augmente légèrement de 3,1 à 3,9 nm.

L'augmentation du débit d'ammoniac de 100 à 500 sccm lors du dépôt de films de nitrure de tungstène, favorise donc la croissance d'une phase cristalline cubique W_2N au détriment de la croissance d'une phase principalement amorphe. Cette différence de croissance se révèle significative pour des films minces de quelques dizaines de nanomètres (inférieure à 45 nm) d'épaisseur. La croissance cristalline des films s'effectue alors dans les trois dimensions de l'espace et provoque le développement d'une porosité observable lorsque l'épaisseur du film atteint 100 nm.

II.2.2. Stœchiométrie et impuretés

Des analyses SIMS sont effectuées sur les films de 45 nm d'épaisseur, afin de déterminer la stœchiométrie W/N des films et le taux d'impuretés (carbone et oxygène) incorporées, en fonction du débit d'ammoniac fixé pendant le dépôt (Figure 3-6). Les profils représentés ci-dessous sont obtenus sous bombardement primaire d'ions argon et normalisés par rapport au signal de tungstène à une intensité égale à 1^{E5} .

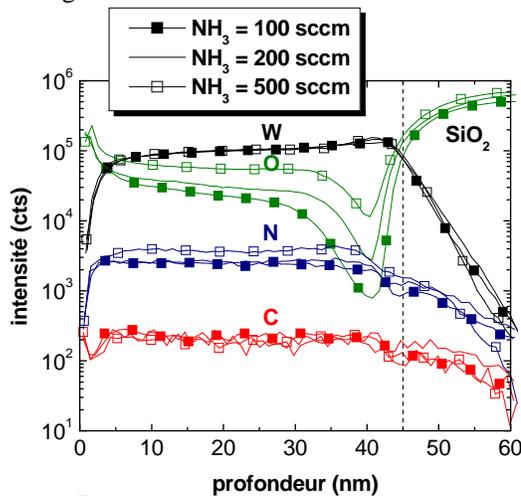


Figure 3-6 : Evolution de la composition de films de nitrure de tungstène, d'épaisseur fixée à 45 nm pour un débit d'ammoniac compris entre 100 et 500 sccm

Les analyses SIMS indiquent qu'une augmentation du débit d'ammoniac provoque :

- ✓ un enrichissement des films en azote,
- ✓ une augmentation du taux d'oxygène réparti de manière inhomogène dans le film,
- ✓ une contamination homogène et constante en carbone.

Les dosages du tungstène par RBS et d'azote par réaction nucléaire (NRA) confirment l'enrichissement des films en azote, le rapport W/N diminuant de 1,8 à $1,5 \pm 0,1$ lorsque le débit de NH_3 augmente de 200 à 500 sccm (Figure 3-7). La comparaison des profils SIMS du tungstène et de l'azote indique également une faible augmentation du taux de tungstène associée à une faible diminution du taux d'azote à l'interface WN_x/SiO_2 par rapport au volume des films. Cette observation révèle un enrichissement en azote plus faible à la base des films et implique que la nucléation des films de nitrure de tungstène sur SiO_2 limite la réaction entre $W(CO)_6$ et NH_3 .

Les analyses SIMS indiquent que plus le taux d'azote est élevé, plus la contamination en oxygène est importante. On peut distinguer le volume des films où la présence d'oxygène est importante, et la base des films, qui s'étend sur une épaisseur proche de 15 nanomètres, où le taux d'oxygène chute. Cette transition correspond en fait au démarrage de la croissance de la phase cristalline W_2N , la base des films étant principalement amorphe, lisse et faiblement enrichie en azote. L'incorporation d'oxygène

semble donc être corrélée à la croissance de la phase cristalline W_2N dans les trois dimensions de l'espace, qui induit le développement de la rugosité et de la porosité des films.

La technique par résonance, qui permet d'obtenir une mesure locale du taux d'oxygène au cœur du film (à 20 nm de profondeur), afin de s'affranchir de l'oxygène contenu dans le substrat SiO_2 , révèle une augmentation du taux d'oxygène de 10 à $19 \pm 1\%$ lorsque le débit NH_3 varie de 100 à 500 sccm (Figure 3-7) alors que le taux de carbone, dosé par NRA, reste compris entre 2,2 et $2,4 \pm 0,05\%$.

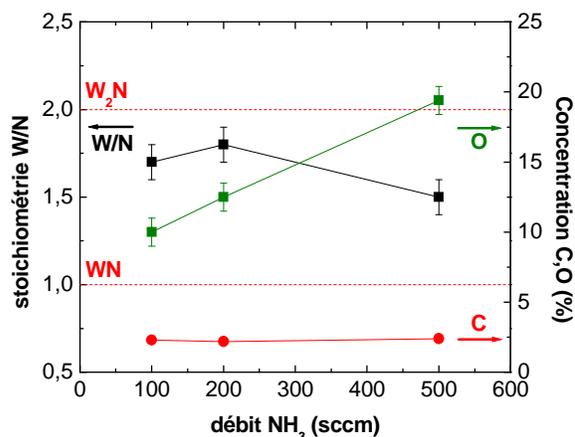


Figure 3-7 : Evolution de la composition au cœur d'une couche de 45 nm d'épaisseur pour un débit d'ammoniac variant entre 100 et 500 sccm, déterminée par analyses couplées RBS, NRA et la technique de la diffusion résonante (pour le dosage de l'oxygène)

La faible contamination des films en carbone (2,4 %), constante et proche de la teneur détectée pour un dépôt de tungstène pur (3 %) confirme que la présence croissante d'oxygène dans les films, lorsque le débit NH_3 augmente, n'est pas liée à une désorption insuffisante des produits de réaction CO et CO_2 mais plutôt à l'enrichissement des films en azote, qui provoque la croissance de la phase W_2N ainsi que le développement de la rugosité (Figure 3-8) et de la porosité des films.

Plus les films sont rugueux et poreux, plus la surface développée est importante. Or cette surface est constituée d'un oxyde natif de type WN_xO_y , formé lors de la mise à l'air des échantillons, une fois les dépôts effectués. L'oxyde natif des films est donc présent en profondeur dans les films, en quantité d'autant plus importante que le débit d'ammoniac augmente.

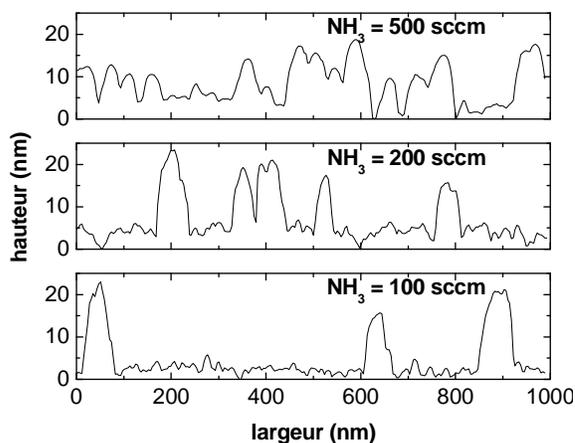


Figure 3-8 : Profils en coupe des reproductions par AFM de la morphologie de surface ($1 \mu m^2$) de films de 45 nm d'épaisseur en fonction du débit NH_3 variant de 100 à 500 sccm

Il faut de plus signaler que les analyses SIMS ne permettent pas de déterminer précisément la quantité d'oxygène présente dans la partie inférieure des films, à l'interface avec SiO_2 . En effet, au cours d'une analyse SIMS, la surface de l'échantillon est abrasée progressivement, de manière homogène à l'aide d'un canon d'ions argon, ce qui implique que la rugosité du film est reportée tout au long de l'analyse. Lorsque la base du film commence à être abrasée, on détecte encore localement le volume du film et donc l'oxyde natif WN_xO_y . La concentration d'oxygène détectée à la base des films est donc surestimée.

II.2.3. Résistivité

La résistivité des films de nitrure de tungstène est évaluée, par la méthode de mesure 4 pointes, pour des films de 45 nm d'épaisseur, en fonction du débit d'ammoniac (Figure 3-9). La résistivité d'un film de nitrure de tungstène est d'autant plus élevée que sa teneur en azote augmente. Pour des débits NH_3 compris entre 100 et 500 sccm, la résistivité des films varie de 320 à 670 $\mu\text{Ohms.cm}$.

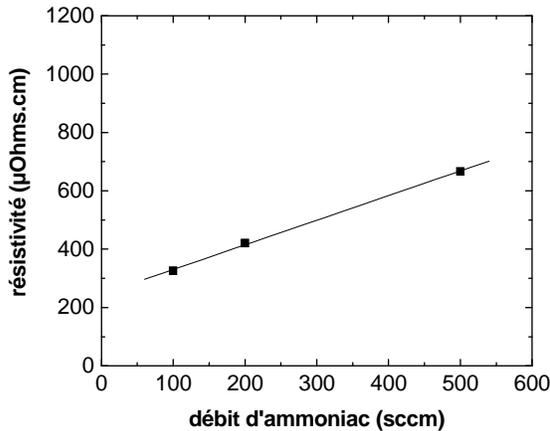


Figure 3-9 : Evolution de la résistivité des films de nitrure de tungstène de 45 nm d'épaisseur en fonction du débit d'ammoniac

Dans le cadre du développement de barrières de diffusion au cuivre, Lee et al. ont étudié des films de nitrure de tungstène dont les conditions de dépôt sont proches de celles que nous adoptons (précurseurs, substrat oxyde, température et pression de dépôt) [Lee 04]. La contamination en carbone et oxygène est alors proche de 5 % pour une température de dépôt fixée à 500°C. Un film, dont la stœchiométrie W/N est égale à 1, présente ainsi une résistivité égale à 590 $\mu\text{Ohms.cm}$.

Ce résultat obtenu pour un film plus riche en azote que ceux réalisés au cours de ces travaux, indique que les résistivités supérieures que nous mesurons, sont probablement canulées par l'incorporation d'oxygène, facilitée par la présence de grains disjoints.

II.2.4. Discussions

L'augmentation du débit d'ammoniac permet d'enrichir les films de nitrure de tungstène en azote et donc de moduler leur stœchiométrie. Cet enrichissement en azote se manifeste par la croissance prépondérante d'une phase cristalline W_2N dans les 3 dimensions de l'espace, au détriment de la croissance d'une phase principalement amorphe, observée lorsque le débit d'ammoniac est faible. La croissance de cette phase cristalline provoque alors une augmentation de la porosité des films.

L'enrichissement des films en azote s'effectue simultanément à une hausse de la contamination des films en oxygène alors que parallèlement, le taux de carbone incorporé est faible et constant. Dans le cas de films de 45 nm d'épaisseur, l'oxygène est détecté par SIMS sur une profondeur proche de 30 nm. L'origine de cette contamination semble donc principalement liée au développement de la porosité des films et non pas à une éventuelle réaction « parasite » entre $\text{W}(\text{CO})_6$ et NH_3 qui entraînerait l'incorporation d'oxygène au cours de la croissance des films.

Sun et al. ont en effet démontré lors de la préparation de films de nitrure de tungstène à 400°C avec une pression totale fixée à 1 Torr, à partir des mêmes précurseurs, que la présence d'ammoniac permet de diminuer la contamination des films en carbone et en oxygène [Sun 03]. Dans ces conditions de croissance, les films de tungstène (préparés sans ammoniac) sont fortement contaminés (11 % de carbone et 16 % d'oxygène). Lorsqu'un flux d'ammoniac est appliqué pour préparer des films de nitrure de tungstène, les taux de carbone et d'oxygène peuvent atteindre des valeurs inférieures à 3 %.

Dans notre cas, les films sont préparés à une température de croissance plus élevée ainsi qu'avec une pression totale plus faible, ce qui devrait permettre, d'après les travaux de Kaplan et al., relatifs à des films de tungstène pur [Kaplan 70], de limiter davantage que les conditions adoptés par Sun et al., la contamination des films en carbone et en oxygène. Cependant, la composition des films élaborés par Sun et al. est déterminée par des mesures XPS *in-situ*, c'est à dire sans que les échantillons soient exposés à l'air, ce qui ne présage en rien de la perméabilité des films vis à vis de l'oxygène de l'atmosphère, telle qu'elle est mise en évidence par les analyses SIMS réalisées au cours de nos travaux.

Les films les plus denses (débit fixé à 100 sccm) sont principalement amorphes pour des épaisseurs inférieures à 45 nm et présentent une stœchiométrie W/N égale à 1,7 alors que le taux d'oxygène atteint une valeur de 10 %. Ces films évoluent d'un caractère amorphe à cristallin, lorsque l'épaisseur du film atteint 100 nm, ce qui révèle une croissance inhomogène et provoque l'apparition de la porosité des films.

Ce phénomène a déjà été observé lors de la croissance de films de nitrure de molybdène plus épais (supérieure à 2 μm), à partir de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ et d'ammoniac, à des températures comprises entre 350 et 500°C, [Roberson 98]. Roberson et al. expliquent alors l'obtention de films poreux principalement par des vitesses de croissance élevées.

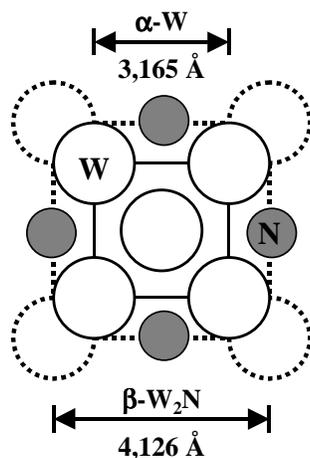


Figure 3-10 : Représentation schématique des plans cristallins (100) et des paramètres de maille des structures cristallines cubiques $\alpha\text{-W}$ et $\beta\text{-W}_2\text{N}$.
L'incorporation d'azote dilate la maille de tungstène

Au cours de travaux relatifs à l'élaboration de films de nitrure de tungstène à partir de $\text{W}(\text{CO})_6$, Lee et al. ont déterminé, pour une température de dépôt égale à 500°C, une vitesse de dépôt comprise entre 18 et 20 nm/min. [Lee 04]. La contamination des films en oxygène et en carbone était alors inférieure à 5 %.

Dans le cas présent, la vitesse de dépôt des films de nitrure de tungstène est égale à 33 nm/min. ce qui est effectivement supérieur aux vitesses de dépôt précédemment citées. Cette vitesse de dépôt reste de plus constante pour un débit d'ammoniac compris entre 100 et 500 sccm, avec un débit de $\text{W}(\text{CO})_6$ fixé à 8 sccm, comme pour le dépôt de films de tungstène pur. On constate donc qu'une diminution de la pression partielle de $\text{W}(\text{CO})_6$ en augmentant le débit d'ammoniac n'a aucun effet sur la vitesse de dépôt.

En considérant que les films préparés en fixant le débit de NH_3 à 500 sccm, présentent principalement une structure cristalline cubique W_2N (Figure 3-10), on peut estimer la vitesse de dépôt en équivalent tungstène pur ($V_{\text{dépôt W}}$) dans un mélange argon/ammoniac à partir de la vitesse de dépôt des films de nitrure de tungstène ($V_{\text{dépôt W}_2\text{N}}$) selon la relation :

$$V_{\text{dépôt W}} = 0,9027 * V_{\text{dépôt W}_2\text{N}}$$

Equation 3-1

La vitesse de dépôt de tungstène pur dans un mélange argon/ammoniac, avec 500 sccm d'ammoniac, est donc estimée à 30,1 nm/min. pour une vitesse de dépôt de W_2N égale à 33 nm/min.

La pression partielle de $W(CO)_6$ dans le mélange argon/ammoniac est alors égale à 1,6 mTorr, et correspond à la pression partielle de $W(CO)_6$ lors du dépôt de tungstène pur, uniquement en présence d'argon (1,5 mTorr). Sachant que dans ce cas, la vitesse de dépôt de tungstène est de 9 nm/min., il apparaît clairement que la présence d'ammoniac facilite la décomposition de $W(CO)_6$.

La pénétration d'oxygène dans les films élaborés au cours de ces travaux à 500°C peut alors être expliquée par des vitesses de croissance trop élevées qui ne permettent pas d'obtenir des films suffisamment denses, avec un régime de croissance régulier. Ces films sont alors perméables à l'oxygène présent lors de l'exposition à l'air des échantillons.

II.3. Influence du débit de $W(CO)_6$

Dans le but d'abaisser la vitesse de dépôt des films de nitrure de tungstène et d'obtenir des films denses, nous avons diminué le débit de précurseur $W(CO)_6$ de 8 à 1,2 sccm et fixé le débit d'ammoniac à 500 sccm, pour favoriser l'enrichissement des films en azote. Kaplan et al. ont en effet montré dans le passé l'effet bénéfique d'une diminution de la pression partielle de $W(CO)_6$ sur la vitesse de croissance et la pureté de films de tungstène pur [Kaplan 70]. Ces films ont été déposés sur un oxyde thermique SiO_2 de 200 nm d'épaisseur.

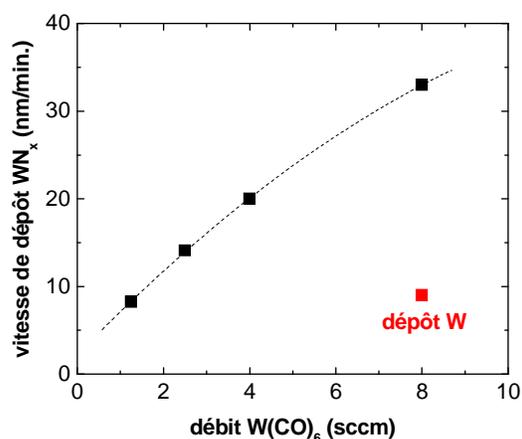


Figure 3-11 :Relation entre la vitesse de dépôt de films de nitrure de tungstène(nm/min.) et le débit de précurseur $W(CO)_6$ (sccm) pour un débit NH_3 fixé à 500 sccm

La figure 3-11 montre effectivement que la réduction du débit de $W(CO)_6$ permet de diminuer la vitesse de dépôt des films de nitrure de tungstène, jusqu'à une vitesse de dépôt équivalente à celle du tungstène pur dans l'argon, lorsque le débit de $W(CO)_6$ est fixé à 1,2 sccm. La vitesse de dépôt est dans ce cas estimée à partir de mesures d'épaisseur de films épais (50-100 nm) observés en coupe au MEB.

Par la suite, nous étudierons principalement les films préparés avec un débit de $W(CO)_6$ supérieur à 2 sccm.

II.3.1. Morphologie

La figure 3-12 représente l'évolution de la morphologie de films épais (90-100 nm), préparés avec un débit d'ammoniac fixé à 500 sccm et un flux de précurseur $W(CO)_6$ diminuant de 8 à 2,5 sccm.

La diminution du débit $W(CO)_6$ de 8 à 4 sccm permet de réduire principalement la taille latérale des amas qui se développent dans les trois dimensions de l'espace, une fois que l'épaisseur du film atteint 30 à 40 nm. La vitesse de croissance (20 nm/min.) pour un débit de 4 sccm semble toutefois encore trop élevée pour éviter le développement de ces amas simultanément à une forte porosité des films.

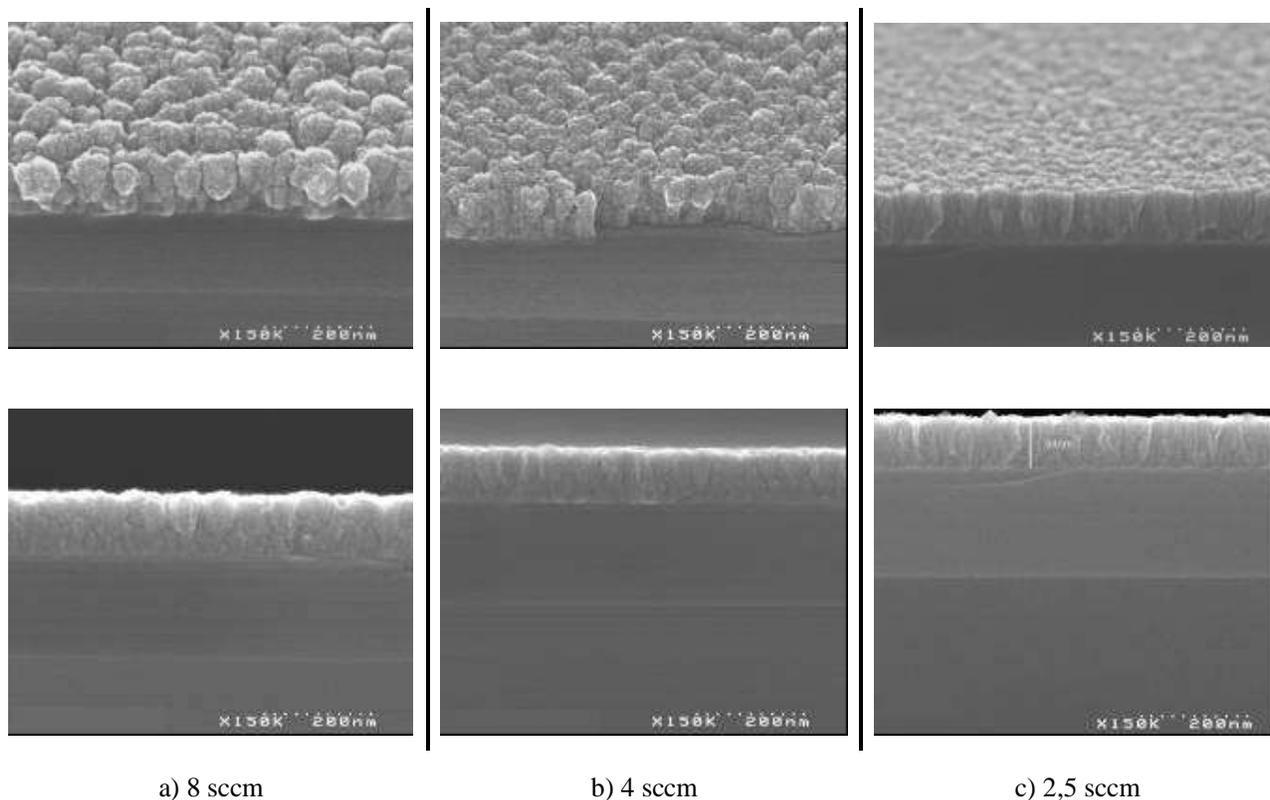


Figure 3-12 : Observations au MEB de la morphologie de films épais (90-100 nm) de nitrure de tungstène en fonction du débit du précurseur $W(CO)_6$, fixé de gauche à droite à 8, 4 et 2,5 sccm pour un débit NH_3 fixé à 500 sccm

L'évolution morphologique la plus significative des films apparaît lorsque le débit de $W(CO)_6$ est fixé à 2,5 sccm, la vitesse de dépôt étant alors limitée à 14 nm/min.. Les films semblent plus denses et présentent une porosité moins marquée, confirmant l'intérêt de diminuer la vitesse de dépôt des films de nitrure de tungstène. La croissance des films semble également plus homogène. La croissance d'amas, observée pour un débit $W(CO)_6$ supérieur ou égal à 4 sccm, n'apparaît pas dans ce cas.

La comparaison par AFM (Figure 3-13) de la topologie de films de 45 nm d'épaisseur, préparés avec un débit de précurseur $W(CO)_6$ fixé à 8 et 4 sccm, montre qu'une diminution du débit de $W(CO)_6$ permet, comme l'augmentation du débit d'ammoniac, d'augmenter la densité d'amas et de diminuer leur taille moyenne. En revanche, dans ce cas, cette évolution apparaît alors que la vitesse de dépôt diminue.

La profondeur maximale vue par la pointe de silicium (r_{max}) diminue légèrement de 23,36 à 22,7 nm alors que la rugosité rms évolue de 3,99 nm à 3,19 nm. La taille moyenne des amas, dans la direction parallèle à la surface, diminue de 50 nm à une valeur comprise entre 20 et 30 nm lorsque le débit de $W(CO)_6$ atteint 4 sccm.

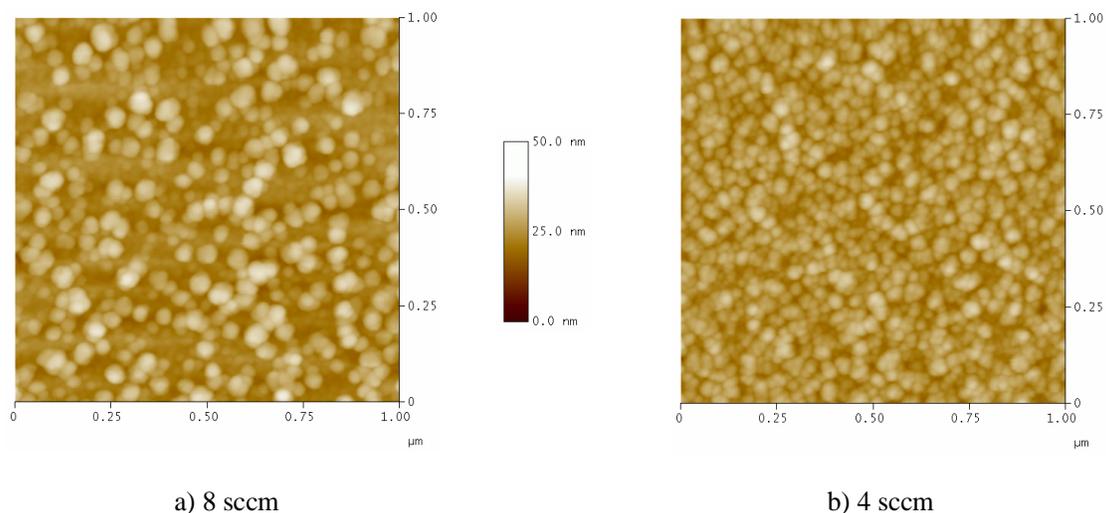


Figure 3-13 : Evolution de la densité d'amas en fonction du débit de $W(CO)_6$. Observations par AFM d'une surface de $1 \mu m^2$ de films de 45 nm d'épaisseur

La densité d'amas est devenue si importante lorsque le débit $W(CO)_6$ est fixé à 4 sccm, que la surface "lisse" du film qui apparaissait précédemment au second plan de l'image n'est plus observable par AFM. Ce constat peut être directement corrélé aux analyses XRD réalisées en incidence rasante sur ces mêmes films (Figure 3-14).

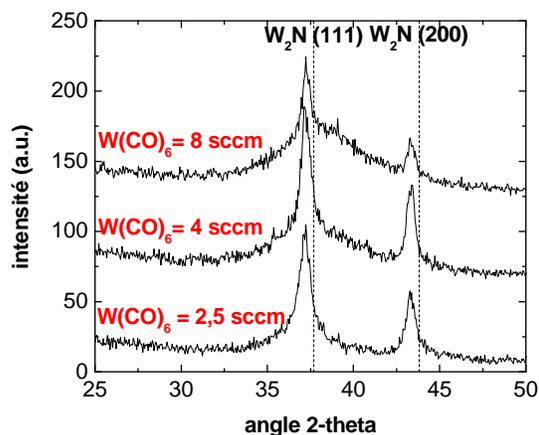


Figure 3-14 : Analyses XRD en incidence rasante de la cristallinité de films de nitrure de tungstène de 45 nm d'épaisseur préparés avec un débit de $W(CO)_6$ compris entre 2,5 et 8 sccm

Lorsque le débit $W(CO)_6$ est fixé à 8 sccm, on observe 2 phases, l'une principalement amorphe, caractérisée par la présence d'un pic large et centré à $38,6^\circ$, et l'autre cristalline, W_2N , signalée par la présence de deux pics de diffraction fins et intenses à $37,45^\circ$ et $43,5^\circ$, décalés par rapport aux indexations théoriques (fiche JCPDS n° 25-1257). Ce décalage correspond à un paramètre de maille de la phase cristalline ($4,17 \text{ \AA}$) supérieur au paramètre de maille théorique ($4,126 \text{ \AA}$) d'une phase W_2N homogène et stoechiométrique. Les mailles de W_2N sont en fait contraintes en compression, d'une part à cause de la quantité d'azote incorporée dans les films et d'autre part, du fait de la coexistence d'une phase principalement amorphe. La diminution du débit $W(CO)_6$ implique une diminution de la contribution de cette phase qui se traduit par une baisse de l'intensité du pic large centré à $38,6^\circ$, alors que la contribution de la phase cristalline devient prépondérante comme le montre l'augmentation de l'intensité des pics de diffraction situés à $37,45^\circ$ et $43,5^\circ$.

La diminution du débit de $W(CO)_6$ favorise donc une baisse de la vitesse de dépôt et l'apparition d'un régime de croissance cristalline plus homogène, ce qui est confirmée par des analyses AFM de films minces de 15 nm d'épaisseur (Figure 3-15). Les rugosités rms (0,624 contre 0,66 nm) et rmax (6,298 contre 8,5 nm) sont sensiblement plus faibles pour un film préparé avec un débit $W(CO)_6$ fixé à 2,5 sccm. Ces films présentent une densité surfacique d'amas plus importante et homogène que les films préparés avec un débit $W(CO)_6$ fixé à 4 sccm. La taille de ces amas est également plus homogène et plus faible.

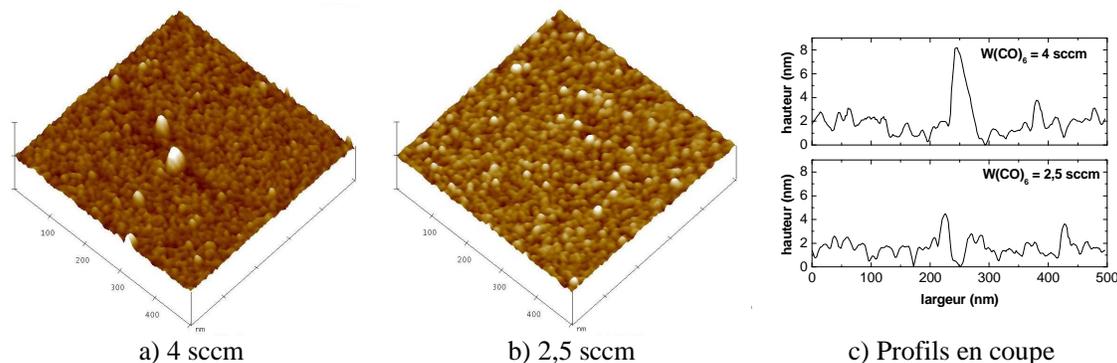


Figure 3-15 : Comparaison de la topologie de films minces (15 nm) en fonction du débit de $W(CO)_6$. Observations par AFM d'une surface de $500 \times 500 \text{ nm}^2$

L'analyse XRD de ces films minces (Figure 3-16), met en évidence la diminution de l'intensité du pic large, situé à $38,6^\circ$ lorsque le débit $W(CO)_6$ diminue alors qu'aucune trace de la phase cristalline cubique W_2N n'est observée. Ces résultats confirment d'une part les analyses effectuées sur des films plus épais de 45 nm d'épaisseur (Figure 3-14), et d'autre part les analyses AFM présentées ci-dessus.

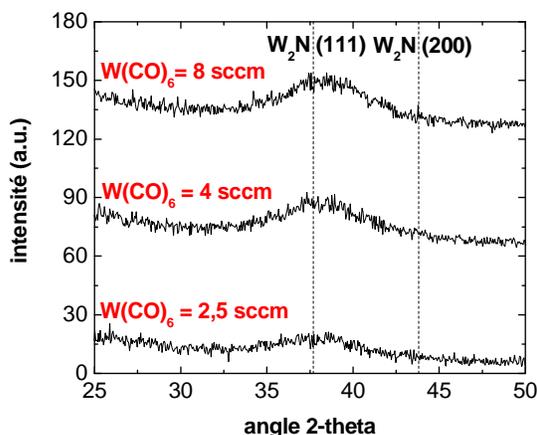


Figure 3-16 : Analyses XRD en incidence rasante de la cristallinité de films de nitrure de tungstène de 15 nm d'épaisseur préparés avec un débit de $W(CO)_6$ compris entre 2,5 et 8 sccm

La diminution de l'intensité du pic large, centré à $38,6^\circ$ lorsque le débit $W(CO)_6$ diminue de 8 à 2,5 sccm implique la réduction de la taille des germes cristallins qui devient plus uniforme alors que leur densité surfacique augmente. L'absence de pics de diffraction correspondant à la phase cristalline W_2N peut être expliquée par une taille d'amas cristallins trop faible pour qu'ils puissent être détectés.

II.3.2. Stœchiométrie et impuretés

La diminution du débit de $W(CO)_6$ permet, comme l'augmentation du débit de NH_3 , de diminuer la pression partielle de $W(CO)_6$ et d'augmenter la densité d'amas cristallins W_2N observés. Cependant, la baisse du débit de $W(CO)_6$ permet également de réduire la vitesse de croissance des films et donc de favoriser une croissance homogène de la phase cristalline W_2N qui se traduit alors par une porosité réduite.

Les analyses SIMS de films de 45 nm d'épaisseur, préparés avec un débit NH₃ fixé à 500 sccm et un débit W(CO)₆ variant de 2,5 à 8 sccm (Figure 3-17), n'indiquent pas de différences aussi significatives que lorsque le débit W(CO)₆ est fixe et le débit NH₃ variable (Figure 3-6).

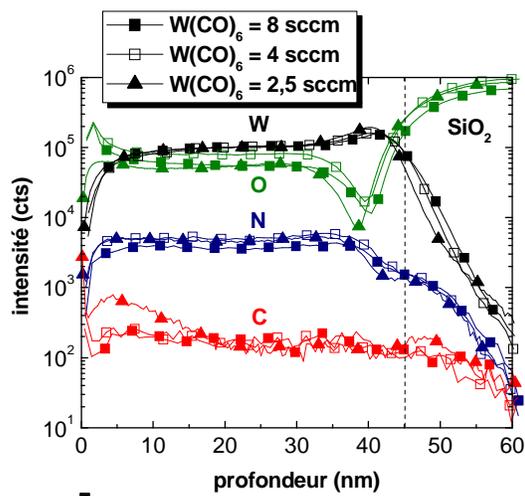


Figure 3-17 : Evolution de la composition de films de nitrure de tungstène, d'épaisseur fixée à 45 nm pour un débit W(CO)₆ compris entre 2,5 et 8 sccm

Bien que les films présentent une morphologie plus uniforme lorsque le débit de W(CO)₆ diminue, l'intensité du signal de l'oxygène reste élevée dans le volume des couches contrairement à la base des films qui semble moins contaminée. L'enrichissement en azote ainsi que la hausse du degré de cristallinité des films, observé lorsque le débit W(CO)₆ diminue, ne semblent toutefois pas impliquer une augmentation de la contamination des films en oxygène, ce qui confirme les observations morphologiques présentées précédemment. Le film le moins contaminé en oxygène est en effet le film le plus dense en apparence, préparé avec un débit W(CO)₆ fixé à 2,5 sccm.

La diminution du débit de W(CO)₆ permet donc :

- ✓ une baisse de la vitesse de croissance,
- ✓ une augmentation de la densité,
- ✓ un enrichissement en azote,
- ✓ une diminution de la contamination en oxygène.

Afin de confirmer les profils chimiques obtenus par SIMS, des analyses couplées par RBS, NRA et diffusion résonante ont été effectuées pour doser respectivement le tungstène, l'azote et le carbone et l'oxygène (Figure 3-18).

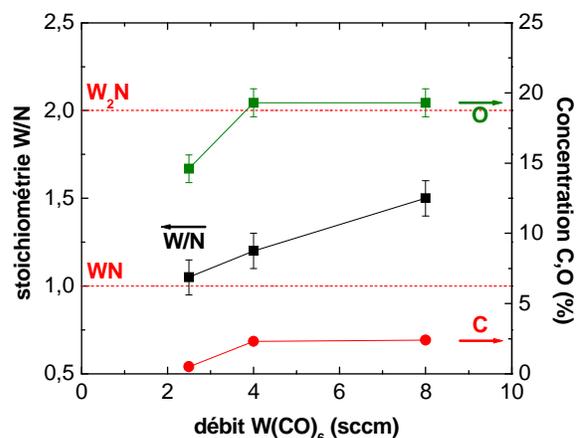


Figure 3-18 : Evolution de la composition au cœur d'une couche de 45 nm d'épaisseur pour un débit W(CO)₆ compris entre 2,5 et 8 sccm, déterminée par analyses couplées RBS, NRA et la technique de la diffusion résonante (pour le dosage de l'oxygène)

La contamination en oxygène détectée au cœur des films préparés avec 4 ou 8 sccm semble identique.

Ce résultat est cohérent si l'on se réfère aux observations morphologiques de films épais (90-100 nm) effectuées par MEB (Figure 3-12). Il représente également un net progrès par rapport aux films préparés en faisant varier le débit NH_3 puisque l'enrichissement des films en azote augmente ($\text{W/N} = 1,2 \pm 0,1$ pour 4 sccm) alors que le taux d'oxygène reste plus ou moins constant. La diminution du débit de $\text{W}(\text{CO})_6$ jusqu'à 2,5 sccm permet enfin d'obtenir des films dont la stoechiométrie W/N est proche de 1 ($1,05 \pm 0,1$) et de diminuer la contamination en oxygène, déterminée localement, sur une quinzaine de nanomètres de profondeur au coeur du film, de près de 5 % ($14,6 \pm 1$ %).

Le dosage du carbone par NRA indique dans ce cas une contamination pratiquement nulle. Ce résultat peut être expliqué d'une part, par la faible pression partielle de $\text{W}(\text{CO})_6$, égale à 0,5 mTorr, qui permet de limiter la décomposition du monoxyde de carbone CO (Equation 1-27) en carbone solide et en dioxyde de carbone [Kaplan 70], et d'autre part par la présence importante d'ammoniac qui, selon Sun et al., facilite l'évacuation des produits de réaction [Sun 03].

Dans le but de s'affranchir de possibles effets délétères dues à l'abrasion ionique de couches épaisses et rugueuses lors d'analyses SIMS et donc d'accéder au profil d'oxygène de l'interface WN_x/SiO_2 , une analyse SIMS a été effectuée sur un échantillon mince, de 15 nm d'épaisseur, préparé avec un débit $\text{W}(\text{CO})_6$ fixé à 2,5 sccm (Figure 3-19).

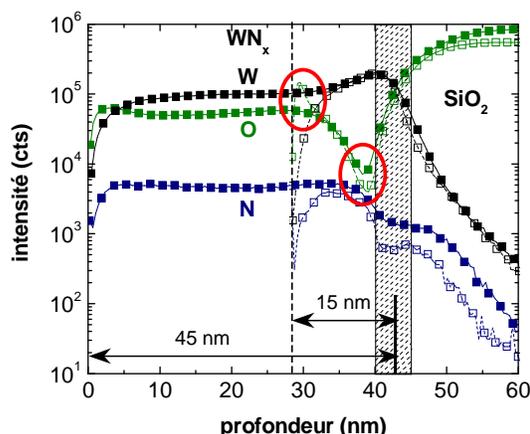


Figure 3-19 : Comparaison des profils SIMS pour des films de nitrure de tungstène de 15 et 45 nm d'épaisseur, préparés avec :
 $\text{W}(\text{CO})_6 = 2,5$ sccm
 $\text{NH}_3 = 500$ sccm

zone hachurée : incertitude sur la position exacte de l'interface WN_x/SiO_2 ($\pm 2,5$ nm)

Cette analyse confirme tout d'abord que l'interface de films de nitrure de tungstène déposés sur SiO_2 présente une stoechiométrie W/N supérieure à celle d'un film épais si l'on considère l'augmentation du profil de tungstène à l'interface avec l'oxyde sous-jacent. Si l'on se focalise sur le profil d'oxygène, on remarque que l'oxyde natif du film de 15 nm d'épaisseur se démarque davantage que celui d'un film épais de 45 nm d'épaisseur. Cette observation peut être liée à une rugosité du film mince moins importante que celle d'un film épais, l'oxygène est alors principalement confiné en surface et non dans le volume des films. Le profil de l'oxygène semble également atteindre une intensité minimale plus faible à l'interface WN_x/SiO_2 lorsque le film est mince. Ceci confirme d'une part que la base des films est appauvrie en oxygène et d'autre part que l'analyse par SIMS de films épais ne permet pas de déterminer la contamination réelle de la base des films puisque l'abrasion ionique reporte la rugosité des films et donc la contribution de l'oxyde natif tout au long de l'analyse.

Nous avons utilisé des techniques d'analyse complémentaires pour vérifier ces hypothèses. Le dosage des éléments W, N, C, O par RBS, NRA et diffusion résonante confirme que le film de 15 nm d'épaisseur est enrichi en tungstène par rapport à un film épais (Tableau 3-1). En revanche, le taux d'oxygène mesuré par la technique résonante pour un film de 15 nm d'épaisseur est supérieur (+ 10 %) à celui déterminé pour un film de 45 nm d'épaisseur. Cet écart est incohérent si l'on se réfère aux analyses SIMS précédemment réalisées, où l'on s'attend à un taux d'oxygène plus faible pour le film mince. La mesure effectuée sur le film de 15 nm d'épaisseur peut toutefois être faussée par l'oxygène contenu dans le substrat SiO_2 puisque l'épaisseur de la couche à analyser est dans ce cas comparable à

la résolution en profondeur de la technique de la diffusion résonante. La contribution de l'oxyde natif WN_xO_y peut également être supérieure pour un film de 15 nm d'après les profils SIMS (Figure 3-19).

Épaisseur WN_x	W/N ($\pm 0,1$)	% O	% C
15 nm	1,47	$25,4 \pm 3$	$1,30 \pm 0,1$
45 nm	1,05	$14,6 \pm 1$	$0,50 \pm 0,05$

Tableau 3-1 : Comparaison de la composition de films de 15 et 45 nm d'épaisseur, préparés avec 2,5 sccm de $W(CO)_6$ et 500 sccm de NH_3 , déterminée par RBS (W), NRA (N, C), diffusion résonante (O)

Ces différentes analyses mettent en évidence la sensibilité des films de nitrure de tungstène vis à vis de l'oxygène présent dans l'air et la difficulté liée à la détermination exacte de l'influence des conditions de croissance sur la contamination de films déposés sur oxyde SiO_2 épais. A l'avenir, il est préférable d'effectuer des analyses (Auger, XPS) *in-situ* [Sun 03], ou bien de réaliser des analyses comparatives de films de nitrure de tungstène minces, déposés sur un substrat SiO_2 mince dont la concentration en oxygène, connue, peut être soustraite de la mesure effectuée.

