

Titre: Caractérisation d'une barrière de diffusion de TiN oxydée par
Title: plasma

Auteur: Vincent Fortin
Author:

Date: 1997

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Fortin, V. (1997). Caractérisation d'une barrière de diffusion de TiN oxydée par
Citation: plasma [Master's thesis, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
<https://publications.polymtl.ca/6719/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/6719/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:** John F. Currie
Advisors:

Programme: Unspecified
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

CARACTÉRISATION D'UNE BARRIÈRE DE DIFFUSION DE
TiN OXYDÉE PAR PLASMA

VINCENT FORTIN
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION DU
DIPLOME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE PHYSIQUE)
JUN 1997



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-33132-6

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

CARACTÉRISATION D'UNE BARRIÈRE DE DIFFUSION DE
TiN OXYDÉE PAR PLASMA

présenté par : FORTIN Vincent

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. MEUNIER Michel, Ph.D., président

M. CURRIE John F., Ph.D., membre et directeur de recherche

M. MASUT Remo A., Ph.D., membre

REMERCIEMENTS

La présente étude a été faite en collaboration avec l'entreprise Mitel S.C.C. de Bromont et le LISA de l'École Polytechnique et Varian Associates (Palo Alto, CA) dans le cadre d'un projet d'intégration d'un procédé d'oxydation *in-situ* du TiN supporté financièrement par Mitel S.C.C. et une subvention CRSNG pour un partenariat Université-Industrie et Varian. Cette étude a également été rendue possible grâce à une bourse du Fonds pour la Formation de Chercheurs et l'Aide à la Recherche (FCAR).

Dans un premier temps, je souhaite remercier mon directeur de recherche, le Professeur John F. Currie, de m'avoir initié à la recherche en m'intégrant à l'équipe de recherche du LISA dès ma 2^{ème} année de baccalauréat. Son dynamisme en tant que bâtisseur et innovateur ainsi que ses objectifs d'excellence et de dépassement m'ont permis de repousser mes limites en tant que scientifique, mais également en tant qu'individu.

Je tiens ensuite à remercier chaleureusement Messieurs Gilles Gagnon et Mario Caron avec lesquels j'ai collaboré pendant plusieurs mois sur ce projet. Ils m'ont initié au monde de la caractérisation des matériaux utilisés en microélectronique ainsi qu'à la recherche de façon générale. Leur apport vient de plus de leur support constant tout au long de cette étude et du fait qu'ils ont su développer chez moi un esprit critique face à mes résultats et à ma méthode de travail.

J'exprime également ma reconnaissance envers Luc Ouellet de Mitel S.C.C. qui m'a ouvert les portes de la microélectronique en m'offrant la possibilité de travailler pour Mitel

après ma 3^{ème} année de baccalauréat. De plus, son support m'a permis d'effectuer un stage chez Varian Associates de Palo Alto (CA). Enfin, son expérience, son dynamisme et sa détermination ont donné lieu à des discussions des plus enrichissantes au cours de ce projet.

De plus, cette étude n'aurait pas pu voir le jour sans l'apport d'Yves Tremblay de Mitel S.C.C. qui a pris de son temps pour m'expliquer les procédés de Mitel ainsi que les résultats de caractérisation électrique selon les différents traitements de la barrière de TiN.

Je tiens de plus à remercier Messieurs Gilles Gagnon et Subhash C. Gujrathi pour les mesures ERD ainsi que les discussions enrichissantes relativement à la technique ERD et aux résultats obtenus à l'aide de cette méthode de caractérisation.

J'exprime également ma gratitude envers Mario Caron et le Professeur Raynald Gauvin pour m'avoir ouvert l'esprit sur le monde de la microscopie malgré le fait que je n'ai pas la prétention de me prétendre microscopiste. Les discussions que nous avons eues m'ont permis d'approfondir mes connaissances de la caractérisation des matériaux.

Je suis aussi reconnaissant envers Messieurs John Cole et Yves Giroux d'Hitachi Canada pour les mesures de microscopie électronique à balayage à effet de champ sur le microscope S-4500 d'Hitachi ainsi qu'envers le Professeur Raynald Gauvin pour m'avoir donné accès à cet appareil.

Je tiens également à souligner l'apport important à ma formation de l'équipe de développements de procédés de Varian Associates (Thin Film Systems) de Palo Alto. Je

remercie tout d'abord Maximilian A. Biberger de m'avoir intégré à son groupe ainsi que de m'avoir enseigné les divers procédés de métallisation en microélectronique. Je suis également reconnaissant envers Jason S. Corneille pour les discussions dynamiques et amicales que nous avons eues ainsi que pour m'avoir montré la façon de lancer un projet d'avenir et d'envergure. J'aimerais de plus remercier Messieurs Vance Hoffman, Erich Klawuhn et Michael Rumer pour leur patience à m'enseigner le fonctionnement des appareils multi-modules de Varian pour la métallisation VLSI/ULSI en microélectronique. Je tiens enfin à souligner le support technique de Messieurs Dennis Conci, Stan Jackson, Jeff Lyons, Lap Tam et George Tkach.

J'aimerais de plus remercier tous les membres de l'équipe actuelle et antérieure du LISA de l'École Polytechnique qui ont su m'encourager et établir un environnement propice à mon développement. À ce niveau, je tiens à souligner l'apport de Danick Briand avec qui j'ai eu des discussions enrichissantes ayant permis d'approfondir et d'échanger sur des sujets scientifiques des plus variés reliés à ce projet de maîtrise.

Je tiens de plus à souligner l'aide apportée par Messieurs Mario Caron et Ricardo Izquierdo du LISA ainsi que Pierre Letarte de Siemens au niveau du diffractomètre à rayons X. En effet, l'utilisation du plus vieux diffractomètre Siemens au Canada n'est pas toujours une tâche aisée pour un néophyte.

Je tiens à remercier les Professeurs Michel Meunier et Remo A. Masut pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant de siéger sur le jury d'évaluation de ce mémoire. J'aimerais ensuite souligner leur compréhension afin de fixer une date propice à chacun pour la présentation de ce document.

Je me dois finalement, mais primordiallement de remercier Josée Clermont pour sa compréhension pendant mes absences et pour son support constant tout au long de cette étude. En effet, elle a su me guider et m'éclairer dans les sombres moments en plus de partager avec moi les instants agréables.

RÉSUMÉ

L'utilisation de la technique de diffraction des rayons X permet de déterminer efficacement les phases formées dans une structure de contact AlSiCu/TiN/Ti d'un circuit VLSI/ULSI. Ainsi, l'effet de la température de recuit, du traitement d'oxydation du TiN, du substrat et de l'épaisseur de la barrière de TiN ont été étudiés. La formation du $\text{Ti}_7\text{Al}_4\text{Si}_{12}$ et la recristallisation de l'Al vers l'orientation (111) ont été notées suite à un recuit à une température de 550°C sur substrat de Si. Ces phénomènes sont toutefois diminués lorsque la barrière de TiN subit une exposition à l'air. Il est donc suggéré dans ce mémoire que la formation réduite de $\text{Ti}_7\text{Al}_4\text{Si}_{12}$ est l'un des mécanismes améliorant la stabilité des couches AlSiCu/TiN/Ti/(Si ou SiO_2) après oxydation de la barrière de diffusion de TiN.

Malgré le fait que l'exposition à l'air réduise la formation de $\text{Ti}_7\text{Al}_4\text{Si}_{12}$ et la recristallisation de l'Al, ce traitement affecte sensiblement le rendement sans offrir un contrôle constant des paramètres d'oxydation. Nous avons cependant démontré qu'un traitement de 45s par plasma d'oxygène *ex-situ* permet d'améliorer les propriétés de la barrière puisqu'une plus faible proportion de TiAl_3 est formée alors que celle d' Al_2O_3 est augmentée.

Toutefois, le fait de devoir retirer les gaufres de l'appareil multi-modules pour le traitement par plasma *ex-situ* réduit le rendement du procédé. Afin de pallier à cette lacune, Mitel S.C.C. a développé un procédé d'oxydation *in-situ* par plasma Ar/ O_2 de 35s. Tout comme le plasma d'oxygène *ex-situ*, le traitement *in-situ* par plasma d'Ar/ O_2

diminue la formation de TiAl_3 et augmente la proportion d' Al_2O_3 . Cette dernière phase en agissant comme barrière supplémentaire à l'interface AlSiCu/TiN serait un aspect important menant à une plus grande stabilité des couches. Par conséquent, nous proposons dans ce mémoire que le traitement du TiN par plasma d'oxygène améliore les propriétés des dispositifs compte tenu d'une formation accrue d' Al_2O_3 dans ce cas.

Il est de plus suggéré dans ce mémoire qu'une plus faible proportion de TiAl_3 formé améliore les propriétés électriques du dispositif. En effet, le Si diffusant remplacerait l'Al du TiAl_3 pour éventuellement former le $\text{Ti-Al}_3\text{Si}_{12}$ à plus haute température. En plus de limiter la diffusion du Si, le TiN traité par plasma diminuerait la perte de B utilisé comme dopant de la région p+ de la jonction. Ceci expliquerait les plus faibles courants de fuites de jonctions p+/n- pour des contacts de $1.2\ \mu\text{m}$ suite à l'oxydation par plasma d'oxygène *in-situ* ou *ex-situ*. En effet, ces courants de fuite sont d'environ 22 et 27 pA suite à un traitement par plasma *in-situ* Ar/1% O_2 et une exposition à l'air respectivement. Nous suggérons que ces deux derniers phénomènes s'expliqueraient par une obstruction plus complète par de l'oxygène des joints de grains du TiN comparativement à une simple exposition à l'air. De plus, la plus faible diffusion de Si et de B pourrait également s'expliquer par la formation d'une barrière additionnelle d' Al_2O_3 après recuit. Celle-ci empêcherait alors la réaction entre le TiAl_3 et le Si.