II.3.3. Résistivité

Nous avons par la suite estimé la résistivité de films de nitrure de tungstène en fonction du débit de $W(CO)_6$ fixé pendant leur croissance et en fonction de l'épaisseur déposée (Figure 3-20). On constate que la résistivité des films augmente d'autant plus que la concentration en azote est élevée lorsque le débit $W(CO)_6$ diminue. Il apparaît également que la résistivité des films augmente avec l'épaisseur du film pour un débit $W(CO)_6$ fixé. Ce phénomène contredit les tendances observées dans le cas de films de tungstène, où la résistivité diminue quand l'épaisseur du film et la taille des grains augmentent.

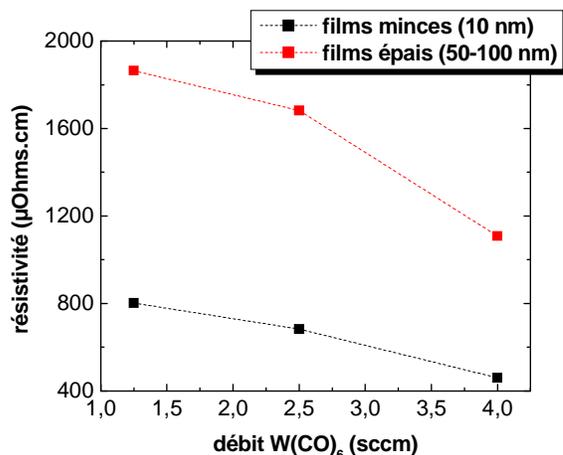


Figure 3-20 : Résistivité des films de nitrure de tungstène en fonction du débit $W(CO)_6$ et de l'épaisseur des films (débit NH_3 fixé à 500 sccm)

Sun et al. ont également observé une augmentation de la résistivité de films, préparés à 450°C , lorsqu'ils deviennent épais [Sun 03]. Ils montrent de plus, en comparant la résistivité de films préparés à 275°C et 450°C , d'épaisseur (de l'ordre de 96 nm) et de stoechiométrie équivalentes, que la résistivité des films augmente avec la température de dépôt alors que parallèlement la contamination en carbone et en oxygène diminue, d'après des analyses XPS *in-situ*. L'augmentation de la résistivité en fonction d'une part de la température de croissance et d'autre part de l'épaisseur des films peut alors être corrélée à la cristallinité des films préparés à 450°C alors que les films préparés à 275°C sont amorphes. Les films amorphes sont en effet moins résistifs que les films cristallins car ceux-ci sont davantage sensibles à l'oxygène présent dans l'air.

II.3.4. Conclusion

La stoechiométrie des films de nitrure de tungstène (W/N) préparés à partir de précurseur $W(CO)_6$ et d'ammoniac à $500^\circ C$, en gardant une pression totale fixée à 0,15 Torr, peut donc être modulée entre 1,7 et $1,05 \pm 0,1$, en faisant varier le débit des gaz réactifs entre 2,5 et 8 sccm pour $W(CO)_6$ et entre 100 et 500 sccm pour NH_3 (Figure 3-21).

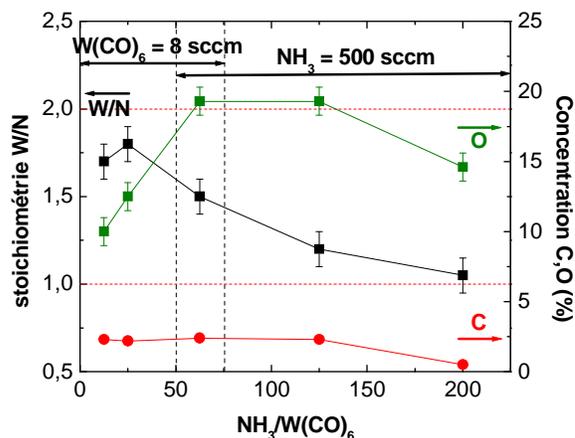


Figure 3-21 : Impact du ratio des débits $NH_3/W(CO)_6$ sur la composition au coeur de films de nitrure de tungstène de 45 nm d'épaisseur, déterminée par analyses couplées RBS, NRA et la technique de la diffusion résonante (pour le dosage de l'oxygène)

L'augmentation du débit d'ammoniac et la diminution du débit $W(CO)_6$ permettent donc d'enrichir les films en azote. Cependant, la présence d'ammoniac augmente la vitesse de dépôt en équivalent tungstène pur déposé et provoque l'apparition d'une porosité importante, qui facilite l'incorporation d'oxygène dans les films lors de leur exposition à l'air. La diminution du débit de $W(CO)_6$ permet d'abaisser la vitesse de croissance des films. Les films élaborés sont alors plus homogènes et leur porosité est ainsi réduite ce qui permet de limiter le taux d'oxygène incorporé. La diminution de la vitesse de croissance permet également, en gardant une température et une pression totale constantes, de faciliter la désorption des produits de réaction (CO). Le rôle de ceux-ci sur une modification des propriétés des films de nitrure de tungstène élaborés reste cependant à expliciter.

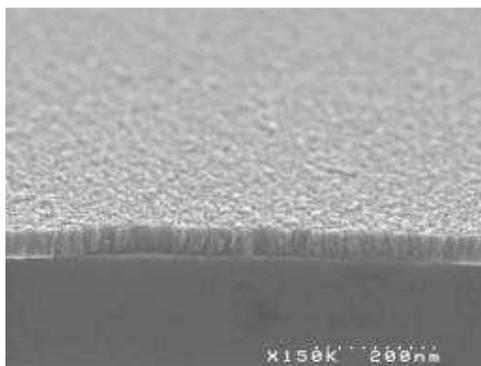


Figure 3-22 : Morphologie d'un film de nitrure de tungstène de 55 nm d'épaisseur, préparé avec :
 $W(CO)_6 = 1,2$ sccm
 $NH_3 = 500$ sccm

Vitesse de dépôt = 8,2 nm/min.

En ce qui concerne la stoechiométrie (W/N) des films, celle-ci est proche de 1 lorsque le rapport des débits $NH_3/W(CO)_6$ est égal à 200. Cette valeur était initialement désirée pour obtenir une électrode de grille WN_x pouvant se substituer au tungstène pur [Park 04]. Cependant, dans ce cas, la contamination en oxygène reste de l'ordre de 15 %. Il apparaît donc nécessaire de réduire davantage la vitesse de croissance des films pour obtenir des films plus denses. Lorsque le débit de $W(CO)_6$ est fixé à 1,2 sccm et le débit NH_3 à 500 sccm, on obtient une vitesse de dépôt égale à 8,2 nm/min., similaire à la vitesse de croissance de films de tungstène pur. La morphologie des films (Figure 3-22) ainsi préparés permet également d'espérer pouvoir réduire davantage la contamination des films en oxygène même si cela devra être vérifié par la suite.

En considérant les résultats présentés dans ces deux premières sections, il convient pour obtenir des films de nitrure de tungstène denses et enrichis en azote ($W/N \approx 1$) de façon homogène, d' :

- ✓ augmenter au maximum la pression partielle de NH_3 afin de faciliter la décomposition de $W(CO)_6$ ainsi que la désorption des produits de réaction [Sun 03],
- ✓ minimiser la pression partielle de $W(CO)_6$ afin de limiter la vitesse de croissance des films et ainsi la pénétration de l'oxygène contenu dans l'air en les densifiant.

II.4. Influence du diélectrique de grille

Dans cette section, nous nous sommes attachés à comparer la croissance de films de nitrure de tungstène sur SiO_2 et sur les diélectriques *high-k*, HfO_2 et $Hf_{1-x}Si_xO_yN_z$, dans la perspective d'utiliser ces films en tant qu'électrode de grille.

	$W(CO)_6$ [sccm]	NH_3 [sccm]	Vitesse de dépôt [nm/min.]	W/N	% O	% C
WN-1	8	100	33	1,7	10	2,4
WN-8	4	500	20	1,2	19,2	2,4

Tableau 3-2 : Conditions de croissance et composition des films de nitrure de tungstène étudiés sur SiO_2

Nous avons étudié spécifiquement deux types de films de nitrure de tungstène, présentant les modes de croissance sur SiO_2 les plus significativement différents, qui seront notés par la suite WN-1 et WN-8 (Tableau 3-2). Les films WN-1 sont principalement amorphes pour des épaisseurs inférieures à 45 nm alors que les films WN-8 présentent une structure cristalline W_2N prépondérante. Leur résistivité varie également différemment en fonction de l'épaisseur du film déposé sur SiO_2 (Figure 3-23).

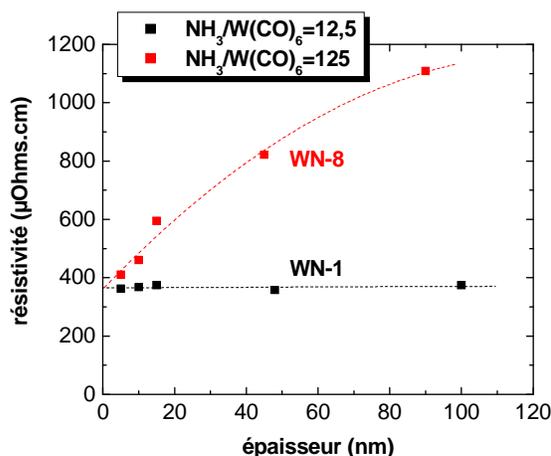


Figure 3-23 : Evolution de la résistivité de films de nitrure de tungstène en fonction de l'épaisseur pour des films amorphes WN-1 ($NH_3/W(CO)_6=12,5$) et cristallins WN-8 ($NH_3/W(CO)_6 = 125$)

Les films WN-8 présentent une résistivité qui augmente en fonction de l'épaisseur déposée alors que dans le cas des films WN-1, la résistivité reste constante pour des épaisseurs comprises entre 5 et 100 nm. Cette différence peut être imputée à une contamination en oxygène plus faible associée à une croissance des films WN-1 principalement amorphe.

Afin de mettre en exergue d'éventuelles différences de régime de croissance en fonction du diélectrique sous-jacent, nous avons également étudié les propriétés de films préparés en se basant sur les conditions de croissance des films WN-8 mais en abaissant la température de dépôt de $50^\circ C$. Ces films seront désignés dans la suite de ce chapitre par le sigle LT-WN-8. Sun et al. montrent qu'une

baisse de la température favorise la croissance des films dans les trois dimensions de l'espace en diminuant la densité de sites de nucléation disponibles sur SiO_2 [Sun 03]. Une baisse de la température du substrat pendant la croissance des films permet de limiter la diffusion thermiquement activée des molécules précurseurs à la surface du substrat afin de privilégier le rôle de la surface de départ, c'est à dire de l'isolant de grille, sur la nucléation des films de nitrure de tungstène.

Les films de nitrure de tungstène étudiés au cours de cette section ont été déposés sur différents diélectriques :

- ✓ l'oxyde thermique SiO_2 mince, de 2 nm d'épaisseur, amorphe,
- ✓ l'oxyde d'hafnium HfO_2 préparé par ALD à partir des précurseurs HfCl_4 et H_2O à 350°C . Les dépôts HfO_2 de 4 nm d'épaisseur sont effectués sur un oxyde piédestal de 0,7 nm d'épaisseur puis sont recuits à 600°C pendant 1 minute sous N_2 . Ces films sont cristallins et présentent une structure monoclinique (fiche JCPDS n° 34-0104).
- ✓ Le silicate d'hafnium $\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_y$ préparé par MOCVD et de 3,5 nm d'épaisseur. Ces films sont déposés sur un oxyde thermique de 0,6 nm d'épaisseur. La stoechiométrie des silicates d'hafnium visée est $\text{Hf}/\text{Si} = 60/40$ ($x=0,4$). Ces diélectriques *high-k* sont nitrurés sous ammoniac à 700°C pendant 10 minutes. Ces films sont principalement amorphes.

II.4.1. Morphologie

L'analyse XRD en incidence rasante de films de nitrure de tungstène de 5 nm d'épaisseur déposés sur SiO_2 , $\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ et HfO_2 met en évidence des différences significatives de régime de nucléation en fonction du diélectrique de grille sous-jacent (Figure 3-24).

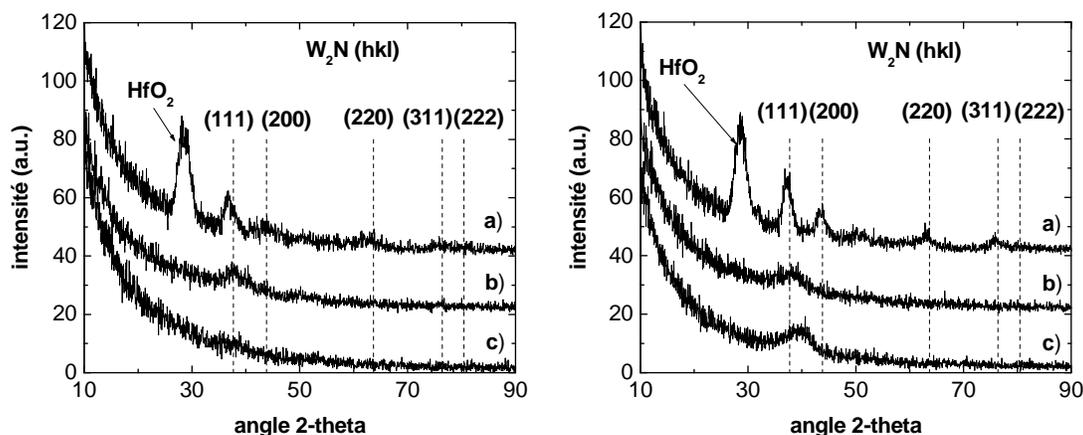


Figure 3-24 : Analyses XRD en incidence rasante de la cristallinité de films WN-8 (à gauche) et LT-WN-8 (à droite) de 5 nm d'épaisseur, déposés sur : a) HfO_2 -ALD, b) $\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ et c) SiO_2 .

Les films minces WN-8 et LT-WN-8 déposés sur HfO_2 , sont cristallins alors qu'ils sont principalement amorphes sur SiO_2 . La cristallinité de ces films se manifeste sur HfO_2 par la présence d'un pic de diffraction majeur situé à $36,7^\circ$ pour le film WN-8 et à $37,4^\circ$ pour le film LT-WN-8. L'analyse aux rayons X du film LT-WN-8 révèle également la présence de 3 pics de diffraction supplémentaires, situés à $43,5^\circ$, $63,4^\circ$ et $76,1^\circ$. Ces 4 pics de diffraction correspondent aux plans cristallins (111), (200), (220) et (311) de la phase cubique W_2N (fiche JCPDS n° 25-1257). L'analyse XRD du film WN-8, de 5 nm d'épaisseur, déposé sur HfO_2 , indique également la croissance de cette phase si l'on considère la présence d'un pic de diffraction supplémentaire, de faible intensité, pouvant correspondre aux plans cristallins (200). Cependant, contrairement aux films LT-WN-8, le pic le plus intense observé pour le film WN-8, situé à $36,7^\circ$, est décalé de 1° par rapport à l'indexation théorique ($37,73^\circ$) du pic de diffraction correspondant aux plans cristallins (111) d'une phase homogène cubique

W_2N . Ce large pic décalé, suggère en fait la présence d'une phase cristalline supplémentaire de nitrure de tungstène qui ne peut toutefois pas être précisément identifiée étant donné l'épaisseur du film analysé.

Le même film WN-8 de 5 nm d'épaisseur, déposé sur SiO_2 , est amorphe si l'on considère l'absence de pic de diffraction (Figure 3-24 c) gauche). Ces différences significatives de régime de croissance (amorphe ou cristalline) des films WN-8 minces observées sur un isolant SiO_2 amorphe et sur un diélectrique *high-k* cristallin, le HfO_2 , impliquent également une morphologie des films différente comme le montrent les analyses AFM (Figure 3-25).

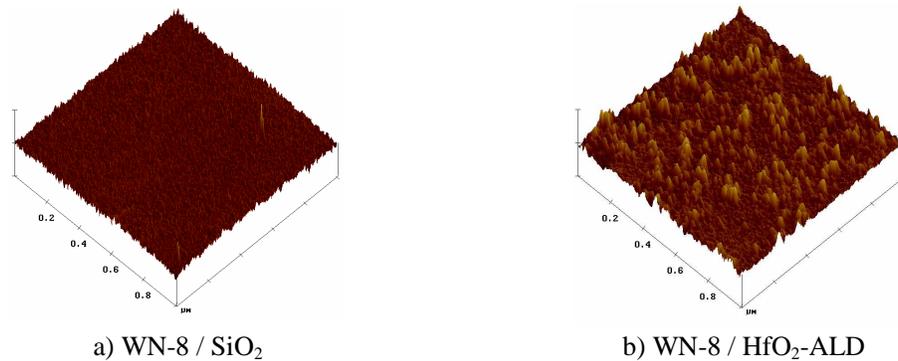


Figure 3-25 : Comparaison de la morphologie de films WN-8 minces (5 nm) déposés sur : a) SiO_2 et b) HfO_2 . Observations par AFM d'une surface de $1 \mu m^2$

Les rugosités rms et rmax des films WN-8 minces sont égales respectivement à 0,256 et 2,386 nm sur SiO_2 et 0,646 et 4,55 nm sur HfO_2 . Ces analyses indiquent clairement sur HfO_2 une forte densité surfacique d'amas cristallins de dimensions latérales élevées (comprises entre 25 et 50 nm) par rapport à leur hauteur apparente (inférieure à 5 nm). La nucléation des films WN-8 s'effectue donc sur HfO_2 dans les trois dimensions de l'espace (3-D) alors que sur SiO_2 , les films présentent un régime de nucléation principalement 2-D.

Les films LT-WN-8 de 5 nm d'épaisseur déposés sur HfO_2 et SiO_2 , présentent également une structure cristalline différente (Figure 3-24 a) et c) droite). La croissance de la phase cubique W_2N semble favorisée sur HfO_2 d'après les différents pics observables correspondant à cette phase. L'analyse XRD du film LT-WN-8 déposé sur SiO_2 , révèle la présence d'un pic large et intense centré à $39,9^\circ$. Ce pic est alors représentatif d'une faible densité surfacique d'amas cristallins ou bien d'un film nanocristallin contenant plusieurs phases de nitrure de tungstène enrichies en tungstène, si l'on considère que ce pic est situé à une valeur d'angle 2θ proche de la valeur théorique ($40,26^\circ$) correspondant aux plans cristallins (110) de la phase α du tungstène pur.

Les analyses XRD de films de nitrure de tungstène de 5 nm d'épaisseur déposés sur SiO_2 et $Hf_{1-x}Si_xO_yN_z$ (Figure 3-24) ne révèlent que peu de différences de structure. Le film WN-8 déposé sur $Hf_{1-x}Si_xO_yN_z$, présente un pic de faible intensité, pouvant être attribué aux plans cristallins (111) de la phase cubique W_2N , contrairement au film déposé sur SiO_2 . Le film LT-WN-8 déposé sur $Hf_{1-x}Si_xO_yN_z$ présente, comme sur SiO_2 , un seul pic de diffraction large, situé toutefois à une valeur d'angle 2θ égale à $38,1^\circ$, proche de la valeur attendue ($37,7^\circ$) pour les plans cristallins (111) de la phase W_2N .

La croissance de la phase cristalline cubique W_2N débute toutefois plus tardivement sur le diélectrique amorphe $Hf_{1-x}Si_xO_yN_z$, de stoechiométrie Hf/Si égale à 60/40, que sur le diélectrique cristallin HfO_2 .

Il est important de noter que ces différences de régime de croissance, cristalline sur les diélectriques *high-k* et principalement amorphe sur SiO_2 , sont alors observées pour des films WN-8 de faible épaisseur, préparés avec un débit NH_3 élevé (500 sccm). Les films de nitrure de tungstène WN-8 déposés sur SiO_2 sont ainsi enrichis en azote et la phase cristalline cubique W_2N apparaît significativement lorsque l'épaisseur du film atteint 45 nm (Figure 3-14).

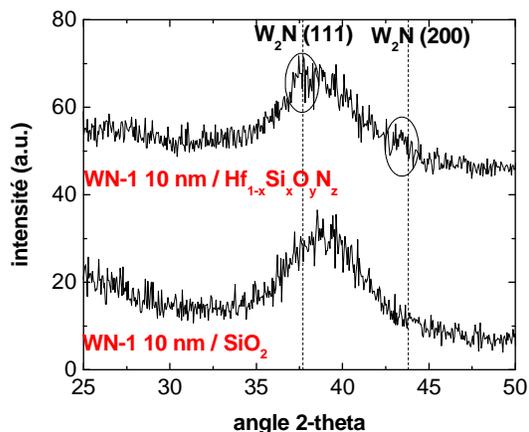


Figure 3-28 : Analyse XRD en incidence rasante de films WN-1 de 10 nm d'épaisseur, déposés sur SiO_2 et $Hf_{1-x}Si_xO_yN_z$

L'influence du diélectrique sous-jacent est toutefois également notable pour des films WN-1 (Figure 3-28), préparés avec un débit NH_3 fixé à 100 sccm, principalement amorphe sur SiO_2 tant que l'épaisseur est inférieure à 100 nm (Figure 3-3). L'analyse XRD en incidence rasante d'un film WN-1 de 10 nm d'épaisseur, déposé sur $Hf_{1-x}Si_xO_yN_z$ révèle comme sur SiO_2 , la présence d'un pic de diffraction large où l'on commence toutefois à distinguer deux pics de diffraction, pouvant être attribuables aux plans (111) et (200) de la phase cubique W_2N . L'apparition de cette phase dans le cas d'un film WN-1 déposé sur $Hf_{1-x}Si_xO_yN_z$ est également suggérée par analyse AFM (Figure 3-29).

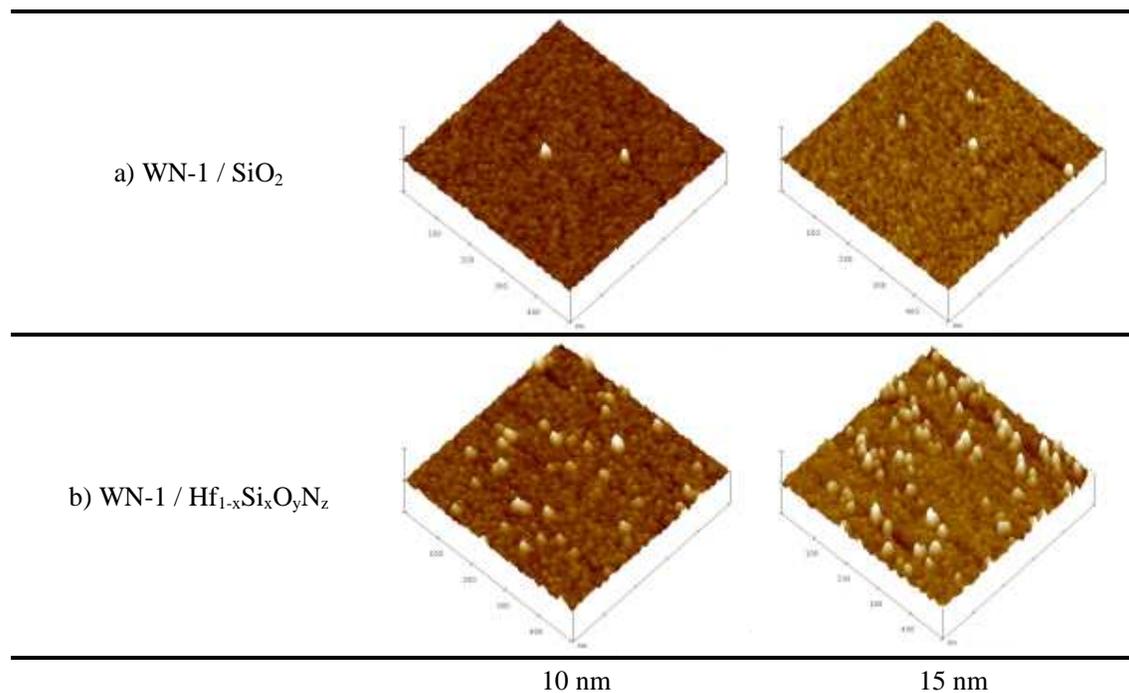


Figure 3-29 : Evolution de la morphologie de films WN-1 de 10 et 15 nm d'épaisseur déposés sur : a) SiO_2 et b) $Hf_{1-x}Si_xO_yN_z$ observée par AFM (surface de $500 \times 500 \text{ nm}^2$)

Ces analyses mettent effectivement en évidence dans le cas de films WN-1, une densité surfacique d'amas de W_2N se développant sur $Hf_{1-x}Si_xO_yN_z$ supérieure à celle quasiment nulle observée sur SiO_2 .

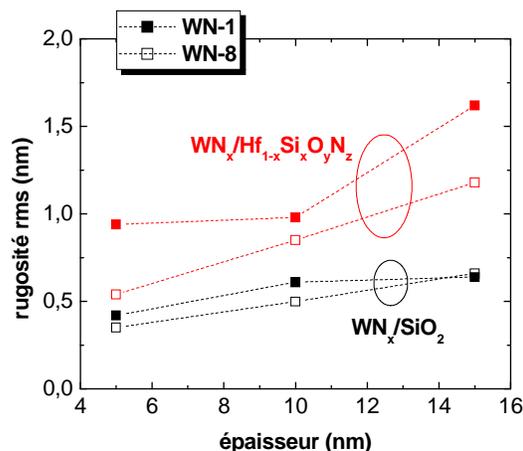


Figure 3-30 : Evolution de la rugosité rms de films WN-1 et WN-8 déposés sur SiO_2 et $Hf_{1-x}Si_xO_yN_z$ en fonction de l'épaisseur des films

L'apparition de la structure cristalline cubique W_2N se manifeste que ce soit pour des films WN-1 ou WN-8, déposés sur $Hf_{1-x}Si_xO_yN_z$, par une rugosité rms supérieure à celle mesurée pour des films déposés sur SiO_2 (Figure 3-30). La rugosité rms des films WN-1 supérieure à celle des films WN-8, pour une épaisseur et un substrat donnés, confirme l'augmentation de la densité surfacique d'amas cristallins lorsque le ratio des débits $NH_3/W(CO)_6$ augmente.

L'étude de films WN-8 et LT-WN-8 plus épais (40 nm) confirme l'influence du diélectrique sous-jacent sur le régime de croissance, amorphe ou cristallin, des films de nitrure de tungstène (Figure 3-31).

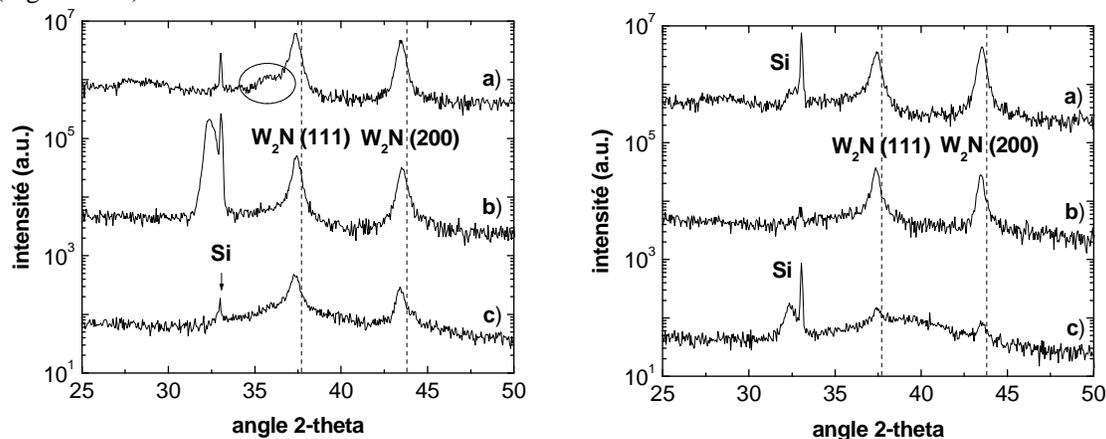


Figure 3-31 : Analyses XRD théta-2 théta de la cristallinité de films WN-8 (à gauche) et LT-WN-8 (à droite) de 40 nm d'épaisseur, déposés sur : a) HfO_2 -ALD, b) $Hf_{1-x}Si_xO_yN_z$ et c) SiO_2

Dans le cas des films WN-8 (Figure 3-31 gauche), les films de 40 nm d'épaisseur présentent une structure cristalline cubique W_2N signalée par la présence de deux pics de diffraction, quel que soit l'isolant sous-jacent, comme nous l'avons précédemment reporté sur SiO_2 (Figure 3-14).

La différence la plus significative intervient dans le cas des films LT-WN-8, préparés en abaissant la température de dépôt des films WN-8 de $50^\circ C$ (Figure 3-31 droite). On constate clairement la présence de deux pics de diffraction fins et intenses, correspondant à la phase cristalline cubique W_2N , lorsque les films sont déposés sur HfO_2 , cristallin et $Hf_{1-x}Si_xO_yN_z$, principalement amorphe. En revanche, lorsque le film LT-WN-8 croît sur SiO_2 , on observe la présence d'un large pic, représentatif d'une matrice principalement amorphe dans laquelle est immergée une faible quantité de germes cristallins

W_2N représentée par deux pics de faible intensité, situés identiquement à ceux observés dans le cas des diélectriques sous-jacent *high-k*.

Le film LT-WN-8 de 40 nm d'épaisseur, déposé sur SiO_2 (Figure 3-32 c)), présente ainsi une morphologie comparable à celle d'un film WN-1 épais ($NH_3/W(CO)_6=12,5$), préparé sur SiO_2 (Figure 3-1a)), c'est à dire une matrice amorphe, d'apparence dense et lisse, ponctuée de protubérances dont les dimensions sont toutefois logiquement inférieures, si l'on considère la différence d'épaisseur des films LT-WN-8 (40 nm) et WN-1 (100 nm) comparés.

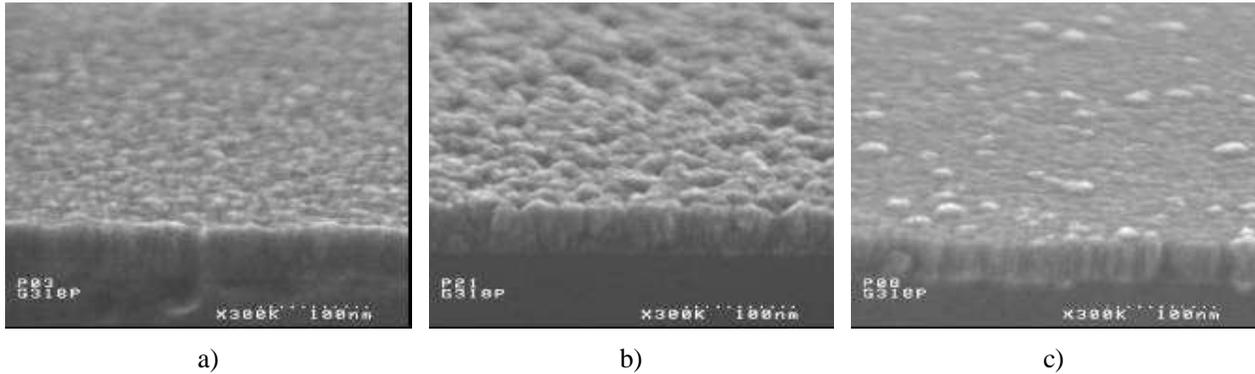


Figure 3-32 : Comparaison de la morphologie d'un film LT-WN-8 de 40 nm d'épaisseur, déposé sur : a) HfO_2 -ALD, b) $Hf_{1-x}Si_xO_yN_z$ et c) SiO_2 . Observations par MEB

Les films LT-WN-8 de 40 nm d'épaisseur, préparés sur les diélectriques *high-k*, HfO_2 et $Hf_{1-x}Si_xO_yN_z$, apparaissent plus rugueux, ce qui concorde avec la structure cristalline cubique W_2N qu'ils développent durant leur croissance. La croissance cristalline des films de nitrure de tungstène est donc facilitée sur HfO_2 , même à basse température (450°C), alors que sur SiO_2 , même à température plus élevée (500°C), il faut augmenter le ratio $NH_3/W(CO)_6$ pour obtenir des films aussi cristallins. Le film LT-WN-8 déposé sur HfO_2 semble également plus homogène et dense que celui préparé sur $Hf_{1-x}Si_xO_yN_z$ amorphe.

Dans le cas des films WN-8 de 40 nm d'épaisseur (Figure 3-31 gauche), les films déposés sur *high-k* sont plus cristallins que sur SiO_2 si l'on considère que les pics de diffraction correspondant aux plans cristallins (111) et (200) de la phase cubique W_2N sont plus intenses. Cette observation est également confirmée par des analyses TEM en vue plane des films WN-8 déposés sur SiO_2 et HfO_2 (Figure 3-33).

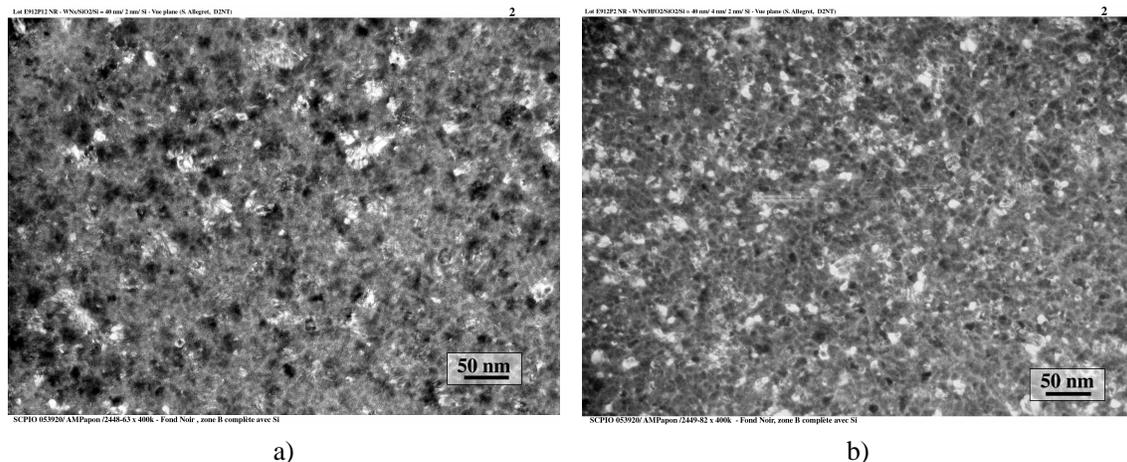


Figure 3-33 : Comparaison de la cristallinité de films WN-8 de 40 nm d'épaisseur déposés sur : a) SiO_2 et b) HfO_2 . Observations TEM en fond noir de la surface des films (les domaines cristallins apparaissent en clair sur les images)

La répartition et la taille des domaines cristallins (ou grains) semblent plus homogènes lorsque le film est déposé sur HfO_2 . La taille moyenne des grains observés est ainsi estimée à 22,5 nm. Leur densité surfacique semble également supérieure.

La phase cristalline W_2N cubique semble davantage présente pour un film WN-8 de 40 nm d'épaisseur déposé sur $\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ que pour le même dépôt sur HfO_2 si l'on considère l'intensité des pics de diffraction correspondant aux plans cristallins (111) et (200) (Figure 3-31 gauche). L'analyse du film déposé sur HfO_2 révèle cependant que le pic de diffraction correspondant aux plans cristallins (111) de la phase W_2N cubique présente un épaulement sur la gauche du pic, pour un angle 2-théta plus faible, compris entre $35,8^\circ$ et 36° . Cet épaulement confirme alors l'hypothèse émise lors de l'analyse d'un film WN-8 de 5 nm d'épaisseur (Figure 3-24 a) gauche) qui consiste à dire que les films WN-8 présentent un mélange de la phase W_2N cubique majoritaire et d'une phase cristalline supplémentaire lorsqu'ils sont déposés sur HfO_2 . D'après l'analyse XRD du film de 40 nm d'épaisseur, deux phases de structure hexagonale peuvent correspondre à l'épaulement observé :

- ✓ La phase hexagonale δ -WN. Un pic de diffraction correspondant aux plans cristallins (100) est indexé théoriquement à une valeur d'angle 2-théta égale à $35,81^\circ$ (fiche JCPDS n° 25-1256).
- ✓ La phase hexagonale W_2N . Un pic de diffraction correspondant aux plans cristallins (011) est indexé théoriquement à une valeur d'angle 2-théta égale à $36,07^\circ$ (fiche JCPDS n° 75-0988).

Afin de confirmer la présence de l'une ou l'autre de ces phases, des clichés de diffraction d'électrons (Figure 3-34) obtenus par analyse TEM de films WN-8, de 40 nm d'épaisseur, déposés sur SiO_2 et HfO_2 , ont été réalisés.

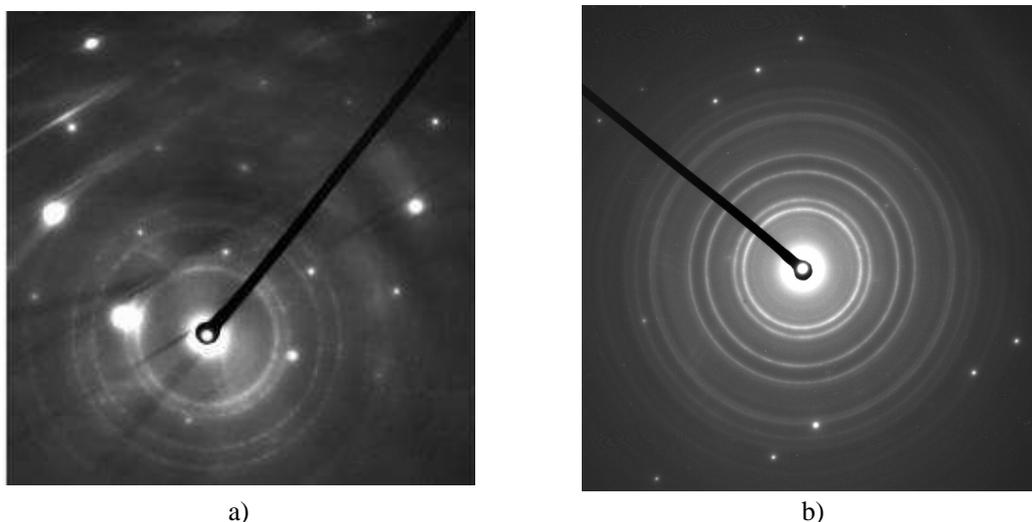


Figure 3-34 : Clichés de diffraction d'électrons obtenus par analyse TEM de films WN-8 de 40 nm d'épaisseur, déposés sur : a) SiO_2 et b) HfO_2

Ces clichés montrent d'une part la présence de tâches de diffraction, réparties de manière périodique, correspondant aux plans de diffraction (022) du substrat monocristallin en silicium et d'autre part des anneaux de diffraction concentriques correspondant à différents plans cristallins de phase(s) de nitrure de tungstène.

Le rayon de chacun de ces anneaux correspond, à un facteur d'échelle prédéterminé à partir de l'espacement des tâches de diffraction induites par le substrat monocristallin, à la distance entre plans cristallins (hkl) d'une structure donnée.

Les clichés des films WN-8 déposés sur SiO_2 et HfO_2 sont différents. On dénombre, dans les deux cas de figure, quatre anneaux principaux ainsi que des anneaux externes moins intenses. Ces anneaux de diffraction sont toutefois diffus dans le cas du film WN-8 déposé sur SiO_2 comparés aux anneaux similaires observés pour le film WN-8 préparé sur HfO_2 , ce qui confirme un degré de cristallinité supérieur lorsque le film croît sur *high-k* à base d'hafnium. Ces quatre anneaux correspondent aux plans cristallins (111), (200), (220) et (311) de la structure cubique W_2N .

Dans le cas où le film WN-8 est déposé sur HfO_2 , qui est cristallin, on observe également trois anneaux supplémentaires de faible intensité et de faible diamètre (Figure 3-35).

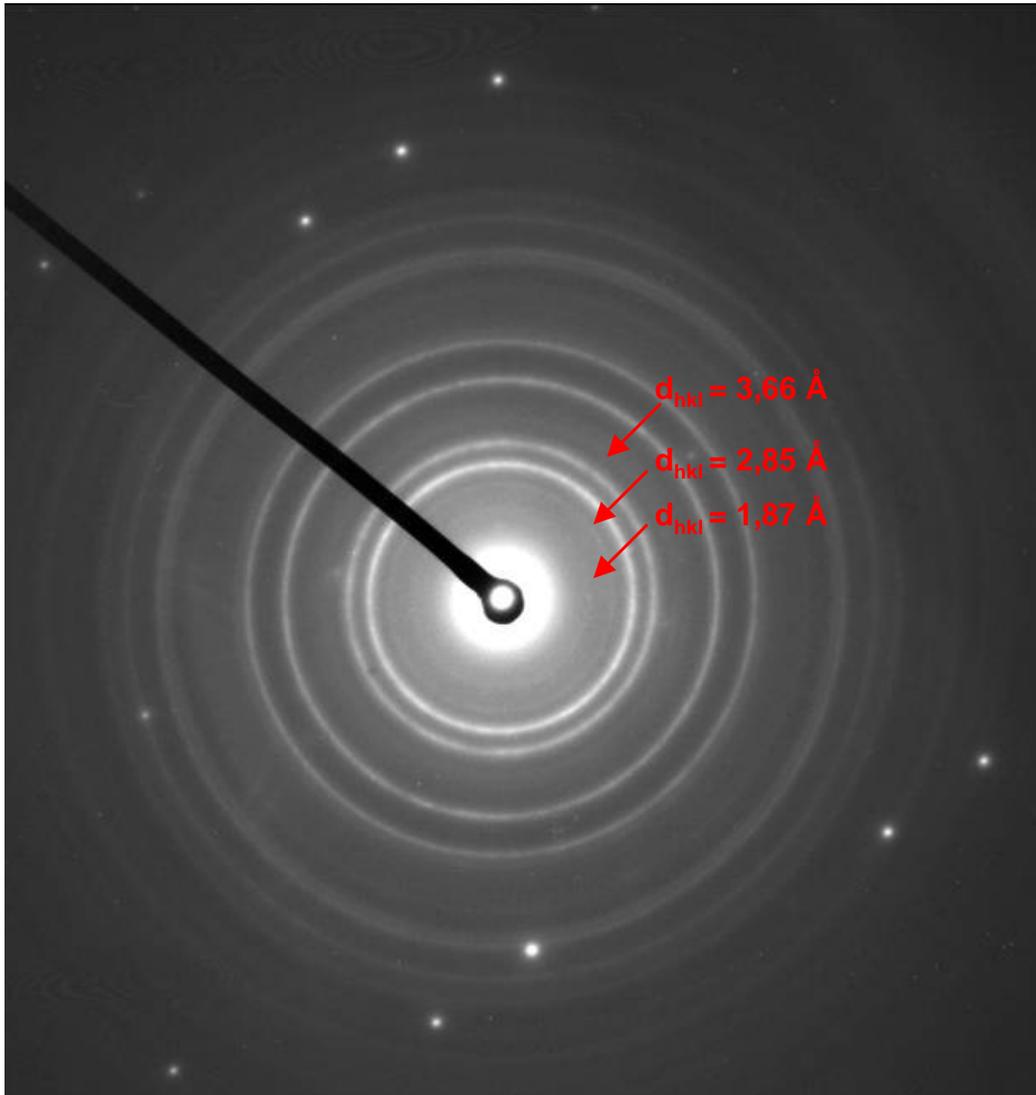


Figure 3-35 : Cliché de diffraction d'électrons obtenu par analyse TEM de films WN-8 de 40 nm d'épaisseur, déposés sur HfO_2

Les distances réticulaires équivalentes sont égales à 1,87, 2,85 et 3,66 Å et pourraient correspondre à des plans cristallins de la phase monoclinique de HfO_2 (fiche JCPDS n° 34-0104) qui sont :

- ✓ la famille de plans (-212), de distance réticulaire égale à 1,85 Å,
- ✓ la famille de plans (111), de distance réticulaire égale à 2,82 Å,
- ✓ les familles de plans (110) et (011), dont les distances réticulaires sont égales respectivement à 3,67 et 3,61 Å.

Les films de HfO_2 , préparés par ALD à des températures comprises entre 300 et 350°C, sont cependant constitués de gros grains dont les dimensions (130-150 nm) sont supérieures à la taille des domaines cristallins de nitrure de tungstène (20-50 nm). Ces gros grains de HfO_2 engendreraient alors l'apparition d'anneaux présentant des tâches de diffraction discrètes sur des clichés obtenus par TEM, ce qui diffère du cas présent.

La structure hexagonale δ -WN présente deux familles de plans, (001) et (101) qui pourraient correspondre à deux des trois anneaux supplémentaires observés, étant donné leurs distances réticulaires égales respectivement à 2,82 et 1,87 Å. Cependant, cette structure ne présente pas de plans réticulaires distants de 3,66 Å. La structure hexagonale W_2N présente, quant à elle, des plans réticulaires (hkl) distants de 3,80 Å (006), 2,85 Å (008) et de 1,88 Å (108).

Si l'on considère que les anneaux de diffraction supplémentaires, ne sont pas liés à la structure cristalline de HfO_2 , le film WN-8 est alors constitué d'au moins deux structures cristallines différentes de W_2N , cubique et hexagonal. L'existence de la phase δ -WN ne peut pas être exclue même si elle ne justifie pas à elle seule la présence de trois anneaux supplémentaires.

Cette analyse indique clairement que le film WN-8 croît sur HfO_2 en reproduisant au mieux l'arrangement atomique du diélectrique sous-jacent, sans toutefois parler d'épitaxie.

Ces différentes études morphologiques de films de nitrure de tungstène (WN-1, LT-WN-8 et WN-8) révèlent que le régime de croissance (amorphe ou cristallin) des films préparés à partir du précurseur $\text{W}(\text{CO})_6$, est fortement dépendant de la cristallinité et du taux d'hafnium du diélectrique sous-jacent. Plus le diélectrique sous-jacent est enrichi en hafnium, plus la nucléation d'une phase cristalline de nitrure de tungstène est favorisée. Ce phénomène est flagrant lorsque l'on compare les films déposés sur SiO_2 , diélectrique amorphe, et sur HfO_2 , diélectrique cristallin.

Dans le cas où les films de nitrure de tungstène sont préparés sur silicate d'hafnium nitruré, la structure cristalline des films se développe plus rapidement que sur SiO_2 mais n'est pas aussi spontanée que sur HfO_2 .

La cristallinité d'un film de silicate d'hafnium dépend fortement d'une part de sa stoechiométrie (Hf/Si) et d'autre part des conditions de recuit sous ammoniac qui permettent de retarder plus ou moins la formation de domaines riches en SiO_2 ou en HfO_2 (résultant du démélange du silicate d'hafnium) au sein du film lors de recuit à haute température.

Au cours de cette étude, les films de silicate d'hafnium nitrurés étaient soit fortement enrichis en hafnium, soit nitruré à 700°C avec une pression d'ammoniac égale à 0,76 Torr, alors que pour l'étude de films de tungstène pur déposés sur silicate d'hafnium nitruré (Chapitre 2), la pression d'ammoniac était égale à 2 Torr.

Cette différence de pression d'ammoniac engendre alors un taux d'azote, dans le film nitruré à 0,76 Torr, insuffisant pour assurer le caractère amorphe des films de silicate d'hafnium à 700°C. On peut alors émettre l'hypothèse que ces diélectriques ne sont pas aussi amorphes qu'un film de SiO_2 et de ce fait, que la présence de domaines cristallins, assimilables à des grains de HfO_2 , favorise la croissance cristalline des films de nitrure de tungstène.

Nous allons dans la suite de cette section, étudier l'influence du diélectrique sous-jacent sur : la composition des films, leur stabilité à l'air (incorporation d'oxygène) et lors de recuit haute température.

II.4.2. Stœchiométrie et impuretés

L'analyse par SIMS de films LT-WN-8 de 40 nm d'épaisseur, déposés sur différents diélectriques (Figure 3-36) révèle que plus le diélectrique sous-jacent est enrichi en hafnium, plus le film de nitrure de tungstène est cristallin et plus il est enrichi en azote.

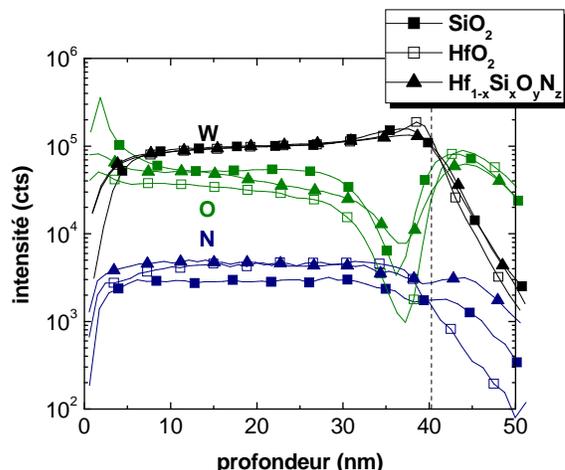


Figure 3-36 : Comparaison par analyse SIMS de la composition de films LT-WN-8 de 40 nm d'épaisseur, déposés sur : SiO_2 , HfO_2 et $\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$

La stœchiométrie W/N diffère principalement lorsque les films sont déposés sur SiO_2 et sur diélectriques *high-k* à base d'hafnium. On constate également que le film LT-WN-8, quel que soit le diélectrique sur lequel il est déposé, n'est pas suffisamment dense pour éviter une contamination élevée en oxygène dans le volume du film. Le taux d'oxygène le plus élevé, à la base des films, est observée lorsque le film LT-WN-8 est déposé sur silicate d'hafnium nitruré et présente la rugosité de surface la plus importante (Figure 3-32 b)). Le résultat le plus important est la contamination minimale obtenue dans le cas du film LT-WN-8 déposé sur HfO_2 bien qu'il soit cristallin, enrichi en azote et plus rugueux que le film déposé sur SiO_2 . Ce phénomène qui peut être comparé à la diminution du débit de $\text{W}(\text{CO})_6$ lorsque les films sont déposés uniquement sur SiO_2 , implique une quantité de sites de nucléation supérieure sur HfO_2 , qui facilite ainsi la formation d'un film dense et cristallin.

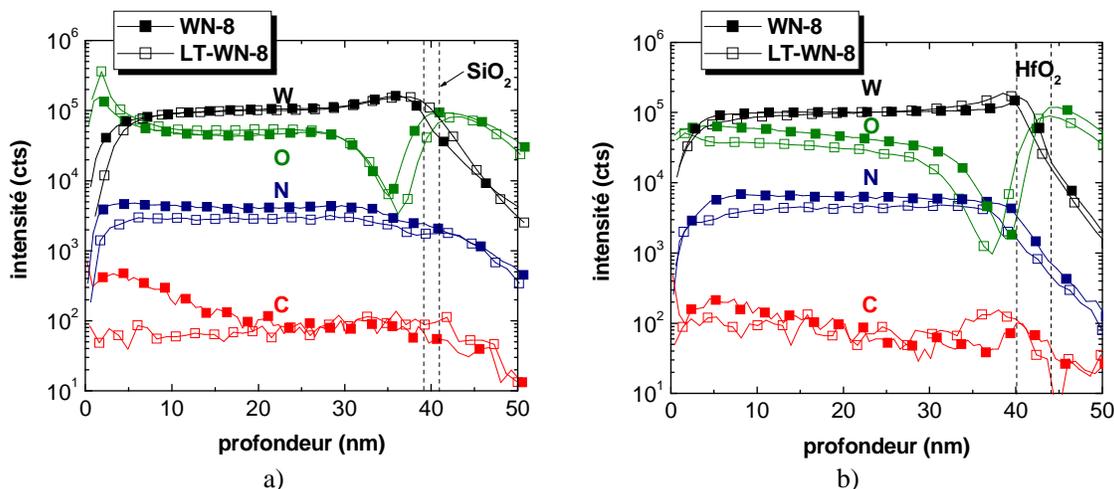


Figure 3-37 : Effet de la température de croissance de films de nitrure de tungstène de 40 nm d'épaisseur déposés sur : a) SiO_2 et b) HfO_2 , analysé par SIMS

La diminution de la température de croissance des films de nitrure de tungstène se traduit par un degré de cristallinité des films moins marqué ainsi que par une diminution du taux d'azote incorporé (Figure 3-37). La contamination des films en oxygène ne diffère pas significativement

lorsque les films WN-8 et LT-WN-8 sont déposés sur SiO_2 , contrairement au cas des films déposés sur HfO_2 , où la contamination des films augmente avec la température de croissance.

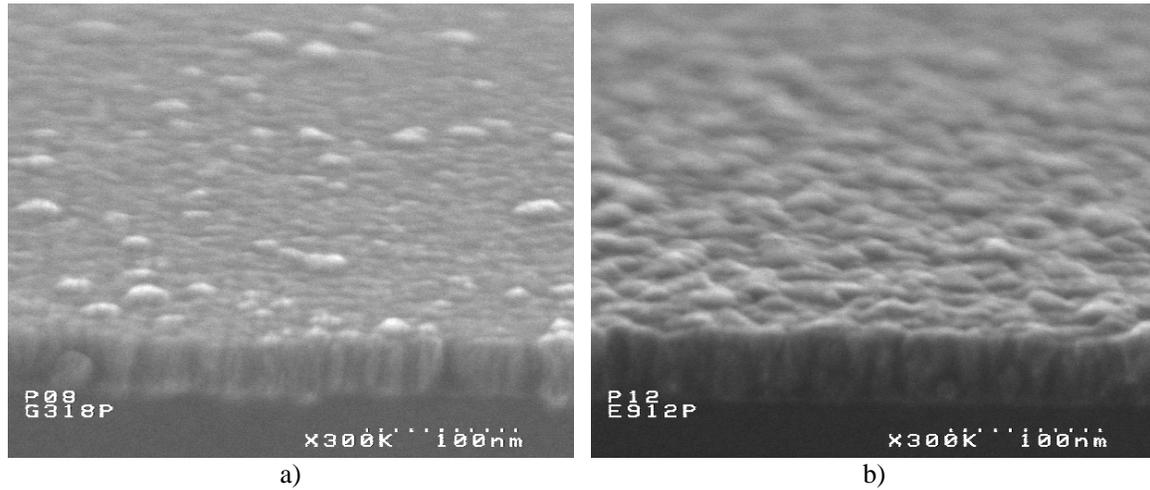


Figure 3-38 : Observations MEB de la morphologie de films de nitrure de tungstène de 40 nm d'épaisseur déposés sur SiO_2 : a) LT-WN-8, b) WN-8

Dans le cas des films déposés sur SiO_2 , la présence conjointe d'une phase cristalline W_2N et d'une phase amorphe, dont les proportions varient en fonction de la température de dépôt, ne semble pas influencer outre mesure la contamination des films. La phase amorphe de nitrure de tungstène joue alors le rôle de liant entre les différentes zones cristallines, ce qui limite l'impact de la température de dépôt sur le développement de la porosité des films de 40 nm d'épaisseur (Figure 3-38).

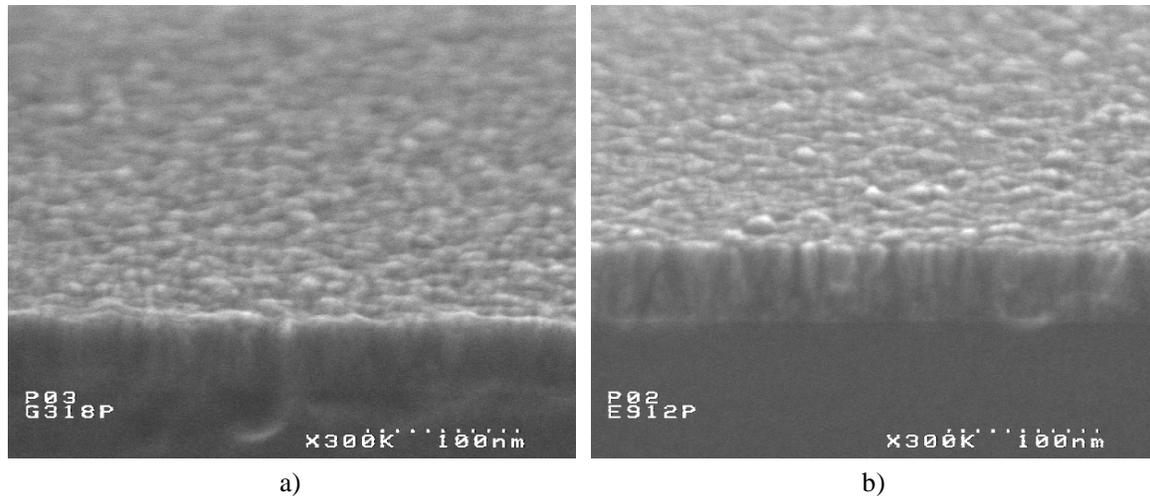


Figure 3-39 : Observations MEB de la morphologie de films de nitrure de tungstène de 40 nm d'épaisseur déposés sur HfO_2 : a) LT-WN-8, b) WN-8

Par contre dans le cas des films déposés sur HfO_2 , les films WN-8 présentent sur HfO_2 une porosité davantage prononcée que celle des films LT-WN-8 (Figure 3-39). Cette observation peut être expliquée par la présence de plusieurs structures cristallines de nitrure de tungstène dans un film WN-8 déposé sur HfO_2 alors que le film LT-WN-8, déposé sur ce même diélectrique, est constitué d'une phase homogène W_2N cubique. Il apparaît toutefois délicat de comparer les taux d'oxygène à l'interface HfO_2/WN_x .

Afin de confirmer les variations de composition de films LT-WN-8, observées par analyse SIMS, en fonction du diélectrique sous-jacent (Figure 3-36), des analyses RBS et NRA ont été entreprises dans le cas de films WN-8 de 40 nm d'épaisseur, déposés sur SiO₂ et HfO₂ (Tableau 3-3).

	W/N	% O	% C
WN-8 / SiO ₂	1,25	12,3	3,2
WN-8 / HfO ₂	1,15	9,3	2,9

Tableau 3-3 : Comparaison de la composition de films WN-8 de 40 nm d'épaisseur déposés sur SiO₂ et HfO₂ déterminée par RBS dans le cas du dosage W et NRA pour les éléments légers C, N et O

Ces résultats confirment d'une part qu'un film WN-8 est plus riche en azote sur HfO₂ que sur SiO₂ et d'autre part que sa densité est supérieure à celle d'un film déposé sur SiO₂ en considérant les concentrations d'oxygène mesurées.

II.4.3. Résistivité

La résistivité des films de nitrure de tungstène varie également fortement (du simple au double dans le cas de films LT-WN-8) en fonction du diélectrique sous-jacent (Tableau 3-4).

	WN _x / SiO ₂	WN _x / Hf _{1-x} Si _x O _y N _z	WN _x / HfO ₂
WN-8	616	770	975
LT-WN-8	536	808	1012

Tableau 3-4 : Comparaison de la résistivité de films WN-8 et LT-WN-8 de 40 nm d'épaisseur, déposés sur : SiO₂, Hf_{1-x}Si_xO_yN_z et HfO₂

Plus le film est cristallin et enrichi en azote, plus la résistivité mesurée est élevée. Cette tendance est respectée pour des films minces WN-1 et WN-8 déposés sur SiO₂ et Hf_{1-x}Si_xO_yN_z (Figure 3-40).

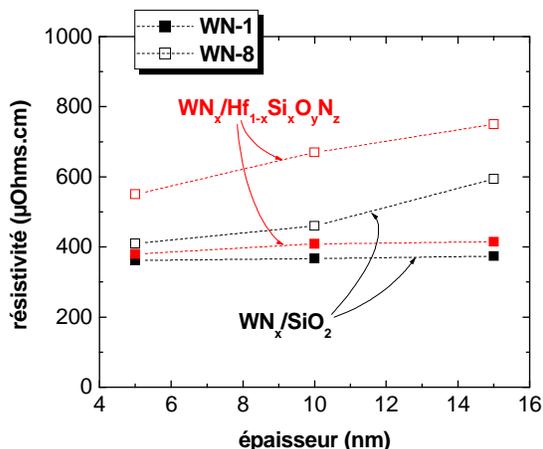


Figure 3-40 : Evolution de la résistivité de films minces WN-1 et WN-8 déposés sur SiO₂ et Hf_{1-x}Si_xO_yN_z en fonction de leur épaisseur

On constate également que plus le film est enrichi en azote (WN-8), plus sa résistivité augmente avec l'épaisseur du film déposé, que ce soit sur SiO₂ ou Hf_{1-x}Si_xO_yN_z.

II.4.4. Stabilité thermique et dénudation

La stabilité thermique des films WN-8 déposés sur SiO_2 et HfO_2 a ensuite été évaluée lors d'un recuit effectué à 1000°C pendant 10 secondes sous azote. Il s'avère que le bâti RTP (*Rapid Thermal Process*), utilisé pour recuire ces films, n'est pas suffisamment conditionné pour éviter la présence résiduelle de quelques dizaines de ppm d'oxygène dans la chambre de recuit. Afin d'éviter l'oxydation des films de nitrure de tungstène durant le traitement thermique, les échantillons sont préalablement couverts d'un film d'oxyde SiO_2 de 20 nm d'épaisseur, préparé par PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) à partir de silane et d'oxygène à basse température, 350°C . L'épaisseur du film protecteur SiO_2 est dans ce cas la plus faible possible afin de limiter la durée d'exposition des films WN-8 à de l'oxygène à 350°C , tout en garantissant la continuité du film protecteur. Une fois le recuit effectué, l'oxyde protecteur est retiré dans une solution d'acide fluorhydrique en prenant soin de limiter le temps d'exposition des films WN-8 à la solution d'attaque.

Les films de nitrure de tungstène présentent la particularité d'être constitués de liaisons entre le tungstène et l'azote pouvant être brisées par l'énergie thermique apportée au cours de recuits. Ce phénomène, appelé dénudation, correspond à la diffusion de l'azote, initialement lié au tungstène. D'après certaines études thermodynamiques sur la stabilité de nitrures métalliques [Dutron 96], [Blanquet 97], [Ramberg 00], il existe certaines incertitudes quant à l'existence de phases WN_x au-delà de 300°C , à pression atmosphérique ; contrairement aux cas des nitrures de titane et de tantale, stables au-delà de 700°C . Expérimentalement, ce phénomène de dénudation a été observé à partir de $600\text{-}700^\circ\text{C}$ [Claflin 98], [Lee 00]. L'amplitude de la dénudation, c'est à dire la quantité d'azote diffusant hors de sa position d'origine, est fonction de la température du traitement thermique et peut conduire à la formation de tungstène pur au dessus de 900°C [Lee 00]. La dénudation des films de nitrure de tungstène est dans ce cas totale.

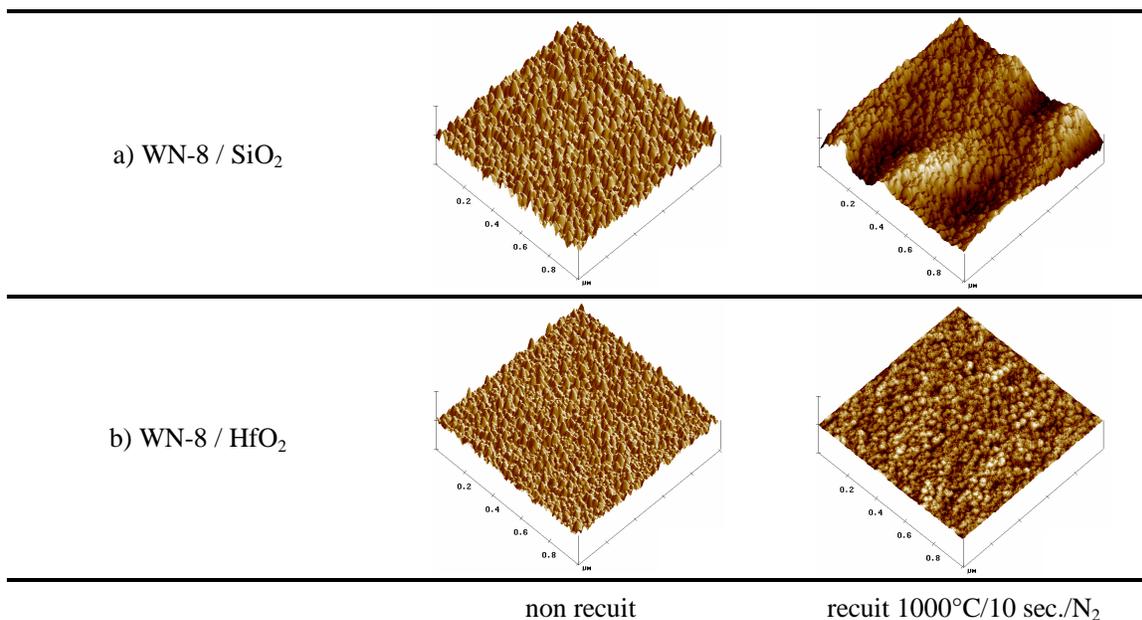


Figure 3-41 : Evolution de la morphologie de films WN-8 de 40 nm d'épaisseur, déposés sur : a) SiO_2 et b) HfO_2 au cours d'un recuit à $1000^\circ\text{C}/10 \text{ sec.}/\text{N}_2$ en présence de traces d' O_2 .

Les films WN-8 de 40 nm d'épaisseur, déposés sur SiO_2 et HfO_2 ont donc été recuits à 1000°C pendant 10 secondes, sous N_2 en présence de traces d'oxygène. Les analyses AFM réalisées avant et après recuit (Figure 3-41), sur une surface de $1 \mu\text{m}^2$, révèlent une évolution de la morphologie des films WN-8, qui diffère selon le diélectrique sous-jacent. Les rugosités rms des films WN-8 déposés sur SiO_2 et HfO_2 , mesurées avant recuit et dépôt de l'oxyde protecteur, sont égales respectivement à 2,4 et 1,6 nm alors que les rugosités rmax sont égales à 16,37 et 13,24 nm. Après recuit et retrait de

l'oxyde protecteur, les rugosités rms et rmax du film WN-8 déposé sur SiO₂ augmentent de façon critique pour atteindre des valeurs égales à 6,4 et 49,1 nm (alors que l'épaisseur du film est de 40 nm). En revanche, les rugosités rms et rmax du film WN-8 déposé sur HfO₂ après recuit diminuent et sont égales à 0,6 et 5,1 nm.

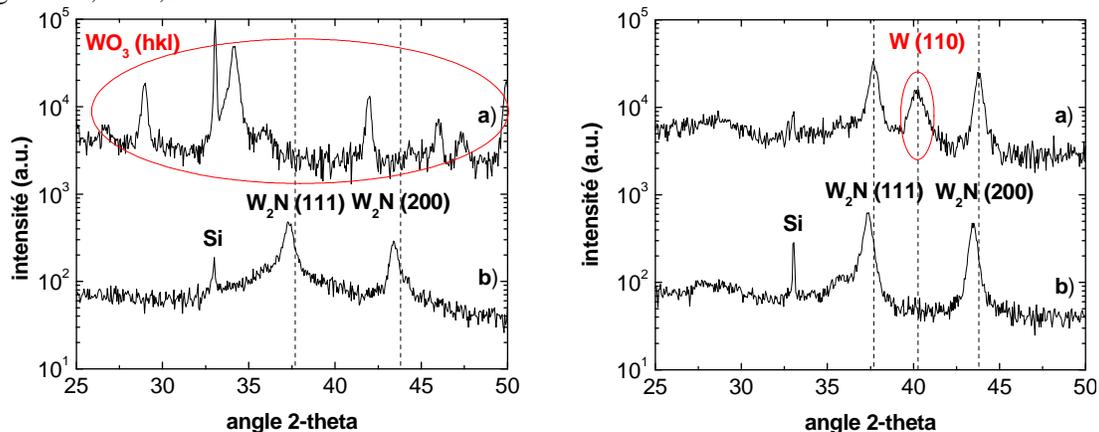


Figure 3-42 : Evolution de la structure cristalline de films WN-8 de 40 nm d'épaisseur déposés sur SiO₂ (à gauche) et HfO₂ (à droite). Analyses XRD théta-2 théta : a) après recuit 1000°C, b) non recuit

L'évolution significative de la morphologie du film WN-8 déposé sur SiO₂, au cours du recuit à 1000°C, correspond à une dénudation totale du film puisque les deux pics de diffraction caractéristiques de la phase cubique W₂N disparaissent (Figure 3-42 gauche). Cette observation est en accord avec les travaux de Lee et al. qui rapportent la dénudation totale de films WN_x sur SiO₂ pour des températures supérieures à 900°C [Lee 00]. On remarque alors l'apparition de différents pics de diffraction qui peuvent être attribués à l'oxyde de tungstène WO₃ et non à une phase de tungstène pur. La dénudation totale du film WN-8 préparé sur SiO₂ permet en fait à l'oxygène présent dans l'enceinte de recuit, de pénétrer et d'oxyder le film dénudé. En revanche, lorsque le film WN-8 est déposé sur HfO₂, la dénudation est seulement partielle si l'on considère que les deux pics correspondant à la structure cubique W₂N sont toujours présents après recuit à 1000°C (Figure 3-42 droite). La dénudation partielle du film WN-8 se manifeste alors principalement par l'apparition d'un pic de diffraction supplémentaire, situé à 40,2° et correspondant aux plans cristallins (110) de la structure α du tungstène.

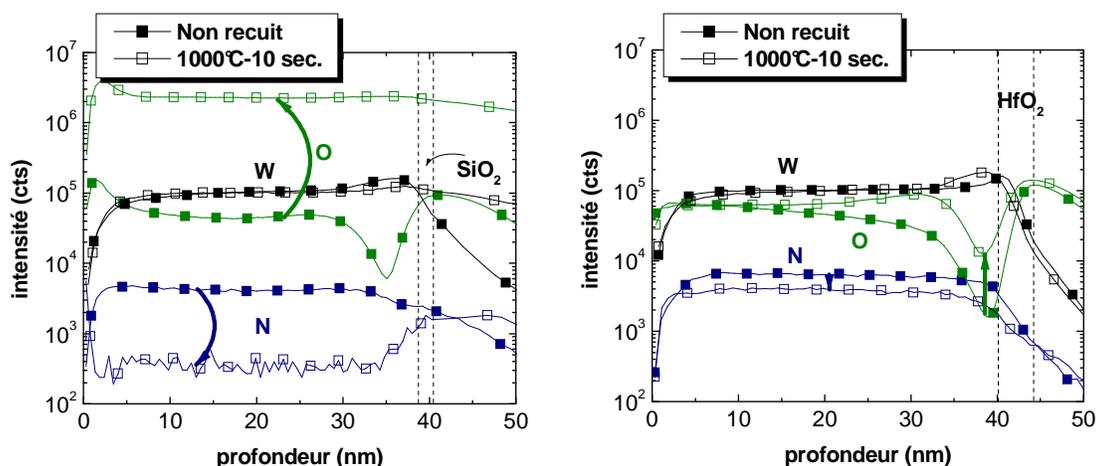


Figure 3-43 : Evolution de la composition de films WN-8 de 40 nm d'épaisseur déposés sur SiO₂ (à gauche) et HfO₂ (à droite) après un recuit à 1000°C/10 sec. N₂. Analyses SIMS

La dénudation totale du film WN-8 déposé sur SiO₂ et celle, partielle, observée pour le film déposé sur HfO₂ sont confirmées par analyses SIMS (Figure 3-43). L'analyse du film WN-8 déposé

sur SiO_2 révèle une diminution importante de l'intensité du signal de l'azote alors que dans le même temps, l'intensité du signal de l'oxygène augmente fortement après recuit à 1000°C . Dans le cas du film WN-8 déposé sur HfO_2 , la diminution de l'intensité du signal de l'azote après recuit est plus faible. On remarque également l'augmentation de la teneur en oxygène dans le film WN-8 déposé sur HfO_2 , ce qui implique que même partielle, la dénudation de films de nitrure de tungstène dans une enceinte de recuit contenant des traces d'oxygène, permet la pénétration de l'oxygène dans le film. Le dosage par RBS et NRA du tungstène, de l'azote et de l'oxygène dans ces films recuits, confirme la dénudation totale et l'oxydation complète du film WN-8 déposé sur SiO_2 . La stoechiométrie W/N des films WN-8 déposés sur HfO_2 augmente de 1,15 à 1,7 alors que le taux d'oxygène augmente de 9,3 à 20,1 %. Cette augmentation du taux d'oxygène n'induit cependant pas la formation d'une structure cristalline WO_3 , observée pour un film WN-8 déposé sur SiO_2 et recuit à haute température.

Nous avons par la suite comparé la stabilité thermique de films LT-WN-8 de 40 nm d'épaisseur sur SiO_2 et HfO_2 , pour un budget thermique identique ($1000^\circ\text{C}/10$ secondes). Les films de nitrure de tungstène sont alors protégés par un oxyde PECVD de 50 nm d'épaisseur lors de l'étape de recuit (Figure 3-44).

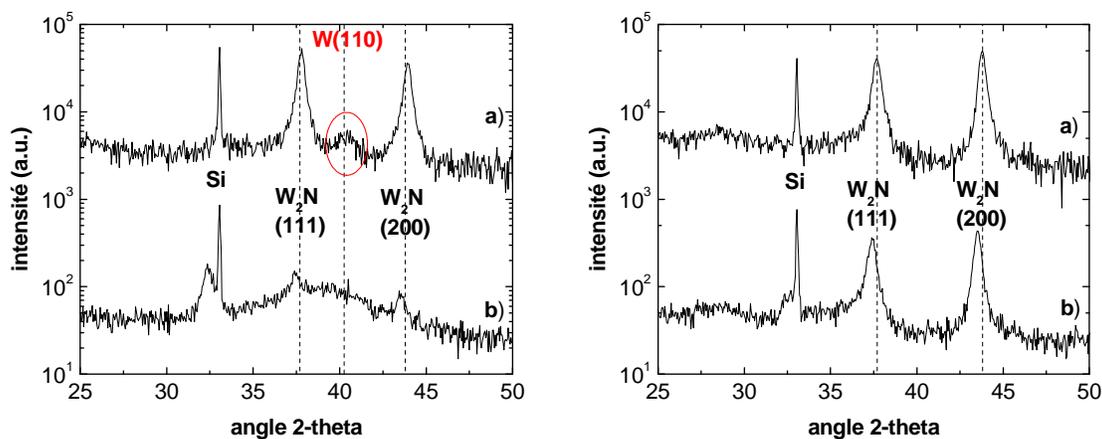


Figure 3-44 : Evolution de la structure cristalline de films LT-WN-8 de 40 nm d'épaisseur déposés sur SiO_2 (à gauche) et HfO_2 (à droite). Analyses XRD θ -2 θ : a) après recuit 1000°C , b) non recuit

Après recuit à 1000°C , la structure cristalline du film LT-WN-8 déposé sur HfO_2 n'est pas modifiée contrairement au film déposé sur SiO_2 qui cristallise. Ce film évolue alors d'une phase amorphe dans laquelle est immergée une faible quantité de germes cristallins W_2N à un mélange de deux structures cristallines composé de la structure cubique W_2N majoritaire et de la structure α du tungstène qui se manifeste par la présence d'un pic de diffraction de faible intensité correspondant aux plans (110).

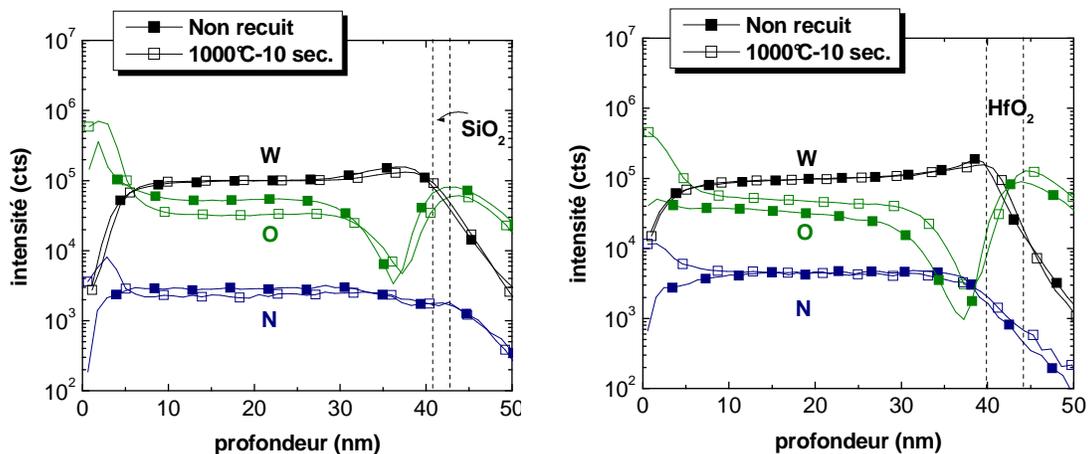


Figure 3-45 : Evolution de la composition des films LT-WN-8 de 40 nm d'épaisseur déposés sur SiO_2 (à gauche) et HfO_2 (à droite) après un recuit à $1000^\circ\text{C}/10$ sec. N_2 . Analyses SIMS

La teneur en azote des films LT-WN-8 déposés sur HfO_2 ne varie pas significativement au cours d'un recuit à 1000°C alors que parallèlement la concentration d'oxygène augmente (Figure 3-45). En revanche, dans le cas des films déposés sur SiO_2 , on observe une faible diminution de la teneur en azote ainsi qu'une diminution apparente du taux d'oxygène dans le volume du film après recuit, alors que le taux d'oxygène à l'interface reste stable. La présence de joints de grains, dans le cas du film LT-WN-8 déposé sur HfO_2 pourrait favoriser la pénétration d'oxygène dans le film lors du recuit alors que la cristallisation du film LT-WN-8 déposé sur SiO_2 semble limiter l'incorporation d'oxygène.

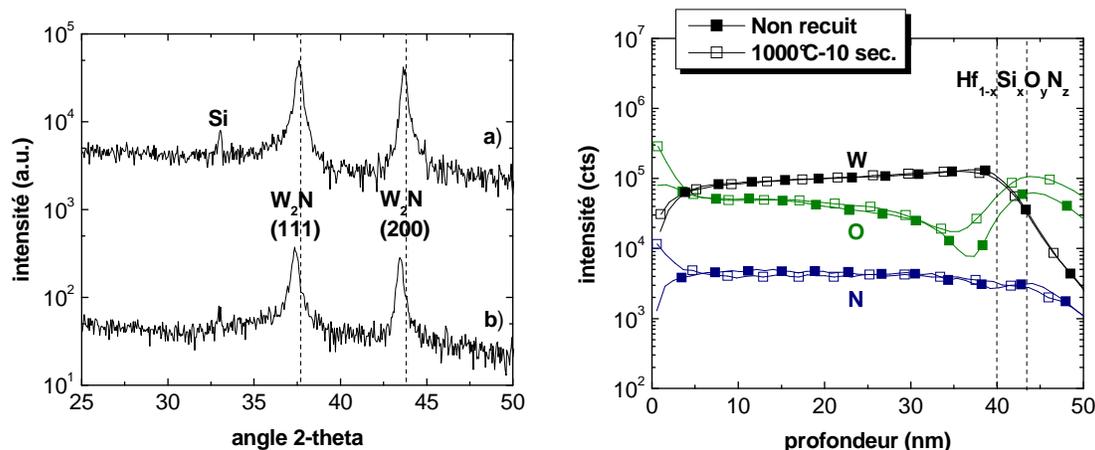


Figure 3-46 : Stabilité thermique d'un film LT-WN-8 de 40 nm d'épaisseur déposé sur $\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$: analyses XRD (à gauche) : a) après recuit 1000°C et b) non recuit profils SIMS (à droite)

Le film LT-WN-8 déposé sur silicate d'hafnium nitruré, présente un comportement lors du recuit haute température, identique au cas du film déposé sur HfO_2 c'est à dire d'une part une structure cubique W_2N stable en température ainsi qu'un taux d'oxygène qui augmente principalement à l'interface avec le diélectrique (Figure 3-46).

Lorsque l'épaisseur de l'oxyde PECVD, qui protège les films de nitrure de tungstène lors des étapes de recuit, est de 50 nm, la dénudation des films est difficilement observable. On constate cependant la cristallisation du film LT-WN-8 déposé sur SiO_2 , où l'on distingue alors la présence de la phase α du tungstène pur. La structure cristalline des films déposés sur diélectrique *high-k*, stable thermiquement, semble favoriser l'incorporation d'oxygène.

L'étude comparative de films WN-8 déposés sur SiO_2 et HfO_2 , constitue la première démonstration de l'influence du diélectrique sous-jacent sur la croissance et la stabilité thermique de films de nitrure de tungstène. Après recuit à 1000°C , la dénudation de ces films déposés sur SiO_2 est totale, ce qui est cohérent avec les études précédemment publiées traitant de la dénudation de films de nitrure de tungstène [Lee 00]. L'oxydation totale des films révèle alors la forte sensibilité des films dénudés vis à vis des traces d'oxygène présentes lors des recuits à haute température. La stabilité thermique des films WN-8 est supérieure lorsqu'ils sont déposés sur HfO_2 . Ce comportement est imputable aux différences de régime de croissance de ces films en fonction du diélectrique sous-jacent. Les films de nitrure de tungstène sont davantage enrichis en azote sur HfO_2 . Ils présentent également un degré de cristallinité ainsi qu'une densité supérieurs aux films déposés sur SiO_2 , ce qui implique une stabilité thermique d'autant plus élevée.

Dans la section suivante, nous allons étudier les propriétés électriques de capacités MIS composées d'une électrode de grille en nitrure de tungstène, déposée sur différents diélectriques de grille. Le travail de sortie effectif d'un film WN_x sera déterminé à partir du procédé biseau d'oxyde. L'impact de la composition des films et du budget thermique appliqué sur les propriétés des capacités MIS sera également évalué. Ces résultats électriques seront discutés en les corrélant aux propriétés physiques des films de nitrure de tungstène que nous venons de présenter.

III. APPLICATION EN TANT QU'ÉLECTRODE DE GRILLE

Les tests électriques de type C(V) et I(V) sont réalisés sur des structures capacitives élaborées selon une architecture Damascène sur substrat silicium dopé de type p. Les films de nitrure de tungstène évalués en tant qu'électrode de grille sont les films WN-1, WN-8 et LT-WN-8.

III.1. Evaluation du travail de sortie effectif de film de nitrure de tungstène

L'évaluation du travail de sortie effectif de films de nitrure de tungstène, à partir du procédé biseau d'oxyde, a été exclusivement réalisée pour les films WN-8, qui étaient au début de cette étude, les seuls films disponibles. L'épaisseur des électrodes de grille en nitrure de tungstène est de 40 nanomètres. L'extraction du travail de sortie effectif des films de nitrure de tungstène déposés sur SiO₂ n'a pas été possible, c'est pourquoi nous présenterons dans cette section uniquement les résultats obtenus sur diélectriques *high-k*. La cause de cette incapacité à réaliser des tests électriques sur des empilements SiO₂/WN_x reste à identifier mais pourrait être liée au régime de croissance des films WN-8 sur SiO₂ qui présentent une forte instabilité thermique (dénudation et oxydation complètes). Cette instabilité thermique révèle que les films tels que déposés sur SiO₂ présentent une faible densité et/ou sont fortement contraints.

III.1.1. Etude du module de grille HfO₂-ALD / WN_x

Le travail de sortie effectif du film WN-8 a dans un premier temps été évalué sur HfO₂, préparé par ALD et densifié à 600°C, avant dépôt de l'électrode WN-8. Le diélectrique *high-k* est alors soit déposé sur un oxyde chimique piédestal de 0,7 nm d'épaisseur, soit sur biseau d'oxyde, comme pour l'évaluation du travail de sortie effectif du tungstène. Nous avons donc comparé les relations $V_{fb} = f(EOT)$ obtenues par tests C(V), pour ces deux électrodes de grille (Figure 3-47). Les structures capacitives subissent un recuit *forming-gas* (FGA) à 425°C pendant 30 minutes dans une atmosphère N₂/H₂ (10 % H₂) pouvant être précédé d'un recuit à 1000°C pendant 10 secondes sous N₂.