ABSTRACT

The determination of the phases formed in AlSiCu/TiN/Ti contact metallization multilayers of VLSI/ULSI circuits by X-ray diffraction is useful in order to study the effect of the annealing temperature, the oxidation treatment of the TiN, the barrier thickness and also the Si or SiO₂ substrate. The most striking results are the formation of the Ti-Al₄Si₁₂ phase and the Al recrystallization to the (111) orientation after a 550°C annealing for a non-oxidized 50 nm TiN on Si substrate. These changes tend to be blocked when an air-exposed barrier is used. We therefore suggest that the reduced formation of Ti-Al₄Si₁₂ results in improved stability of the layers after TiN oxidation.

Even though the exposition to air improves the barrier properties, this treatment lowers the process throughput and cannot control perfectly the oxidation parameters. Therefore, a suitable oxidation process is needed in order to stabilize the Al/TiN interface in a more efficient way than the usual air break. A 45s *ex-situ* oxygen plasma treatment of the TiN barrier was studied and it was determined that this process increases the formation of Al₂O₃ and shows a lower TiAl₃ proportion than a process air break.

The main problem with the *ex-situ* oxygen plasma is that an air break is still needed and therefore does not improve the process throughput. On the other hand, a 35s *in-situ* Ar/O₂ plasma developed by Mitel S.C.C. could be performed in the cluster tool prior to the Al alloy deposition. As the *ex-situ* plasma, this *in-situ* treatment lowers the TiAl₃ proportion and increases the formation of Al₂O₃. It is then proposed in this thesis that the higher degree of Al₂O₃ formation stabilizes the Al alloy/TiN interface after annealing.

This thesis shows that the better barrier properties using this *in-situ* oxidation treatment are also based on the lower degree of TiAl_3 formation. It seems that this phase reacts with Si and eventually forms the $\text{Ti}_7\text{Al}_4\text{Si}_{12}$ compound at higher temperature. Since the Si outdiffusion from the junction is decreased, it involves better electrical properties. In addition to the reduced Si diffusion through the TiN, it was supposed that the plasma treated barrier could lower the B dopant outdiffusion. This would therefore explain the improved p+/n- junction leakage currents using an oxygen plasma treatment of the TiN barrier for 1.2 μm contacts. These leakage currents are of 22 and 27 pA for an *in-situ* oxidized TiN using an Ar/1% O_2 plasma and an air-exposed TiN respectively. We suppose that the decreased Si and B outdiffusion from the junction are mainly caused by the better stuffing of the TiN grain boundaries with oxygen in the plasma oxidized barrier. This oxygen stuffed TiN barrier would then form Ti oxides which could slow down the penetration of Si and B in the TiN grain boundaries. In addition to TiN, we suggest that this Al_2O_3 layer would act as a second diffusion barrier after annealing which could reduce even more the B and Si diffusion. We propose that this Al_2O_3 barrier would then be useful to avoid the reaction between Si and TiAl_3 .

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	IV
RÉSUMÉ	VIII
ABSTRACT	X
TABLE DES MATIÈRES.....	XII
LISTE DES TABLEAUX.....	XVII
LISTE DES FIGURES.....	XVIII
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS.....	XXIII
AVANT-PROPOS	XXVI
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : THÉORIE.....	6
1.1 MÉTALLISATION DES CIRCUITS INTÉGRÉS	6
1.2 PERCEMENT DE LA JONCTION P-N.....	7
1.3 BARRIÈRES DE DIFFUSION.....	9
1.3.1 Caractéristiques requises d'une barrière de diffusion.....	10
1.3.2 Barrière sacrificielle.....	11
1.3.3 Barrière de siliciure	11
1.3.4 Barrières formées de composés à base de Ti.....	12

1.3.4.1 Barrières à base de Ti et W	12
1.3.4.2 Barrière de TiN	13
1.3.5 Structure multicouche pour la métallisation de l'Al	13
1.3.6 Barrière de TiN pour la métallisation du CVD de W	15
1.3.7 Propriétés physiques du TiN	16
1.3.7.1 Résistivité électrique du TiN	16
1.3.7.2 Aspect visuel et réflectivité du TiN	16
1.3.7.3 Morphologie et composition du TiN	17
1.3.8 Oxydation du TiN.....	18
1.4 DIAGRAMMES DE PHASES	20
1.4.1 Diagrammes de phases binaires	20
1.4.1.1 Système binaire Ti-N.....	20
1.4.1.2 Système Ti-Al.....	21
1.4.1.3 Système Al-N	21
1.4.1.4 Système Al-O	21
1.4.1.5 Système Ti-O.....	21
1.4.2 Construction et analyse de diagrammes ternaires et quaternaires.....	22
1.4.2.1 Diagrammes de phases ternaires	22
1.4.2.2 Diagrammes de phases quaternaires.....	25
1.4.3 Diagrammes de phases quaternaires incluant Al, Ti, Si, N et O.....	26
1.4.3.1 Diagramme de phases Ti-Si-N-O	26
1.4.3.2 Diagramme de phases Ti-Al-Si-N	27
1.4.3.3 Diagramme de phases Ti-Al-Si-O.....	28
1.4.3.4 Diagramme de phases Al-Ti-O-N.....	28
1.5 RÉSUMÉ	29

CHAPITRE II : MÉTHODE EXPÉRIMENTALE	31
2.1 PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS	31
2.1.1 Appareil et technique de dépôt des couches minces.....	32
2.1.2 Types d'échantillons et traitements subis.....	34
2.1.3 Recuits thermiques.....	36
2.2 DIFFRACTION DES RAYONS X.....	37
2.2.1 Diffraction des rayons X à angle rasant	37
2.2.1.1 Caractéristiques de la technique.....	37
2.2.1.2 Paramètres de mesure	38
2.2.1.3 Avantages et inconvénients de la diffraction à angle rasant.....	40
2.2.2 Différences entre les méthodes Bragg-Brentano et à angle rasant.....	40
2.2.3 Spectres de diffraction des rayons X	41
2.2.4 Analyse quantitative.....	43
2.3 DÉTECTION DU RECU ÉLASTIQUE	45
2.3.1 Principe de la détection du recul élastique.....	45
2.3.2 Paramètres de mesures	46
2.3.3 Spectres de détection du recul élastique	46
2.3.4 Calcul de concentrations.....	47
2.3.5 Avantages et limites de la technique.....	47
2.4 MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE.....	48
2.4.1 Microscopie électronique à balayage avec émission de champ.....	48
2.4.2 Spectroscopie par rayons X.....	49
2.4.3 Simulations Monte Carlo.....	50
2.5 RÉSUMÉ	51

CHAPITRE III : BARRIÈRE DE DIFFUSION DE TiN USUELLE.....	54
3.1 EFFET DE LA TEMPÉRATURE DE RECUIT	55
3.1.1 Effet d'une barrière de TiN de 50 nm.....	55
3.1.1.1 Effet d'une barrière de TiN de 50 nm sur Si	56
3.1.1.2 Effet d'une barrière de TiN de 50 nm sur SiO ₂	58
3.1.2 Effet d'une barrière de TiN de 95 nm.....	61
3.1.2.1 Effet d'une barrière de TiN de 95 nm sur Si	61
3.1.2.2 Effet d'une barrière de TiN de 95 nm sur SiO ₂	63
3.2 EFFET DE L'EXPOSITION À L'AIR DU TiN.....	64
3.2.1 Effet d'une barrière de diffusion de 50 nm.....	65
3.2.1.1 Effet d'une barrière de TiN de 50 nm sur Si	65
3.2.1.2 Effet d'une barrière de TiN de 50 nm sur SiO ₂	66
3.2.2 Effet d'une barrière de TiN de 95 nm.....	68
3.2.2.1 Effet d'une barrière de TiN de 95 nm sur Si	68
3.2.2.2 Effet d'une barrière de TiN de 95 nm sur SiO ₂	68
3.3 EFFETS DU SUBSTRAT.....	69
3.4 DISCUSSION.....	69
3.5 CONSÉQUENCES SUR LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES.....	75
3.6 CONCLUSION.....	75
CHAPITRE IV : BARRIÈRE DE TiN OXYDÉE PAR PLASMA	77
4.1 OXYDATION DU TiN PAR PLASMA <i>EX-SITU</i> D'OXYGÈNE	78
4.1.1 Barrière de TiN non-oxydée	79
4.1.2 Barrière de TiN exposée à l'air	81
4.1.3 Barrière de TiN exposée à l'air et à un plasma d'oxygène <i>ex-situ</i>	84