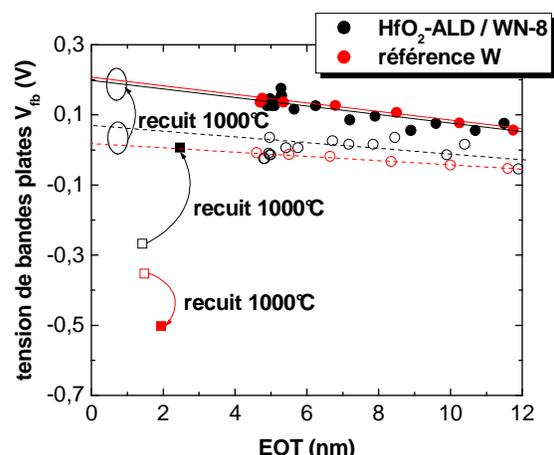


Figure 3-47 : Extraction du travail de sortie effectif de WN-8 sur HfO₂-ALD à partir de tracés $V_{fb} = f(EOT)$ avec ou sans recuit haute température (1000°C/10 sec./N₂) précédant le recuit FGA à 425°C. Comparaison avec une électrode de grille en tungstène

Les extrapolations des relations $V_{fb} = f(EOT)$ à une EOT nulle, établies à partir du procédé biseau d'oxyde, pour une électrode WN-8 et pour une électrode de tungstène, diffèrent de 60 mV après recuit FGA. Le travail de sortie effectif de WN-8 sur HfO₂ est donc légèrement supérieur à celui du tungstène et peut être estimé à 5 V. L'extrapolation de la droite $V_{fb} = f(EOT)$ aux faibles valeurs d'EOT ne correspond cependant pas, comme pour l'électrode de grille en tungstène, à la valeur de V_{fb} obtenue lorsque l'empilement HfO₂-ALD/WN-8 est réalisé sur oxyde chimique de 0,7 nm d'épaisseur. Ce phénomène peut être provoqué par une densité insuffisante de l'oxyde chimique piédestal comparé à un oxyde thermique épais, qui induit alors une contribution de charges fixes positives supplémentaires sur la valeur de V_{fb} mesurée dans le cas du test C(V) réalisé sur oxyde mince [Bersuker 05].

Lorsque l'empilement HfO_2 -ALD/WN-8 sur biseau d'oxyde est recuit à 1000°C pendant 10 secondes, sous N_2 , la droite $V_{fb} = f(\text{EOT})$ se superpose à celle obtenue dans le cas d'une électrode de grille en tungstène. Le travail de sortie effectif de l'électrode de grille WN-8 après recuit haute température correspond alors à la formation d'une interface HfO_2 -ALD/WN-8 enrichie en oxygène, assimilable à une interface WO_x , causée par la diffusion des groupements hydroxyles contenus dans le film HfO_2 -ALD densifié à 600°C .

Les films WN-8 déposés sur HfO_2 présentent donc une stoechiométrie (W/N) égale à 1,15 et un travail de sortie effectif équivalent à celui de films de tungstène pur, ce qui concorde avec les résultats obtenus par Park et al. qui attribuent un caractère d'électrode de grille P^+ à des films de nitrure de tungstène, déposés par ALD sur HfO_2 et dont la stoechiométrie est voisine de 1 [Park 04].

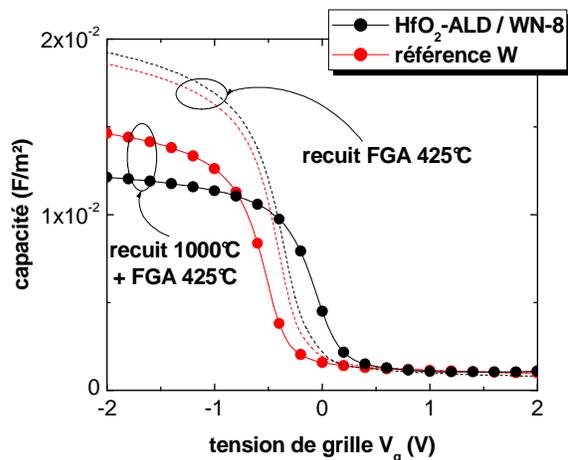


Figure 3-48 : Tracés $C(V)$ d'un empilement WN-8 / HfO_2 -ALD 4 nm / SiO_2 0,7 nm / Si-p avec ou sans recuit haute température ($1000^\circ\text{C}/10 \text{ sec.}/\text{N}_2$) précédant le recuit FGA à 425°C . Comparaison avec une électrode de grille en tungstène

La stabilité thermique de l'empilement HfO_2 -ALD/WN-8 réalisé sur oxyde chimique mince est cependant nettement plus faible que celle d'une électrode de grille en tungstène associée à ce diélectrique *high-k* (Figure 3-48). On observe une augmentation d'EOT de plus d'1 nm après recuit à 1000°C (Tableau 3-5) alors que pour une électrode de grille en tungstène, cette augmentation est limitée à 0,46 nm. La tension de bandes plates augmente après recuit à 1000°C de $-0,27 \text{ V}$ à $0,007 \text{ V}$ alors qu'elle diminue dans le cas du tungstène de $-0,35$ à $-0,5 \text{ V}$.

	EOT [nm]	V_{fb} [V]	$\phi_{m, \text{eff}}$ apparent [V]
FGA 425°C	1,42	-0,27	4,66
$1000^\circ\text{C} + \text{FGA } 425^\circ\text{C}$	2,47	0,007	4,94

Tableau 3-5 : Propriétés d'un empilement WN-8 / HfO_2 -ALD 4 nm / SiO_2 0,7 nm / Si-p avec ou sans recuit haute température ($1000^\circ\text{C} / 10 \text{ sec.} / \text{N}_2$)

La forte augmentation d'EOT implique une source d'oxygène autre que celle intrinsèque au HfO_2 -ALD. Les analyses SIMS effectuées sur cet empilement (Figure 3-43) ont effectivement montré qu'au cours d'un recuit à 1000°C , la dénudation partielle du film WN-8 cristallin permettait à l'oxygène résiduel présent dans le bâti RTP de pénétrer dans le film WN-8.

Preisler et al. ont montré qu'une électrode métallique, en l'occurrence de tungstène préparé par PVD, contenant de l'oxygène, pouvait être à l'origine de l'augmentation d'EOT lorsque cette électrode est déposée sur un film de HfO_2 cristallin [Preisler 04]. La diffusion d'oxygène s'effectue alors à travers les joints de grains de HfO_2 pour atteindre l'interface Si/ SiO_2 . L'augmentation d'EOT (+ 0,6 nm) dans le cas de films WN_x déposés par PVD sur HfO_2 , a également été reportée par Schaeffer et al., qui attribuent ce phénomène à l'augmentation de l'épaisseur d'oxyde piédestal [Schaeffer 03].

L'observation par TEM haute résolution des empilements avant et après recuit à 1000°C (Figure 3-49) confirme effectivement que c'est l'augmentation de l'épaisseur de l'oxyde piédestal SiO₂ qui est responsable de la hausse de l'EOT mesurée. L'épaisseur de ce film estimée d'après les analyses HR-TEM augmente de 0,76 à 2,1 nm alors que l'épaisseur du film de HfO₂ reste constante (3,2 nm).

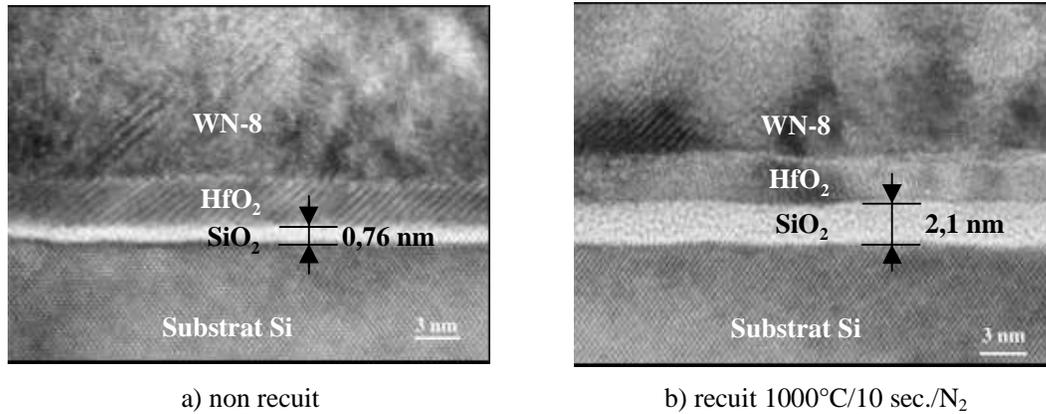


Figure 3-49 : Analyses TEM haute résolution(HR-TEM) montrant la croissance de l'oxyde piédestal d'un empilement WN-8 / HfO₂-ALD 3,2 nm / SiO₂ / Si lors d'un recuit 1000°C/10 sec./N₂ en présence de traces d'O₂ diffusant à travers les films cristallins WN-8 et HfO₂-ALD

L'augmentation de la tension de bandes plates au cours du recuit haute température, qui confère alors à l'électrode de grille WN-8, un caractère de grille de type P⁺ sur oxyde chimique mince, résulte également de la dénudation partielle des films, simultanément à l'incorporation importante d'oxygène qui peut densifier l'oxyde piédestal et former une interface WN-8/HfO₂ riche en oxygène. Ces films WN-8 peuvent également être assimilés à des films d'oxy-nitrure de tungstène, WN_xO_y, qui, similairement à des films d'oxy-nitrure de molybdène, étudiés par des équipes de chercheurs des compagnies Philips et Freescale, présentent un caractère d'électrode de grille de type P⁺ [Communications internes ALLIANCE Freescale-STMicroelectronics-Philips].

III.1.2. Etude du module de grille Hf_{1-x}Si_xO_yN_z / WN_x

Nous avons ensuite évalué le travail de sortie effectif de films WN-8 déposés sur silicate d'hafnium, de 3,5 nm d'épaisseur, nitruré à 700°C pendant 10 minutes sous NH₃. La pression NH₃ est toutefois plus faible (0,76 Torr) que celle appliquée lors de l'étude de l'électrode tungstène (2 Torr).

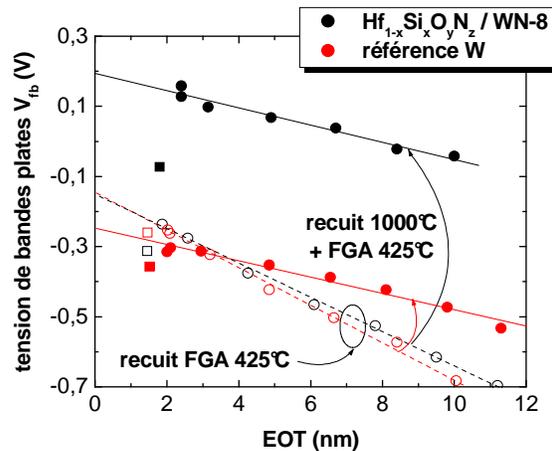


Figure 3-50 : Extraction du travail de sortie effectif de WN-8 sur Hf_{1-x}Si_xO_yN_z à partir de tracés $V_{fb} = f(EOT)$ avec ou sans recuit haute température (1000°C/10 sec./N₂) précédent le recuit FGA à 425°C. Comparaison avec une électrode de grille en tungstène

De manière similaire au module de grille composé d'un diélectrique de grille HfO₂-ALD, les films WN-8 et W déposés sur Hf_{1-x}Si_xO_yN_z présentent après recuit FGA à 425°C, un travail de sortie effectif

identique (4,85 V) qui se traduit par des relations $V_{fb}=f(EOT)$ superposées (Figure 3-50). On constate cependant après recuit à 1000°C, une augmentation du travail de sortie effectif du film WN-8 qui atteint alors 5,13 V alors que le travail de sortie effectif du tungstène diminue légèrement. La densité de charges Q_{f0} présentes à l'interface Si/SiO₂ est comparable quelque soit l'électrode de grille, après recuit haute température.

Ce comportement peut être comparé à celui des électrodes à base de tungstène (W ou WN-8) déposées sur HfO₂, ayant subi un recuit final à 1000°C et pourrait être lié à la diffusion d'oxygène dans le film WN-8 jusqu'à l'interface Hf_{1-x}Si_xO_yN_z/WN-8 pour former une interface enrichie en oxygène. La nitruration du silicate d'hafnium est également moins efficace que dans le cas de l'évaluation de l'électrode de grille en tungstène puisque la pression d'ammoniac est alors plus faible (0,76 Torr au lieu de 2 Torr). On ne peut donc pas non plus exclure l'impact de la cristallisation du film de silicate d'hafnium qui permettrait à l'oxygène de diffuser à travers l'isolant lors du recuit à 1000°C et donc une possible modification de la densité de charges Q_{f1} situées à l'interface SiO₂/Hf_{1-x}Si_xO_yN_z.

Dans le cas où le module de grille Hf_{1-x}Si_xO_yN_z/WN-8 est déposé sur un oxyde piédestal thermique de 0,6 nm d'épaisseur (Figure 3-51), la faible pression d'ammoniac (0,76 Torr) appliquée lors de la nitruration du silicate d'hafnium à 700°C, implique l'apparition de courants de fuite des structures MIS élevés.

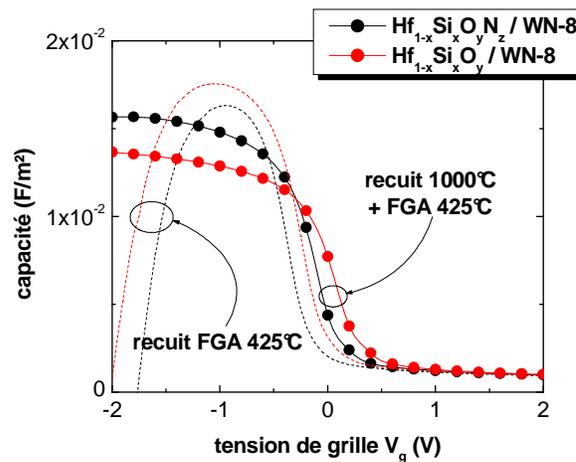


Figure 3-51 : Tracés $C(V)$ d'un empilement WN-8 / Hf_{1-x}Si_xO_y(N_z) 3,5 nm / SiO₂ 0,6 nm / Si-p avec ou sans recuit haute température (1000°C/10 sec./N₂)

On constate alors qu'après recuit FGA, la caractéristique $C(V)$ de cet empilement est comparable à celle obtenue lorsque le film de silicate d'hafnium n'est pas nitruré. Ces tracés $C(V)$ sont alors difficilement exploitables, surtout concernant la détermination de l'EOT du diélectrique de grille qui nécessite de pouvoir extraire la valeur de C_{ox} en accumulation. On remarque toutefois, comme dans le cas de l'électrode de grille en tungstène, que la tension de bandes plates semble abaissée par la nitruration préalable du silicate d'hafnium.

	EOT [nm]	V_{fb} [V]	$\phi_{m, \text{eff}}$ apparent [V]
Hf _{1-x} Si _x O _y	2,1	0,131	5,12
Hf _{1-x} Si _x O _y N _z	1,8	-0,073	4,92

Tableau 3-6 : Propriétés d'un empilement WN-8 / Hf_{1-x}Si_xO_y(N_z) 3,5 nm / SiO₂ 0,6 nm / Si-p après recuit haute température (1000°C / 10 sec. / N₂) et FGA à 425°C

Les empilements recuits à 1000°C présentent des caractéristiques $C(V)$ dont il est possible d'extraire les valeurs d'EOT et de tensions de bandes plates (Tableau 3-6). En considérant que l'EOT du diélectrique de grille est voisine de 1,5 nm avant recuit haute température, à partir de l'étude de

l'électrode tungstène sur ce même diélectrique, le recuit à 1000°C provoque l'augmentation de l'EOT, en particulier dans le cas du film non nitruré. Ces écarts sont toutefois inférieurs à celui observé lorsque l'électrode de grille WN-8 est déposée sur HfO₂ qui, de par son caractère cristallin, facilite la pénétration de l'oxygène jusqu'à l'interface Si/SiO₂.

La tension de bandes plates des films augmente également comme dans le cas des films déposés sur biseau d'oxyde (Figure 3-50) et sur HfO₂, ce qui encore une fois peut être attribué à la pénétration d'oxygène dans l'empilement de grille.

Les films WN-8 présentent donc un travail de sortie effectif similaire à celui des films de tungstène pur. Ces films sont cependant peu stables thermiquement car perméables à l'oxygène présent dans l'enceinte de recuit lorsqu'ils se dénudent. La pénétration d'oxygène engendre alors une augmentation de l'EOT d'autant plus importante que le diélectrique de grille est cristallin. On note également comme dans le cas de l'étude de films de tungstène pur que la nitruration des films de silicate d'hafnium abaisse le travail de sortie effectif de l'électrode.

III.2. Influence du "capping-layer"

Comme nous venons de le voir, les films de nitrure de tungstène sont très sensibles à la présence d'oxygène, que ce soit lors de leur exposition à l'air, après dépôt ou bien lors de recuits thermiques, en présence de traces d'oxygène. Il apparaît donc nécessaire de protéger ces films afin d'éviter la pénétration d'oxygène lors des recuits à haute température qui provoque l'augmentation de l'EOT du diélectrique de grille. L'idéal serait de pouvoir déposer cette couche de protection, appelée « *capping-layer* », sur les films de nitrure de tungstène sans les exposer à l'air. Nous avons dans un premier temps utilisé, dans cette perspective, des films de tungstène pur, préparés dans le même bâti. Les conditions opératoires ne permettaient cependant pas à ce stade de l'étude de pouvoir enchaîner les dépôts de nitrure de tungstène puis de tungstène sans mise à l'air des échantillons. En pratique, nous avons donc déposé sur SiO₂ et HfO₂ des films WN-8 de 15 nm d'épaisseur couverts ensuite d'un film de tungstène de 40 nm d'épaisseur. L'épaisseur fine des films WN-8 devrait également permettre de limiter la présence d'oxygène dans ces films, d'après les analyses SIMS de films de 40 nm d'épaisseur précédemment discutées, qui montrent que cette zone est moins contaminée en oxygène que le volume des films.

III.2.1. Stabilité thermique du module de grille SiO₂/WN_x

L'analyse par SIMS d'un empilement SiO₂ 2 nm/WN-8 15 nm/W 40 nm, avant et après recuit à 1000°C (Figure 3-52) indique que la stabilité thermique des films WN-8 déposés sur SiO₂ est fortement améliorée lorsque les films sont minces et couverts par un film de tungstène.

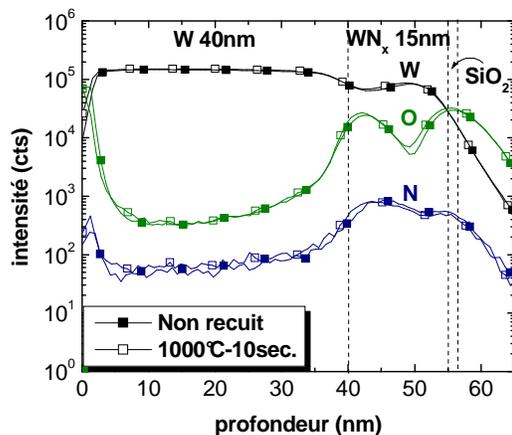


Figure 3-52 : Stabilité thermique d'un film WN-8 de 15 nm d'épaisseur déposé sur SiO₂ et recouvert d'un film de tungstène de 40 nm d'épaisseur. Analyses SIMS avant et après recuit haute température (1000°C/10 sec./N₂)

Les profils SIMS ne révèlent pas d'augmentation significative de l'intensité du signal de l'oxygène et de diminution du signal d'azote. La dénudation ainsi que l'oxydation des films WN-8 observées

précédemment, lorsqu'ils sont plus épais (40 nm) et uniquement protégés par un oxyde PECVD de 20 nm d'épaisseur pendant le recuit haute température (Figure 3-43), sont ainsi limitées. L'augmentation du signal d'oxygène à l'interface entre le film WN-8 et le film de tungstène témoigne de l'exposition des films WN-8 à l'air, avant dépôt du « *capping-layer* » en tungstène.

L'épaisseur d'oxyde et la tension de bandes plates des empilements ainsi réalisés, déterminées par tests C(V), sont également relativement stables lors d'un recuit effectué à 1000°C pendant 10 secondes (Figure 3-53). On observe une faible augmentation (0,2 nm) de l'EOT après recuit pouvant être expliquée par la présence d'oxygène à l'interface WN-8/W, qui peut diffuser au cours du recuit jusqu'à l'interface Si/SiO₂. Cette augmentation reste toutefois comparable à celle observée dans le cas d'une électrode en tungstène déposé sur SiO₂ (0,27 nm).

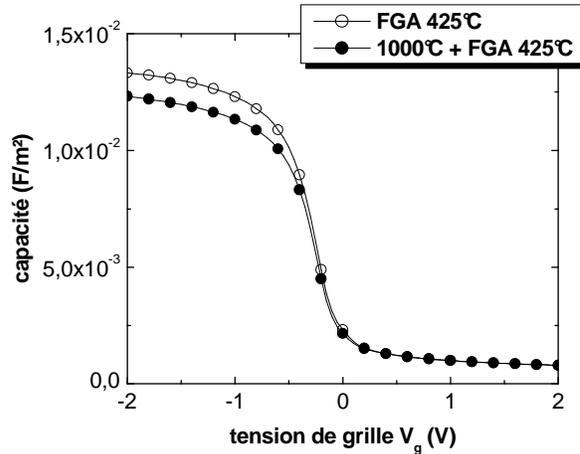


Figure 3-53 : Tracés C(V) d'un empilement W / WN-8 / SiO₂ 2 nm / Si-p avec ou sans recuit haute température (1000°C/10 sec./N₂)

La tension de bandes plates diminue quant à elle de 20 mV après recuit (Tableau 3-7). La stabilité des propriétés des modules de grille ainsi constitués est alors améliorée par l'utilisation d'un « *capping-layer* » étant donné que que les structures MIS réalisées avec des films WN-8 de 40 nm d'épaisseur déposés sur SiO₂, non protégés par un film de tungstène, n'étaient pas testables électriquement.

	EOT [nm]	V _{fb} [V]	ϕ _{m, eff} apparent [V]
FGA 425°C	2,17	-0,202	4,8
1000°C + FGA 425°C	2,37	-0,222	4,78

Tableau 3-7 : Propriétés d'un empilement W / WN-8 / SiO₂ 2 nm / Si-p avec ou sans recuit haute température (1000°C / 10 sec. / N₂)

Le travail de sortie effectif des films WN-8 déposés sur SiO₂, estimé dans ce cas en négligeant la présence de charges Q_{ox} (Equation 1-7), est inférieur au travail de sortie effectif de films de tungstène déposés sur SiO₂, ce qui diffère des évaluations comparatives précédentes réalisées sur diélectriques *high-k*. Cette différence peut être expliquée par la stoechiométrie des films WN-8 qui est plus faible (W/N = 1,25) lorsqu'ils sont déposés sur SiO₂ que sur HfO₂ (W/N = 1,15).

III.2.2. Stabilité thermique du module de grille HfO₂-ALD / WN_x

Nous avons précédemment montré que la présence d'oxygène, que ce soit dans l'électrode de grille ou dans le bâti de recuit, est d'autant plus fâcheuse pour garantir des propriétés électriques stables thermiquement, que le diélectrique de grille est cristallin, car la cristallinité du diélectrique de grille permet alors à l'oxygène de diffuser plus facilement jusqu'à l'interface Si/SiO₂ [Schaeffer 03].

Lorsque le film WN-8, déposé sur HfO_2 , diélectrique cristallin, est mince (15 nm) et protégé pendant le recuit à 1000°C par un film de tungstène de 40 nm d'épaisseur, les tests électriques de type C(V) effectués sur ces empilements montrent que la stabilité thermique des structures MIS est améliorée (Figure 3-54).

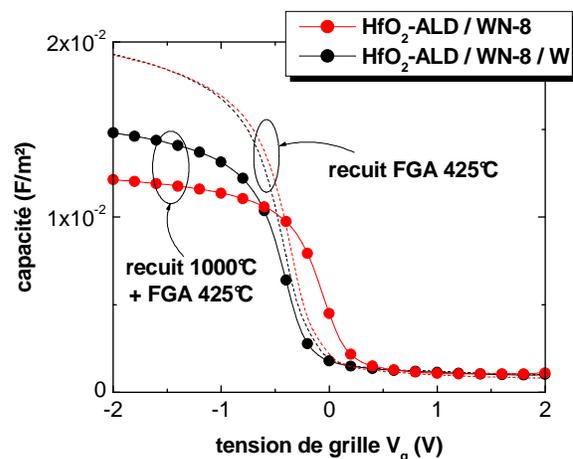


Figure 3-54 : Comparaison des caractéristiques C(V) et de la stabilité thermique d'un film WN-8 déposé sur HfO_2 avec ou sans « capping-layer » tungstène

Les caractéristiques C(V) obtenues après recuit FGA, des structures MIS élaborées soit avec une électrode de grille WN-8 de 40 nm d'épaisseur, soit avec une électrode de grille WN-8 de 15 nm d'épaisseur couverte de tungstène, ne montrent pas de différences significatives en terme d'EOT. Ce résultat implique que le dépôt de tungstène sur le film WN-8, à 500°C , à partir du précurseur $\text{W}(\text{CO})_6$, ne provoque pas de pénétration d'oxygène dans l'empilement $\text{HfO}_2/\text{WN-8}$, malgré la présence de radicaux carbonyles et donc d'oxygène dans l'enceinte de dépôt. La tension de bandes plates est quant à elle inférieure de 80 mV lorsque le film WN-8 est mince et protégé par le tungstène.

	EOT [nm]	V_{fb} [V]	$\phi_{m, \text{eff}}$ apparent [V]
FGA 425°C	1,42	-0,353	4,58
1000°C + FGA 425°C	1,92	-0,383	4,55

Tableau 3-8 : Propriétés d'un empilement W / WN-8 / HfO_2 4 nm / Si-p avec ou sans recuit haute température (1000°C / 10 sec. / N_2)

Après recuit à 1000°C , l'EOT de la structure MIS réalisée avec l'empilement WN-8/W augmente de 1,42 à 1,92 nm (Tableau 3-8) mais cette variation reste toutefois inférieure au cas où le film WN-8, de 40 nm d'épaisseur, n'est pas protégé par un film de tungstène (l'EOT augmente alors jusqu'à 2,47 nm après recuit). L'EOT est alors comparable au cas d'une électrode en tungstène déposé sur HfO_2 (1,94 nm), ce qui implique que l'oxygène présent dans l'empilement WN-8/W ne diffuse pas à travers le diélectrique de grille. Ceci a pour conséquence de limiter la variation de tension de bandes plates au cours du recuit à 1000°C , à 30 mV.

Les différences de tension de bandes plates observées sur SiO_2 et $\text{HfO}_2\text{-ALD}$ peuvent alors être liées à la qualité de l'oxyde chimique piédestal sur lequel est déposé le film HfO_2 , qui induit la présence de charges fixes positives.

L'utilisation d'un « capping-layer » en tungstène s'avère donc efficace pour protéger les films de nitrure de tungstène lors d'un recuit à haute température, en présence d'oxygène. Il permet de limiter la dénudation des films WN_x qui facilite la pénétration de l'oxygène présent dans l'atmosphère de recuit. La diffusion de l'oxygène par les joints de grains de WN-8 et de HfO_2 est en effet responsable de l'augmentation de la tension de bandes plates et de l'augmentation de l'EOT par le biais de la re-croissance de l'oxyde piédestal.

III.3. Influence de la température de dépôt

Au cours de cette section, les propriétés d'électrode de grille de films de nitrure de tungstène sont comparées sur SiO_2 et HfO_2 , en fonction de la température de croissance des films : WN-8 ($T_{\text{dépôt}} = 500^\circ\text{C}$) et LT-WN-8 ($T_{\text{dépôt}} = 450^\circ\text{C}$). Les films de nitrure de tungstène, de 15 nm d'épaisseur, sont déposés sur diélectrique mince (sans biseau d'oxyde), puis sont couverts d'un film de tungstène de 40 nm d'épaisseur.

III.3.1. Caractérisations électriques C(V)

La figure 3-55 représente les caractéristiques C(V) des films WN-8 et LT-WN-8 déposés sur SiO_2 avec ou sans recuit haute température avant le recuit final FGA à 425°C pendant 30 minutes.

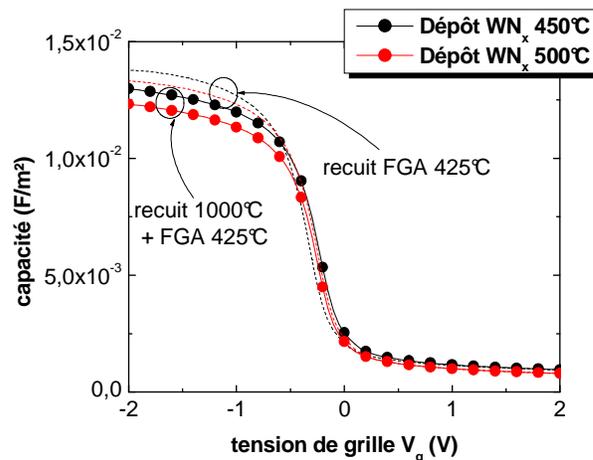


Figure 3-55 : Comparaison des caractéristiques C(V) de films WN-8 et LT-WN-8, de 15 nm d'épaisseur, déposés sur SiO_2 , avec ou sans recuit haute température ($1000^\circ\text{C}/10 \text{ sec.}/\text{N}_2$). Les films WN_x sont couverts par 40 nm de tungstène.

Les différences de V_{fb} et d'EOT, mesurées après recuit FGA, en fonction de la température de dépôt (450°C ou 500°C) de l'électrode de grille WN_x , sont minimales lorsque les films de nitrure de tungstène, sont déposés sur un diélectrique de grille amorphe, SiO_2 . Ces résultats confirment donc les analyses SIMS de films WN-8 et LT-WN-8 de 40 nm d'épaisseur, tels que déposés sur SiO_2 (Figure 3-37). L'EOT mesurée après recuit FGA est légèrement plus faible (0,2 nm) lorsque la température de dépôt de l'électrode WN_x est de 450°C . Cependant la variation d'EOT après recuit à 1000°C , est identique pour les films WN-8 et LT-WN-8 (0,2 nm). La stabilité thermique des structures MIS élaborées en fonction de la température de dépôt de l'électrode de grille est donc équivalente.

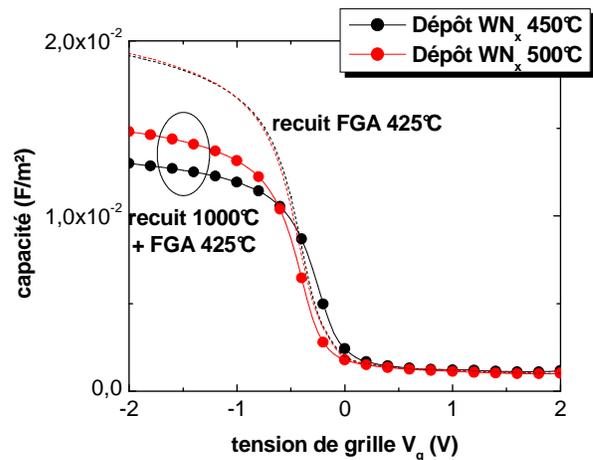


Figure 3-56 : Comparaison des caractéristiques C(V) de films WN-8 et LT-WN-8, de 15 nm d'épaisseur, déposés sur HfO_2 , avec ou sans recuit haute température ($1000^\circ\text{C}/10 \text{ sec.}/\text{N}_2$). Les films WN_x sont couverts par 40 nm de tungstène.

L'influence de la température de croissance des films WN_x est davantage perceptible lorsque le diélectrique de grille sous-jacent est cristallin, comme dans le cas de HfO_2 (Figure 3-56).

Les structures MIS élaborées avec les électrodes WN-8 et LT-WN-8 associées au diélectrique HfO_2 ne présentent pas de différences de V_{fb} et d'EOT après recuit FGA. En revanche, lorsqu'un recuit à 1000°C est effectué, l'EOT du diélectrique de grille est davantage dégradée dans le cas d'une électrode de grille déposée à basse température (Tableau 3-9).

	EOT [nm]	V_{fb} [V]	$\Phi_{m, \text{eff}}$ apparent [V]
WN-8 ($T_{\text{dépôt}}=500^\circ\text{C}$)	1,92	-0,383	4,55
LT-WN-8 ($T_{\text{dépôt}}=450^\circ\text{C}$)	2,25	-0,303	4,62

Tableau 3-9 : Comparaison des propriétés de capacités MIS $W/\text{WN}_x/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si-p}$ pour des électrodes WN-8 et LT-WN_x après recuit haute température ($1000^\circ\text{C}/10 \text{ sec.}/\text{N}_2$) et FGA à 425°C

D'après l'analyse comparative de la croissance de ces films déposés sur HfO_2 , les films LT-WN-8 sont moins riches en azote que les films WN-8. En revanche, la porosité des films WN-8 semble supérieure à celle des films LT-WN-8 (Figure 3-39).

Bien que le taux d'oxygène semble plus élevé dans les films WN-8 (Figure 3-37), L'augmentation de l'EOT est la plus importante dans le cas des films LT-WN-8. L'enrichissement des films en azote semble donc être la seule raison pouvant justifier la stabilité thermique supérieure des films WN-8. Il faut de plus noter que les analyses SIMS, réalisées sur des films rugueux de 40 nm d'épaisseur (Figure 3-37), ne permettent pas de déterminer et de comparer précisément la teneur en oxygène à la base des films, qui correspond à des films minces de 15 nm d'épaisseur.

III.3.2. Caractérisations électriques I(V)

Les tests C(V) précédemment réalisés sur des structures MIS constituées de SiO_2 associés à des électrodes WN-8 et LT-WN-8 n'ont pas permis de distinguer clairement l'influence de la température de croissance des films de nitrure de tungstène sur les propriétés des structures MIS élaborées.

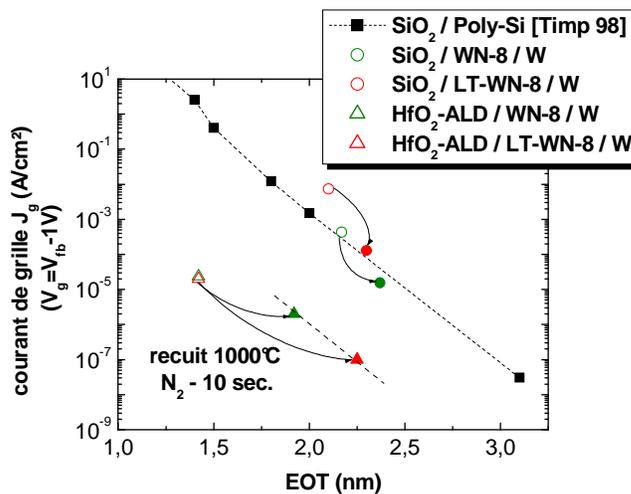


Figure 3-57 : Comparaison des courants de fuite de diélectriques SiO_2 et HfO_2 associés à des électrodes de grille WN-8 et LT-WN-8 couvertes de tungstène, en fonction du budget thermique appliqué, pour une tension de grille égale à $V_{fb}-1V$.

Les analyses I(V) indiquent cependant que les films LT-WN-8 déposés sur SiO_2 induisent des courants de fuite supérieurs à ceux obtenus avec une électrode de grille WN-8, que ce soit avec ou sans recuit à 1000°C pendant 10 secondes (Figure 3-57). Ce résultat confirme alors l'intérêt d'utiliser des films enrichis en azote, préparés à 500°C .

Dans le cas des films WN_x déposés sur HfO_2 , on constate principalement une augmentation de l'EOT qui est supérieure lorsque la température de croissance des films de nitrure de tungstène est abaissée. Cette différence de comportement est alors principalement mise en évidence grâce au caractère cristallin du diélectrique HfO_2 qui facilite la diffusion de l'oxygène jusqu'à l'interface Si/SiO₂. Il est donc nécessaire de préparer les films de nitrure de tungstène à 500°C plutôt qu'à 450°C.

III.4. Influence de la stœchiométrie des films

Par la suite, nous avons cherché à comparer l'influence de la stœchiométrie des films de nitrure de tungstène WN-1 et WN-8 sur SiO:N et $Hf_{1-x}Si_xO_yN_z$, c'est à dire sur deux diélectriques principalement amorphes. Les films WN_x ont une épaisseur égale à 15 nm et sont couverts par 40 nm de tungstène. Le recuit *forming-gas* (FGA) est effectué à 400°C.

III.4.1. Caractérisations électriques C(V)

Les tests électriques C(V) de capacités MIS constituées d'un diélectrique amorphe, SiO:N, avec des électrodes de grille WN-1 et WN-8 révèlent des différences d'EOT minimales en fonction de la composition chimique des électrodes et du traitement thermique post-dépôt appliqué (Figure 3-58).

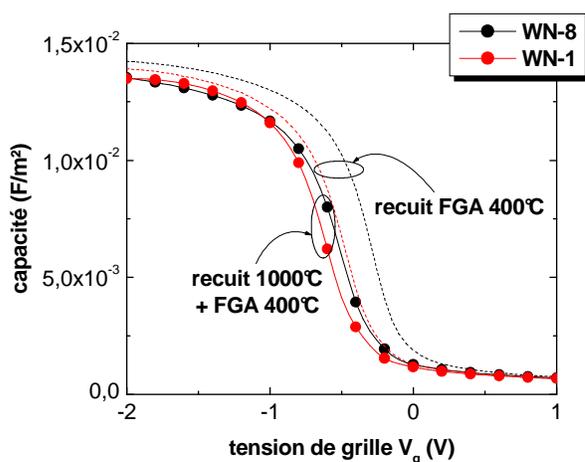


Figure 3-58 : Comparaison des caractéristiques C(V) de films WN-8 et WN-1 déposés sur SiO:N, avec ou sans recuit haute température (1000°C/10 sec./N₂). Les films WN_x sont couverts par 40 nm de tungstène.

On observe en revanche des différences de tension de bandes plates, en fonction de la composition des films, que ce soit avant ou après recuit haute température (Tableau 3-10). Pour les deux types d'électrodes étudiées, la tension de bandes plates diminue après recuit haute température. Les valeurs de tension de bandes plates extraites sont les plus faibles pour les films WN-1.

	Recuit	EOT [nm]	V_{fb} [V]	$\phi_{m, eff}$ apparent [V]
WN-1	FGA 400°C	2,05	-0,37	4,67
	1000°C + FGA	2,09	-0,5	4,53
WN-8	FGA 400°C	2,02	-0,21	4,83
	1000°C + FGA	2,11	-0,38	4,65

Tableau 3-10 : Comparaison des propriétés de capacités MIS W/ WN_x /SiO:N, pour des électrodes WN-1 et WN-8, avec ou sans recuit haute température (1000°C/10 sec./N₂)

En se basant sur l'étude de la croissance des films WN-1 et WN-8, déposés sur SiO₂, deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer les valeurs supérieures de V_{fb} obtenues dans le cas où la structure MIS est composée de l'électrode de grille WN-8 :

- ✓ Les films WN-8 sont enrichis en azote par rapport aux films WN-1. Cette hypothèse implique que le travail de sortie effectif des films de nitrure de tungstène augmente avec la concentration des films en azote, comme dans le cas de films de nitrure de zirconium [Gotoh 03].
- ✓ Les films WN-8 sont plus cristallins que les films WN-1 et donc plus perméables à l'oxygène pouvant être incorporé lors de la mise à l'air des échantillons. Les films WN-8 peuvent alors être davantage assimilés à des films WN_xO_y que les films WN-1.

Afin de statuer quant à l'hypothèse la plus probable pour justifier les différences de V_{fb} observées, il faudrait, à l'avenir, réaliser ces mêmes expériences sans mise à l'air des films WN_x , ce qui permettrait de s'affranchir de la présence d'oxygène dans les empilements WN_x/W .

Lorsque ces films sont déposés sur silicate d'hafnium de 3,5 nm d'épaisseur, nitruré à 750°C pendant 10 minutes sous ammoniac, les structures MIS élaborées ne présentent pas de variations significatives de la tension de bandes plates en fonction de la stoechiométrie des films de nitrure de tungstène (Figure 3-59). Que ce soit avec ou sans recuit à 1000°C, la différence de V_{fb} pour les structures préparées avec une électrode WN-1 ou WN-8 est limitée à 20 mV.

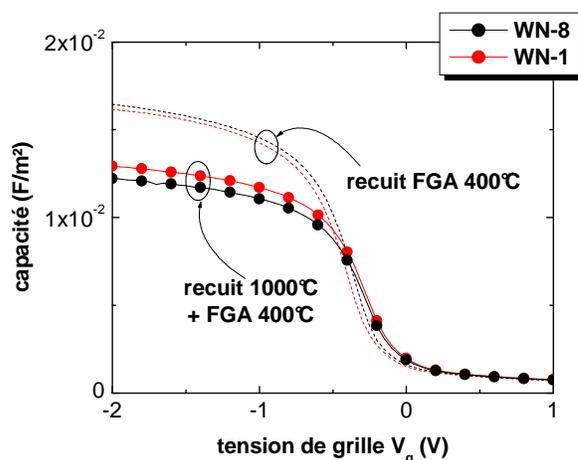


Figure 3-59 : Comparaison des caractéristiques $C(V)$ de films WN-8 et WN-1 déposés sur $Hf_{1-x}Si_xO_yN_z$, avec ou sans recuit haute température (1000°C/10 sec./N₂). Les films WN_x sont couverts par 40 nm de tungstène.

On constate par contre une augmentation de l'EOT après recuit à 1000°C, qui est d'ailleurs plus élevée lorsque l'électrode de grille des structures MIS est constituée d'un film WN-8 que pour un film WN-1 (Tableau 3-11). Cette différence de stabilité d'EOT, en fonction de la composition des films WN_x , est liée au fait que les films WN-8, même minces, sont plus cristallins que les films WN-1, ce qui favorise la pénétration d'oxygène dans l'électrode de grille lors de la mise à l'air des échantillons avant dépôt du « capping-layer » en tungstène.

	Recuit	EOT [nm]	V_{fb} [V]	$\phi_{m, \text{eff}}$ apparent [V]
WN-1	FGA 400°C	1,71	-0,27	4,77
	1000°C + FGA	2,24	-0,2	4,84
WN-8	FGA 400°C	1,68	-0,29	4,75
	1000°C + FGA	2,38	-0,18	4,86

Tableau 3-11 : Comparaison des propriétés de capacités MIS $W/WN_x/Hf_{1-x}Si_xO_yN_z/SiO_2/Si-p$ pour des électrodes WN-1 et WN-8 avec ou sans recuit haute température (1000°C / 10 sec. / N₂)

L'augmentation de l'EOT après recuit à 1000°C révèle que les films de silicate d'hafnium nitrurés sont perméables à l'oxygène, qui diffuse jusqu'à l'interface Si/SiO₂. Ce phénomène pourrait être lié à la cristallisation du diélectrique de grille lors du recuit à 1000°C, qui peut être provoquée par un enrichissement des films en hafnium ou par une nitruration insuffisante.

III.4.2. Caractérisations électriques I(V)

En parallèle aux tests électriques de type C(V), nous avons également procédé à des tests électriques I(V) sur les différents modules de grille étudiés, en fonction du traitement thermique appliqué (Figure 3-60).

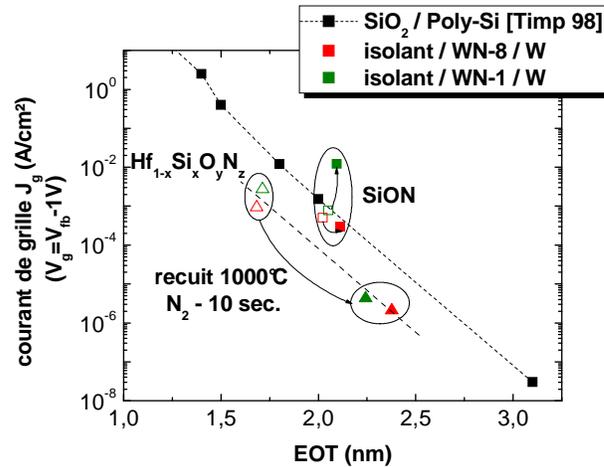


Figure 3-60 : Comparaison des courants de fuite de diélectriques SiO:N et $\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ associés à des électrodes de grille LT-WN_x et WN-8 couvertes de tungstène, en fonction du budget thermique appliqué, pour une tension de grille égale à $V_{fb}-1V$.

Les analyses I(V) réalisées montrent principalement sur SiO:N qu'il est nécessaire que l'électrode de grille en nitrure de tungstène présente une teneur en azote la plus élevée possible afin de limiter la variation des courants de fuite de la grille après recuit à 1000°C .

La figure de mérite $J_g=f(\text{EOT})$ confirme, dans le cas d'une électrode WN_x déposée sur un diélectrique $\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$, de 3,5 nm d'épaisseur, que la variation des courants de fuite des structures MIS, après recuit à 1000°C , est liée à la re-croissance de l'oxyde piédestal SiO_2 , provoquée par la diffusion de l'oxygène contenu dans l'empilement WN_x/W jusqu'à l'interface Si/SiO_2 . Cette variation suit en effet la même tendance que celle observée pour le module de grille de référence $\text{SiO}_2/\text{Poly-Si}$ [Timp 98].

IV. APPLICATION EN TANT QUE BARRIERE DE DIFFUSION

IV.1. Introduction

L'objectif initial du développement de films WN_x , à partir de $\text{W}(\text{CO})_6$ et de NH_3 , était de pouvoir constituer une barrière de diffusion, stable thermiquement, pour prévenir la siliciuration d'une électrode de grille en tungstène lors de son intégration dans des transistors MOS avec un film de Poly-Si (Chapitre 1). L'intérêt est alors de pouvoir enchaîner les dépôts de l'électrode W et de la barrière de diffusion WN_x dans le même équipement.

Dans le but d'intégrer une électrode de grille métallique dans des dispositifs de technologie CMOS 45 nm, il est également nécessaire de minimiser l'épaisseur de l'électrode de grille [SIA 04]. L'épaisseur du film métallique, en contact avec l'isolant de grille, doit toutefois être suffisante pour que le film mince soit continu et présente un travail de sortie effectif adapté aux tensions de seuil visées.

Nous avons donc, dans cette perspective, comparé les propriétés électriques de capacités MIS en fonction de l'épaisseur d'une électrode de grille en tungstène, 5 ou 10 nm, déposée sur un oxyde mince SiO_2 , de 2 nm d'épaisseur. Les électrodes en tungstène sont alors couvertes d'un film de nitrure de tungstène WN-8 de 40 nm d'épaisseur (Figure 3-61 a)). Les propriétés électriques de ces empilements sont comparées après recuit *forming-gas* (FGA) à 425°C , à celles d'un empilement constitué d'une électrode de tungstène de 40 nm d'épaisseur, présentant un travail de sortie effectif égal à 5 V (Chapitre 2).

L'étude consiste ensuite à vérifier que les propriétés électriques d'un empilement W / WN-8 15 nm, sont stables thermiquement lorsqu'un film Poly-Si est déposé sur le film WN-8 (Figure 3-61 b)).

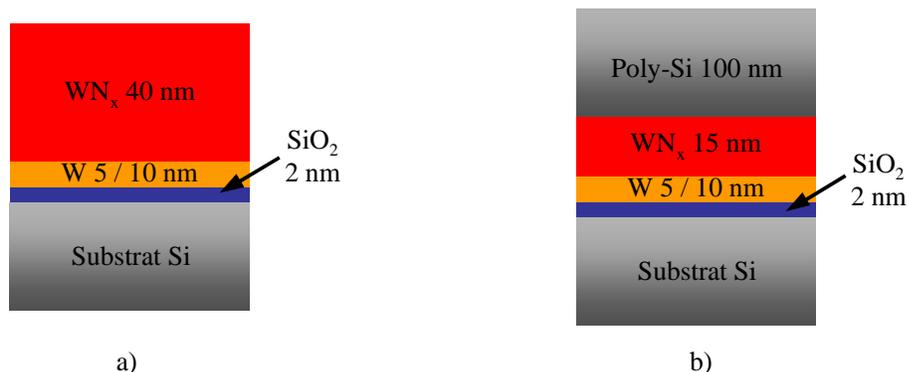


Figure 3-61 : Description des empilements constituant les capacités MIS testées électriquement :
 a) Détermination de l'épaisseur minimale de tungstène pour fixer le travail de sortie d'une électrode de tungstène, 5 ou 10 nm, couverte d'un « capping-layer » WN-8 de 40 nm d'épaisseur
 b) Etude de l'empilement Poly-Si/WN-8/W/SiO₂

Les structures MIS subissent alors un recuit d'activation des dopants, présents dans le film de Poly-Si, soit à 750°C pendant 1 minute, soit à 1000°C pendant 10 secondes, sous N₂, suivi d'un recuit *forming-gas* effectué à 425°C.

IV.2. Influence de l'épaisseur de l'électrode de grille en tungstène

D'après les tests C(V) réalisés, il apparaît que, selon l'épaisseur de l'électrode de grille en tungstène, 5 ou 10 nm, déposée sur SiO₂, la tension de bandes plates de la capacité MIS diffère alors que l'EOT extraite est similaire (Figure 3-62).

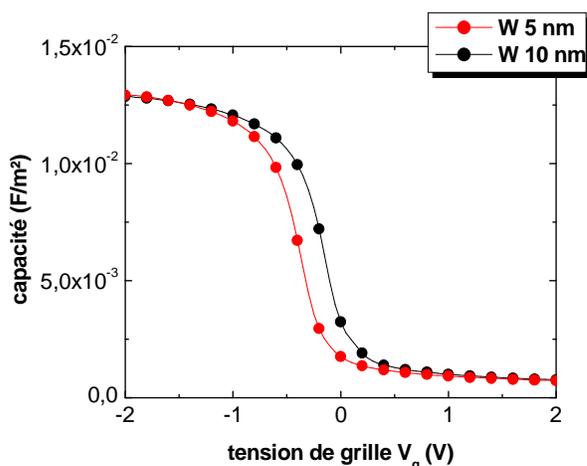


Figure 3-62 : Comparaison des caractéristiques C(V) d'un film W déposé sur SiO₂ et couvert par un film WN-8 de 40 nm d'épaisseur en fonction de l'épaisseur du film de tungstène : 5 ou 10 nm.
 Les capacités MIS ont subi uniquement un recuit FGA à 425°C..

La capacité MIS élaborée avec une électrode tungstène de 5 nm d'épaisseur présente une tension de bandes plates égale à -0,353 V alors que pour un film de 10 nm d'épaisseur, la tension de bandes plates est égale à -0,133 V (Tableau 3-12). Si l'on compare ces valeurs à celle (-0,075 V) obtenue lorsque l'électrode de grille est épaisse (40 nm), l'épaisseur minimale de tungstène nécessaire pour fixer le travail de sortie effectif de l'électrode de grille est donc de 10 nm. La différence de 58 mV observée entre les valeurs de tension de bandes plates extraites pour des films de 10 et 40 nm d'épaisseur peut être expliquée par des niveaux de dopage du substrat Si-p différents (1,5^{E17}/cm³ contre 3^{E16}/cm³). Ce résultat confirme l'analyse par AFM de la morphologie de films de tungstène

préparés à partir de $W(CO)_6$, présentée dans le chapitre 2, qui montre qu'un film de tungstène de 10 nm d'épaisseur est continu.

	EOT [nm]	V_{fb} [V]
WN-8 40 nm / W 5 nm	2,22	-0,353
WN-8 40 nm / W 10 nm	2,27	-0,133
Référence W 40 nm ^(*)	2,48	-0,075

Tableau 3-12 : Comparaison des propriétés de capacités MIS WN-8 / W / SiO₂ / Si-p en fonction de l'épaisseur de l'électrode de grille en tungstène, après recuit FGA à 425°C
^(*) : Dopage du substrat Si-p : $3^{E16}/cm^3$, électrode tungstène enrichie en oxygène

Dans le cas où l'épaisseur de l'électrode de grille en tungstène est égale à 5 nm, la valeur de tension de bandes plates correspond davantage à celle extraite dans le cas d'une électrode de grille WN_x. Ce résultat peut alors être expliqué par la diffusion d'espèces liées à l'ammoniac à travers le film de tungstène, facilitée par la cristallinité de ce dernier, même mince (Figure 2-4). Le film de tungstène de 5 nm pourrait alors être perméable et nitruré pendant la croissance du film WN-8.

On constate également que l'EOT extraite lorsque l'électrode de grille en tungstène est mince (5 et 10 nm) est inférieure à celle mesurée dans le cas d'une électrode plus épaisse (40 nm). Cette différence peut être liée aux conditions de croissance des films de tungstène. La valeur d'EOT supérieure, mesurée dans le cas d'une électrode épaisse de tungstène, a effectivement été obtenue avec un film enrichi en oxygène (de l'ordre de 1 %), alors que les films minces sont dépourvus d'oxygène (< 1 %).

IV.3. Etude de l'empilement W/WN_x/Poly-Si

Afin de vérifier la présence d'azote, provenant de la barrière de diffusion WN-8, dans le film de tungstène sous-jacent, nous avons analysé par SIMS des empilements W/WN-8 15 nm/Poly-Si, non recuits, en fonction de l'épaisseur du film de tungstène déposé sur SiO₂ (Figure 3-63).

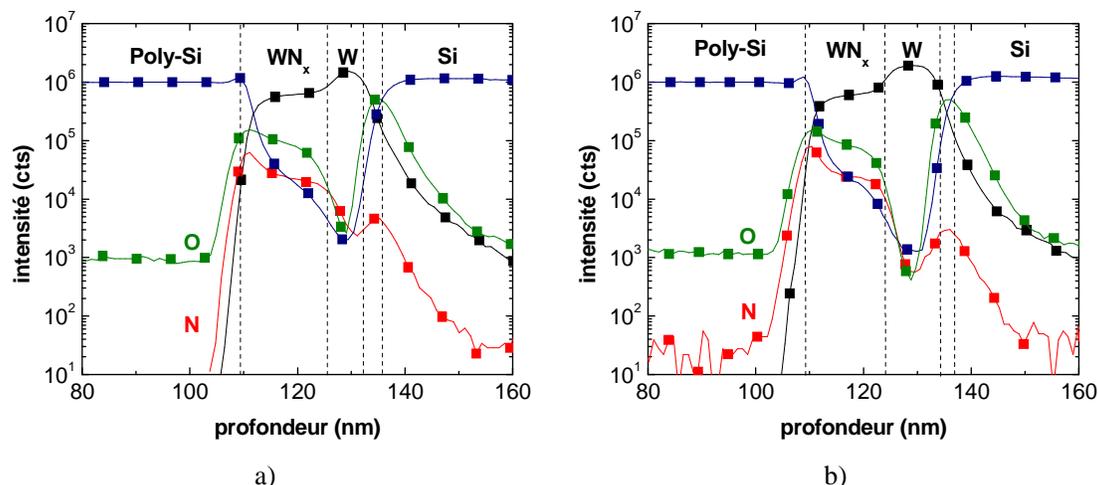


Figure 3-63 : Analyses SIMS d'empilements Poly-Si / WN-8 15 nm / W / SiO₂ non recuits :
a) W 5 nm, b) W 10 nm

Le profil chimique de l'azote atteint effectivement une intensité supérieure dans un film de tungstène de 5 nm d'épaisseur comparé à un film de 10 nm d'épaisseur. Cette observation confirme donc la présence d'azote dans le coeur du film de tungstène de 5 nm d'épaisseur alors que la pénétration d'azote dans le film de 10 nm d'épaisseur semble davantage limitée à la surface de la couche.

Par ailleurs, malgré la mise à l'air des échantillons entre les dépôts W et WN-8, les profils d'oxygène obtenus par SIMS ne révèlent aucune trace de l'oxyde natif de tungstène, à l'interface W/WN-8. Il semble donc que simultanément à la nitruration des films de tungstène sur quelques nanomètres d'épaisseur, l'ammoniac, utilisé lors du dépôt du film WN-8 à 500°C, réduit l'oxyde natif de tungstène, comme l'ont déjà montré Lim et al., à une température supérieure (710°C) [Lim 04].

Nous venons donc de démontrer, dans le cas d'une électrode de grille en tungstène cristalline, couverte par un film de nitrure de tungstène, que l'épaisseur minimale de tungstène, nécessaire pour garantir un travail de sortie identique à celui d'un film épais, est de 10 nm. Nous avons ensuite réalisé le schéma d'intégration, défini dans le premier chapitre de ce manuscrit, d'une électrode de grille en tungstène avec un film de Poly-Si.

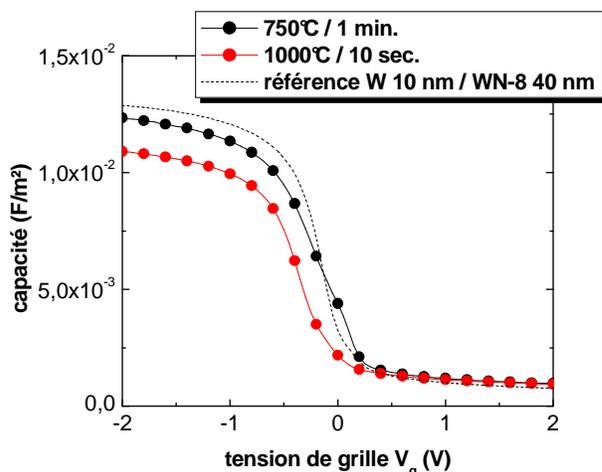


Figure 3-64 : Comparaison des caractéristiques $C(V)$ de condensateurs MIS Poly-Si / WN-8 15 nm / W 10 nm / SiO₂ 2 nm / Si-p en fonction du recuit d'activation des dopants présents dans le film de Poly-Si : à 750°C et à 1000°C suivi d'un recuit FGA à 425°C pendant 30 minutes.

Dans cette perspective, la stabilité thermique des propriétés électriques de l'empilement W 10 nm/WN-8 15 nm, recouvert d'un film de Poly-Si de 100 nm d'épaisseur, a été examinée en fonction du budget thermique appliqué pour activer les dopants présents dans le Poly-Si (Figure 3-64).

Les caractéristiques $C(V)$ de cet empilement, recuit à 750°C ou à 1000°C, sont fortement étirées par rapport à celle d'une structure MIS constituée uniquement de l'empilement bicouche W/WN-8 non recuit. Cette observation implique une passivation incomplète des défauts de liaisons à l'interface Si/SiO₂ (états d'interface) malgré le recuit *forming-gas* effectué à 425°C pendant 30 minutes, à la fin du procédé de fabrication des structures MIS. L'hydrogène (10%) présent dans l'atmosphère de ce recuit, permet normalement, en diffusant à travers l'empilement de grille jusqu'au substrat silicium, de combler les défauts de liaisons à l'interface Si/SiO₂. Il pourrait donc être nécessaire, soit d'effectuer ce recuit avant dépôt de l'électrode de grille, soit d'avoir recours à des techniques alternatives de passivation des états d'interface, à partir d'un plasma hydrogène par exemple.

	Recuit	EOT [nm]	V_{fb} [V]
W 10 nm	750°C / 1 min.	2,38	-0,133
	1000°C / 10 sec.	2,7	-0,353

Tableau 3-13 : Propriétés de capacités MIS Poly-Si / WN-8 15 nm / W 10 nm / SiO₂ 2 nm / Si-p en fonction du recuit d'activation des dopants présents dans le Poly-Si

On constate également une augmentation de l'EOT du diélectrique de grille amorphe, SiO₂, d'autant plus importante que la température du recuit d'activation est élevée (Tableau 3-13).

Cette dégradation du diélectrique de grille peut être expliquée par la diffusion d'oxygène présent dans le film mince WN-8, à travers le film de tungstène cristallin et l'isolant SiO₂ malgré le caractère

amorphe de ce dernier. L'oxygène a pu en effet être incorporé dans le film WN-8 lors du délai important qui s'est écoulé avant le dépôt de Poly-Si, mais également lors du dépôt du Poly-Si à 680°C, température à laquelle la dénudation des films de nitrure de tungstène devient effective [Claflin 98]. L'augmentation de l'EOT après recuit à 1000°C (+ 0,43 nm) est, par ailleurs, supérieure à celle observée (+ 0,2 nm) lorsque le film WN-8 de 15 nm d'épaisseur est directement déposé sur SiO₂ et couvert par un film de tungstène (Figure 3-53).

Les analyses SIMS (Figure 3-63) révèlent que le profil de l'oxygène dans le film WN-8 décroît de façon linéaire jusqu'à l'interface avec le film de tungstène sous-jacent alors que lors d'un dépôt WN-8 sur SiO₂, on constate une répartition inhomogène de l'oxygène dans le volume de la couche et à l'interface avec SiO₂. Ces différences pourraient alors indiquer des régimes de nucléation des films WN-8 différents sur un isolant et sur un métal.

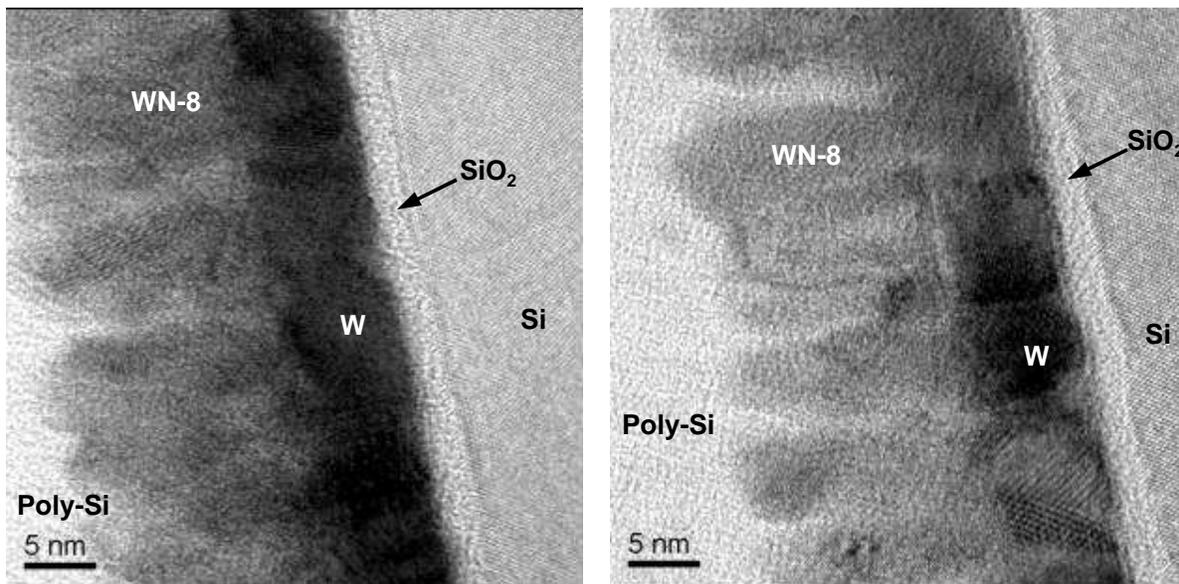


Figure 3-65 : Analyses TEM d'un empilement Poly-Si / WN-8 15 nm / W 10 nm / SiO₂ 2,7 nm / Si recuit à 1000°C pendant 10 secondes sous N₂

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons procédé à des analyses TEM de l'échantillon Poly-Si/WN-8 15 nm/W 10 nm/SiO₂ après recuit à 1000°C (Figure 3-65). Ces analyses confirment effectivement que la barrière WN-8 de 15 nm d'épaisseur croît sur W, principalement dans la direction normale au substrat, et présente une forte porosité, à en juger par la présence de Poly-Si entre les grains de nitrure de tungstène. Cette porosité pourrait être responsable de l'incorporation importante d'oxygène, qui lors de recuit effectué à haute température peut diffuser jusqu'à l'interface Si/SiO₂.

Les tests C(V), réalisés en fonction du recuit d'activation des dopants présents dans le Poly-Si, indiquent également que la tension de bandes plates de la structure MIS, composée d'une électrode tungstène de 10 nm d'épaisseur, couverte de l'empilement WN-8/Poly-Si, est stable jusqu'à 750°C.

En revanche, après recuit à 1000°C, la valeur de V_{fb} de la structure MIS atteint une valeur comparable à celle d'une électrode WN_x, comme dans le cas d'un film de tungstène de 5 nm, couvert uniquement d'un film WN-8, sans recuit haute température (Figure 3-62).

Il apparaît donc que le travail de sortie d'une électrode de grille en tungstène de 10 nm d'épaisseur, est stable jusqu'à 750°C, lorsque ce film est couvert d'un empilement WN-8/Poly-Si. Cette valeur n'est cependant pas stable pour des températures de recuit d'activation des dopants dans les jonctions source et drain communément utilisées.

Dans le but de vérifier la présence d'azote après recuit à 1000°C dans le film de tungstène de 10 nm d'épaisseur, nous avons utilisé la technique STEM/EELS qui permet d'obtenir une meilleure résolution spatiale que les techniques nécessitant l'abrasion ionique de couches épaisses et rugueuses [Foran 05].

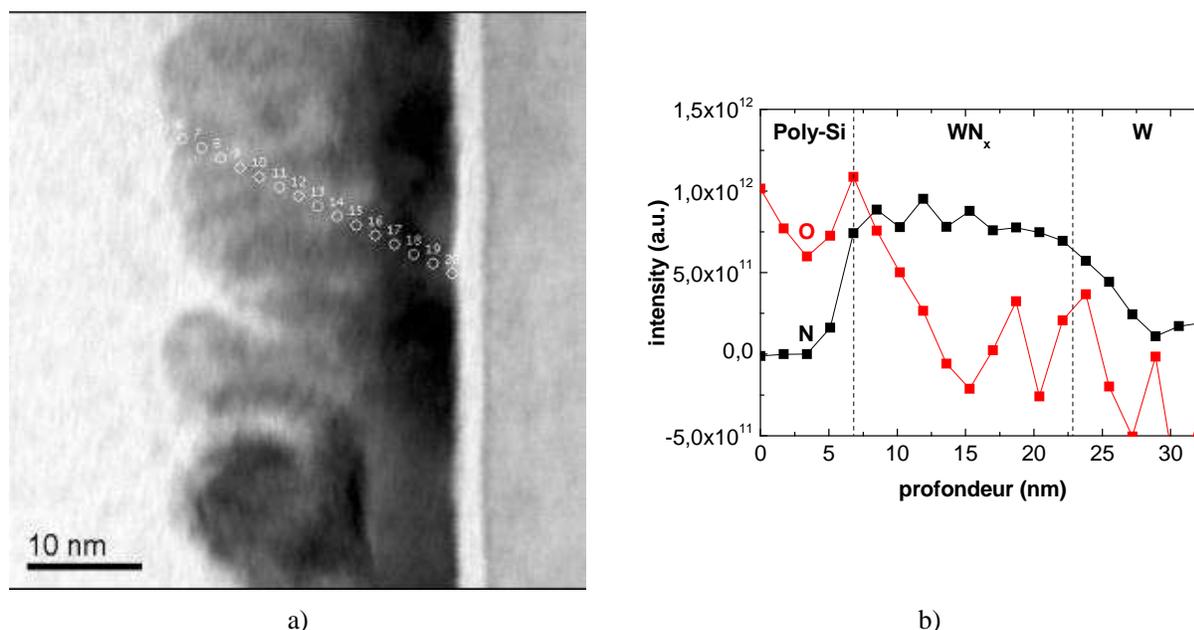


Figure 3-66 : Analyse STEM/EELS de l'empilement Poly-Si / WN-8 15 nm / W 10 nm / SiO₂ 2,7 nm / Si recuit à 1000°C pendant 10 secondes sous N₂

a) image STEM, b) Profils chimiques EELS relatifs à l'oxygène et à l'azote

Cette technique de caractérisation consiste à obtenir des profils chimiques, à partir d'une acquisition TEM et donc de pouvoir localiser précisément la zone de l'échantillon à analyser (Figure 3-66 a)). Dans notre cas de figure, nous avons enregistré les profils chimiques relatifs à l'oxygène et à l'azote à travers l'empilement W/WN-8/Poly-Si (Figure 3-66 b)).

Cette analyse indique la présence importante d'oxygène à l'interface WN-8/Poly-Si et confirme la diffusion d'azote à l'intérieur du film de tungstène, responsable de la variation de la tension de bandes plates des structures MIS après recuit à 1000°C. Il est également probable que le film WN-8 ait commencé à se dénuder à 680°C, température de dépôt du film Poly-Si [Claflin 98], si l'on considère la présence d'azote dans le film de Poly-Si, à l'interface avec WN-8.

V. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Nous avons donc montré au cours de ce chapitre qu'il était possible d'élaborer, à partir de W(CO)₆ et NH₃, des films de nitrure de tungstène, de stoechiométrie variable, en se basant sur les conditions opératoires adoptées pour le dépôt de films de tungstène pur et en modulant les débits des gaz réactifs. Cependant la présence d'ammoniac augmente la vitesse de dépôt en équivalent tungstène déposé, ce qui implique le développement de la porosité des films de nitrure de tungstène. L'apparition de cette porosité est néfaste et facilite l'incorporation d'oxygène dans les films lorsqu'ils sont exposés à l'air.

Nous avons également pu mettre en évidence des régimes de croissance différents des films de nitrure de tungstène en fonction du matériau sous-jacent. Pour des conditions de croissance fixées, les films (WN-8) sont davantage cristallins et enrichis en azote sur diélectriques *high-k* à base d'hafnium que sur SiO₂. Plus le diélectrique contient de l'hafnium, plus la croissance cristalline des films de nitrure de tungstène est favorisée. Le dépôt des films sur un métal comme le tungstène semble critique pour

des applications en tant que barrière de diffusion, puisque dans ce cas, les films présentent une forte porosité, inconvénient majeur pour ce type d'application.

La dénudation des films de nitrure de tungstène lors de recuit à 1000°C est également fonction de la structure des films tels que déposés et varie donc en fonction du matériau sous-jacent. La perte d'azote des films de nitrure de tungstène au cours des recuits semble également favoriser l'incorporation de l'oxygène présent dans l'enceinte de recuit.

Les tests électriques réalisés ont montré qu'il est nécessaire d'éviter la présence d'oxygène dans l'électrode de grille afin de garantir des propriétés électriques stables thermiquement, surtout dans le cas où les dispositifs MIS sont constitués de diélectriques *high-k* cristallins qui facilitent alors la diffusion de l'oxygène jusqu'à l'interface Si/SiO₂. Il semble également que plus les films de nitrure de tungstène sont riches en azote, plus les propriétés électriques des capacités MIS sont stables en température.

Le travail de sortie effectif des films WN-8 déposés sur diélectriques *high-k*, HfO₂ et Hf_{1-x}Si_xO_yN_z, est équivalent à celui d'une électrode de grille en tungstène pur, ce qui confirme les résultats obtenus par Park et al. dans le cas de films préparés par ALD, dont la stoechiométrie W/N est proche de 1 [Park 04].

Afin de minimiser la pénétration d'oxygène dans les films de nitrure de tungstène, il apparaît nécessaire d'une part d'abaisser la vitesse de croissance des films afin d'augmenter leur densité et d'autre part de les protéger pour limiter la dénudation des couches à haute température. Nous avons ainsi montré que la diminution du débit de W(CO)₆ est une possibilité pour améliorer la densité des films élaborés. Elle permet de plus d'enrichir les films en azote. Une autre possibilité pourrait être de déposer les films de nitrure de tungstène séquentiellement, c'est-à-dire en alternant des séquences de dépôt de films minces de tungstène pur cristallin (épaisseur inférieure à 5 nm) et des séquences de nitruration sous NH₃.

Le dépôt de tungstène sur les films de nitrure de tungstène permet également de limiter la dénudation des films et donc la pénétration d'oxygène lors des recuits à haute température. Dans le but d'intégrer des électrodes de grille en nitrure de tungstène avec des films de Poly-Si, il est cependant nécessaire, soit de déposer directement le Poly-Si sur le film WN_x [Park 04], soit d'envisager d'autres *capping-layer*, le tungstène n'étant pas compatible avec le Poly-Si. La première option peut être critique à développer en considérant que la dénudation des films de nitrure de tungstène débute dès que la température est de l'ordre de 650 à 700°C [Claflin 98], température conventionnelle de dépôt de films Poly-Si.

Le dernier chapitre de ce manuscrit est donc consacré à étudier la faisabilité de films de siliciure de tungstène à partir de W(CO)₆ et de silane SiH₄, dans le but d'évaluer ces films d'une part en tant que *capping-layer* d'électrode en nitrure de tungstène et d'autre part en tant qu'électrode de grille, déposée directement sur isolant. Yamashita et al. ont en effet montré qu'un film de siliciure de tungstène, intercalé entre des films de nitrure de tungstène et de Poly-Si, n'avait pas d'effets délétères sur la résistance de l'empilement [Yamashita 04].

Chapitre 4

Elaboration et caractérisation de films de siliciure de tungstène

Les travaux présentés dans ce chapitre ont pour but d'évaluer la faisabilité de films minces de siliciure de tungstène par CVD à partir du précurseur hexacarbonyle de tungstène et de silane. Dans la première section de ce chapitre, nous examinerons l'influence des conditions de croissance sur la composition, la structure cristalline et la résistivité des films de siliciure de tungstène préparés sur SiO_2 .

Le travail de sortie effectif des films de siliciure de tungstène ainsi que sa stabilité thermique seront ensuite déterminés, et corrélés aux propriétés physiques des films élaborés. La réalisation d'électrodes WSi_x à partir de $\text{W}(\text{CO})_6$ pourrait permettre de s'affranchir des effets délétères liés à l'utilisation du précurseur WF_6 qui provoque une augmentation de l'EOT du diélectrique de grille lors de recuit à haute température. Une attention particulière sera donc portée sur la stabilité thermique des valeurs d'EOT de capacités MIS constituées d'une électrode en siliciure de tungstène déposée sur oxyde mince SiO_2 .

La stabilité thermique des propriétés électriques de capacités MIS constituées d'une électrode en nitrure de tungstène, couverte par un film de siliciure de tungstène sera finalement étudiée dans la perspective de pouvoir utiliser les films de siliciure de tungstène élaborés en tant que barrière de diffusion avant dépôt d'un film de silicium poly-cristallin. Les films de siliciure de tungstène sont en effet davantage compatibles avec un film de silicium poly-cristallin que les films de tungstène [Yamashita 04].

I. INTRODUCTION	139
II. ETUDE DE LA CROISSANCE DE FILMS DE SILICIURE DE TUNGSTENE	139
II.1. Etude de films élaborés à forte pression de dépôt	139
II.1.1. Conditions de croissance	139
II.1.2. Stoechiométrie et impuretés	141
II.1.3. Morphologie et structure cristalline	144
II.1.4. Stabilité thermique	145
II.1.5. Résistivité	147
II.1.6. Discussions	148
II.2. Etude de films élaborés à faible pression de dépôt	148
II.2.1. Conditions de croissance	148
II.2.2. Stoechiométrie et impuretés	149
II.2.3. Morphologie et structure cristalline	150
II.2.4. Résistivité	152
II.3. Perspectives	152
III. APPLICATION EN TANT QU'ELECTRODE DE GRILLE	153
III.1. Stabilité thermique sur oxyde mince	153
III.2. Evaluation du travail de sortie effectif d'une électrode en siliciure de tungstène en fonction du diélectrique de grille	154
III.3. Impact de la composition des films sur le travail de sortie effectif	155
IV. APPLICATION EN TANT QUE BARRIERE DE DIFFUSION	157
V. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	158

I. INTRODUCTION

L'élaboration de films de siliciure de tungstène par CVD, à partir de précurseur carbonyle, peut couvrir plusieurs applications :

- ✓ Faciliter l'intégration d'une électrode de grille en nitrure de tungstène en jouant le rôle de couche tampon avec un film de silicium poly-cristallin. Le film de siliciure de tungstène permet alors d'effectuer la transition entre un film à base de tungstène (WN_x) et un film à base de silicium (Poly-Si).
- ✓ Permettre d'introduire une possible modulation du travail de sortie d'une électrode de grille à base de tungstène en modifiant la stœchiométrie des films, comme l'ont précédemment montré Inoue et al., dans le cas de films de siliciure de molybdène préparés par PVD sur des oxydes épais (40 nm) [Inoue 81]. L'utilisation de $W(CO)_6$ permettrait d'éviter l'utilisation du précurseur conventionnel WF_6 qui engendre la dégradation des propriétés du diélectrique de grille, que ce soit l'oxyde conventionnel SiO_2 ou un matériau *high-k* comme le HfO_2 [Sidi Ali Cherif 04].

Les films de siliciure de tungstène et de molybdène sont également plus résistants aux traitements chimiques que les métaux purs W et Mo, notamment aux traitements sous atmosphère oxydante, utilisés lors de la fabrication de dispositifs CMOS [Inoue 81].

Nous étudierons donc dans un premier temps la possibilité de réaliser des films de siliciure de tungstène dont la stœchiométrie peut être modulée, contenant peu ou pas d'impuretés, avant d'évaluer les propriétés de ces films en tant qu'électrode de grille ou en tant que « *capping-layer* ».

II. ETUDE DE LA CROISSANCE DE FILMS DE SILICIURE DE TUNGSTENE

II.1. Etude de films élaborés à forte pression de dépôt

II.1.1. Conditions de croissance

La croissance des films de siliciure de tungstène est réalisée à 500°C, température de dépôt que nous avons privilégiée tout au long de ces études afin de favoriser la complète décomposition des molécules $W(CO)_6$. Contrairement aux films WN_x qui sont élaborés par introduction simultanée des gaz $W(CO)_6$ et NH_3 , nous avons, au cours de cette étude, préparé les films de siliciure de tungstène par dépôt alterné de laminates de tungstène et de silicium (Figure 4-1).

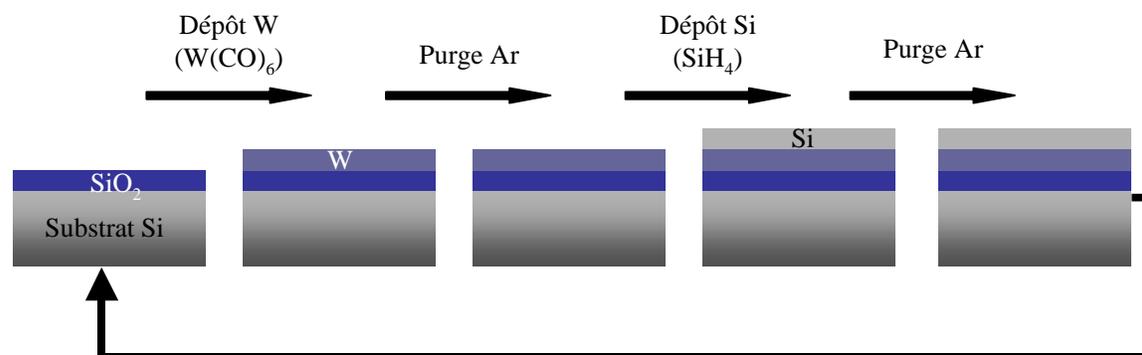


Figure 4-1 : Représentation schématique du mode de préparation des films de siliciure de tungstène WSi_x par CVD à partir de l'introduction alternée de $W(CO)_6$ et de SiH_4 . Les 4 étapes représentées constituent un cycle de croissance

Un cycle de croissance est constitué de 4 étapes, chaque étape de dépôt de laminates de tungstène et de silicium étant suivie d'une séquence de purge du réacteur par un gaz neutre, l'argon, afin de minimiser la présence des produits de réaction pendant le dépôt du laminate suivant. L'épaisseur du film à déposer est ainsi contrôlée par le nombre de cycles de croissance à effectuer.

Cette approche a été privilégiée d'une part pour éviter d'éventuelles réactions chimiques en phase gazeuse entre $W(CO)_6$ et SiH_4 et d'autre part pour contrôler la vitesse de croissance des films de siliciure de tungstène.

Nous avons dans un premier temps adopté une forte pression de dépôt (0,5-1 Torr) lors de la croissance des films de siliciure de tungstène afin de faciliter le dépôt de silicium à partir de silane dilué dans de l'argon [Communications internes CEA-LETI-Tokyo Electron Ltd].

Dans le but de pouvoir comparer différents procédés de dépôt de films de siliciure de tungstène entre eux, il est nécessaire de définir la notion de dose d'exposition des précurseurs.

La dose d'exposition, notée D , de SiH_4 ou de $W(CO)_6$ est définie par le produit du temps d'exposition de l'échantillon au gaz introduit, noté t_{SiH_4} ou $t_{W(CO)_6}$, et de la pression partielle de ce gaz, notée P_{SiH_4} ou $P_{W(CO)_6}$, lors du dépôt d'un laminate de silicium ou de tungstène, selon :

$$D_{SiH_4} = t_{SiH_4} * P_{SiH_4} \quad ; \quad D_{W(CO)_6} = t_{W(CO)_6} * P_{W(CO)_6} \quad \text{Equations 4-1 et 4-2}$$

Afin de moduler la stoechiométrie des films élaborés à 500°C, nous avons fait varier les doses de $W(CO)_6$ et SiH_4 (Tableau 4-1).

	P [Torr]	D_{SiH_4} [Torr.sec]	$P_{W(CO)_6}$ [mTorr]	$t_{W(CO)_6}$ [sec.]	$D_{W(CO)_6}$ [Torr.sec]	$D_{SiH_4} / D_{W(CO)_6}$
WSi-1	0,5	1	8,5	3+3+3 ^(*)	0,076	13,1
WSi-2	1	2	17	5+5 ^(*)	0,17	11,8
WSi-3	1	2,5	17	5	0,085	29,4

Tableau 4-1 : Récapitulatif des conditions de dépôt des laminates W/Si à 500°C.

^(*) : Dépôt de laminate W fractionné, entrecoupé de purges d'argon de 10 secondes.

Dans chaque cas de figure étudié, les purges d'argon, effectuées entre le dépôt des laminates de tungstène et de silicium, et le cas échéant, lors de la préparation des laminates de tungstène (cas des films WSi-1 et 2) ont une durée de 10 secondes.

D'après les conditions de dépôt répertoriées dans le tableau 4-1, on peut s'attendre à ce que les films WSi-3 soient davantage enrichis en silicium que les films WSi-1 et WSi-2 puisque le rapport des doses d'exposition $D_{SiH_4}/D_{W(CO)_6}$ est alors plus de deux fois supérieur. La comparaison des propriétés des films WSi-1 et WSi-2, qui présentent un rapport $D_{SiH_4}/D_{W(CO)_6}$ sensiblement équivalents, nous permettra d'évaluer l'impact de la pression totale régnant dans l'enceinte de dépôt ainsi que l'utilité des purges d'argon effectuées pendant le dépôt de laminates de tungstène.

Cette option (dépôt de tungstène fractionné) est plus particulièrement introduite dans le cadre de la réalisation de films de siliciure enrichis en tungstène, afin de faciliter l'évacuation des radicaux carbonyles. En effet, la pression partielle de $W(CO)_6$ est alors plus de 5 fois supérieure à celle utilisée lors de dépôt de tungstène pur (1,5 mTorr).

Nous allons maintenant étudier les propriétés de ces films de siliciure de tungstène, de 40 nm d'épaisseur, déposés sur un oxyde thermique SiO_2 de 2 nm d'épaisseur.

II.1.2. Stoechiométrie et impuretés

La composition de films WSi-1, 2 et 3 de 40 nm d'épaisseur, tels que déposés sur SiO₂ (2 nm d'épaisseur), a été évaluée par des analyses couplées RBS et NRA (Tableau 4-2) afin de déterminer d'une part la stoechiométrie des films et d'autre part le taux d'impuretés incorporées (carbone et oxygène) en fonction des conditions de dépôt adoptées (Tableau 4-1).

	Si/W (± 0,2)	% O (± 3 %)	% C (± 1 %)
WSi-1	1,5	32,3	15,4
WSi-2	1,8	36,4	14,5
WSi-3	3	25,7	13,1

Tableau 4-2 : Composition de films WSi_x déposés sur oxyde mince SiO₂ en fonction des doses d'exposition SiH₄ et W(CO)₆ (cf. Tableau 4-1). Mesures RBS/NRA

En accord avec le rapport des doses SiH₄ et W(CO)₆ utilisées lors de la croissance des films WSi_x, on constate, d'après les analyses RBS, que les films les plus riches en silicium sont les films WSi-3 qui présentent un excès de silicium par rapport au composé stoechiométrique WSi₂. Les films WSi-1 et 2 présentent des stoechiométries Si/W relativement voisines, inférieures à 2, ce qui peut s'expliquer par des rapports D_{SiH₄}/D_{W(CO)₆} sensiblement équivalents. La stoechiométrie des films de siliciure de tungstène peut donc être modulée en jouant sur les doses de silane et de W(CO)₆ introduites alternativement.