4.1.4 Effet du plasma <i>ex-situ</i> d'oxygène	86
4.2 OXYDATION DU TiN PAR PLASMA <i>IN-SITU</i> DE Ar/O ₂	87
4.2.1 Barrière de TiN exposée à l'air	88
4.2.2 Barrière de TiN exposée à un plasma <i>in-situ</i> d'Ar	91
4.2.3 Barrière de TiN exposée à un plasma <i>in-situ</i> d'Ar/O ₂	94
4.2.4 Effet du plasma <i>in-situ</i> d'Ar/O ₂	97
4.3 CONSÉQUENCES SUR LES PROPRIÉTÉS ELECTRIQUES.....	100
4.4 DISCUSSION.....	102
4.5 CONCLUSION.....	107
CONCLUSION	109
RÉFÉRENCES.....	114

LISTE DES TABLEAUX

	page
Tableau 2.1 Types de multicouches étudiées	52
Tableau 2.2 Types de traitements de la barrière de TiN	52
Tableau 4.1 Résumé des conséquences des divers traitements	112

LISTE DES FIGURES

	page
Figure 1.1 Diagramme de phases Al-Si	7
Figure 1.2 Phénomène de percement de la jonction p-n	8
Figure 1.3 Structure AlSiCu/TiN/Ti d'un contact entre l'Al et le Si	14
Figure 1.4 Schéma d'un contact de CVD W	15
Figure 1.5 Diagramme ternaire théorique A-B-C	23
Figure 1.6 Diagramme quaternaire A-B-C-D théorique	25
Figure 1.7 Diagramme de phases quaternaire Ti-Si-N-O valide de 700 à 1000°C: a) SiO ₂ , b) Si ₃ N ₂ O, c) TiN	27
Figure 1.8 Diagramme de phases quaternaire Ti-Al-Si-N calculé à T=900K: a) Ti ₂ AlSi ₃ ; b) Ti-Al ₄ Si ₁₂ ; c) Ti ₃ Al; d) TiAl; e) TiAl ₂ ; f) TiAl ₃ ; g) Si ₃ N ₄ ; h) Ti ₃ AlN; i) Ti ₂ AlN; j) Ti ₃ Al ₇ N ₂	27
Figure 1.9 Diagramme de phases quaternaire Ti-Al-Si-O calculé à T=900K: a) Ti ₂ AlSi ₃ ; b) Ti-Al ₄ Si ₁₂ ; c) Ti ₃ Al; d) TiAl; e) TiAl ₂ ; f) TiAl ₃ ; g) SiO ₂ ; h) Al ₆ Si ₂ O ₁₁	28
Figure 1.10 Diagramme de phases quaternaire Al-Ti-O-N valide de 450 à 550°C	29
Figure 2.1 Appareil multi-modules M2000 de Varian Associates	33
Figure 2.2 Diffractomètre à rayons X D500 de Siemens	38
Figure 2.3 Illustration de l'attribution des phases à un pic donné	42
Figure 2.4 Système ERD-TOF	40
Figure 2.5 Simulation Monte Carlo à 3 keV pour 10 nm de TiO ₂ dans des joints de grains de TiN	51

	page
Figure 3.1 Évolution des spectres de diffraction des rayons X en fonction de la température de recuit d'échantillons sur Si dont la barrière de TiN n'a pas été oxydée: a) non-recuit, b) recuit à 450°C, c) recuit à 500°C et d) recuit à 550°C	57
Figure 3.2 Évolution des spectres de diffraction des rayons X en fonction de la température de recuit d'échantillons sur SiO ₂ dont la barrière de TiN n'a pas été oxydée: a) non-recuit, b) recuit à 450°C, c) recuit à 500°C et d) recuit à 550°C	60
Figure 3.3 Spectres de diffraction des rayons X d'échantillons sur Si recuits à 550°C dont la barrière de diffusion de TiN n'a pas été oxydée: a) barrière de TiN de 50 nm et b) de 95 nm	62
Figure 3.4 Spectres de diffraction des rayons X d'échantillons sur SiO ₂ recuits à 550°C dont la barrière de diffusion de TiN n'a pas été oxydée: a) barrière de TiN de 50 nm et b) de 95 nm	63
Figure 3.5 Spectres de diffraction des rayons X comparant deux échantillons (200 nm AlSiCu)/(50 nm TiN)/(10 nm Ti)/Si recuits à 550°C dont la barrière de TiN a subi deux traitements différents: a) aucune exposition à l'air et b) exposition à l'air pendant 1h	66
Figure 3.6 Spectres de diffraction des rayons X comparant deux échantillons (200 nm AlSiCu)/(50 nm TiN)/(10 nm Ti)/SiO ₂ /Si recuits à 550°C dont la barrière de TiN a subi deux traitements différents: a) aucune exposition à l'air et b) exposition à l'air pendant 1h	67
Figure 3.7 Diagrammes de phases quaternaires Al-Ti-N-H (a) et Al-Ti-O-H (b) pour un intervalle de températures de 450 à 550°C	71

	page
Figure 3.8 Spectres de détection du recul élastique (ERD) d'une barrière de TiN non-oxydée pour un échantillon TiN-ARC/AlSiCu/(95 nm de TiN)/Ti/Si recuit à 550°C pendant 1h	73
Figure 3.9 Photographie SEM-FEG d'une barrière de TiN non-oxydée pour un échantillon (40 nm TiN-ARC)/(200 nm AlSiCu)/(95 nm TiN)/(10 nm Ti)/Si recuit à 550°C pendant 1h	74
Figure 4.1 Spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon (200 nm AlSiCu)/(95 nm TiN)/(10 nm Ti)/SiO ₂ /Si recuit à 550 °C dont la barrière de TiN n'a pas été oxydée	80
Figure 4.2 Spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon (200 nm AlSiCu)/(95 nm TiN)/(10 nm Ti)/SiO ₂ /Si recuit à 550°C dont la barrière de TiN a été exposée à l'air pendant 1h	82
Figure 4.3 Spectre de détection du recul élastique d'un échantillon (200 nm AlSiCu)/(95 nm TiN)/(10 nm Ti)/SiO ₂ /Si non-recuit dont la barrière de TiN a été exposée à l'air pendant 1h	83
Figure 4.4 Photographie obtenue à l'aide d'un SEM-FEG d'un échantillon (200 nm AlSiCu)/(95 nm TiN)/(10 nm Ti)/SiO ₂ /Si recuit à 550°C dont la barrière de TiN a été exposée à l'air pendant 1h	83
Figure 4.5 Spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon (200 nm AlSiCu)/(95 nm TiN)/(10 nm Ti)/SiO ₂ /Si recuit à 550°C dont la barrière de TiN a été oxydée par un plasma <i>ex-situ</i> d'oxygène pendant 45±15s en plus d'avoir été exposée à l'air pendant 1h	85

	page
Figure 4.6 Spectre de détection du recul élastique d'un échantillon (200 nm AlSiCu)/(95 nm TiN)/(10 nm Ti)/SiO ₂ /Si non-recuit dont la barrière de TiN a été oxydée par un plasma <i>ex-situ</i> d'oxygène pendant 45±15s en plus d'avoir été exposée à l'air pendant 1h	85
Figure 4.7 Spectre de détection du recul élastique d'un échantillon (40 nm TiN-ARC)/(400 nm AlSiCu)/(50 nm TiN)/(10 nm Ti)/Si recuit à 500°C dont la barrière de TiN a été exposée à l'air pendant 1h	89
Figure 4.8 Spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon (40 nm TiN-ARC)/(400 nm AlSiCu)/(50 nm TiN)/(10 nm Ti)/Si recuit à 500°C dont la barrière de TiN a été exposée à l'air pendant 1h	90
Figure 4.9 Photographie obtenue à l'aide d'un SEM-FEG d'un échantillon (40 nm TiN-ARC)/(400 nm AlSiCu)/(50 nm TiN)/(10 nm Ti)/Si recuit à 500°C dont la barrière de TiN a été exposée à l'air pendant 1h	91
Figure 4.10 Spectre de détection du recul élastique d'un échantillon (40 nm TiN-ARC)/(400 nm AlSiCu)/(50 nm TiN)/(10 nm Ti)/Si recuit à 500°C dont la barrière de TiN a été traitée par plasma <i>in-situ</i> d'Ar	92
Figure 4.11 Spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon (40 nm TiN-ARC)/(400 nm AlSiCu)/(50 nm TiN)/(10 nm Ti)/Si recuit à 500°C dont la barrière de TiN a été traitée par plasma <i>in-situ</i> d'Ar	93
Figure 4.12 Spectre de détection du recul élastique d'un échantillon (40 nm TiN-ARC)/(400 nm AlSiCu)/(50 nm TiN)/(10 nm Ti)/Si recuit à 500°C dont la barrière de TiN a été traitée par plasma <i>in-situ</i> d'Ar/1% O ₂	95
Figure 4.13 Spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon (40 nm TiN-ARC)/(400 nm AlSiCu)/(50 nm TiN)/(10 nm Ti)/Si recuit à 500°C dont la barrière de TiN a été traitée par plasma <i>in-situ</i> d'Ar/1% O ₂	96

Figure 4.14	Photographie obtenue à l'aide d'un SEM-FEG d'un échantillon (40 nm TiN-ARC)/(400 nm AlSiCu)/(50 nm TiN)/(10 nm Ti)/Si recuit à 500°C dont la barrière de TiN est oxydée par plasma <i>in-situ</i> d'Ar/1% O ₂	97
Figure 4.15	Micro-analyse X (EDS) lorsque le faisceau électronique est pointé dans un grain situé dans la couche d'Al d'un échantillon (40 nm TiN-ARC)/(400 nm AlSiCu)/(50 nm TiN traité par plasma <i>in-situ</i> Ar/10%O ₂)/(10 nm Ti)/Si recuit à 500°C	102
Figure 4.16	Photographie obtenue à l'aide d'un SEM-FEG d'un échantillon (40 nm TiN-ARC)/(400 nm AlSiCu)/(50 nm TiN)/(10 nm Ti)/Si recuit à 500°C dont la barrière de TiN a été exposée à l'air pendant 1h montrant un grain possiblement associé au Si situé sur le TiN	103
Figure 4.17	Micro-analyse X par balayage dans une direction perpendiculaire aux couches d'un échantillon (40 nm TiN-ARC)/(400 nm AlSiCu)/(50 nm TiN exposé à un plasam <i>in-situ</i> d'Ar/10% O ₂)/(10 nm Ti)/Si recuit à 500°C	107

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

ARC : Anti-Reflective Coating.

BPSG : BoroPhosphoro Silica Glass.

cfc : Structure cubique à face centrée.

CMOS : Complementary Metal Oxide Semiconductor.

CMP : Chemical Mechanical Polishing

Contact(s) : Passage d'un conducteur au travers un diélectrique afin d'effectuer le lien électrique entre un niveau métallique et le semi-conducteur (Si) d'un circuit intégré.

CVD : Chemical Vapor Deposition.

Délais RC : Délais dans le transport électronique dus au produit de la résistance (R) et de la capacité (C).

EDS ou EDX : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy.

ERD : Elastic Recoil Detection.

ERD-TOF : Elastic Recoil Detection using Time-Of-Flight.

FAB : Appellation commune des laboratoires en milieu ultra-propre destinés à la fabrication des circuits intégrés.

GCM : Groupe de recherche en physique et en technologie des Couches Minces
Consortium de professeurs et chercheurs de l'Université de Montréal et de
l'École Polytechnique de Montréal.

LISA : Laboratoire pour l'Intégration des Senseurs et des Actuateurs de l'École Polytechnique de Montréal.

MEMS : Micro-Electro-Mechanical Systems.

MEB : Microscopie Électronique à Balayage.

MET : Microscopie Électronique en Transmission.

Mitel S.C.C. : Mitel Semi-Conducteurs Canada.

PVD : Physical Vapor Deposition.

Rayons UV : Rayons ultraviolets.

RBS : Rutherford Backscattering Spectroscopy.

R&D : Recherche et Développement.

S.C.C. : Semi-Conducteurs Canada.

SEM : Scanning Electron Microscopy.

SEM-FEG ou FESEM ou FEG-SEM : Scanning Electron Microscopy using a
Field Emission Gun.

SIMS : Secondary Ion Mass Spectroscopy.

TEM : Transmission Electron Microscopy

TiN-ARC : Titanium nitride Anti-Reflective Coating.

TOF : Time-Of-Flight.

UV : Rayons ultraviolets.

Via(s) : Passage d'un conducteur au travers un diélectrique afin d'effectuer le lien électrique
entre deux niveaux métalliques d'un circuit intégré.

VLSI/ULSI : Very Large Scale Integration/Ultra Large Scale Integration.

XRD : X-Ray Diffraction.

AVANT-PROPOS

L'évolution des méthodes industrielles à travers les âges a été fulgurante et plus particulièrement en ce XX^{ème} siècle. En effet, le présent siècle a amené l'Humanité à s'ouvrir aux nations de toute la planète et à son environnement. La Science a permis à l'Homme de fouler le sol de la Lune, d'explorer les confins du système solaire en plus de repousser les limites de nos connaissances et de notre compréhension de l'Univers. Tous ces développements ont pu être rendus possibles en partie grâce à l'avancement des télécommunications et de l'informatique directement supporté par les progrès extraordinaires en microélectronique.

L'invention du premier transistor au Ge en 1947 [1-2] par une équipe des Laboratoires Bell a entre autre permis à John Bardeen, Walter H. Brattain et William Shockley de remporter le prix Nobel de Physique de 1956 en plus d'ouvrir la porte aux percées foudroyantes des dernières décennies. La prochaine révolution à venir est probablement l'avènement des MEMS. Cependant, les premières générations de dispositifs utilisent jusqu'à présent les technologies empruntées à la microélectronique pour leur fabrication. De plus, le contrôle de ces systèmes est effectué par des circuits intégrés ce qui laisse supposer une omni-présence de la microélectronique pour l'avenir.

INTRODUCTION

Compte tenu des exigences afin d'abaisser les coûts de fabrication et d'une recherche constante de performances accrues, une miniaturisation des circuits intégrés sur silicium s'avère nécessaire pour atteindre ces buts. On assiste alors à une diminution de la dimension des contacts au semiconducteur et des profondeurs de régions dopées par implantation. Deux matériaux sont maintenant communément accessibles pour effectuer le contact jusqu'au Si : l'aluminium et ses alliages déposés par méthode physique (PVD) ou le tungstène déposé par vapeur chimique (CVD). Dans cette étude, un alliage d'aluminium (AlSiCu) est le conducteur utilisé pour accomplir cette tâche. Toutefois un phénomène important survient au contact du silicium. En effet, la solubilité du Si est limitée dans l'Al. Cette limite entraîne donc une région dans laquelle le Si est consommé. Cette dissolution du Si s'effectue de façon non-uniforme sous forme de crampons. Ce phénomène est communément appelé perçement ou «spiking» de la jonction p-n et entraîne un court-circuit dans le dispositif. Pour assurer la fiabilité, le rendement et la durabilité des circuits intégrés sur Si, une solution est nécessaire pour contrer ce problème puisqu'une diminution de la profondeur de la jonction entraîne alors le perçement prématuré de celle-ci. La solution étudiée dans ce mémoire est l'insertion d'une couche supplémentaire entre l'Al et le Si. Ce type de couche se nomme barrière de diffusion.

Certaines caractéristiques sont requises pour pouvoir utiliser un matériau comme barrière de diffusion. Tout d'abord, le matériau employé doit empêcher la diffusion entre le Si et l'Al. De plus, il doit être stable en température puisqu'il aura à supporter des recuits thermiques. Enfin, le matériau choisi doit présenter une bonne conductivité puisqu'il servira d'intermédiaire entre le semiconducteur et le métal. Plusieurs matériaux

ont été étudiés à ce sujet. Toutefois, le TiN est le plus utilisé puisqu'il est le matériau qui empêche l'interdiffusion entre l'Al et le Si à des températures plus élevées que ses rivaux. De plus, il est stable chimiquement jusqu'à des températures de 800°C [3] et il présente une grande dureté. Il est d'ailleurs utilisé comme recouvrement protecteur sur certains outils de coupe [4]. Une étude approfondie a été faite récemment sur le TiN déposé par évaporation réactive en tant que barrière de diffusion entre l'Al et le Si [5]. Malgré les bons résultats obtenus à l'aide de cette technique de dépôt, la présente étude se concentre exclusivement sur le TiN déposé par pulvérisation réactive puisqu'elle est la méthode de dépôt communément utilisée dans l'industrie microélectronique.

Après différents recuits, une interdiffusion peut survenir entre les différentes couches composant le transistor CMOS malgré la précaution prise d'utiliser une barrière de diffusion de TiN. En effet, les grains de TiN se présentent dans la couche mince sous forme de colonnes disposées de façon perpendiculaire à la surface de l'échantillon [6]. Cette caractéristique de la structure crée des voies favorables à une diffusion entre le Si et la couche métallique d'Al. Il est donc important d'utiliser un procédé pouvant couper ces ponts entre le substrat et le conducteur menant à un mauvais fonctionnement du circuit intégré ou du moins, d'en limiter la portée. Il a été démontré qu'une oxydation de la barrière de TiN entraîne une amélioration des propriétés de barrière ainsi qu'une stabilité accrue des couches minces [7-12]. Le procédé habituel est d'exposer le TiN à l'air pendant une période d'une heure ce qui entraîne une baisse de productivité en plus d'un contrôle médiocre du processus. Une modification de cette méthode est donc nécessaire afin d'améliorer la rentabilité des entreprises tout en assurant la fiabilité des dispositifs.

Dans cet ordre d'idée, un procédé d'oxydation du TiN par plasma *in-situ* développé par Mitel S.C.C. [13] a été étudié après avoir établi les limites actuelles de stabilité de la barrière de diffusion. Ce projet de maîtrise s'intègre donc dans le cadre d'une collaboration d'envergure entre le laboratoire LISA de l'École Polytechnique et l'entreprise Mitel S.C.C. de Bromont.