En revanche, les analyses NRA révèlent une contamination importante des films en oxygène et en carbone, de l'ordre de 15% pour le carbone et de 25 à 36 % pour l'oxygène, malgré la température de dépôt qui est de 500°C et la présence de purges d'argon pour faciliter l'évacuation des radicaux carbonyles. Même lorsque la pression du réacteur de dépôt est abaissée à 0,5 Torr et que le dépôt des laminates de tungstène est effectué en trois étapes, cas des films WSi-1, les taux d'impuretés incorporées sont anormalement élevés.

Des analyses par profilométrie Auger ont ensuite été effectuées pour déterminer l'homogénéité de la stoechiométrie Si/W dans le volume des films ainsi que la répartition des impuretés C et O (Figure 4-2).

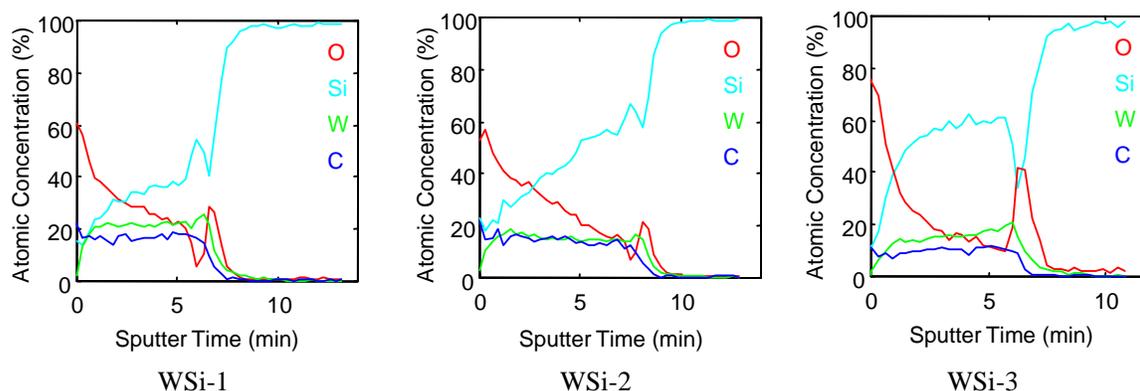


Figure 4-2 : Composition et homogénéité de films de siliciure de tungstène WSi_x, préparés à 500°C sur SiO₂, déterminées par profilométrie Auger

Ces analyses révèlent que la stoechiométrie Si/W n'est pas homogène dans le volume des films analysés. Bien que le profil de tungstène soit relativement stable, le profil du silicium décroît lorsque l'on se rapproche de la surface des films. Seul le composé enrichi en silicium, WSi-3 présente une stoechiométrie pouvant être considérée comme relativement homogène.

Dans les trois cas de figure étudiés, la présence d'un oxyde natif de silicium en surface des échantillons est observée. L'oxygène semble pénétrer dans le volume des films WSi-1 et WSi-2 alors que dans le cas des films WSi-3, la contamination en oxygène est davantage limitée en surface. La pénétration de l'oxygène dans les films riches en tungstène WSi-1 et WSi-2 pourrait alors être provoquée par le développement de la rugosité des films.

Il apparaît également à la base des films enrichis en tungstène, WSi-1 et WSi-2, un pic de tungstène suivi d'un pic de silicium, qui pourraient témoigner d'une inter-diffusion incomplète des premiers laminates déposés.

Afin de s'affranchir de possibles effets délétères liés à l'abrasion ionique des films lors de la profilométrie Auger et de déterminer plus précisément l'inter-diffusion des premiers laminates déposés ainsi que la distribution d'oxygène dans les films WSi_x, des analyses STEM/EELS ont ensuite été entreprises.

Nous nous sommes alors focalisé sur l'analyse d'un film WSi-1 qui présente des teneurs en carbone et en oxygène élevées malgré une pression de dépôt abaissée à 0,5 Torr et l'insertion de séquences de purges d'argon pendant le dépôt des laminates de tungstène.

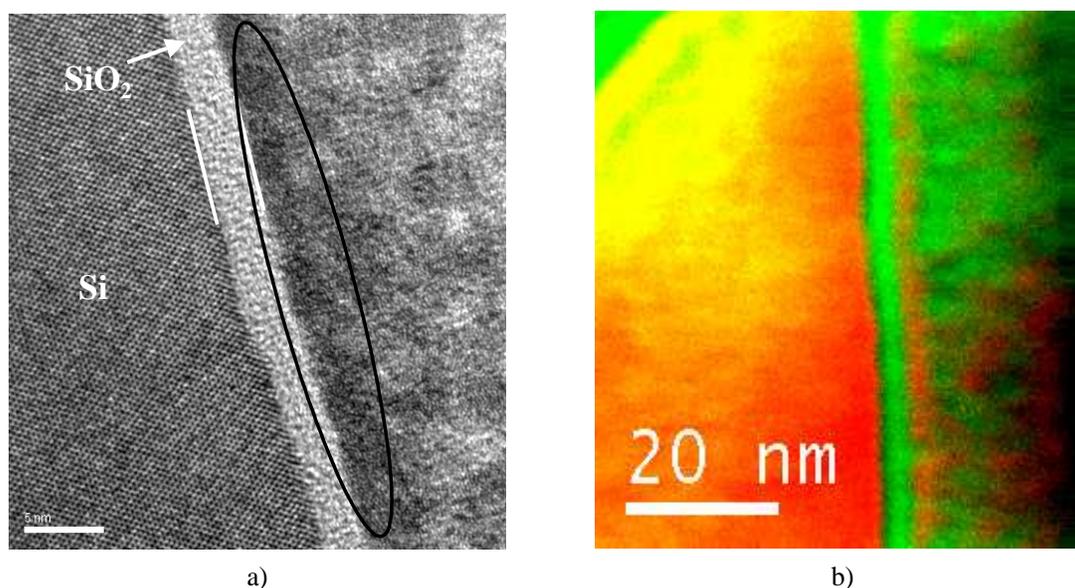


Figure 4-3 : Observation par TEM et analyse EELS d'un échantillon WSi-1 déposé sur SiO₂ : a) Observation par TEM en coupe, b) Cartographie de silicium (en orange) obtenue par EELS

L'observation par TEM du film WSi-1 déposé sur SiO₂ (Figure 4-3 a)) montre que la base du film à l'interface avec SiO₂ est plus homogène que le volume du film qui peut être assimilé à un « réseau de nodules ». La base du film WSi-1 pourrait donc être composée de laminates n'ayant pas inter-diffusés alors que dans le volume du film, bien que la zone observée ne soit pas homogène, les laminates semblent s'être mélangés.

Cette hypothèse est confirmée par la cartographie de silicium, établie par la technique de caractérisation EELS (Figure 4-3 b)). On distingue en effet les deux premiers laminates de tungstène (en vert) et de silicium (en orange) déposés qui n'ont pas inter-diffusés.

Des profils d'oxygène ont également été réalisés par analyses EELS (Figure 4-4). En considérant le profil enregistré dans la direction de croissance du film WSi-1, on remarque, que l'oxygène est distribué périodiquement, du moins sur les premiers cycles de croissance. La croissance de siliciure de tungstène sur SiO₂ débutant par le dépôt d'un laminate de tungstène, l'oxygène semble principalement

localisé dans les laminates de silicium et non dans les laminates de tungstène, à en juger par la faible intensité du signal représentant l'oxygène dans le premier laminate de tungstène.

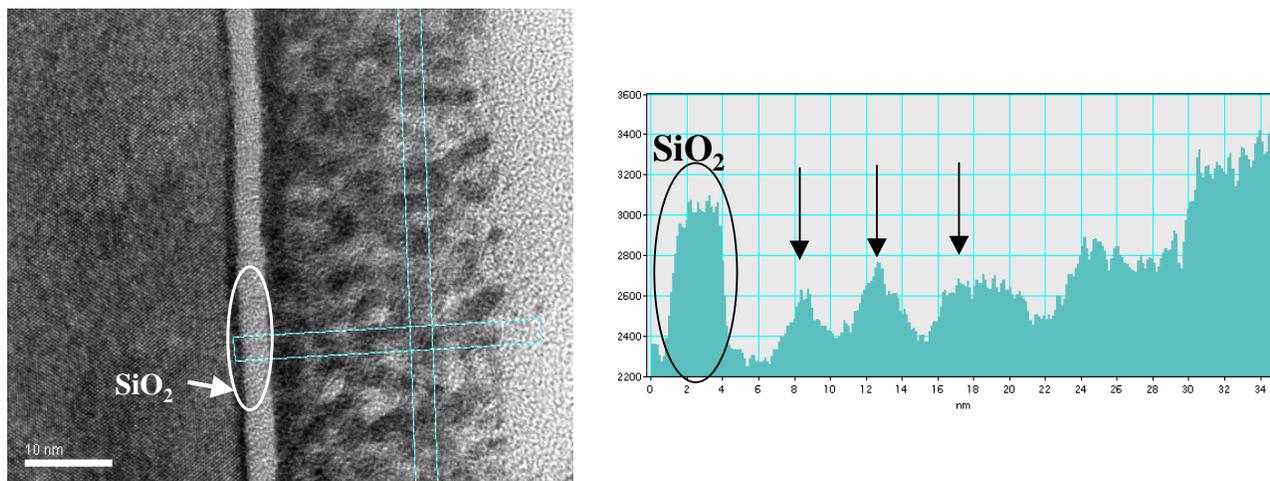


Figure 4-4 : Analyses STEM/EELS d'un échantillon WSi-1 déposé sur SiO_2 : Profil d'oxygène obtenu par EELS dans la direction de croissance du film WSi-1

Ces observations sont conformes aux résultats publiés par Hamelmann et al. qui ont également réalisé des empilements multi-couches W/Si à partir de $\text{W}(\text{CO})_6$ et de $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})\text{SiH}_3$, par CVD à 600°C [Hamelmann 99]. L'observation par TEM de l'empilement préparé par Hamelmann et al. (Figure 4-5) révèle en effet que les deux premiers laminates déposés, W et Si, se démarquent nettement du reste de l'empilement multi-couches.

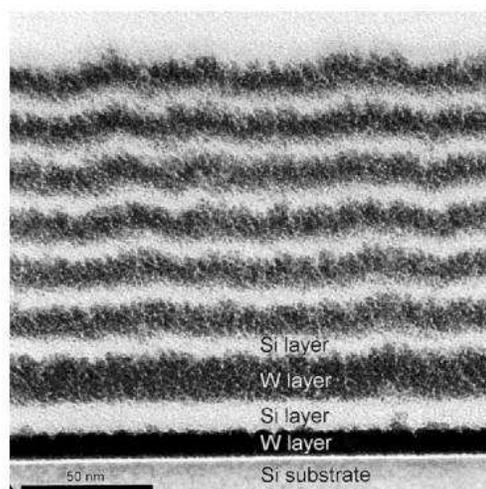


Figure 4-5 : Observation TEM d'un empilement multi-couches W/Si préparé par CVD à partir de $\text{W}(\text{CO})_6$ à 600°C [Hamelmann 99]

Hamelmann et al. rapportent également une contamination en oxygène de l'ordre de 20 % dans les laminates de silicium alors qu'elle n'est que de 10 % dans les laminates de tungstène, ce qui concorde avec les analyses EELS que nous avons effectuées. La teneur en carbone, incorporé dans l'empilement multi-couches, est de l'ordre de 5 à 10 % et ne semble pas localisée préférentiellement dans les laminates de tungstène ou de silicium, les deux précurseurs étant composés de cet élément. Hamelmann et al. expliquent alors l'accumulation préférentielle d'oxygène dans les laminates de silicium par la présence résiduelle d'oxygène dans le réacteur CVD pendant le dépôt de silicium, puisque le précurseur utilisé pour déposer le silicium ne contient pas d'oxygène [Hamelmann 99].

Dans notre cas, les teneurs en oxygène et en carbone sont supérieures à celles mesurées par Hamelmann et al., ce qui peut s'expliquer par la forte pression de dépôt que nous avons fixée (0,5 Torr) alors que Hamelmann et al. préparent les structures multi-couches à une pression de 7,5 mTorr.

II.1.3. Morphologie et structure cristalline

Nous avons également comparé la morphologie de films enrichis en tungstène (WSi-1) et enrichis en silicium (WSi-3) à partir d'analyses MEB (Figure 4-6).

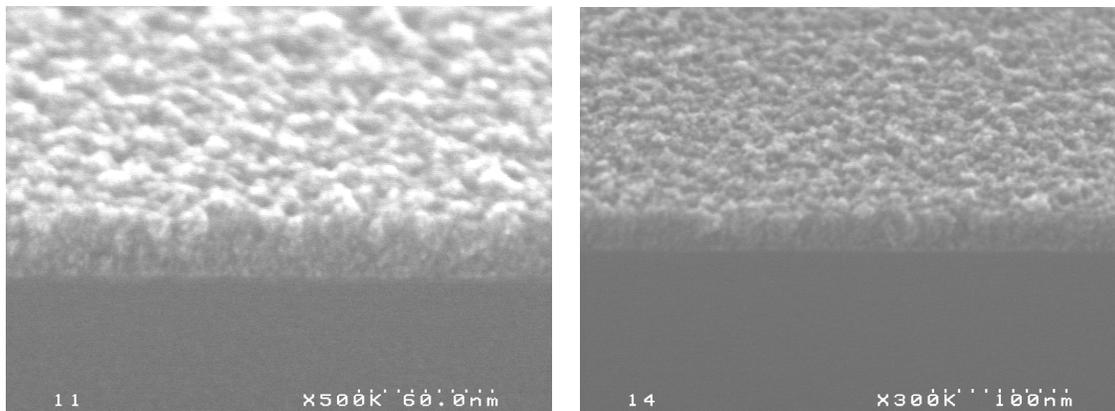


Figure 4-6 : Observations MEB de la morphologie de films WSi-1 (gauche) et WSi-3 (droite), de 40 nm d'épaisseur déposés sur SiO₂

Ces observations ne montrent pas de différences morphologiques significatives des films WSi_x en fonction de leur composition. La surface des films apparaît granuleuse et finement divisée. L'estimation de l'épaisseur des films nous permet par ailleurs de déterminer la vitesse de croissance par cycle des films WSi_x déposés avec une pression de dépôt comprise entre 0,5 et 1 Torr.

	nombre de cycles	vitesse de croissance par cycle [nm/cycle]
WSi-1	10	4,8
WSi-2	12	2,1
WSi-3	18	2,2

Tableau 4-3 : Estimation de la vitesse de croissance par cycle des procédés de dépôt WSi_x à forte pression de dépôt (0,5-1 Torr)

Des analyses XRD en incidence rasante des films WSi-1, WSi-2 et WSi-3 ont par la suite été réalisées afin de mettre en évidence un éventuel impact de la stoechiométrie Si/W des films, tels que déposés sur SiO₂, sur leur structure cristalline (Figure 4-7).

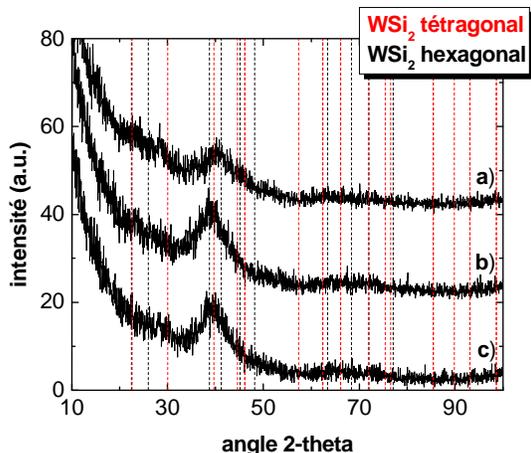


Figure 4-7 : Analyses XRD en incidence rasante de films a) WSi-3, b) WSi-2 et c) WSi-1, de 40 nm d'épaisseur déposés sur SiO₂

L'analyse XRD des films WSi-1 et WSi-2, dont la stoechiométrie Si/W est proche (1,5 et 1,8), ne révèle pas de différences significatives. Dans les deux cas de figure, on observe un seul pic de

diffraction large et centré à une valeur d'angle 2 théta égale à $39,6^\circ$. Ce pic est révélateur d'une structure principalement amorphe ou d'un film composé de cristallites WSi_x de faibles dimensions.

Dans le cas des films $WSi-3$, présentant une stoechiométrie Si/W égale à 3, on observe un pic de diffraction large, légèrement décalé à $40,3^\circ$, par rapport au pic de diffraction observé pour les films $WSi-1$ et $WSi-2$. Le film $WSi-3$ apparaît donc également principalement amorphe. On distingue cependant deux pics de diffraction supplémentaires, pratiquement confondus avec le bruit de fond de l'acquisition, situés à des valeurs d'angles 2 théta égales à $22,3^\circ$ et $28,8^\circ$. Ces deux pics de diffraction pourrait alors indiquer que le film $WSi-3$, enrichi en silicium, présente un degré de cristallinité supérieur à celui des films enrichis en tungstène, $WSi-1$ et $WSi-2$.

Il est toutefois difficile de déterminer si ces pics de diffraction peu intenses correspondent à la phase hexagonale WSi_2 basse température (fiche JCPDS n° 48-1409) ou à la phase tétragonale WSi_2 haute température (fiche JCPDS n° 65-2646). La température de transition pour passer d'une phase à l'autre se situe en effet autour de $550^\circ C$, d'après les travaux de d'Heurle et al. [d'Heurle 80] alors que les films sont préparés à $500^\circ C$.

Il semble donc que plus le film WSi_x est enrichi en silicium, plus il est cristallin, comme dans le cas de films de siliciure de molybdène [Inoue 81]. La cristallinité des films étudiés est toutefois très faible et pourrait être inhibée par la présence d'autant plus importante d'impuretés C et O que le film est appauvri en silicium. Il faut en effet souligner qu'il existe également une phase cristalline de siliciure de tungstène, enrichie en tungstène, W_5Si_3 , de structure tétragonale (fiche JCPDS n° 65-1617) qui n'apparaît pas dans le cas des films $WSi-1$ et $WSi-2$.

Afin de vérifier l'influence des concentrations importantes d'oxygène et de carbone contenues dans les films WSi_x sur leur cristallisation, un recuit à $1000^\circ C$ a été effectué sur ces échantillons. Un tel recuit devrait en principe permettre aux films WSi_x de cristalliser.

II.1.4. Stabilité thermique

Les analyses XRD en incidence rasante des films $WSi-1$, $WSi-2$ et $WSi-3$, après recuit à $1000^\circ C$ confirment l'hypothèse précédemment énoncée selon laquelle plus les taux de carbone et d'oxygène sont importants, plus la cristallisation des films WSi_x est inhibée (Figure 4-8).

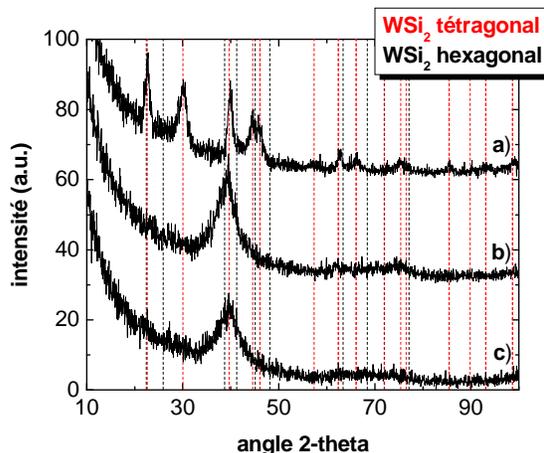


Figure 4-8 : Analyses XRD en incidence rasante de films a) $WSi-3$, b) $WSi-2$ et c) $WSi-1$, de 40 nm d'épaisseur déposés sur SiO_2 après recuit à $1000^\circ C$ pendant 10 secondes sous N_2

On constate en effet que le caractère principalement amorphe des films $WSi-1$ et $WSi-2$, qui se manifeste, avant recuit, par la présence d'un pic de diffraction large et intense, n'évolue pas véritablement après recuit à $1000^\circ C$.

En revanche, le film $WSi-3$ qui présente un degré de cristallinité sensiblement supérieur à celui des films $WSi-1$ et $WSi-2$ avant recuit, cristallise dans la phase WSi_2 tétragonale après recuit.

Cette cristallisation peut être expliquée d'une part par une stoechiométrie Si/W élevée et d'autre part par une quantité moins importante d'impuretés (C et O) contenues dans un film WSi-3 tel que déposé.

Les analyses couplées RBS et NRA effectuées sur ces mêmes échantillons, après recuit à 1000°C, indiquent que la stoechiométrie des films ainsi que la concentration en carbone restent stables (Tableau 4-4).

	Si/W ($\pm 0,2$)	% O (± 3 %)	% C (± 1 %)
WSi-1	1,5	39,3	12,8
WSi-2	1,6	39,1	14,6
WSi-3	2,9	30,6	12,7

Tableau 4-4 : Composition de films WSi_x déposés sur oxyde mince SiO₂ en fonction des doses d'exposition SiH₄ et W(CO)₆ après recuit à 1000°C pendant 10 secondes sous N₂. Mesures RBS/NRA

On observe cependant une augmentation du taux d'oxygène comprise entre 3 et 7 % après recuit à 1000°C, qui peut être expliquée par la pénétration d'oxygène résiduel provenant du bâti RTP, et qui est confirmée par des analyses par profilométrie Auger de ces mêmes échantillons recuits (Figure 4-9).

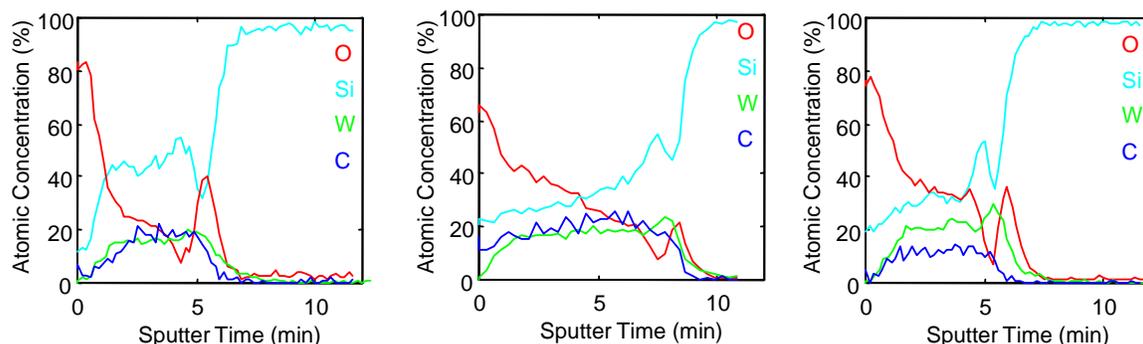


Figure 4-9 : Composition et homogénéité des films de siliciure de tungstène WSi_x après recuit à 1000°C obtenues par profilométrie Auger. De gauche à droite : WSi-1, WSi-2 et WSi-3.

La modification la plus importante intervient dans le cas du film WSi-3, enrichi en silicium et qui cristallise dans la phase WSi₂ tétragonal. On remarque effectivement une ségrégation de silicium à l'interface SiO₂/WSi-3, phénomène déjà rapporté dans le cas de films MoSi_x présentant une stoechiométrie Si/Mo supérieure à 2 et cristallisant lors d'un recuit haute température [Inoue 81].

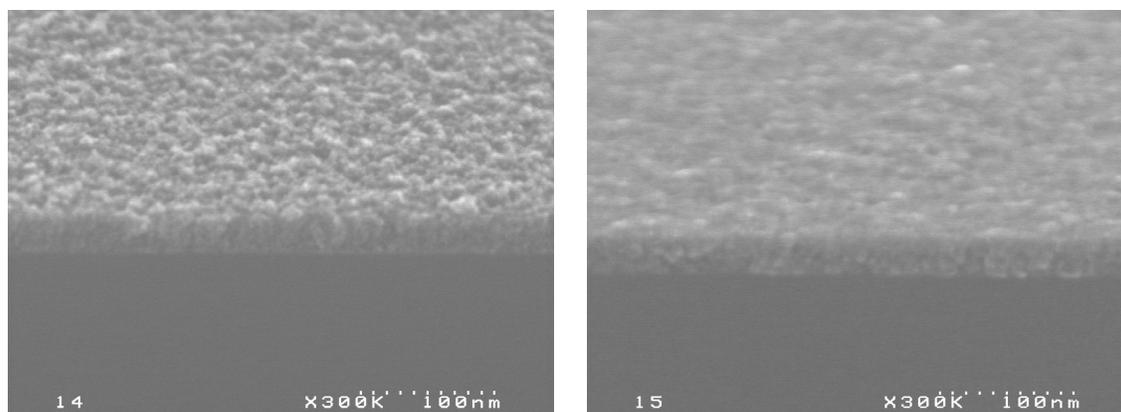


Figure 4-10 : Observations MEB d'un film WSi-3 de 40 nm d'épaisseur avant (gauche) et après recuit à 1000°C pendant 10 secondes sous N₂ (droite)

La redistribution du silicium en excès dans le film WSi-3, simultanément à la cristallisation du film lors d'un recuit à 1000°C, ne semble cependant pas être critique d'après les analyses MEB réalisées avant et après recuit (Figure 4-10). Le film WSi-3 paraît en effet plus homogène et lisse après recuit.

Afin de confirmer l'influence de la stoechiométrie Si/W des films sur la cristallinité de films WSi_x , nous avons comparé la cristallinité des films WSi-3 avec celle de films, dont la stoechiométrie Si/W est égale à 4. Ces derniers sont préparés en augmentant la dose de silane utilisée pour préparer les films WSi-3, de 2,5 à 3,3 Torr.sec., tout en gardant une pression de dépôt et une dose de $W(CO)_6$ identiques.

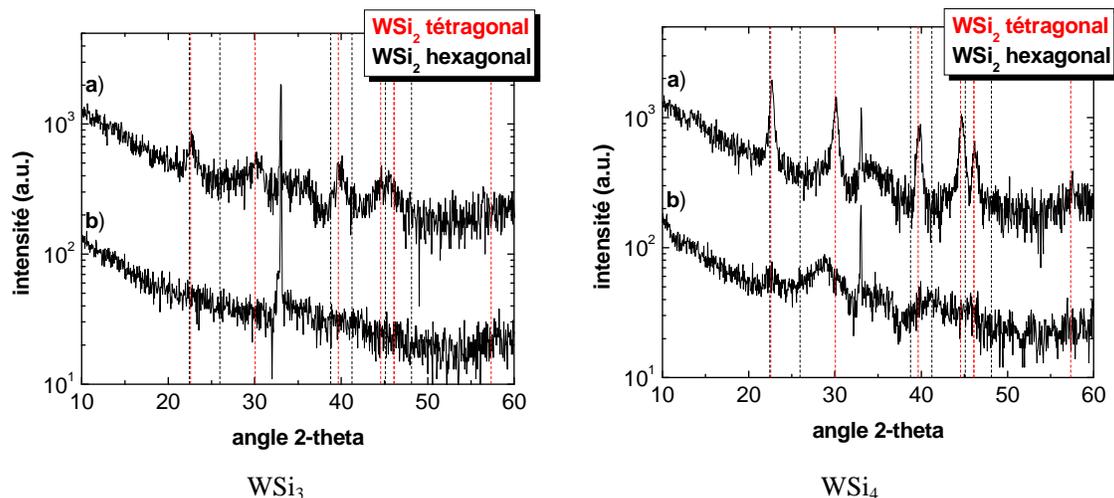


Figure 4-11 : Influence de la dose de silane sur la cristallinité de films WSi_x de 40 nm d'épaisseur, déterminée par analyses XRD en mode θ -2 θ : a) recuit à 1000°C et b) non recuit

L'analyse XRD en mode θ -2 θ d'un film WSi_4 démontre, pour une épaisseur de film équivalente à celle d'un film WSi-3, que plus le film est enrichi en silicium, plus il est cristallin tel que déposé. Il est toutefois difficile de déterminer si des films préparés à 500°C cristallisent dans la structure hexagonale ou tétragonale de WSi_2 . Après recuit à 1000°C, ces films présentent une structure cristalline WSi_2 tétragonale. Les pics de diffraction sont alors d'autant plus intenses que le film est enrichi en silicium.

II.1.5. Résistivité

Nous avons également mesuré la résistivité des films WSi-1, WSi-2 et WSi-3 de 40 nm d'épaisseur afin de déterminer l'impact de la stoechiométrie des films et du traitement thermique appliqué (Figure 4-12).

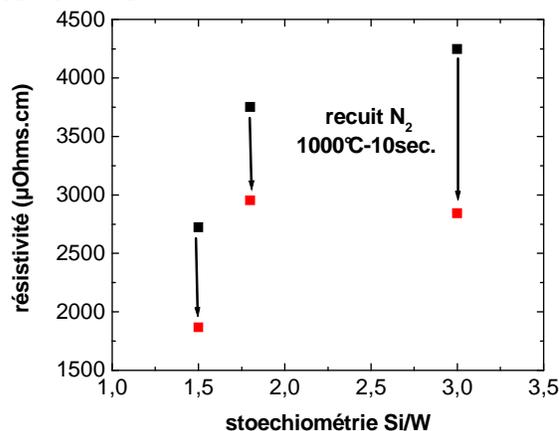


Figure 4-12 : Evolution de la résistivité de films WSi_x de 40 nm d'épaisseur, en fonction de leur stoechiométrie et du traitement thermique appliqué

Plus la teneur du film en silicium est élevée, plus sa résistivité augmente, en accord avec les études antérieures menées par Shioya et al. dans le cas de films WSi_x préparés par CVD à partir de WF_6 et de SiH_4 [Shioya 86], [Hara 88]. Les gammes de résistivité mesurées pour des films non recuits [2500-4500 $\mu Ohms.cm$] sont toutefois supérieures aux valeurs communément reportées, ce qui peut être expliqué par la présence importante d'oxygène et de carbone incorporés.

Après recuit à 1000°C, la résistivité des films décroît. La diminution de la résistivité des films reste toutefois limitée et semble également dépendre de la stoechiométrie des films puisque la baisse la plus importante est observée pour les films $WSi-3$ dont la stoechiométrie Si/W est égale à 3. La résistivité de ces films devient alors inférieure à celle de films $WSi-2$, moins riches en silicium et qui devraient donc en théorie présenter après recuit à 1000°C une résistivité plus faible. Ces résultats peuvent être corrélés à la cristallisation des films $WSi-3$ alors que les films $WSi-2$ restent principalement amorphes lors du recuit à 1000°C.

II.1.6. Discussions

Il apparaît donc possible de moduler la stoechiométrie de films de siliciure de tungstène, préparés par dépôts alternés de laminates de tungstène et de silicium à partir des précurseurs $W(CO)_6$ et de silane, en modifiant les doses des précurseurs gazeux. Nous avons ainsi pu moduler la stoechiométrie Si/W entre 1,5 et 4.

La croissance des films de siliciure de tungstène en adoptant une pression de dépôt élevée (0,5-1 Torr) n'est cependant pas viable car elle conduit à la formation de films inhomogènes et à l'incorporation importante de carbone et d'oxygène.

L'introduction de purges d'argon, afin de faciliter l'évacuation des radicaux carbonyles lors de l'étape de dépôt d'un laminate de tungstène, ne permet pas dans ces conditions d'éviter leur incorporation. La forte contamination des laminates de silicium en oxygène pourrait être expliquée par la présence résiduelle d'oxygène dans la chambre de dépôt [Hamelmann 99]. On ne peut toutefois pas exclure une désorption insuffisante des radicaux carbonyles lors du dépôt de tungstène, étant donné la forte pression de dépôt et la contamination non négligeable en carbone que nous avons mesurée.

Afin de limiter la contamination des films en carbone et en oxygène, nous allons étudier les propriétés de films de siliciure de tungstène, toujours préparés selon le principe de dépôts alternés de laminates de tungstène et de silicium mais en abaissant la pression totale du réacteur pendant le dépôt des laminates de tungstène.

II.2. Etude de films élaborés à faible pression de dépôt

II.2.1. Conditions de croissance

Les films de siliciure de tungstène sont élaborés en fixant la pression de dépôt à 0,22 Torr pendant le dépôt des laminates de tungstène et en conservant une pression élevée, égale à 0,5 Torr, pendant le dépôt des laminates de silicium.

	D_{SiH_4} [Torr.sec]	$P_{W(CO)_6}$ [mTorr]	$t_{W(CO)_6}$ [sec.]	$D_{W(CO)_6}$ [Torr.sec]	$D_{SiH_4} / D_{W(CO)_6}$	nombre de cycles
WSi-4	4,8	2,2	11	0,024	200	11
WSi-5	4,8	2,2	5	0,011	435	22
WSi-6	4,8	2,2	3	0,0066	725	50

Tableau 4-5 : Récapitulatif des conditions de dépôt des laminates W/Si à 500°C.

La modulation de la stoechiométrie des films de siliciure de tungstène est dans ce cas réalisée en faisant uniquement varier le temps d'exposition et donc la dose de $W(CO)_6$ (Tableau 4-5). Deux étapes de purge d'argon de 12 secondes sont effectuées par cycle, après les étapes de dépôt des laminates de tungstène et de silicium.

II.2.2. Stoechiométrie et impuretés

L'analyse par RBS et NRA de la composition des films WSi-4, WSi-5 et WSi-6 tels que déposés sur SiO_2 indique que la variation du temps d'exposition de $W(CO)_6$ permet effectivement de faire varier la stoechiométrie Si/W des films WSi_x entre 0,8 et 3,3 pour des temps compris entre 3 et 11 secondes (Tableau 4-6).

	Si/W ($\pm 0,2$)	% O ($\pm 3\%$)	% C ($\pm 1\%$)
WSi-4	0,8	16,7	3,1
WSi-5	2,5	2	0,9
WSi-6	3,3	2,2	2,4

Tableau 4-6 : Composition de films WSi_x déposés sur oxyde mince SiO_2 en fonction du temps d'exposition de $W(CO)_6$. Mesures RBS/NRA

La baisse de la pression de dépôt pendant la séquence de dépôt des laminates de tungstène s'avère également très efficace pour réduire le taux d'impuretés incorporées. Le taux de carbone atteint en effet au maximum une valeur de 3,1%, ce qui correspond à la valeur déterminée dans le cas du dépôt de films de tungstène pur à 0,15 Torr (chapitre 2). La contamination en oxygène est également fortement réduite, particulièrement lorsque le temps d'exposition de $W(CO)_6$ est inférieure à 10 secondes, cas des films WSi-5 et WSi-6, où la contamination en oxygène est proche de 2 %.

La forte contamination des films WSi-4 en oxygène, égale à 16,7 %, montre toutefois que l'élaboration de films WSi_x enrichis en tungstène est difficile à maîtriser, même pour une faible pression de dépôt de tungstène (0,22 Torr). Dans ce cas pourtant, la contamination en carbone est faible, ce qui pourrait impliquer que l'origine de la contamination des films en oxygène est davantage liée à la présence d'oxygène résiduel dans la chambre de dépôt [Hamelmann 99] plutôt qu'à une désorption insuffisante des radicaux carbonyles pendant le dépôt de tungstène.

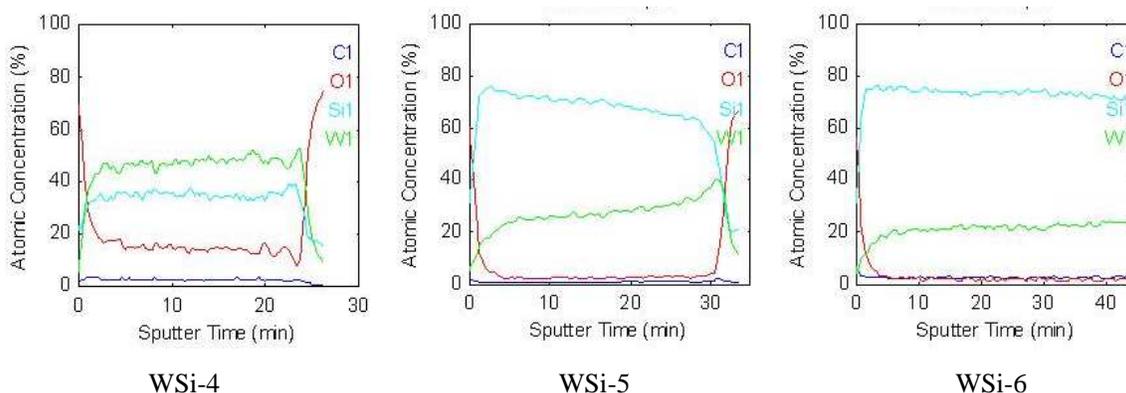


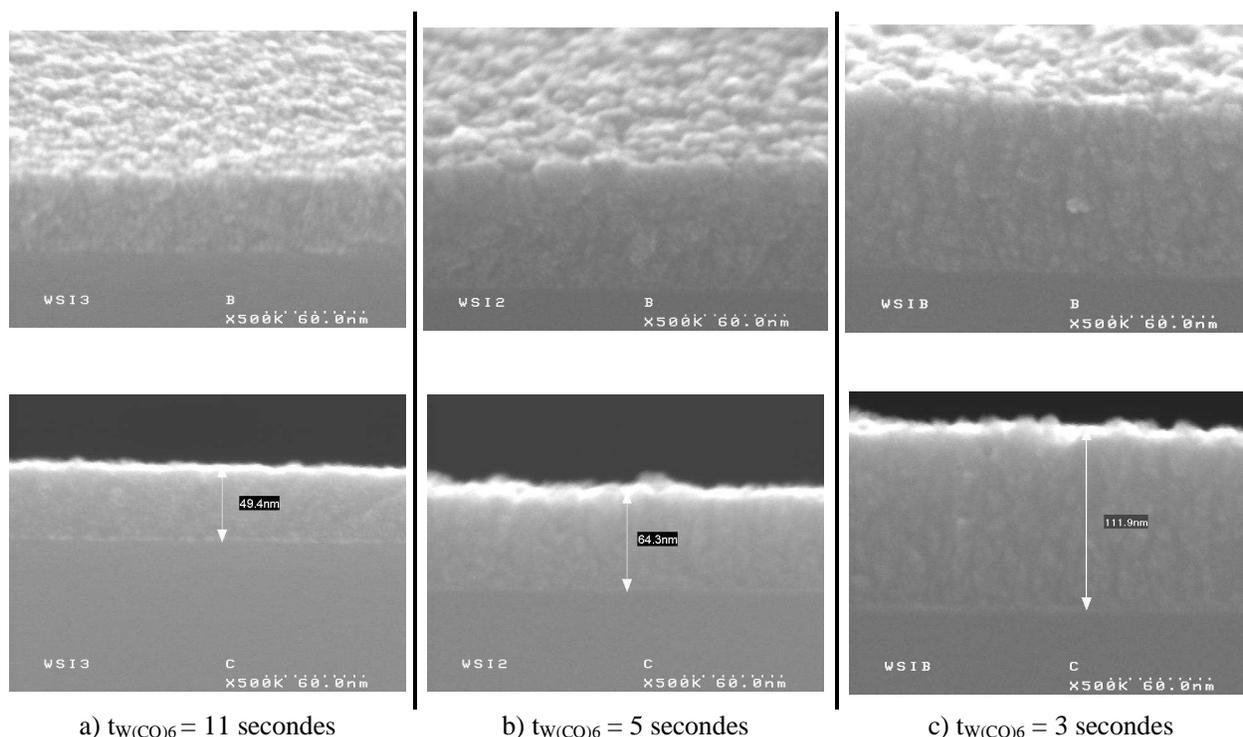
Figure 4-13 : Analyses par profilométrie Auger des films WSi_x préparés avec une faible pression de dépôt, en faisant varier le temps d'exposition de $W(CO)_6$ entre 11 et 3 secondes.

Les analyses par profilométrie Auger des films WSi-4, WSi-5 et WSi-6 (Figure 4-13) montrent de plus que l'homogénéité des films de siliciure de tungstène est fortement améliorée lorsque la pression de

dépôt est abaissée à 0,22 Torr, même dans le cas des films WSi-4, pourtant contaminés en oxygène. La présence de l'oxyde natif de silicium semble également limitée à la surface des films.

II.2.3. Morphologie et structure cristalline

Des observations par MEB ont été effectuées pour comparer la morphologie des films WSi_x, préparés à basse pression, en fonction du temps d'exposition de W(CO)₆ (Figure 4-14).



a) $t_{W(CO)_6} = 11$ secondes

b) $t_{W(CO)_6} = 5$ secondes

c) $t_{W(CO)_6} = 3$ secondes

Figure 4-14 : Observations MEB des films WSi_x, en fonction du temps d'exposition de W(CO)₆

Les films de siliciure de tungstène apparaissent denses et peu rugueux. On ne remarque pas de différences morphologiques significatives en fonction du temps d'exposition de W(CO)₆.

A partir de l'estimation des épaisseurs par ces observations MEB et du nombre de cycles qui ont été réalisés, on peut évaluer au premier ordre, la vitesse de croissance par cycle des films de siliciure de tungstène en fonction du temps d'exposition de W(CO)₆ (Tableau 4-7).

	nombre de cycles	vitesse de croissance par cycle [nm/cycle]
WSi-4	11	4,5
WSi-5	22	2,92
WSi-6	50	2,23

Tableau 4-7 : Estimation de la vitesse de croissance par cycle des procédés de dépôt WSi_x pour une pression de dépôt de tungstène fixée à 0,22 Torr.

Ces vitesses de croissance par cycle sont sensiblement équivalentes à celles estimées pour des films préparés avec une pression de dépôt des laminates de tungstène comprise entre 0,5 et 1 Torr (Tableau 4-3). La vitesse de croissance par cycle est supérieure pour les films de siliciure de tungstène enrichis en tungstène (WSi-4).