Les calculs thermodynamiques préalables à ce projet de maîtrise avaient démontré que l'oxygène était l'élément clé de la stabilité de l'interface Al/TiN [14]. De plus, Gagnon *et al.* [7] ont démontré qu'un traitement du TiN par plasma *ex-situ* d'oxygène diminuait significativement les interdiffusions entre les couches comparativement à une simple exposition à l'air. En se basant sur le diagramme quaternaires Al-Ti-O-N, il avait alors été supposé que la formation d' Al_2O_3 était responsable de cette stabilité accrue de l'interface Al/TiN [7]. Une compréhension approfondie du processus d'oxydation par plasma *in-situ* d'Ar/ O_2 n'avait toutefois pas été entreprise jusqu'à ce jour. Les résultats de notre groupe préalables à ce projet de maîtrise laissaient également supposer des mécanismes différents selon les dopants utilisés [9,10]. À l'exception des propriétés électriques, aucune évidence au niveau des matériaux ne nous avait permis de fonder cette hypothèse. Par exemple, dans le cas d'un traitement du TiN par plasma *in-situ* Ar/1% O_2 , on note une résistance pour des contacts de $1.05\text{ }\mu\text{m}$ en chaînes n+ de $132\text{ k}\Omega$ comparativement à $125\text{ k}\Omega$ pour une simple exposition à l'air pendant 1h suite à un recuit à 450°C pendant 1h [15]. Après un recuit à 450°C pendant 1h, les courants de fuite de jonctions p+/n- sont d'environ 22 et 27 pA dans le cas d'un plasma *in-situ* Ar/1% O_2 et d'une exposition à l'air respectivement pour des contacts de $1.2\text{ }\mu\text{m}$ [15]. Dans le cas de

jonctions n+/p-, les courants de fuite sont de près de 8 pA suite à un recuit à 450°C pendant 1h pour un plasma *in-situ* et une exposition à l'air pour des contacts de 1.2 μm [15].

Le but de ce travail de maîtrise est donc d'apporter des explications physiques des propriétés électriques des dispositifs et de stabilité accrue des couches d'un contact suite à un traitement d'oxydation par plasma *in-situ* Ar/O₂ de la barrière de diffusion du TiN préalablement au dépôt de la couche d'Al. Les objectifs spécifiques du mémoire sont de déterminer l'influence des phases formées dans les multicouches et de tenter de les localiser. En se basant sur les résultats et les hypothèses du groupe de recherche LISA-Mitel, les phases formées dans les couches sont tout d'abord déterminées par diffraction des rayons X (XRD). Ces résultats sont ensuite comparés aux mesures de détection du recul élastique (ERD) ainsi qu'aux analyses de microscopie électronique à balayage avec émission de champ (SEM-FEG) combinées à des micro-analyses X (EDS ou EDX).

Ce projet de maîtrise a donc permis de démontrer qu'un recuit à 550°C pendant 1h entraîne la formation de Ti₇Al₅Si₁₂ qui est néfaste pour les dispositifs. Or, les recherches entreprises dans le cadre de ce mémoire montrent qu'une simple oxydation à l'air réduit significativement la formation de cette phase. Il est de plus démontré qu'un plasma d'oxygène réduit la formation de TiAl₃ comparativement à une simple exposition à l'air. Les résultats de cette étude suggère qu'une présence réduite de TiAl₃ limiterait la formation éventuelle de Ti₇Al₅Si₁₂. Il est également déterminé que le traitement par plasma entraîne une formation accrue d'Al₂O₃. Il est alors suggéré que cet oxyde d'Al agirait comme barrière de diffusion additionnelle à l'interface Al/TiN. Enfin, une plus grande concentration d'oxygène dans la barrière de TiN suite au plasma d'oxygène est

probablement un phénomène important limitant la diffusion de Si et de dopants hors du substrat. Il est important de mentionner que les contributions ci-haut permettent de confirmer certaines hypothèses de l'équipe de recherche LISA-Mitel [7-10,14]. L'originalité de ce mémoire vient du fait qu'aucune de ces explications physiques, au meilleur de nos connaissances, n'avaient été préalablement prouvées dans la littérature. Il a cependant été impossible de déterminer avec certitude l'emplacement des composés formés compte tenu des limites des techniques ERD [16] et de micro-analyse X [17] comme il sera décrit dans les chapitres suivants.

CHAPITRE I : THÉORIE

Ce premier chapitre élabore les différents aspects de la théorie liée à l'utilisation de barrières de diffusion de TiN dans les circuits microélectroniques. Avant d'expliquer en détail les notions relatives aux barrières de TiN en tant que tel, il est important de rappeler les matériaux utilisés comme conducteurs et leurs techniques de dépôt respectives. Une fois ce sujet abordé, le lecteur sera à même de comprendre le but du TiN dans le circuit intégré par une explication du phénomène de perçement de la jonction p-n. Ce n'est qu'une fois ces thèmes expliqués que l'on pourra se pencher sur le TiN et les interactions possibles avec les couches adjacentes en plus des éléments retrouvés dans la structure du circuit.

1.1 Métallisation des circuits intégrés

L'utilisation répandue de l'Al comme matériau conducteur dans les circuits microélectroniques est basée sur des faits historiques. En effet, l'aluminium est un conducteur présentant une faible résistivité tout en étant facile à déposer par évaporation qui est la méthode de dépôt des couches minces la plus simple au niveau technologique. L'utilisation de l'Al dans les contacts s'est poursuivie jusqu'à aujourd'hui compte tenu de la maîtrise de cette technologie. De plus, plusieurs problèmes de R&D sont associés au Cu par exemple empêchant pour l'instant son utilisation en production et ce, même si la résistivité de ce métal est inférieure à celle de l'Al. Dans cette étude, un alliage d'aluminium (AlSiCu) déposé par pulvérisation cathodique (méthode PVD) est le conducteur utilisé pour remplir la fonction de métal dans le contact étant donné sa relativement faible résistivité électrique ($2.7 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour l'Al pur à $3.5 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour ses alliages) [1]. Malgré le fait que cet ouvrage se concentre exclusivement sur la métallisation de l'Al, il est important de mentionner que l'autre option généralement employée en

industrie pour les contacts de faible dimension est le CVD de W. Malgré l'utilisation du W dans les contacts, l'Al continue d'être utilisé au niveau des interconnexions. La structure de contact consiste en un conducteur se rendant au Si par des ouvertures faites dans un diélectrique. Tandis que les interconnexions sont faites de conducteurs reliant entre eux les divers contacts. Les interconnexions sont donc situées sur le diélectrique.

1.2 Percement de la jonction p-n

Le comportement de l'aluminium et du silicium est maintenant connu depuis plusieurs années. On sait entre autre que la solubilité du Si est limitée dans l'Al. Le diagramme de phase Al-Si est reproduit à la figure 1.1 ci-dessous. On peut y observer qu'à une température de 450°C, la limite de solubilité du Si dans l'Al est de 0,5% massique seulement [1]. Cette limite de solubilité grimpe uniquement jusqu'à 0,8% massique à une température de 500°C.

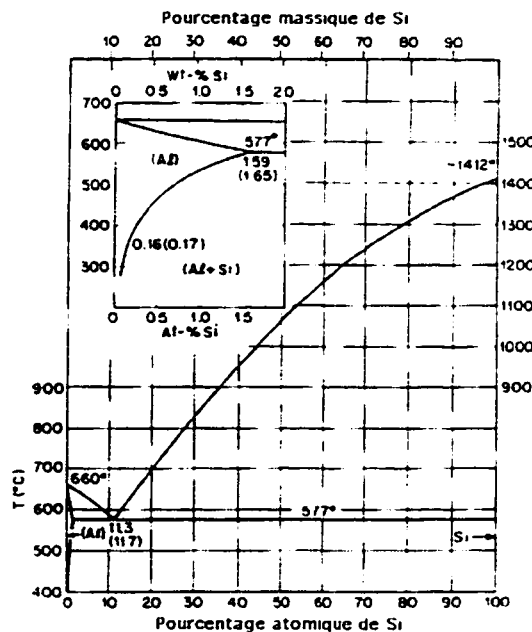


Figure 1.1 : Diagramme de phase Al-Si (Réf. [1] d'après M. Hansen et A. Anderko)

Cette figure nous indique donc que le Si se dissoudra dans l'Al dès qu'un recuit des circuits sera effectué. De plus, la quantité de Si dissout dépend également du volume d'Al disponible [1]. En effet, le Si se dissolvera dans l'Al jusqu'à ce que tout le volume du métal soit saturé [1]. Par exemple, le coefficient de diffusion du Si dans l'Al à une température de 450°C est de $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ [18]. Le temps nécessaire pour percer la jonction p/n dépend alors de la profondeur de la région fortement dopée du dispositif.

On s'attendrait normalement à une dissolution uniforme du Si dans l'aluminium. Toutefois, ce phénomène ne se produit que localement. Ceci est possiblement dû à une dissolution non-uniforme de l'oxyde natif de Si pendant les recuits [18]. L'aluminium occupe ensuite l'espace libéré par la dissolution du Si dans celui-ci. Cet espace occupé prend généralement la forme de crampons et mène alors au phénomène de percement de la jonction p-n («junction spiking») illustré à la figure 1.2. Ces points localisés de percement se produisent plus généralement en périphérie du contact [19].

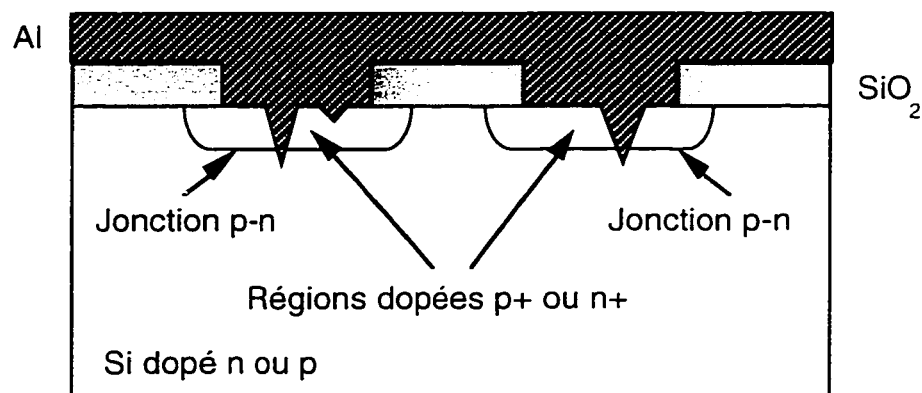


Figure 1.2 : Phénomène de percement de la jonction p-n.

Afin de résoudre ce problème, il existe deux solutions principales : ajouter du silicium intentionnellement à l'aluminium afin de répondre aux caractéristiques de solubilité et/ou intercaler une barrière de diffusion entre le Si et l'Al. Cet ouvrage ne se penche que sur l'étude d'une barrière de diffusion quoique que du Si soit ajouté à l'Al comme protection additionnelle.

Il a également été noté que de petits crampons ne transperçant pas complètement la jonction entraînent une rugosité des interfaces pouvant affecter les courants de fuite [20]. Un autre facteur important pouvant également mener à une augmentation du courant de fuite est une redistribution des dopants provenant de la jonction jusqu'aux couches supérieures [10]. Cette redistribution peut éventuellement mener à l'évaporation des dopants [21].

1.3 Barrières de diffusion

Il existe plusieurs types ou concepts de barrière pour empêcher la diffusion entre l'aluminium et le silicium ou pour tout autre système. Avant tout, une barrière doit répondre à plusieurs critères afin de remplir son rôle adéquatement. Nicolet [22] a énuméré ces caractéristiques de façon très détaillée pour tous les types de barrières et peu importe l'application. Toutefois, peu d'explications relatives au système Al-Si sont mentionnées par Nicolet. Cette section présente donc en détail le principe d'une barrière de diffusion tout en se concentrant sur une structure de contact entre l'Al et le Si. L'utilisation d'une barrière pour la métallisation des contacts par CVD de W est également brièvement discutée.

1.3.1 Caractéristiques requises d'une barrière de diffusion

Les quatre principaux critères relatifs à une barrière de diffusion pour le système Al-Si sont résumés par Ting et Wittmer [19] :

- 1) la barrière ne devrait pas réagir avec la couche supérieure d'Al ou le substrat de Si et ce, dans l'intervalle de températures des procédés de fabrication;
- 2) la barrière devrait empêcher la diffusion d'Al ou de Si au travers de la barrière;
- 3) la barrière doit être un matériau conducteur tout en présentant une faible résistivité de contact au Si et à l'Al;
- 4) la barrière doit adhérer au substrat de Si et être une bonne couche d'adhérence pour la couche supérieure conductrice d'Al.

Une telle barrière idéale n'existe pas en réalité. Il faut donc développer des matériaux présentant un compromis acceptable [19]. Pour atteindre l'objectif 2 ci-dessus, il faudrait idéalement utiliser un matériau monocristallin pour ainsi éliminer toutes les voies de transport entre le Si et l'Al puisqu'il est connu que l'interdiffusion aux joints de grains est rapide [20]. Il est cependant impossible de déposer une couche épitaxiale dans une structure de contact ou de via dans les procédés de fabrication microélectronique [20]. L'autre option serait de pouvoir déposer une couche polycristalline dont les grains sont de dimensions relativement importantes puisque la diffusion s'effectue plus rapidement dans les joints de grains que dans le volume du grain [20].

L'intervalle de température auquel sera soumis ultérieurement la structure est principalement régi par le recuit subi par l'échantillon dans une atmosphère d'azote aux environs de 450°C pendant 30 à 60 minutes afin d'éliminer les dommages causés par

l'implantation ionique dans le substrat de Si monocristallin [23], pour diminuer la résistance de contact, pour réduire le nombre de défauts dans la couche d'Al et enfin, pour réduire la couche d'oxyde natif de Si [19,23].

Dans les sous-sections qui suivent, l'accent sera mis sur les barrières à base de titane puisque ce matériau est reconnu pour présenter des caractéristiques intéressantes pour les technologies microélectroniques sur substrat de silicium. En effet, le titane, de par son affinité avec l'oxygène, réduit l'oxyde natif de Si après recuit améliorant par le fait même la résistance de contact [19]. De plus, le Ti est reconnu pour ses bonnes propriétés d'adhérence au Si ainsi qu'au SiO_2 [19].

1.3.2 Barrière sacrificielle

Le principe d'une barrière de diffusion sacrificielle a été élaboré par Nicolet [22] et Bower [24]. On insère une barrière entre l'Al et le Si, comme par exemple, le Ti [19,22,24]. Le titane réagit avec l'Al pour former le TiAl_3 . Tant que le Ti n'a pas encore entièrement réagi, la diffusion entre l'Al et le Si est donc arrêtée jusqu'à épuisement des réserves de Ti. Le Ti constitue une bonne barrière, mais seulement contre la diffusion du Si [19]. De plus, le diagramme de phases Ti-Al-Si prédit la formation du composé $\text{Ti}_7\text{Al}_5\text{Si}_{12}$ [25] entraînant ainsi la destruction du contact étant donné l'importante consommation du Si [26]. L'Al prendrait ensuite la place du Si dans le substrat expliquant ainsi le percement de la jonction lors de la formation du $\text{Ti-Al}_5\text{Si}_{12}$. Le principe d'une barrière sacrificielle stipule donc que le temps de vie de ce type de barrière est limité.

1.3.3 Barrière de siliciure

L'utilisation des siliciures comme le TiSi_2 dans les procédés de fabrication afin de réduire la résistance de contact et diminuer les délais de propagation RC est maintenant

bien répandue dans l'industrie de la microélectronique. Toutefois, ce type de barrière n'est pas recommandé puisque la réaction du siliciure de Ti avec l'Al produira encore une fois le composé ternaire $Ti_3Al_4Si_{12}$ après un recuit à $550^{\circ}C$ dans le cas d'une barrière de $TiSi_2$ [19,27]. Ce type de barrière est donc thermodynamiquement instable.

1.3.4 Barrières formées de composés à base de Ti

Il a été expliqué dans les sous-sections précédentes avec l'exemple du Ti et du $TiSi_2$ qu'une barrière sacrificielle ou de siliciure mène éventuellement avec le temps ou selon les conditions d'utilisation à la défaillance du contact. Il est donc primordial de trouver une barrière pouvant protéger l'intégrité de la structure du contact. La solution réside alors dans les barrières formées de composés autres que les siliciures. Les sous-sections qui suivent présentent quelques possibilités de barrières en prenant pour exemples les barrières à base de Ti.

1.3.4.1 Barrières à base de Ti et W

Deux types de barrières de diffusion à base de Ti et de W ont été étudiés : une multicouche W/Ti et un pseudo-alliage Ti-W. Dans les deux cas, la barrière est intégrée directement entre l'Al et le Si.

a) Multicouche W/Ti

Une barrière composée d'une multicouche W/Ti a été démontrée comme étant inefficace. Comme le Ti seul, la couche additionnelle de tungstène intégrée dans la structure Al/W/Ti/Si empêche la diffusion du Si dans l'Al, mais le W n'est pas une bonne barrière contre la diffusion de l'aluminium [19]. En effet, cette structure W/Ti entre l'Al et le Si est seulement efficace jusqu'à un recuit à une température de $450^{\circ}C$ pendant 30 minutes [19].

b) Pseudo-alliage Ti-W

Ting et Wittmer [19] ont démontré qu'une barrière composée d'un alliage Ti-W sous forme de $Ti_{0.3}W_{0.7}$ est très stable jusqu'à un recuit à une température de 500°C pendant 30 minutes. Au-delà de cette température de recuit, on assiste à une importante interdiffusion entre la couche de Ti-W et celle d'Al [19].

1.3.4.2 Barrière de TiN

L'utilisation du TiN comme barrière de diffusion dans les circuits à base de silicium a été faite dès 1969 par C. W. Nelson [19]. Une barrière de diffusion de TiN peut en effet satisfaire des exigences plus élevées contrairement aux barrières de diffusion à base de Ti et de W. Il a été démontré qu'une barrière de TiN pouvait contrer l'interdiffusion jusqu'à 550°C pendant 30 minutes [19]. De plus, le TiN est reconnu pour sa grande dureté et ses bonnes propriétés de barrière contre la diffusion de l'Al et du Si [5].