L'analyse de la cristallinité de ces films par XRD indique que les films tels que déposés WSi-5 et WSi-6, enrichis en silicium et faiblement contaminés en carbone et oxygène, présentent une structure cristalline de type WSi_2 hexagonale à la différence du film WSi-4, de stoechiométrie Si/W égale à 0,8 et contaminé en oxygène, qui est principalement amorphe (Figure 4-15).

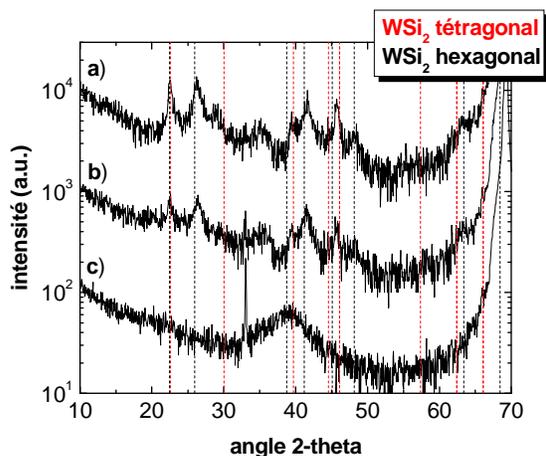


Figure 4-15 : Analyses XRD théta-2 théta de la structure cristalline des films a) WSi-4, b) WSi-5 et c) WSi-6 non recuits

Le fait que les films WSi-5 et WSi-6 soient cristallins impliquent que les laminates de W et de Si sont mélangés. L'absence de signature cristalline dans le cas du film WSi-4 pourrait être liée à la présence non négligeable d'oxygène (16,7 %).

Nous avons par la suite analysé la cristallinité de films WSi-5 et WSi-6, de 10 nm d'épaisseur, dans le but de vérifier si une phase de siliciure de tungstène est déjà formée pour des films minces, correspondant à 4 cycles de croissance (Figure 4-16).

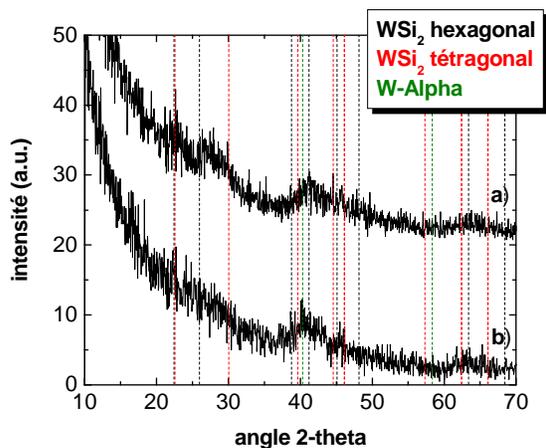


Figure 4-16 : Analyse XRD en incidence rasante de films a) WSi-6 et b) WSi-5 de 10 nm d'épaisseur non recuits

L'analyse XRD d'un film WSi-6, de stoechiométrie Si/W égale à 3,3, révèle la présence de trois pics de diffraction de faible intensité, situés à $22,5^\circ$, $27,87^\circ$ et $41,67^\circ$ et qui sont représentatifs d'une structure cristalline hexagonale WSi_2 .

Dans le cas du film WSi-5, on observe un seul pic de diffraction situé à $40,82^\circ$ ce qui implique un degré de cristallinité plus faible. Cette analyse met en évidence la relation entre la teneur des films en silicium et la cristallinité des films élaborés puisque dans ce cas, la contamination des films WSi-5 en carbone et en oxygène est pratiquement identique à celle des films WSi-6.

II.2.4. Résistivité

Les mesures de résistivité des films WSi_x , préparés avec une pression de dépôt fixée à 0,22 Torr, et dont la stoechiométrie Si/W augmente en diminuant le temps d'exposition de $W(CO)_6$, indiquent également que plus le film WSi_x est enrichi en silicium et plus la résistivité est élevée.

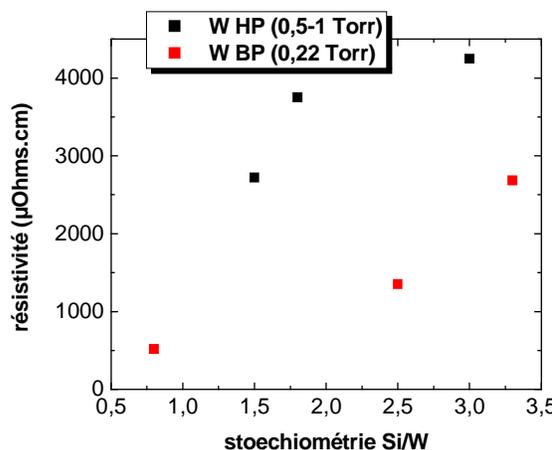


Figure 4-17 : Comparaison de la résistivité de films de siliciure de tungstène non recuits en fonction de leur stoechiométrie Si/W et de la pression de dépôt

La comparaison de la résistivité des films WSi_x en fonction de la pression fixée pendant le dépôt de tungstène met également en évidence l'impact de la quantité d'impuretés incorporées sur les valeurs de résistivité mesurées. On constate effectivement que les résistivités sont d'autant plus faibles que la pression de dépôt de tungstène est abaissée et donc que la contamination des films en oxygène et en carbone diminue.

Les valeurs de résistivité mesurées pour les films préparés avec une pression fixée à 0,22 Torr pendant le dépôt de tungstène, sont alors en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature [Shioya 86].

II.3. Perspectives

L'élaboration de films WSi_x par CVD à partir des précurseurs $W(CO)_6$ et SiH_4 s'avère donc possible en préparant ces films par dépôt alterné de laminates de tungstène et de silicium à 500°C.

La modulation de la stoechiométrie Si/W des films est également réalisable en modifiant les doses de $W(CO)_6$ et de SiH_4 appliquées. Il est toutefois indispensable pour limiter la contamination des films de siliciure de tungstène en carbone et en oxygène à des valeurs inférieures à 3 %, d'effectuer le dépôt des laminates de tungstène à basse pression (0,22 Torr).

L'élaboration de films de siliciure de tungstène, riches en tungstène et faiblement contaminés s'avère tout de même problématique. Dans cette étude, les films enrichis en tungstène ($Si/W = 0,8$) étaient faiblement contaminés en carbone mais présentaient une contamination en oxygène supérieure à 15 %.

Différentes approches peuvent être envisagées pour tenter d'obtenir des films enrichis en tungstène et de pureté comparable à celle de films enrichis en silicium :

- ✓ Adopter les conditions opératoires du procédé de dépôt WSi-6, c'est à dire minimiser le temps d'exposition de $W(CO)_6$, et diminuer la dose de silane par l'intermédiaire d'une réduction du temps d'exposition du silane ou de sa pression partielle.
- ✓ Fractionner davantage le dépôt des laminates de tungstène pour limiter l'accumulation et le temps de résidence des radicaux carbonyles dans l'enceinte de dépôt.

III. APPLICATION EN TANT QU'ÉLECTRODE DE GRILLE

Les résultats électriques présentés dans cette section sont obtenus par tests C(V) avec des électrodes de grille en siliciure de tungstène préparées en fixant une forte pression de dépôt. Ces films, comme nous l'avons précédemment montré, sont donc fortement contaminés en oxygène et en carbone. L'épaisseur de l'électrode en siliciure de tungstène est égale à 40 nm.

Les structures MIS sont élaborées selon une architecture de type Damascène, de manière similaire à l'évaluation des propriétés électriques de films de tungstène et de nitrure de tungstène, présentée dans les chapitres précédents. Le recuit *forming-gas* (FGA), intervenant à la fin du procédé de fabrication de ces structures, est effectué à 425°C pendant 30 minutes.

III.1. Stabilité thermique sur oxyde mince

L'élaboration d'électrodes WSi_x à partir de $W(CO)_6$ pourrait permettre de s'affranchir de l'utilisation de WF_6 , précurseur standard pour préparer des films métalliques à base de tungstène. L'inconvénient majeur de ce précurseur est la présence potentielle de fluor résiduel dans l'électrode de grille, qui peut diffuser sous l'effet d'un recuit à haute température et provoquer l'augmentation de l'EOT du diélectrique de grille.

Cette dégradation a notamment été observée, lors de l'évaluation au CEA-Leti, d'électrodes de grille WSi_x enrichies en tungstène, déposées à partir de WF_6 et de dichlorosilane sur un oxyde mince SiO_2 . L'augmentation d'EOT observée après recuit à 800°C pendant 1 minutes sous N_2 est proche de 0,8 nm pour un oxyde SiO_2 dont l'épaisseur initiale est de 2,4 nm. Cette dégradation de l'EOT du diélectrique de grille a pu être corrélée par des analyses SIMS à la diffusion de fluor dans l'oxyde mince [Sidi Ali Cherif 04].

Afin de vérifier l'intérêt que pourrait procurer l'utilisation du précurseur $W(CO)_6$ en remplacement du précurseur WF_6 , nous avons donc évalué la stabilité thermique de l'EOT d'un condensateur MIS constitué d'une électrode $WSi_{1,5}$, enrichie en tungstène, déposé sur un oxyde mince SiO_2 . Signalons que le film $WSi_{1,5}$ dont les propriétés physiques ont été étudiées dans la première section de ce chapitre, est fortement contaminé en oxygène et en carbone, du fait de la forte pression fixée pendant la croissance des laminates de tungstène.

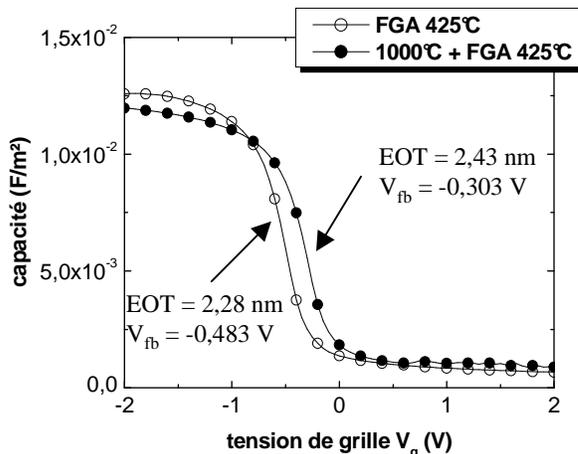


Figure 4-18 : Caractéristiques C(V) d'un empilement $WSi_{1,5}$ 40 nm/ SiO_2 2 nm/Si-p avec et sans recuit à 1000°C-10 sec.- N_2 avant recuit FGA

La comparaison des analyses C(V) de l'empilement $SiO_2/WSi_{1,5}$, avec et sans recuit à 1000°C pendant 10 secondes sous N_2 (Figure 4-18), révèle que l'augmentation de l'EOT au cours du recuit est limitée à 0,15 nm, ce qui confirme l'intérêt des films de siliciure de tungstène préparés à partir du précurseur $W(CO)_6$. Par contre, on remarque que la tension de bandes plates augmente de 180 mV après recuit à 1000°C, ce qui pourrait être lié à la forte teneur du film en oxygène.

III.2. Evaluation du travail de sortie effectif d'une électrode en siliciure de tungstène en fonction du diélectrique de grille

Le travail de sortie effectif d'une électrode WSi_x , de stoechiométrie Si/W égale à 4, a été déterminé à partir de la relation entre la tension de bandes plates et l'EOT (Equation 1-7), mesurées par tests C(V), en utilisant la technique du biseau d'oxyde pour obtenir des condensateurs à épaisseur d'isolant de grille variable. Le travail de sortie effectif de cette électrode a été évalué après recuit *forming-gas*, sur différents diélectriques de grille :

- ✓ Oxyde de silicium SiO_2 (biseau d'oxyde) préparé par oxydation thermique du substrat silicium à $950^\circ C$.
- ✓ Oxyde d'hafnium HfO_2 préparé par ALD et recuit à $600^\circ C$ pendant 1 minute sous N_2 . L'épaisseur du film de HfO_2 déposé sur le biseau d'oxyde est de 4 nm.
- ✓ Silicate d'hafnium $Hf_{1-x}Si_xO_yN_z$ préparé par MOCVD, de stoechiométrie Hf/Si égale à 60/40 et nitruré sous une pression NH_3 égale à 2 Torr, à $700^\circ C$ pendant 10 minutes. L'épaisseur du film de silicate d'hafnium déposé sur le biseau d'oxyde est égale à 3,5 nm.

Les tracés $V_{fb}=f(EOT)$, obtenus à partir de tests C(V) des empilements précédemment décrits, sont linéaires (Figure 4-19). La densité de charges fixes Q_{f0} , situées à l'interface Si/ SiO_2 , augmente fortement lorsqu'un film de silicate d'hafnium est déposé sur le biseau d'oxyde puis nitruré sous ammoniac par rapport au cas où le diélectrique de grille est uniquement constitué de SiO_2 . Cet écart de Q_{f0} correspond toutefois à celui observé lors de l'étude d'électrode de grille en tungstène pur ou en nitrure de tungstène, et pourrait être lié à la diffusion d'espèces liées à l'ammoniac dans le biseau d'oxyde.

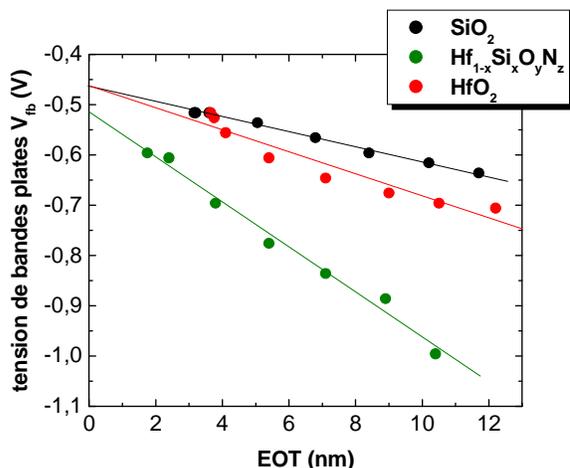


Figure 4-19 : Extraction du travail de sortie effectif d'une électrode WSi_4 déposée sur différents diélectriques de grille à partir de tracés $V_{fb} = f(EOT)$, après recuit FGA à $425^\circ C$.

La valeur du travail de sortie effectif de l'électrode WSi_4 , déterminée à partir de l'extrapolation linéaire à l'origine des relations $V_{fb}=f(EOT)$, est égale sur SiO_2 à 4,54 V et à 4,48 V sur diélectriques *high-k*. Notons toutefois que dans le cas de l'évaluation d'une électrode de grille WSi_x déposée sur silicate d'hafnium nitruré, la contribution des charges Q_{f1} (situées à l'interface $SiO_2/Hf_{1-x}Si_xO_yN_z$) sur la valeur de tension de bandes plates mesurée est inconnue.

Ces valeurs de travail de sortie effectif d'une électrode de grille en siliciure de tungstène enrichie en silicium sont en accord avec les résultats présentés par Maîtrejean et al., dans le cas d'une électrode $WSi_{2,4}$, déposée, à partir de WF_6 et de dichlorosilane, sur SiO_2 et HfO_2 [Maîtrejean 03].

Le travail de sortie effectif d'une électrode en siliciure de tungstène est donc peu dépendant du diélectrique de grille sur lequel elle est déposée. Il est proche de 4,5 V et diffère par contre

significativement des valeurs des travaux de sortie effectifs, de l'ordre de 5 V, que nous avons déterminées précédemment pour des électrodes de grille de type W et WN_x .

III.3. Impact de la composition des films sur le travail de sortie effectif

Afin de déterminer l'influence de la stoechiométrie d'un film de siliciure de tungstène sur son travail de sortie effectif, nous avons effectué des mesures $C(V)$ de capacités MIS constituées par des films $WSi_{1,5}$ et WSi_3 déposés sur le biseau d'oxyde SiO_2 (Figure 4-20). Les empilements ont alors été testés avec ou sans recuit à $1000^\circ C$ pendant 10 secondes sous N_2 , étape insérée avant le recuit *forming-gas* final effectué à $425^\circ C$.

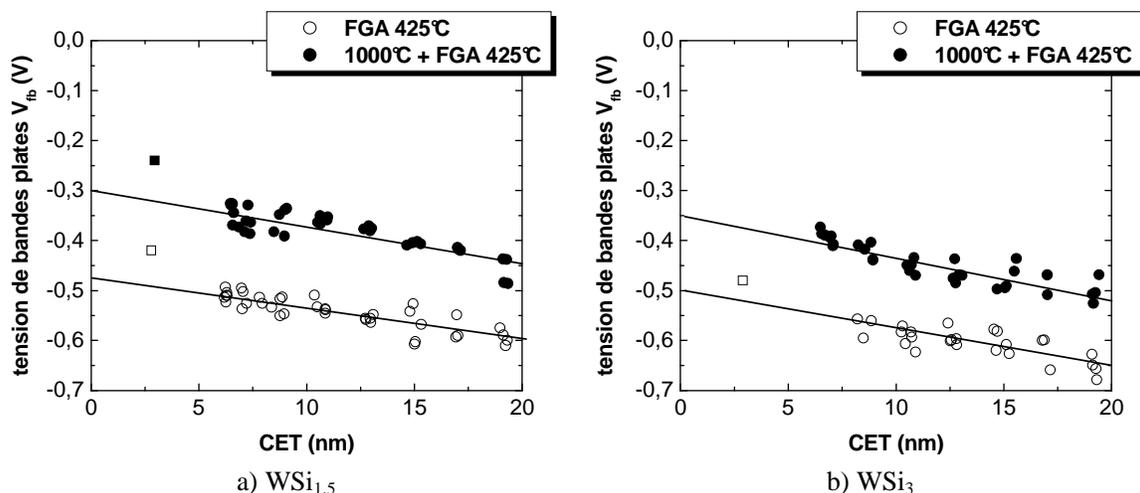


Figure 4-20 : Comparaison du travail de sortie effectif d'électrodes de grille WSi_x déposées sur SiO_2 en fonction de la stoechiométrie des films Si/W , avec ou sans recuit à $1000^\circ C$ pendant 10 secondes sous N_2 avant le recuit FGA final.

Que ce soit avec ou sans recuit haute température, le travail de sortie effectif d'un film de siliciure de tungstène déposé sur SiO_2 semble peu dépendant de sa stoechiométrie (Tableau 4-8). Les écarts mesurés sont inférieurs ou égaux à 50 mV et le travail de sortie effectif le plus faible est obtenu dans le cas de l'électrode enrichie en silicium.

	Recuit FGA $425^\circ C$	Recuit $1000^\circ C$ + FGA $425^\circ C$
$WSi_{1,5}$	4,52 V	4,7 V
WSi_3	4,5 V	4,65 V

Tableau 4-8 : Travail de sortie effectif d'électrodes de grille WSi_x déposées sur SiO_2 en fonction de la stoechiométrie des films Si/W , avec ou sans recuit à $1000^\circ C$ pendant 10 secondes sous N_2 avant le recuit FGA final.

Les valeurs déterminées pour les empilements non recuits à $1000^\circ C$ sont également comparables avec le travail de sortie effectif d'un film de stoechiométrie Si/W égale à 4, discuté précédemment.

Après recuit à $1000^\circ C$, le travail de sortie effectif des électrodes en siliciure de tungstène, fortement contaminées en carbone et en oxygène, augmente jusqu'à des valeurs comprises entre 4,65 et 4,7 V, indépendamment de la stoechiométrie des films, pour des valeurs Si/W inférieures ou égales à 3.

En revanche, dans le cas où l'électrode de grille est davantage enrichie en silicium (Si/W égal à 4), le travail de sortie effectif du film de siliciure de tungstène diminue après recuit à 1000°C (Figure 4-21).

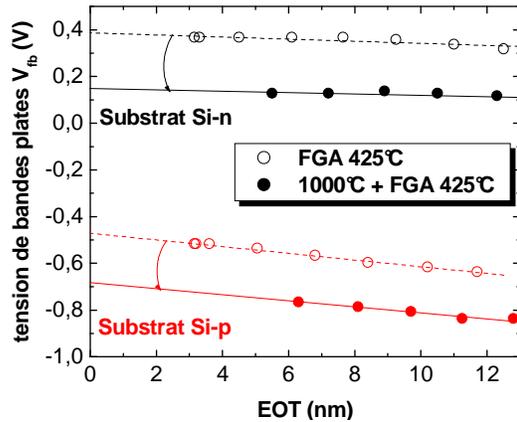


Figure 4-21 : Extraction du travail de sortie effectif d'un film de siliciure de tungstène WSi_4 déposé sur SiO_2 , sur substrat Si dopé de type n et de type p, avec ou sans recuit à 1000°C

Les tests C(V) sont alors réalisés lorsque l'électrode est déposée sur SiO_2 , en utilisant des substrats silicium dopés de type n et p. Le travail de sortie effectif de l'électrode WSi_4 , recuite à 1000°C, atteint alors une valeur comprise entre 4,32 et 4,37 V (Tableau 4-9).

	Substrat Si-n	Substrat Si-p
Recuit FGA 425°C	4,6 V	4,54 V
Recuit 1000°C + FGA 425°C	4,37 V	4,32 V

Tableau 4-9 : Stabilité thermique du travail de sortie effectif d'une électrode de grille WSi_4 déposée sur SiO_2 et évalué sur substrats silicium dopés de type n et p

Cette valeur est relativement proche du résultat rapporté par Nakajima et al. (4,3 V), pour un film de stoechiométrie équivalente (Si/W = 3,9), déposé sur $SiON$ à partir de WF_6 [Nakajima 05]. Les électrodes de siliciure de tungstène, enrichies en silicium, présentent alors un certain intérêt pour les transistors nMOS où l'on vise un travail de sortie compris entre 4,1 et 4,3 V.

Il semble donc possible de moduler le travail de sortie effectif d'une électrode de grille en siliciure de tungstène en fonction de sa stoechiométrie. Cette modulation pourrait être inhibée, dans le cas des films dont la stoechiométrie Si/W est inférieure à 3, par la présence importante de carbone et d'oxygène qui limite la formation de phases cristallines de siliciure de tungstène.

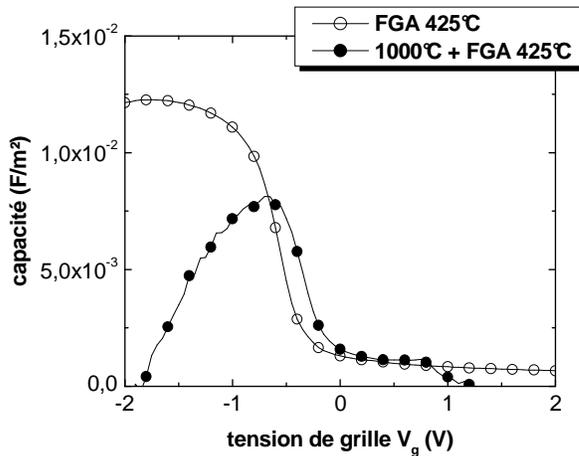


Figure 4-22 : Caractéristiques C(V) d'un empilement WSi_3 40 nm/ SiO_2 2 nm/Si-p avec ou sans recuit à 1000°C-10 sec.- N_2 avant recuit FGA

Ces résultats préliminaires encourageants doivent être pondérés par l'analyse électrique de structures MIS, constituées d'un diélectrique de grille mince sur lequel est déposé une électrode WSi_x enrichie en silicium (Figure 4-22). Les courbes $C(V)$ de ces empilements ne sont en effet pas exploitables après recuit à $1000^\circ C$.

Les hypothèses les plus probables pour expliquer cette défektivité, dans le cas où le condensateur MIS est constitué d'un diélectrique mince, sont :

- ✓ l'apparition de contraintes internes induites par le changement de phase, WSi_2 hexagonal à WSi_2 tétragonal, du film de siliciure de tungstène fortement enrichi en silicium, lors du recuit à $1000^\circ C$,
- ✓ la ségrégation du silicium en excès à l'interface avec le diélectrique SiO_2 (Figure 4-9).

Des résultats complémentaires nécessitent donc d'être obtenus afin de statuer sur la modulation du travail de sortie effectif des films de siliciure de tungstène et sur leur intérêt en tant qu'électrode de grille pour les transistors nMOS. Dans cette perspective, la caractérisation électrique des films de siliciure de tungstène, préparés en réduisant la pression totale lors du dépôt des laminates de tungstène, pourrait apporter certaines réponses puisque ces films sont faiblement contaminés et davantage cristallins.

IV. APPLICATION EN TANT QUE BARRIERE DE DIFFUSION

Dans le but d'intégrer des électrodes de grille en nitrure de tungstène, nous avons précédemment montré qu'il était nécessaire de protéger ces films pendant les traitements thermiques afin de limiter la dénudation ainsi que l'oxydation des électrodes. L'objectif final étant de pouvoir couvrir l'électrode de grille en nitrure de tungstène avec un film de silicium poly-cristallin, il s'avère nécessaire d'avoir recours à une barrière de diffusion, autre qu'un film de tungstène, étant donné l'incompatibilité des films de tungstène avec le Poly-Si.

Nous avons donc initié l'étude de films de siliciure de tungstène en tant que barrière de diffusion entre une électrode de grille en nitrure de tungstène et un film de Poly-Si, en se basant sur les travaux de Yamashita et al. qui montrent que l'empilement Poly-Si/ WSi_x / WN_x possède de meilleures propriétés électriques que l'empilement Poly-Si/ WN_x [Yamashita 04]. Les films de siliciure et de nitrure de tungstène sont alors déposés par PVD.

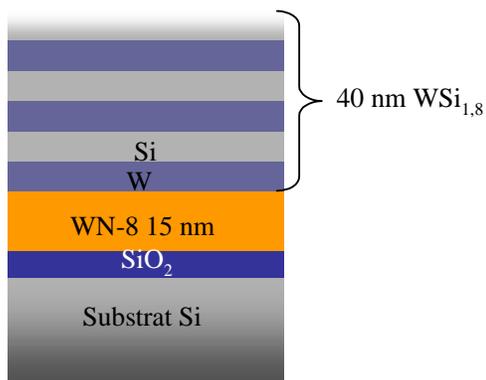


Figure 4-23 : Description schématique de l'empilement étudié : $WSi_{1,8}$ 40 nm/ $WN-8$ 15 nm/ SiO_2 2 nm/Si

Les travaux présentés dans cette section ont uniquement pour but de valider, dans un premier temps, l'intérêt que peut procurer un film de siliciure de tungstène en tant que *capping-layer*, déposé sur une électrode de grille en nitrure de tungstène, sans dépôt d'un film de Poly-Si (Figure 4-23).

Nous avons donc étudié les propriétés électriques de capacités MIS constituées d'un diélectrique mince SiO_2 de 2 nm d'épaisseur sur lequel est déposé un empilement WN-8 15 nm / $\text{WSi}_{1,8}$ 40 nm, avec et sans recuit à 1000°C précédant le recuit *forming-gas* à 425°C (Figure 4-24).

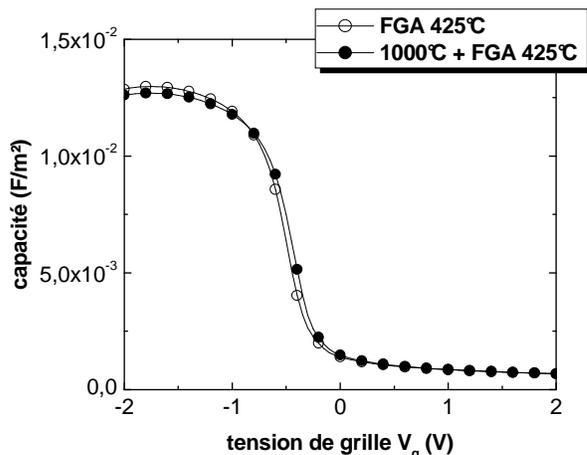


Figure 4-24 : Caractéristiques $C(V)$ d'un empilement $\text{WSi}_{1,8}$ 40 nm/WN-8 15 nm/ SiO_2 2 nm/Si-p avec et sans recuit à 1000°C -10 sec.- N_2 avant recuit FGA

Les condensateurs MIS ainsi constitués possèdent une excellente stabilité thermique puisque l'EOT n'augmente que de 0,05 nm après recuit à 1000°C et la tension de bandes plates ne varie que de 50 mV (Tableau 4-10). Les valeurs de tension de bandes plates mesurées sont toutefois inférieures à celles mesurées dans le cas d'un *capping-layer* en tungstène (Tableau 3-7).

	EOT [nm]	V_{fb} [V]	$\phi_{m, \text{eff}}$ apparent [V]
FGA 425°C	2,16	-0,483	4,53
1000°C + FGA 425°C	2,21	-0,433	4,58

Tableau 4-10 : Propriétés d'un empilement $\text{WSi}_{1,8}$ 40 nm/WN-8 15 nm/ SiO_2 2 nm/Si-p avec ou sans recuit haute température (1000°C / 10 sec. / N_2) avant recuit FGA

Les films de siliciure de tungstène permettent donc, d'après ces résultats préliminaires, d'améliorer la stabilité thermique d'électrode de grille en nitrure de tungstène, en limitant, la dénudation et la pénétration d'oxygène dans l'empilement de grille durant un recuit effectué à haute température. Afin de définir l'origine des différences de tension de bandes plates mesurées en fonction de la nature du *capping-layer* (tungstène ou siliciure de tungstène), il pourrait être nécessaire d'examiner l'influence des contraintes des films métalliques sur les propriétés électriques de capacités MIS.

V. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Au cours de ce chapitre, l'élaboration de films de siliciure de tungstène à partir de $\text{W}(\text{CO})_6$ et de silane a été réalisée en déposant par alternance des laminates de tungstène et de silicium, à 500°C . Afin de limiter la quantité d'oxygène et de carbone incorporée, il est indispensable d'effectuer la croissance des laminates de tungstène à basse pression. La stoechiométrie des films WSi_x peut ainsi être modulée en modifiant les doses d'exposition des précurseurs.

La croissance de films de siliciure de tungstène, enrichis en tungstène et exemptes d'oxygène, n'a toutefois pas été possible au cours de ces travaux, ce qui pourrait être liée à la présence résiduelle d'oxygène dans l'enceinte de dépôt après pyrolyse de $\text{W}(\text{CO})_6$ [Hamelmann 99].

Les caractérisations électriques effectuées ont permis de montrer que la stabilité thermique de capacités MIS constituées d'un oxyde mince est améliorée lorsque l'électrode WSi_x est déposée en utilisant le précurseur $\text{W}(\text{CO})_6$ au lieu du précurseur conventionnel WF_6 .

Le travail de sortie effectif des films WSi_x , préparés à partir de $W(CO)_6$, est compris entre 4,3 et 4,6 V, ce qui pourrait être intéressant pour des applications en tant qu'électrode de grille, principalement pour les transistors nMOS avancés, réalisés sur film mince de silicium (FDSOI, double grille).

Ces résultats électriques préliminaires ont toutefois été obtenus à partir de films fortement contaminés. De ce fait, il n'a pas été possible de mettre clairement en évidence l'influence de la stoechiométrie d'une électrode en siliciure de tungstène sur son travail de sortie effectif, comme l'avait montré Inoue et al dans le cas de films de siliciure de molybdène [Inoue 81]. La présence importante d'impuretés pourrait inhiber la cristallisation des couches minces WSi_x et écranter son impact sur les propriétés électriques des films.

Conclusion

Ce travail de thèse avait pour objectif d'évaluer la faisabilité et l'intérêt d'électrodes de grille à base de tungstène, élaborées par pyrolyse du précurseur hexacarbonyle de tungstène, $W(CO)_6$, par MOCVD ; ceci dans le but de remplacer les électrodes de grille conventionnelles en silicium polycristallin dopées pour les technologies CMOS avancées. Les électrodes de grille en Poly-Si présentent en effet un phénomène de déplétion de grille qui contribue à l'augmentation effective de l'épaisseur du diélectrique de grille.

Le contexte et les enjeux de la thématique de recherche d'électrodes de grille métalliques ont été présentés au cours du premier chapitre de ce manuscrit. Une telle évolution est loin d'être triviale car elle nécessite d'identifier deux électrodes de grille présentant des travaux de sortie en accord avec les tensions de seuil visées pour les transistors nMOS et pMOS. Il est de plus nécessaire que ces matériaux soient compatibles avec les procédés technologiques utilisés lors de la fabrication des dispositifs CMOS, ce qui implique une stabilité thermique élevée ainsi qu'une bonne compatibilité thermodynamique avec le diélectrique de grille. Ce dernier, à l'origine en SiO_2 , pourrait d'ailleurs être remplacé par des diélectriques à forte constante diélectrique, ce qui nécessite d'évaluer également les candidats de grille sur ces diélectriques alternatifs.

Nous avons donc choisi d'étudier des électrodes de grille à base de tungstène en se basant sur les travaux effectués par Ranade et al. relatifs à des électrodes de grille en molybdène dont le travail de sortie peut être modulé par implantation ionique. Cette approche permet en effet de n'utiliser qu'un seul métal de grille, ce qui simplifierait l'intégration d'électrodes métalliques dans un procédé de fabrication de dispositifs CMOS.

Le tungstène et le molybdène présentent de nombreuses similitudes : ils possèdent une forte anisotropie de travail de sortie ainsi qu'une excellente stabilité thermique, ce qui en fait d'excellents candidats pour les applications envisagées. Le tungstène a été préféré au molybdène parce que d'une part le tungstène est plus inerte sur diélectrique et que d'autre part sa fréquente utilisation pour les technologies DRAM nous permet d'identifier en avance de phase, les possibles points bloquants quant à son intégration. Les motivations quant au choix de la méthode de dépôt des films minces à base de tungstène, la CVD, et le précurseur utilisé, $W(CO)_6$, ont ensuite été explicitées.

Nous allons donc synthétiser ici les résultats expérimentaux et les analyses menées au cours de ces travaux puis finalement terminer sur quelques perspectives.

✓ *Propriétés physiques des films élaborés par pyrolyse de $W(CO)_6$*

Dans un premier temps, cette étude s'est intéressée à la croissance de films de tungstène. Nous avons montré qu'il était possible d'obtenir des films minces, relativement purs, cristallins et stables jusqu'à 1000°C. La contamination majeure de ces films est le carbone, dont la teneur est de l'ordre de 2 à 3 % alors que la concentration résiduelle d'oxygène est inférieure aux limites de détection des méthodes de caractérisation utilisées. Nous avons également constaté que la nucléation de ces films s'effectuait selon la direction cristalline [110].

La croissance de films de nitrure de tungstène à partir de $W(CO)_6$ et de NH_3 s'avère plus complexe à maîtriser car l'introduction d'ammoniac facilite la décomposition du précurseur organométallique. Ce phénomène conduit à l'obtention de films présentant une porosité importante qui favorise l'incorporation d'oxygène lors de leur exposition à l'air. Afin de limiter la croissance hétérogène et rapide des films de nitrure de tungstène, nous avons diminué le débit de $W(CO)_6$. Des résultats prometteurs ont été présentés puisque nous avons réussi à diminuer la vitesse de croissance et le taux d'oxygène incorporé. Ce taux reste toutefois compris entre 10 et 15% lorsque la croissance des films est effectuée sur SiO_2 .

La croissance et la stabilité thermique des films de nitrure de tungstène ont ensuite été comparées sur SiO_2 et sur diélectriques *high-k*, HfO_2 et $Hf_{1-x}Si_xO_yN_z$. Pour la première fois, nous avons démontré que la croissance cristalline et l'enrichissement des films de nitrure de tungstène en azote sont d'autant plus favorisés que le diélectrique sous-jacent contient de l'hafnium. La stabilité thermique des films de nitrure de tungstène déposés sur *high-k* est également supérieure à celle de films déposés sur SiO_2 . Cependant la perte d'azote des films lors d'un recuit, favorise l'incorporation de l'oxygène résiduel présent dans le bâti de recuit. Le dépôt d'un film métallique protecteur a été proposé pour que ce phénomène soit limité.

La croissance de films de siliciure de tungstène, à partir de $W(CO)_6$ et de SiH_4 a finalement été abordée. Ces films ont été préparés par dépôt alterné de laminates de tungstène et de silicium. Cette étude a montré qu'il était possible de moduler la stoechiométrie des films en ajustant la dose d'exposition des précurseurs. Il est toutefois indispensable d'effectuer le dépôt des laminates de tungstène à faible pression afin d'éviter l'incorporation excessive de carbone et d'oxygène, résultant d'une décomposition incomplète du précurseur $W(CO)_6$, qui limite la formation de phases de siliciure de tungstène. Nous avons ainsi pu obtenir des films enrichis en silicium (WSi_{2+x}) dont la contamination en carbone et en oxygène est de l'ordre de 2 à 4 %.

- ✓ *Travail de sortie effectif des électrodes à base de tungstène et stabilité thermique des modules de grille étudiés*

Les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse, concernant le travail de sortie effectif des électrodes de grille métalliques à base de tungstène, sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Electrode	Diélectrique	WF_{eff} [V]	EOT [nm]	V_{fb} [V]	$WF_{eff, app}$ [V]
W	SiO_2	5	2,77	0,81 (Si-n)	5
	ALD- HfO_2	5,1	1,94	-0,5	4,43
	$Hf_{1-x}Si_xO_y$ ⁽¹⁾	5,1	2,06	-0,12	4,88
	$Hf_{1-x}Si_xO_y$ ⁽²⁾	-	1,81	0,04	5,09
	$Hf_{1-x}Si_xO_yN_z$ ⁽¹⁾	4,75	1,52	-0,35	4,65
	$Hf_{1-x}Si_xO_yN_z$ ⁽²⁾	-	1,73	-0,12	4,93
WN_x (WN-8)	ALD- HfO_2	5,1	2,47	0,007	4,94
	$Hf_{1-x}Si_xO_y$ ⁽¹⁾	-	2,1	0,13	5,12
	$Hf_{1-x}Si_xO_yN_z$ ⁽¹⁾	5,13	1,8	-0,073	4,92
$WSi_{1,5}$	SiO_2	4,7	2,43	-0,3	4,7
WSi_4		4,32	-	-	-

Tableau récapitulatif des valeurs de travail de sortie des électrodes à base de tungstène (ép. = 40nm) après recuit $1000^\circ C/10sec./N_2$.

⁽¹⁾ SiO_2 0,6 nm/ $Hf_{1-x}Si_xO_y(N_z)$ 3,5 nm, ⁽²⁾ SiO_2 1 nm/ $Hf_{1-x}Si_xO_y(N_z)$ 1,5 nm

Le travail de sortie effectif, noté WF_{eff} , est obtenu à partir de l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire de la relation $V_{\text{fb}}=f(\text{EOT})$. Le travail de sortie effectif apparent, noté $WF_{\text{eff, app}}$, est calculé à partir de la valeur de V_{fb} (à faible EOT) sans tenir compte de la contribution des charges présentes dans le diélectrique de grille.

Le travail de sortie effectif d'une électrode en tungstène pur, déposé sur SiO_2 , est égal à 5 V, ce qui est attractif pour les transistors pMOS. Cette valeur est stable jusqu'à 1000°C et a été confirmée sur oxyde mince. Les valeurs déterminées lorsque l'électrode est déposée sur diélectriques *high-k*, HfO_2 et $\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_y$, sont comparables à la valeur extraite sur SiO_2 . Cependant, nous avons mis en évidence que :

- Pour des valeurs d'EOT de l'ordre de 15 Å, les valeurs de tension de bandes plates mesurées ne correspondent plus aux extrapolations linéaires des relations $V_{\text{fb}}=f(\text{EOT})$ établies. Cette observation peut être expliquée par l'existence de charges localisées dans l'oxyde piédestal chimique.
- La nitruration du diélectrique de grille sous-jacent (SiO_2 et $\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_y$) conduit également à une diminution des valeurs de tension de bandes plates mesurées, même si la stabilité thermique des modules de grille est alors améliorée.

Les films de nitrure de tungstène, contaminés en oxygène et déposés sur diélectrique *high-k*, présentent un travail de sortie effectif équivalent à celui d'une électrode de grille en tungstène. Nous avons mis en évidence que la pénétration d'oxygène, qui engendre l'augmentation de l'EOT du diélectrique de grille lors de recuit à haute température, peut être limitée par l'usage d'un film métallique protecteur déposé sur l'électrode en nitrure de tungstène.

Le travail de sortie effectif des films de siliciure de tungstène déposés sur SiO_2 , après recuit *forming-gas*, est proche de 4,5 V, ce qui est comparable au cas des films préparés à partir de WF_6 . Après recuit haute température, le travail de sortie effectif de films enrichis en silicium diminue pour atteindre une valeur proche de 4,3 V, ce qui pourrait être potentiellement intéressant pour les transistors nMOS. Nous avons également démontré que l'utilisation du précurseur $\text{W}(\text{CO})_6$ pour réaliser des films WSi_x permettait de limiter l'augmentation de l'EOT du diélectrique de grille lors de recuit à haute température, contrairement au cas du précurseur WF_6 .

✓ Perspectives

Les films de tungstène et de nitrure de tungstène, préparés à partir de $\text{W}(\text{CO})_6$, présentent donc des propriétés intéressantes pour les transistors pMOS alors que les résultats préliminaires obtenus lors de l'évaluation des films de siliciure de tungstène enrichis en silicium sont encourageants pour les transistors nMOS.

Suite à cette étude, différents axes de travail peuvent être dégagés :

Les résultats préliminaires obtenus, dans le cas des électrodes tungstène, en augmentant l'épaisseur de l'oxyde piédestal et en diminuant l'épaisseur du silicate d'hafnium sont encourageants afin de garantir un travail de sortie effectif, à faible EOT, en accord avec les valeurs extrapolées. Cette « modulation » du diélectrique de grille pourrait être un axe d'étude à poursuivre.

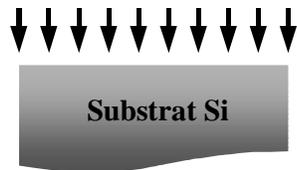
L'étude matériau concernant les films de siliciure de tungstène pourrait être poursuivie afin de vérifier s'il est possible d'obtenir des films enrichis en tungstène, exempts d'impuretés. Une attention particulière devra être portée sur les contraintes des films et leur évolution au cours de recuit haute température. Le travail de sortie effectif devra être déterminé et comparé aux valeurs rapportées dans le cas d'électrodes de tungstène pur et de siliciure de tungstène enrichie en silicium.