1.3.5 Structure multicouche pour la métallisation de l'Al

Dans un circuit microélectronique, chaque couche utilisée répond à un besoin spécifique. L'aluminium est tout d'abord le conducteur généralement utilisé pour effectuer le transport électronique d'un endroit à l'autre du circuit. Pour réduire le phénomène d'électromigration pouvant entraîner un court-circuit [18], il est préférable que l'Al déposé soit orienté selon le plan (111) [12,28,29]. Pour obtenir cette orientation spécifique, on peut déposer une couche de Ti préalablement à celle d'Al. Toutefois, il a été expliqué précédemment que le Ti offre peu de résistance à la diffusion puisqu'il ne s'agit que d'une barrière sacrificielle. Comme le démontre les explications de la sous-section précédente, le TiN semble être le meilleur candidat pour contrer la diffusion de l'Al et celle du Si. On insère tout de même une couche de Ti sous le TiN pour réduire la résistance de contact [19,24,30,31] et également pour fournir une couche d'adhérence adéquate pour le TiN sur

le substrat de Si ou de SiO_2 [32]. Il faut toutefois continuer de se préoccuper de l'orientation de l'Al. Il a été démontré récemment qu'on obtient une orientation (0002) pour le Ti lorsque cette couche est déposée à une température inférieure à 400°C [33]. De plus, cette couche de Ti (0002) agit comme couche de germination afin d'obtenir une barrière de TiN orientée préférentiellement selon le plan (111) favorisant du même coup l'orientation (111) de l'Al [28,33,34]. On pourrait croire qu'une couche de Ti supplémentaire sur le TiN pourrait favoriser encore plus l'orientation (111) de l'Al. Toutefois, il a été récemment démontré que cette couche d'adhérence supplémentaire de Ti entraîne une dégradation importante des propriétés électriques [31]. La figure 1.3 ci-dessous montre la structure finale idéale d'un contact entre l'Al et le Si adoptée pour la présente étude.

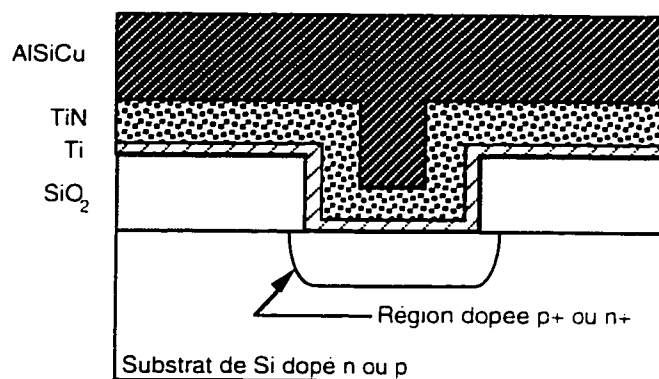


Figure 1.3 : Structure AlSiCu/TiN/Ti d'un contact entre l'Al et le Si.

Une couche de TiN supplémentaire est souvent ajoutée sur l'Al. La fonction de cette couche est d'agir en tant qu'anti-reflet dans le but d'améliorer la définition des motifs pendant le processus de photolithographie aux rayons ultraviolet [35]. Cette couche additionnelle est communément appelée TiN-ARC («TiN anti-reflective coating»). Enfin, on effectue un recuit à une température d'environ 450°C afin d'améliorer les propriétés de la structure tel que décrit à la section 1.3.1.

1.3.6 Barrière de TiN pour la métallisation du CVD de W

Comme il a été mentionné précédemment, il est possible d'utiliser le tungstène comme alternative au dépôt d'aluminium dans les contacts. Il est important de noter qu'une barrière de TiN doit également être utilisée avant de déposer le CVD W dans les contacts. En effet, le WF_6 , un précurseur utilisé pour déposer le W par CVD, attaque le Si. La façon de protéger le silicium du fond du contact et celui contenu dans la couche d'oxyde (SiO_2) est de déposer une couche de TiN [36]. La multicouche de TiN/Ti sert de surface d'adhérence pour la germination du W en plus de diminuer la résistance de contact aux jonctions n^+ et p^+ [36]. Malgré le fait que le W soit utilisé comme conducteur dans le contact, les interconnexions sont toujours composées d'Al. La structure finale d'un contact de W est montrée à la figure 1.4.

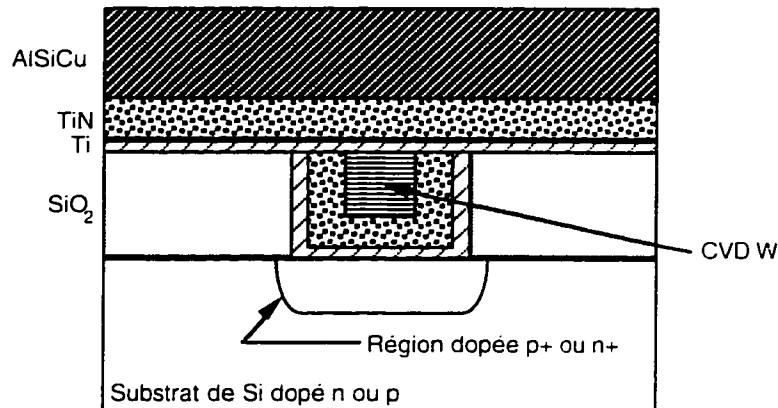


Figure 1.4 : Schéma d'un contact de CVD W.

On observe à la fig. 1.4 qu'une structure de TiN/Ti recouvre le contact de W. Ceci s'explique par le fait qu'il est nécessaire de planariser le W par CMP. Cette étape peut endommager les couches de Ti et de TiN préalablement déposées. Il est alors nécessaire de déposer à nouveau cette structure afin d'offrir l'adhérence nécessaire pour l'Al.

1.3.7 Propriétés physiques du TiN

Plusieurs propriétés physiques sont caractéristiques du nitrure de titane. Il est discuté dans cette sous-section de certaines caractéristiques particulières du TiN : sa résistivité, ses propriétés optiques sur substrat de Si et sa structure en couches minces.

1.3.7.1 Résistivité électrique du TiN

Une méthode facile à utiliser pour déterminer si le TiN déposé est stoechiométrique est d'en mesurer la résistivité à l'aide d'un appareil 4-pointes. Cette mesure indique la résistance feuille («sheet resistance») qui une fois multipliée par l'épaisseur de la couche de TiN permet d'obtenir la résistivité. Si on trace la résistivité du TiN en fonction des différents paramètres de dépôt, le minimum de la courbe ainsi obtenu donne un aperçu des conditions à utiliser pour déposer un TiN stoechiométrique [20]. Les résistivités typiques du TiN varient entre 20 et 70 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ approximativement [20] comparativement à celle de l'Al variant entre 2.7 et 3.5 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ [1].

1.3.7.2 Aspect visuel et réflectivité du TiN

Quoique qualitative, une autre méthode simple pour évaluer la stoechiométrie est d'observer la couleur du TiN. Un mononitrure de titane stoechiométrique et polycristallin présentera alors une couleur dorée similaire à celle de l'or.

Tout comme pour la résistivité, une mesure de la réflectivité donne les conditions optimales de dépôt afin d'obtenir un TiN stoechiométrique puisque le minimum de la courbe indique un rapport $N/Ti=1$ [20,37].

1.3.7.3 Morphologie et composition du TiN

Le TiN est un matériau présentant une structure cristallographique cubique à face centrée dont le paramètre de maille pour une composition stoechiométrique se situe entre 0,4239 et 0,4246 nm [38].

Une couche polycristalline de TiN de qualité peut être déposée sur Si et ensuite recuite jusqu'à une température de 800°C tout en ne contenant pas d'oxygène et en démontrant une résistivité inférieure à 35 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ [3]. Il a toutefois été noté que des trous apparaissent à la surface de la couche si la température de recuit se situe entre 800 et 1000°C [3].

Malgré le fait que les paramètres optimaux pour le dépôt d'une couche de TiN stoechiométrique peuvent être facilement connus à partir de la couleur du nitrure, deux types de TiN sont généralement utilisés dans l'industrie. Premièrement, il y a le TiN doré ou stoechimétrique. Il y a ensuite le TiN brun foncé dont le rapport N/Ti est supérieur à 1.

On note tout d'abord d'importantes différences au niveau de la morphologie des deux types de TiN. Même si le TiN brun et celui doré présentent tous les deux une structure sous forme de colonnes, le TiN brun démontre une morphologie dont les colonnes ont une base triangulaire [6]. Les grains de ces couches ont alors tendance à être mal alignés. Pour le TiN doré, les colonnes sont disposées de façon très dense et la base est équiaxe [6]. La porosité des couches brunes de TiN est donc plus grande que celle du TiN doré. Des espaces aux joints de grains de 3 à 8 nm ont été observés sur toute l'épaisseur de la couche de TiN brun [6,39]. Ces cavités semblent favoriser l'absorption d'oxygène aux joints de grains puisque ces couches de TiN brun présentent de 5 à 10 %

at. d'oxygène. Plusieurs groupes et industries croient que le TiN brun offre de meilleures propriétés de barrière grâce à l'oxygène piégé dans les joints de grains ralentissant ainsi la diffusion. Il a toutefois été démontré qu'une barrière de TiN brun facilite l'interdiffusion entre les couches plus qu'une barrière stoechiométrique [39] étant donné les espaces importants aux joints de grains de ce type de couche et ce, malgré la formation d'oxydes de Ti aux joints de grains de TiN [6,39].