Dans l'optique de l'intégration d'un matériau de grille unique, il faudra déterminer s'il est possible de moduler le travail de sortie effectif d'électrodes de grille en nitrure ou en siliciure de tungstène, sans endommager le diélectrique de grille. On peut envisager l'implantation d'atomes étrangers ainsi que la diffusion d'atomes métalliques à partir d'un film protecteur.

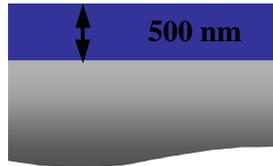
Pour conclure, ces travaux ont été réalisés à partir de condensateurs élaborés selon une architecture Damascène qui permet d'accéder rapidement aux propriétés des matériaux évalués, mais qui d'un point de vue industriel, reste difficilement applicable. Il convient donc de confirmer ces résultats en intégrant ces électrodes dans des transistors MOS élaborés de manière conventionnelle. Afin d'atteindre cet objectif, il est nécessaire d'étudier la gravure de ces matériaux ainsi que l'impact du dépôt des couches environnantes (espaces, Poly-Si...) sur la stabilité des électrodes.

A l'heure actuelle, les candidats les plus étudiés en tant qu'électrodes de grille métalliques sont les composés à base de tantale (Ta(Si)N, TaC) pour les transistors nMOS et les composés à base de ruthénium (Ru et RuO₂) et de molybdène (Mo et MoN) pour les transistors pMOS. Ces matériaux sont toutefois principalement déposés par des techniques PVD car la mise en œuvre de techniques CVD n'est pas encore suffisamment maîtrisée. Ces travaux de thèse ont donc sensiblement amélioré l'état de l'art puisque nous avons démontré la faisabilité d'électrodes de grille de type P⁺ à base de tungstène par CVD. Son utilisation fréquente en microélectronique représente de plus un avantage non négligeable du tungstène par rapport à ses concurrents car elle permet de bénéficier d'un savoir-faire existant quant à l'intégration de ce métal et de ses alliages dans les technologies CMOS avancées sur silicium.

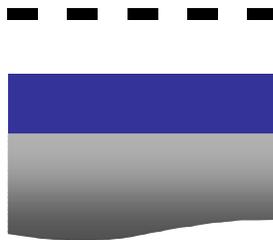
Annexe 1 : Schéma simplifié d'élaboration de cavités par un procédé Damascène



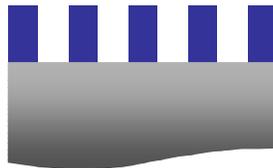
a) Implantation ionique
(bore ou phosphore)



b) Oxydation thermique



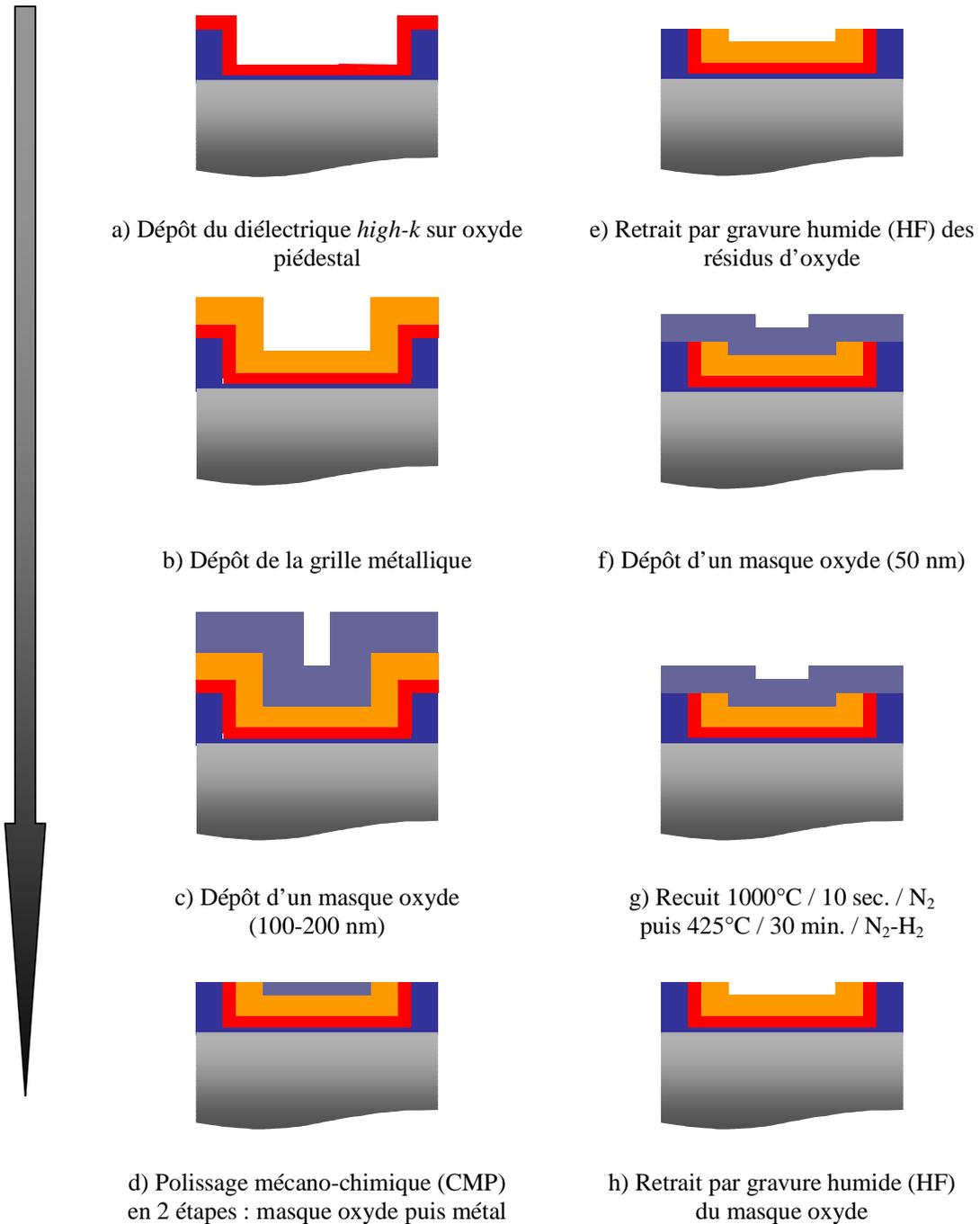
c) Lithographie



d) Gravure

Contrairement au schéma ci-dessus, qui n'est pas à l'échelle réelle, les cavités ainsi formées constituent des tranchées dans l'oxyde de silicium dont la hauteur de marche est de l'ordre de 500 nanomètres et dont la superficie peut varier entre 2500 et 7200 μm^2 (pour les structures testées au cours de ces travaux).

Annexe 2 : Elaboration de capacités MIS (Métal- Isolant-Semiconducteur) à partir de cavités Damascène



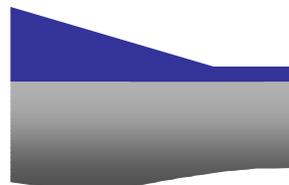
Annexe 3 : Formation d'un profil graduel d'épaisseur d'oxyde sur une plaque de silicium 200 mm (procédé biseau d'oxyde)



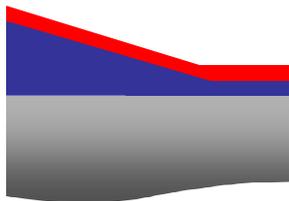
a) Oxydation thermique du substrat silicium à 950°C sous O₂ en présence d'HCl gazeux



b) Gravure humide (HF) : obtention du profil biseau



c) Ré-oxydation thermique à 950°C suivi d'un nettoyage de la surface SiO₂ avant le dépôt *high-k*



d) Dépôt du diélectrique *high-k*

Les plaques de silicium de 200 millimètres de diamètre présentent un profil d'épaisseur d'oxyde compris entre 4 et 14 nanomètres.

REFERENCES

A

- [Akasaka 99] **Y. Akasaka, K. Miyano, K. Nakajima, M. Takahashi, S. Tanaka, K. Suguro**
“Highly uniform low-pressure chemical vapor deposition (LP-CVD) of Si_3N_4 film on tungsten for advanced low-resistivity “polymetal” gate interconnects”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, 1999, pp.2385-2389
- [Amazawa 98] **T. Amazawa, H. Oikawa**
“Surface state generation of Mo gate metal oxide semiconductor devices caused by Mo penetration into gate oxide”, J. Electrochem. Soc., Vol. 145, 1998, pp. 1297-1303
- [Arena 85] **C. Arena**
«Tungstène LPCVD sélectif pour la métallisation des circuits intégrés », Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, France, 1985

B

- [Bchir 04] **O. J. Bchir, K. C. Kim, T. J. Anderson, V. Craciun, B. C. Brooks, L. McElwee-White**
“Effect of NH_3 on film properties of MOCVD tungsten nitride from $Cl_4(CH_3CN)W(N^iPr)$ ”, J. Electrochem. Soc., Vol. 151, 2004, pp. G697-G703
- [Bersuker 05] **G. Bersuker, J. Peterson, J. Barnett, A. Korkin, J. H. Sim, R. Choi, B. H. Lee, J. Greer, P. Lysaght, H. R. Huff**
“Properties of the interfacial layer in the high-k gate stack and transistor performance”, Electrochem. Soc. Proc., Vol. 2005-05, 2005, pp. 141-145
- [Beyers 84] **R. Beyers, R. Sinclair, M. E. Thomas**
“Phase equilibria in thin-film metallizations”, J. Vac. Sci. Tech. B, Vol. 2, 1984, pp. 781-784
- [Blanquet 97] **E. Blanquet, A.-M. Dutron, V. Ghetta, C. Bernard, R. Madar**
« Evaluation of LPCVD Me-Si-N (Me = Ta, Ti, W, Re) diffusion barriers for Cu metallizations », Microelec. Eng., Vol. 37/38, 1997, pp. 189-195
- [Blin 03] **D. Blin**
“Croissance et propriétés de films minces de HfO_2 déposés par Atomic Layer Deposition pour des applications microélectroniques”, Thèse de doctorat, IEM Université Montpellier II, France, 2003
- [Buchanan 98] **D. A. Buchanan, F. R. McFeely, J. J. Yurkas**
« Fabrication of midgap metal gates compatible with ultrathin dielectrics », Appl. Phys. Lett., Vol. 73, 1998, pp. 1676-1678

C

- [Cabral 04] **C. Cabral, Jr., C. Lavoie, A. S. Ozcan, R. S. Amos, V. Narayanan, E. P. Gusev, J. L. Jordan-Sweet, J. M. E. Harper**
“Evaluation of thermal stability for CMOS gate metal materials”, J. Electrochem. Soc., Vol. 151, 2004, pp. 283-287

- [Chang 00] **L. Chang, S. Tang, T. J. King, J. Bokor, C. Hu**
«*Gate length scaling and threshold voltage control of double gate MOSFETs*», IEDM Tech. Dig., 2000, pp. 719-722
- [Chow 85] **T. P. Chow, A. J. Steckl**
«*A critique of refractory gate applications for MOS VLSI*», VLSI Electronics, Microstructure science, Vol. 9, 1985, pp. 37-91
- [Claflin 98] **B. Claflin, M. Binger, G. Lucovsky**
«*Interface studies of tungsten nitride and titanium nitride composite metal gate electrodes with thin dielectric layers*», J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 16, 1998, pp. 1757-1761

D

- [De 00] **I. De, D. Johri, A. Srivastava, C. M. Osburn**
«*Impact of gate work function on device performance at the 50 nm technology node*», Solid-State Electron., Vol. 44, 2000, pp. 1077-1080
- [Dey 04] **S. K. Dey, J. Goswami, D. Gu, H. de Waard, S. Marcus, C. Werkhoven**
«*Ruthenium films by digital chemical vapour deposition: selectivity, nanostructure, and work function*», Appl. Phys. Lett., Vol. 84, 2004, pp. 1606-1608
- [d'Heurle 80] **F. M. d'Heurle, C. S. Petersson, M. Y. Tsai**
«*Observations on the hexagonal form of MoSi₂ and WSi₂ films produced by ion implantation and on related snowplow effects*», J. Appl. Phys., Vol. 51, 1980, pp. 5976-5980
- [Dutron 96] **A.-M. Dutron**
«*Dépôts LPCVD de siliciures ternaires Me-Si-N (Me = Re, W, Ti, Ta) pour des applications en microélectronique*», Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, France, 1996

F

- [Fall 01] **C. J. Fall, N. Bingelli, A. Baldereschi**
«*Theoretical maps of work-function anisotropies*», Phys. Rev. B, Vol. 65, 2001, pp. 045401-06
- [Fillot 05] **F. Fillot**
«*Elaboration de grilles à base de matériau métallique pour des filières CMOS avancées*», Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, France, 2005
- [Foran 05] **B. Foran, J. Barnett, P. S. Lysaght, M. P. Agustin, S. Stemmer**
«*Characterization of advanced gate stacks for Si CMOS by electron energy-loss spectroscopy in scanning transmission electron microscopy*», J. Elec. Spectroscopy and Related Phenomena, Vol. 143, 2005, pp. 149-158

G

- [Gelatt 74] **C. D. Gelatt, Jr., H. Ehrenreich**
«*Charge transfer in alloys : AgAu*», Phys. Rev. B, Vol. 10, 1974, pp. 398-415
- [Gotoh 03] **Y. Gotoh, H. Tsuji, J. Ishikawa**
«*Measurement of work function of transition metal nitride and carbide thin films*», J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 21, 2003, pp. 1607-1611

H

- [Hamelmann 99] **F. Hamelmann, S. H. A. Petri, A. Klipp, G. Haindl, J. Hartwich, L. Dreeskornfeld, U. Kleineberg, P. Jutzi, U. Heinzmann**
« *W/Si multilayers deposited by hot-filament MOCVD* », Thin Solid Films, Vol. 338, 1999, pp. 70-74
- [Hara 88] **T. Hara, T. Miyamoto, T. Yokoyama**
« *Deposition of tungsten silicide films by the chemical vapor reaction of dichlorosilane and tungstenhexafluoride* », Jap. J. Appl. Phys., Vol. 27, 1988, pp. L1812-L1814
- [Harper 97] **J. M. E. Harper, K. P. Rodbell, E. G. Colgan, R. H. Hammond**
« *Control of in-plane texture of body centered cubic metal thin films* », J. Appl. Phys., Vol. 82, 1997, pp. 4319-4326
- [Heine 65] **V. Heine**
« *Theory of surface states* », Phys. Rev., Vol. 138, 1965, pp. 1689-1696
- [Hobbs 04] **C. C. Hobbs, L. R. C. Fonseca, A. Knizhnik, V. Dhandapani, S. B. Samavedam, W. J. Taylor, J. M. Grant, L. G. Dip, D. H. Triyoso, R. I. Hedge, D. C. Gilmer, R. Garcia, D. Roan, M. L. Lovejoy, R. S. Rai, E. A. Hebert, H.-H. Tseng, S. G. H. Anderson, B. E. White, P. J. Tobin**
« *Fermi-level pinning at the polysilicon/metal oxide interface* », IEEE Trans. Elec. Dev., Vol. 51, 2004, pp.971-984
- [Hollinger 79] **G. Hollinger**
« *Structures chimique et électronique des oxydes de silicium SiO₂ et SiO_x et de quelques oxydes et bronzes de tungstène cristallisés et amorphes étudiés par spectroscopie de photoélectrons* », Thèse de doctorat, Université Claude Bernard – Lyon 1, 1979
- [Haigh 95] **J. Haigh, G. Burkhardt, K. Blake**
« *Thermal decomposition of tungsten hexacarbonyl in hydrogen, the production of thin tungsten-rich layers, and their modification by plasma treatment* », J. Cryst. Growth, Vol. 155, 1995, pp. 266-271

I

- [Inoue 81] **S. Inoue, N. Toyokura, T. Nakamura, H. Ishikawa**
« *Phosphorus-doped molybdenum silicide films for LSI applications* », J. Electrochem. Soc., Vol. 128, 1981, pp. 2402-2409
- [Iwata 84] **S. Iwata, N. Yamamoto, N. Kobayashi, T. Terada, T. Mizutani**
« *A new tungsten gate process for VLSI applications* », IEEE Trans. Elec. Dev., Vol. ED-31, 1984, pp.1174-1179

J

- [Jha 04] **R. Jha, J. Gurganos, Y. H. Kim, R. Choi, J. Lee, V. Misra**
« *A capacitance-based methodology for work function extraction of metals on high-k* », IEEE Elec. Dev. Lett., Vol. 25, 2004, pp. 420-423
- [Joubert 87] **P. Joubert, B. Loisel, Y. Chouan, L. Haji**
« *The effect of low pressure on the structure of LPCVD polycrystalline silicon films* », J. Electrochem. Soc., Vol. 134, 1987, pp. 2541-2544

K

- [Kaplan 70] **L. H. Kaplan, F. M. d'Heurle**
« *The deposition of molybdenum and tungsten films from vapor decomposition of carbonyls* », J. Electrochem. Soc., Vol. 117, 1970, pp.693-700
- [Kelsey 99] **J. E. Kelsey, C. Goldberg, G. Nuesca, G. Peterson, A. E. Kaloyeros, B. Arkles**
“*Low temperature metal-organic chemical vapor deposition of tungsten nitride as diffusion barrier for copper metallization*”, J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 17, 1999, pp. 1101-1104
- [Kim 90] **K. T. Kim, L. G. Kang, T. S. Park, Y. S. Shin, J. K. Park, C. J. Lee, C. G. Hwang, D. Chin, Y. E. Park**
“*Tungsten silicide/titanium nitride compound gate for submicron CMOSFET*”, VLSI Tech. Dig., 1990, pp. 115-116
- [Kim 05] **S.-H. Kim, E.-S. Hwang, S.-C. Ha, S.-H. Pyi, H.-J. Sun, J.-W. Lee, N. Kawk, J.-K. Kim, H. Sohn, J. Kim**
“*Characterizations of pulsed chemical vapor deposited-tungsten thin films for ultrahigh aspect ratio W-plug process*”, J. Electrochem. Soc., Vol. 152, 2005, pp.408-417
- [Kittel 98] **C. Kittel**
« *Physique de l'état solide* », 7^{ème} édition, Dunod, 1998
- [Kittl 05] **J. A. Kittl, A. Lauwers, M. A. Pawlak, C. Demeurisse, K. G. Anil, A. Veloso, M. J. H. van Dal, T. Schram, B. Brijs, M. Kaiser, S. Kubicek, J. Cunniffe, R. Verbeeck, C. Vrancken, S. Biesemans, K. Maex**
« *Materials issues of Ni fully silicided (FUSI) gates for CMOS applications* », Electrochem. Soc. Proc., Vol. 05, 2005, pp. 225-232
- [Klaus 00] **J. W. Klaus, S. J. Ferro, S. M. George**
“*Atomically controled growth of tungsten and tungsten nitride using sequential surface reaction*”, Appl. Surf. Sci., Vol. 162-163, 2000, pp. 479-491
- [Kodas 94] **T. T. Kodas, M. J. Hampden-Smith**
« *The chemistry of metal CVD* », The British Library, 1994

L

- [Lai 00] **K. K. Lai, H. H. Lamb**
« *Tungsten chemical vapor deposition using tungsten hexacarbonyl : microstructure of as-deposited and annealed films* », Thin Solid Films, Vol. 370, 2000, pp.114-121
- [Larrieu 04] **G. Larrieu**
« *Elaboration et caractérisation de transistors MOS Schottky en régime nanométrique* », Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, France, 2004
- [Learn 85] **A. J. Learn, D. W. Foster**
« *Resistivity, grain size, and impurity effects in chemically vapor-deposited tungsten films* », J. Appl. Phys., Vol. 58, 1985, pp. 2001-2007
- [Lee 94] **C. W. Lee, Y. T. Kim, J. Y. Lee**
« *New method to improve thermal stability in the interface of silicon and tungsten by the interposition of plasma deposited tungsten nitride thin film* », Appl. Phys. Lett., Vol. 64, 1994, pp. 619-621

- [Lee 00] **B. H. Lee, K. S. Lee, D. K. Sohn, J. S. Byun, C. H. Han, J. S. Park, S. B. Han, J. W. Park**
« *In situ barrier formation using rapid thermal annealing of a tungsten nitride/polycrystalline silicon structure* », Appl. Phys. Lett., Vol. 76, 2000, pp. 2538-2540
- [Lee 02] **J. Lee, H. Zhong, Y. –S. Suh, G. Heuss, J. Gurganus, B. Chen, V. Misra**
“*Tunable Work Function Dual Metal Gate Technology for Bulk and Non-Bulk CMOS*”, IEDM Tech. Dig. 2002, pp. 467-470
- [Lee 04] **B. H. Lee, K. Yong**
« *MOCVD of tungsten nitride films using $W(CO)_6$ and NH_3 for Cu diffusion barrier* », J. Electrochem. Soc., Vol. 151, 2004, pp. 594-597
- [Ligot 01] **J. Ligot, S. Benayoun, J. J. Hantzpergue**
« *Characterization and modeling of electrical resistivity of sputtered tungsten films* », J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 19, 2001, pp. 798-804
- [Lilienfeld 28] **J. E. Lilienfeld**
“*Device for controlling electric current*”, U.S. patent 1 900 018. Application filed Mar. 28, 1928, granted Mar. 7, 1933
- [Lim 04] **K. Y. Lim, J. H. Lee, H. J. Cho, J. G. Oh, B. S. Hong, S. A. Jang, Y. S. Kim, H. S. Yang, H. C. Sohn**
“*Impact of In situ NH_3 preannealing on sub-100 nm tungsten polymetal gate electrode during the sealing nitride formation*”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 43, 2004, pp. 1829-1832
- [Liu 02] **F. Liu**
« *Self-assembly of three-dimensional metal islands : nonstrained versus strained islands* », Phys. Rev. Lett., Vol. 89, 2002, pp. 246105-1-4
- [Lu 00a] **Q. Lu, Y. C. Yeo, P. Ranade, H. Takeuchi, T. -J. King, C. Hu, S. C. Song, H. F. Luan, D. L. Kwong**
« *Dual-metal gate technology for deep-submicron CMOS transistors* », VLSI Tech. Dig., 2000, pp. 72-73
- [Lu 00b] **Q. Lu, R. Lin, P. Ranade, Y. C. Yeo, X. Meng, H. Takeuchi, T. –J. King, C. Hu, H. Luan, S. Lee, W. Bai, C. H. Lee, D. L. Kwong, X. Guo, X. Wang, T. P. Ma**
“*Molybdenum metal gate MOS technology for post- SiO_2 gate dielectrics*”, IEDM Tech. Dig., 2000, pp. 641-644

M

- [Maiti 98] **B. Maiti, P. J. Tobin, C. Hobbs, R. I. Edge, F. Huang, D. L. O’Meara, D. Jovanic, M. Mendicino, J. Chen, D. Connely, O. Adetutu, J. Motgab, J. Candelaria, L. B. La**
“*PVD TiN metal gate MOSFETS on bulk silicon and fully depleted silicon on insulator (FDSOI) substrates for deep sub-quarter micron CMOS technology*”, IEDM Tech. Dig., 1998, pp.781-784
- [Maîtrejean 03] **S. Maîtrejean, S. Allegret, F. Fillot, T. Farjot, B. Guillaumot, G. Passemard**
“*Study of work function of CVD WSi_x thin film on high-k dielectric*”, MRS, Boston, USA, 2003
- [Matsushashi 88] **H. Matsushashi, S. Nishikawa, S. Ohno**
“*Evaluation of Laser CVD tungsten for gate electrode*”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 27, 1988, pp. L2161-L2163

- [Matsuhashi 94] **H. Matsuhashi, S. Nishikawa**
“Optimum Electrode Materials for Ta₂O₅ Capacitors for High- and Low-Temperature Processes”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, 1994, pp. 1293-1297
- [Michaelson 77] **H. B. Michaelson**
« The work function of the elements and its periodicity », J. Appl. Phys, Vol. 48 , No. 11, 1977, pp. 4729-4733
- [Michaelides 03] **A. Michaelides, P. Hu, M. H. Lee, A. Alavi, D. A. King**
“Resolution of an ancient surface science anomaly : work function change induced by N adsorption on W (100)”, Phys. Rev. Lett., Vol. 90, 2003, pp. 246103-1-4
- [Misra 01] **V. Misra, G. P. Heuss, H. Zhong**
« Use of metal-oxide-semiconductor capacitors to detect interactions of Hf and Zr gate electrodes with SiO₂ and ZrO₂ », Appl. Phys. Lett., Vol. 78, 2001, pp. 4166-4168
- [Mönch 87] **W. Mönch**
«Role of virtual gap states and defects in metal semiconductor contact», Phys. Rev. Lett., Vol. 58, 1987, pp. 1260-1263
- [Moriwaki 01] **M. Moriwaki, T. Yamada**
« Influence of residual chlorine in CVD-TiN gate electrode on the gate oxide reliability in multiple-thickness oxide technology », Jpn. J. of Appl. Phys., Vol. 40, 2001, pp. 2679-2684

N

- [Nakajima 05] **K. Nakajima, H. Nakazawa, K. Sekine, K. Matsuo, T. Saito, T. Katata, K. Suguro, Y. Tsunashima**
« Highly reliable metal gate nMOSFETs by improved CVD-WSi_x films with ϕ_m 4.3eV », IEEE Preprint, 2005

P

- [Park 02] **D. G. Park, K. Y. Lim, H. J. Cho, T. H. Cha, I. S. Yeo, J. S. Roh, J. W. Park**
“Impact of atomic layer deposited TiN on the gate oxide quality of W/TiN/SiO₂/Si metal-oxide-semiconductor structures”, Appl. Phys. Lett, Vol. 80, 2002, pp. 2514-2516
- [Park 04] **D. G. Park, Z. J. Luo, N. Edleman, W. Zhu, P. Nguyen, K. Wong, C. Cabral, P. Jamison, B. H. Lee, A. Chou, M. Chudzik, J. Bruley, O. Gluschenkov, P. Ronsheim, A. Chakravarti, R. Mitchell, V. Ku, H. Kim, E. Duch, P. Kozlowski, C. D’Emic, V. Narayanan, A. Steegen, R. Wise, R. Jammy, R. Rengarajan, H. Ng, A. Sekiguchi, C. H. Wann**
« Thermally robust dual-work function ALD-MN_x MOSFETs using conventional CMOS process flow », VLSI Tech. Dig., 2004, pp.186-187
- [Park 05] **D. G. Park, T. K. Kim**
« Effects of fluorine and chlorine on the gate oxide integrity of W/TiN/SiO₂/Si metal-oxide-semiconductor structure », Thin Solid Films, Vol. 483, 2005, pp. 232-238
- [Polishchuck 02] **I. Polishchuk, P. Ranade, T.-J. King, C. Hu**
“Dual Work Function Metal Gate CMOS Transistors Fabricated by Ni-Ti Interdiffusion“, IEDM Tech. Dig. 2002, pp. 200-202
- [Preisler 04] **E. J. Preisler, S. Guha, M. Copel, N. A. Bojarczuk, M. C. Reuter, E. Gusev**
“Interfacial oxide formation from intrinsic oxygen in W-HfO₂ gated silicon field-effect transistors”, Appl. Phys. Lett., Vol. 85, 2004, pp. 6230-6232

R

- [Ramberg 00] **C. E. Ramberg, E. Blanquet, M. Pons, C. Bernard, R. Madar**
“Application of equilibrium thermodynamics to the development of diffusion barriers for copper metallization”, *Microelec. Eng.*, Vol. 50, 2000, pp. 357-368
- [Ranade 02] **P. Ranade, Y.-K. Choi, D. Ha, A. Agarwal, M. Ameen and T.-J. King**
“Tunable Work Function Molybdenum Gate Technology for FDSOI-CMOS”, *IEDM 2002*, pp. 363-366
- [Renault 01] **O. Renault**
“Analyse AR-XPS de couches ultra-minces d’HfO₂ préparées par ALCVD», *Compte-rendu interne CEA-LETI n°014211*, 2001
- [Roberson 98] **S. L. Roberson, D. Finello, R. F. Davis**
« Phase control of Mo_xN films via chemical vapor deposition », *Thin Solid Films*, Vol. 324, 1998, pp. 30-36
- [Robertson 00] **J. Robertson**
«Band offsets of wide band gap oxides and implications for future electronic devices», *J. Vac. Sci. Tech. B*, Vol. 18, 2000, pp. 1785-1791

S

- [Samavedam 02] **S. B. Samavedam, L. B. La, J. Smith, Dakshina-Murthy, E. Luckowski, J. Schaeffer, M. Zavala, R. Martin, V. Dhandapani, D. Triyoso, H. H. Tseng, P. J. Tobin, D. C. Gilmer, C. Hobbs, W. J. Taylor, J. M. Grant, R. I. Hedge, J. Mogab, C. Thomas, P. Abramowitz, M. Moosa, J. Conner, J. Jiang, V. Arunachalam, M. Sadd, B. -Y. Nguyen and B. White**
“Dual Metal Gate CMOS with HfO₂ Gate Dielectric”, *IEDM Tech. Dig.*, 2002, pp. 433-436
- [Samavedam 03] **S. B. Samavedam, L. B. La, P. J. Tobin, B. White, C. Hobbs, L. R. C. Fonseca, A. A. Demkov, J. Schaeffer, E. Luckowski, A. Martinez, M. Raymond, D. Triyoso, D. Roan, V. Dhandapani, R. Garcia, S. G. H. Anderson, K. Moore, H. H. Tseng, C. Capasso, O. Adetutu, D. C. Gilmer, W. J. Taylor, R. Hedge, J. Grant**
“Fermi level pinning with sub-monolayer MeOx and metal gates”, *IEDM Tech. Dig.*, 2003, pp. 307-310
- [Saraswat 80] **K. C. Saraswat, F. Mohammadi**
« Work function of WSi₂ », *IEEE Elec. Dev. Lett.*, Vol. EDL-1, 1980, pp 18-19
- [Schaeffer 03] **J. K. Schaeffer, S. B. Samavedam, D. C. Gilmer, V. Dhandapani, P. J. Tobin, J. Mogab, B. -Y. Nguyen, B. E. White, Jr., S. Dakshina-Murthy, R. S. Rai, Z.-X. Jiang, R. Martin, M. V. Raymond, M. Zavala, L. B. La, J. A. Smith, R. Garcia, D. Roan, M. Kottke and R. B. Gregory**
“Physical and electrical properties of metal gate electrodes on HfO₂ gate dielectrics”, *J. Vac. Sci. Technol.*, B21, 2003, pp. 11-17
- [Schaeffer 04a] **J. K. Schaeffer, C. Capasso, L. R. C. Fonseca, S. Samavedam, D. C. Gilmer, Y. Liang, S. Kalpat, B. Adetutu, H. H. Tseng, Y. Shiho, A. Demkov, R. Hedge, W. J. Taylor, R. Gregory, J. Jiang, E. Luckowski, M. V. Raymond, K. Moore, D. Triyoso, D. Roan, B. E. White Jr., P. J. Tobin**
« Challenges for the integration of metal gate electrodes », *IEDM Tech. Dig.*, 2004, pp.287-290
- [Schaeffer 04b] **J. K. Schaeffer, L. R. C. Fonseca, S. B. Samavedam, Y. Liang, P. J. Tobin, B. E. White**

- « *Contributions to the effective work function of platinum on hafnium dioxide* », Appl. Phys. Lett., Vol. 85, 2004, pp. 1826-1828
- [Sell 01] **B. Sell, J. Willer, K. Pomplun, A. Sanger, D. Schumann, W. Krautschneider**
« *Interface characteristics between tungsten silicide electrodes and thin dielectrics* », Microelec. Eng., Vol. 55, 2001, pp. 197-203
- [Shibata 29] **Shibata**
Pascal : Rep. Technolog. Tohoku Univ., 8-255, 1929
- [SIA 04] **Semiconductor Industry Association**
« *The International Technology Roadmap for Semiconductors : 2004 Update* », <http://public.itrs.net>, 2004
- [Sidi Ali Cherif 04] **K. Sidi Ali Cherif**
« *Développement et caractérisations de couches minces de WSi_x pour application en tant que grille métallique pour des technologies CMOS / FDSOI* », Rapport Master Recherche INPG-ST-LETI, 2004
- [Shioya 86] **Y. Shioya, T. Itoh, I. Kobayashi, M. Maeda**
« *Changes in resistivity and composition of chemical vapor deposited tungsten silicide films by annealing* », J. Electrochem. Soc., Vol. 133, 1986, pp. 1475-1479
- [Smoluchowski 41] **R. Smoluchowski**
« *Anisotropy of the electronic work function of metals* », Phys. Rev., Vol. 60, 1941, pp. 661-674
- [Sun 01] **Y. M. Sun, S. Y. Lee, A. M. Lemonds, E. R. Engbrecht, S. Veldman, J. Lozano, J. M. White, J. G. Ekerdt, I. Emesh, K. Pfeifer**
« *Low temperature chemical vapor deposition of tungsten carbide for copper diffusion barriers* », Thin Solid Films, 2001, Vol. 397, pp. 109-115
- [Sun 03] **Y. M. Sun, E. R. Engbrecht, T. Bolom, C. Cilino, J. H. Sim, J. M. White, J. G. Ekerdt, K. Pfeifer**
« *Ultra thin tungsten nitride film growth on dielectric surfaces* », Thin Solid Films, 2003, pp.1-6
- [Sze 81] **S. M. Sze**
« *Physics of semiconductor devices* », 2nd edition, J. Wiley and Sons, New York, 1981

T

- [Takahashi 05] **K. Takahashi, K. Manabe, A. Morioka, T. Ikarashi, T. Yoshihara, H. Watanabe, T. Tatsumi**
« *High-mobility dual metal gate MOS transistors with high-k gate dielectrics* », Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 44, 2005, pp. 2210-2213
- [Tavel 01] **B. Tavel, T. Skotnicki, G. Pares, N. Carrière, M. Rivoire, F. Leverd, C. Julien, J. Torres, R. Pantel**
« *Totally Silicided ($CoSi_2$) Polysilicon : a novel approach to very low-resistive gate ($\sim 2\Omega$) without metal CMP nor etching* », IEDM Tech. Dig., 2001, pp. 825-828
- [Timp 98] **G. Timp, A. Agarwal, K. K. Bourdelle, J. E. Bower, T. Boone, A. Ghetti, M. Green, J. Garno, H. Gossmann, D. Jacobson, R. Kleiman, A. Kornblit, F. Klemens, S. Moccio, M. L. O'Malley, L. Ocola, J. Rosamilia, J. Sapjeta, P. Silverman, T. Sorsch, W. Timp, D. Tennant**
« *Ultra-thin gate oxides and ultra-shallow junctions for high performance, sub-100nm pMOSFETs* », IEDM Tech. Dig., 1998, pp. 1041-1043

V

- [Van Elshocht 05] **S. Van Elshocht, U. Weber, T. Conard, V. Kaushik, M. Houssa, S. Hyun, B. Seitzinger, P. Lehnen, M. Schumacher, J. Lindner, M. Caymax, S. De Gendt, M. Heyns**
“Electrical characterization of capacitors with AVD-deposited hafnium silicates as high-k gate dielectric”, J. Electrochem. Soc., Vol. 152, 2005, pp. F185-F189

W

- [Wakabayashi 02] **H. Wakabayashi, T. Yamamoto, K. Yoshida, E. Soda, K. I. Tokunaga, T. Mogami, T. Kunio**
« *Ultralow resistance W/Poly-Si gate CMOS technology using amorphous-Si/TiN buffer layer* », IEEE Trans. Elec. Dev., Vol. 49, 2002, pp. 295-300
- [Washidzu 91] **G. Washidzu, T. Hara, T. Miyamoto, T. Inoue**
« *In situ stress measurement of chemical vapor deposited tungsten silicides* », Appl. Phys. Lett., Vol. 58, 1991, pp. 1425-1427
- [Watanabe 05] **H. Watanabe, S. Kamiyama, N. Umezawa, K. Shiraishi, S. Yoshida, Y. Watanabe, T. Arikado, T. Chikyow, K. Yamada, K. Yasutake**
“*Role of nitrogen incorporation into Hf-based high-k gate dielectrics for termination of local current leakage paths*”, Jpn. J. of Appl. Phys., Vol. 44, 2005, pp. 1333-1336
- [Wigner 35] **E. Wigner, J. Bardeen**
«*Theory of the work functions of monovalent metals*», Phys. Rev., Vol. 48, 1935, pp. 84-87
- [Wong 04] **H. Wong**
“*Material and interface instabilities of hafnium gate oxide*”, IEEE Trans. Elec. Dev., 2004, pp. 378-383

X

- [Xu 96] **M. Xu, F. Zaera**
“*Mechanistic studies of the thermal decomposition of metal carbonyls on Ni(100) surfaces in connection with chemical vapor deposition processes*”, J. Vac. Sci. Technol. A., Vol. 14, 1996, pp. 415-424

Y

- [Yagishita 01] **A. Yagishita, T. Saito, K. Nakajima, S. Inumiya, K. Matsuo, T. Shibata, Y. Tsunashima, K. Suguro, T. Arikado**
« *Improvement of threshold voltage deviation in damascene metal gate transistors* », IEEE Trans. Elec. Dev., Vol. 48, 2001, pp. 1604-1611
- [Yamada 01] **T. Yamada, M. Moriwaki, Y. Harada, S. Fujii, K. Eriguchi**
« *Effects of the sputtering deposition process of metal gate electrode on the gate dielectric characteristics* », Microelectronics Reliability, Vol. 41, 2001, pp. 697-704
- [Yamashita 04] **T. Yamashita, Y. Nishida, K. Hayashi, T. Eimori, M. Inuishi, Y. Ohji**
“*W-polymetal gate with low W/Poly-Si interface resistance for high-speed/high-density embedded memory*”, Jpn. J. of Appl. Phys., Vol. 43, 2004, pp. 1799-1803

[Yang 05] **H. Yang, Y. Son, S. Baek, H. Hwang, H. Lim, H.-S. Jung**
“Ti gate compatible with atomic-layer-deposited HfO_2 for n-type metal-oxide-semiconductor devices”, Appl. Phys. Lett., Vol. 86, 2005, pp. 092107-1-3

[Yeo 02] **Y.-C. Yeo, T.-J. King, C. Hu**
«Metal-dielectric alignment and its implications for metal gate complementary metal-oxide-semiconductor technology», J. of Appl. Phys, Vol. 92, 2002, pp. 7266-7271

Z

[Zhan 03] **N. Zhan, M. C. Poon, C. W. Kok, K. L. Ng, H. Wong**
“XPS study of the thermal instability of HfO_2 prepared by Hf sputtering in oxygen with RTA”, J. Electrochem. Soc., Vol. 150, 2003, pp. F200-F202

[Zhong 01a] **H. Zhong, G. Heuss, V. Misra, H. Luan, C.-H. Lee, D.-L. Kwong**
« Characterization of RuO_2 electrodes on Zr silicate and ZrO_2 dielectrics”, Appl. Phys. Lett., Vol. 78, 2001, pp. 1134-1136

[Zhong 01b] **H. Zhong, S. N. Hong, Y. S. Suh, H. Lazar, G. Heuss, V. Misra**
«Properties of Ru-Ta alloys as gate electrode for NMOS and PMOS silicon devices», IEEE Elec. Dev. Lett., 2001, pp. 467-470

Etude d'électrodes métalliques à base de tungstène, préparées par MOCVD, pour empilement de grille CMOS de technologie sub-65 nm

La réduction drastique et continue des dimensions des transistors MOS lors de ces trente dernières années a permis une véritable révolution dans le traitement de l'information. Cependant, afin de perpétuer cette tendance, la miniaturisation des dispositifs n'est plus suffisante et le remplacement de certains des matériaux constituant les transistors MOS est une des solutions actuellement envisagées pour y remédier. Les travaux présentés ici, portant sur l'étude d'électrodes métalliques pour remplacer les électrodes de grille usuelles en silicium poly-cristallin, s'inscrivent dans ce cadre.

Après avoir présenté les intérêts et enjeux des électrodes de grille métalliques pour les dispositifs CMOS, nous exposons les motivations qui nous ont conduit à étudier des électrodes à base de tungstène préparées par MOCVD.

Les propriétés de films minces de tungstène sont ensuite examinées. La compatibilité de ces électrodes est évaluée avec différents diélectriques de grille et les résultats électriques obtenus sont corrélés avec les propriétés physiques des modules de grille élaborés.

La faisabilité et l'intérêt d'alliages de tungstène de type nitrure puis de type siliciure, préparés par MOCVD, sont finalement discutés. La croissance de ces films est étudiée en fonction de diverses conditions expérimentales et leurs propriétés électriques sont déterminées. Nous avons ainsi mis en évidence que la croissance des films de nitrure de tungstène dépend de la nature du diélectrique de grille sous-jacent. L'intérêt d'utiliser un précurseur organométallique pour préparer des électrodes en siliciure de tungstène, inertes vis-à-vis du diélectrique de grille, est également démontré.

Mots-clés: CMOS, Transistor MOS, Module de grille, Grille métallique, Tungstène, MOCVD

Study of tungsten-based electrodes, deposited by MOCVD, for CMOS gate stack application beyond 65 nm technological node

The aggressive and continuous down-scaling of MOS transistors dimensions over the thirty last years allowed a significant revolution in information processing. However, in order to maintain this trend, shrinking of devices dimensions is no more sufficient enough and replacement of some MOS transistors materials is one of the alternative ways currently under study to solve this issue. In this work, tungsten-based electrodes have been studied to replace conventional poly-silicon gate electrodes.

After a review of the interests and challenges of metal gate electrodes for CMOS devices purpose, we explain our motivations to study tungsten-based electrodes deposited by MOCVD.

Properties of thin tungsten films are then investigated. Compatibility of these tungsten electrodes is evaluated with different gate dielectrics and electrical results are correlated with gate stacks physical properties.

Feasibility and interest of tungsten alloys, nitride and silicide, deposited by MOCVD, are finally discussed. Growth of these films is investigated varying experimental conditions and their electrical properties are determined. Thus, we evidenced that tungsten nitride growth depends on the nature of the underlying gate dielectric. The interest of metal-organic precursor to deposit tungsten silicide electrodes, which do not damage gate dielectric, is also demonstrated.

Keywords: CMOS, MOS transistor, Gate stack, Metal gate, Tungsten, MOCVD