1.3.8 Oxydation du TiN

Malgré l'efficacité du TiN utilisé comme barrière de diffusion entre l'Al et le Si, on note tout de même des performances et propriétés réduites dans les circuits intégrés après différents recuits [7,9]. Il est donc primordial d'améliorer les propriétés de barrière du TiN par un traitement quelconque tout en conservant les caractéristiques de base du TiN comme sa faible résistivité. Il a été constaté qu'une barrière de TiN stoechiométrique semble empêcher la diffusion du Si dans le TiN et qu'une barrière dont le rapport N/Ti est supérieur à 1, contenant une forte proportion d'oxygène, ralentit l'interaction entre le TiN et l'Al [39]. Il serait donc intéressant de combiner les propriétés des deux types de barrières. L'incorporation d'oxygène pendant le dépôt de TiN selon les conditions pour obtenir une couche stoechiométrique pourrait être une solution, mais il semble que la réaction entre le TiN et l'Al ne soit pas arrêtée [39]. L'efficacité d'une telle barrière de TiON semble toutefois avoir été récemment améliorée [40], mais la recherche des paramètres de dépôt adéquats pour obtenir de bonnes propriétés de barrière peut être une tâche fastidieuse. Il est alors préférable d'utiliser un traitement d'oxydation du TiN après le dépôt de la barrière et avant celui de l'aluminium. Il a d'ailleurs été préalablement noté par différents groupes que la présence d'oxygène introduite tout juste avant le dépôt de la couche d'Al améliorerait les caractéristiques du TiN [7-12].

Malgré le fait que les mécanismes de cinétique d'oxydation ont été étudiés par Tompkins [41,42] et Wittmer *et al.* [43], peu d'études font état des raisons physiques et microstructurales comme l'emplacement et la nature des composés formés amenant ainsi une amélioration ou une dégradation des performances électriques. Au meilleur de nos connaissances, l'hypothèse de la formation de l' Al_2O_3 [7,11,14] a été posée comme étant le facteur prédominant de la stabilité accrue de la barrière sans toutefois avoir été vérifiée expérimentalement dans la littérature. Plusieurs publications démontrent la formation de TiO_2 en surface du TiN après oxydation de cette dernière couche [41-46], mais l'effet des recuits sur une structure complète d'un contact d'Al n'est que rarement abordé. De plus, Ryu *et al.* [46] font état de la formation de TiO et de Ti_2O_3 plutôt que de TiO_2 à l'intérieur du TiN.

Récemment, Gagnon *et al.* [7,8] ont démontré par la technique de détection du recul élastique (ERD) qu'un processus d'oxydation et particulièrement un traitement par plasma d'oxygène *ex-situ* du TiN diminuait sensiblement la diffusion de titane, provenant du TiN, dans la couche d'aluminium et vice-versa. De plus, Gagnon *et al.* [7] ont posé certaines hypothèses que cette étude tente de vérifier et plus particulièrement la position dans la structure des différents composés formés. Gagnon *et al.* [7] prédisent en effet la formation de la structure Al/TiAl₃/AlN/TiN à l'interface Al/TiN après recuit lorsque le TiN n'est pas oxydé. D'un autre côté, la formation de la multichouche Al/TiAl₃/Al₂O₃-AlN/TiN est présumée dans le cas d'une barrière de TiN oxydée [7]. Enfin, il est très important de déterminer la portée du processus d'oxydation par plasma sur les géométries sous-microniques.

1.4 Diagrammes de phases

Une connaissance des phases thermodynamiquement favorisées est nécessaire pour entreprendre une telle étude. Il existe déjà plusieurs diagrammes binaires présentés dans la littérature qui incluent les éléments Ti, Al, O, N et Si. Ces diagrammes binaires indiquent la température à laquelle on peut retrouver un composé stable en particulier ainsi que l'intervalle de compositions atomiques ou massiques possibles pour cette phase. On peut y déterminer certains équilibres, mais ceux-ci ne sont qu'à deux éléments. Comme on a pu le voir précédemment, les procédés actuels de métallisation des contacts et vias de circuits microélectroniques peuvent faire intervenir plusieurs éléments dont l'aluminium, le silicium, le titane, l'azote et l'oxygène. Il est alors important de pouvoir prédire les équilibres ou les produits de réaction entre les différents composés de structures aussi complexes.

1.4.1 Diagrammes de phases binaires

L'intervalle de températures jugé d'intérêt pour cet ouvrage est situé entre 450 et 550°C puisque les températures habituelles de recuit des circuits microélectroniques sont généralement situées aux environs de 400 à 500°C. Plutôt que de présenter tous les diagrammes binaires, une brève revue des composés possibles dans l'intervalle de 450 à 550°C est effectuée. Ceci s'explique par le fait que le but de cette étude n'est pas d'étudier l'effet des paramètres de dépôt des couches sur les phases formées, mais plutôt de déterminer les effets des diverses étapes du procédé sur la structure finale. Les différents diagrammes binaires résumés dans cet ouvrage incluent les éléments Al, Ti, O et N.

1.4.1.1 Système binaire Ti-N

Selon Wriedt et Murray [38], les phases possibles entre 450 et 550°C pour le système binaire Ti-N sont : 1) α -Ti avec une structure hexagonale compacte, 2) Ti_3N

présentant une structure tétragonale, 3) $Ti_2N(\alpha)$ avec une structure cubique centrée et 4) TiN ayant une structure cubique à face centrée.

1.4.1.2 Système Ti-Al

Le diagramme binaire Ti-Al publié par Kattner *et al.* [47] et Murray [48,49] présente six différentes phases possibles pour la plage de températures considérées. Ces différentes phases sont : 1) α -Ti avec une structure hexagonale compacte, 2) Ti_3Al présentant une structure hexagonale compacte, 3) TiAl avec une structure cubique à face centrée, 4) $TiAl_2$ également avec une structure cfc, 5) α -TiAl₃ avec structure cfc et enfin, 6) l'Al avec une structure cfc.

1.4.1.3 Système Al-N

Le système Al-N ne présente que deux phases possibles comme il a été présenté par Wriedt [50,51] : 1) Al et 2) AlN avec une structure hexagonale.

1.4.1.4 Système Al-O

Tout comme le système Al-N, le diagramme binaire Al-O ne présente que deux phases possibles : 1) Al et 2) Al_2O_3 présentant une structure hexagonale [52,53].

1.4.1.5 Système Ti-O

Selon le diagramme Ti-O [54,55], plusieurs oxydes de Ti peuvent se former dans l'intervalle de températures étudié. Toutefois, les données thermodynamiques relatives à certains oxydes sont introuvables dans la littérature. Il a donc été considéré peu probable que ces phases soient formées. Les composés du système Ti-O les plus susceptibles d'être retrouvés sont alors [54,55] : 1) Ti, 2) TiO ayant une structure monoclinique, 3) α -

Ti_2O_3 et $\beta\text{-Ti}_2\text{O}_3$ présentant respectivement une structure monoclinique et rhomboédrique, 4) $\alpha\text{-Ti}_3\text{O}_5$ et $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ de structures hexagonale et monoclinique respectivement et 5) TiO_2 de structure tétragonale. Notons de plus qu'il est possible de retrouver certains oxydes de stoechiométrie $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ appelés phases de Magnéli. Toutefois, il est peu probable de retrouver ces composés en couches minces [14]. En ce qui concerne le $\beta\text{-Ti}_2\text{O}_3$, cette phase se transforme en $\alpha\text{-Ti}_2\text{O}_3$ sous 180°C et le $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ devient le composé $\alpha\text{-Ti}_3\text{O}_5$ sous 190°C [54,55].

1.4.2 Construction et analyse de diagrammes ternaires et quaternaires

Il est difficile de prévoir les composés formés dans des multicouches comportant jusqu'à cinq éléments si l'on ne s'appuie que sur les diagrammes binaires précédents. On peut toutefois comprendre les différents équilibres thermodynamiques possibles entre trois ou quatre différents éléments à l'aide des diagrammes de phases ternaires ou quaternaires. Le principe de ces diagrammes est basé sur la règle de phases de Gibbs prédisant un maximum de trois ou quatre phases en équilibre dans un système à trois ou quatre éléments respectivement.

1.4.2.1 Diagrammes de phases ternaires

Afin de comprendre le principe des diagrammes de phases à trois ou quatre éléments, il est plus facile de comprendre tout d'abord les notions relatives aux diagrammes ternaires pour ensuite appliquer le tout aux diagrammes de phases quaternaires. La figure 1.5 présente par exemple un diagramme théorique entre les éléments A, B et C qui servira à expliquer le principe des diagrammes de phases ternaires valides dans un intervalle de pressions et de températures données.

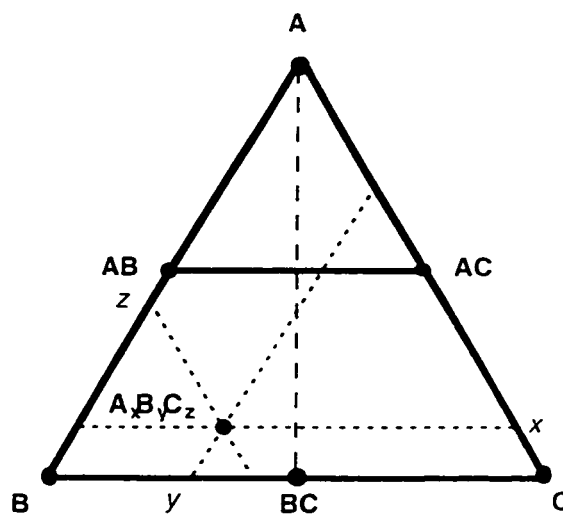
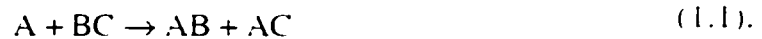


Figure 1.5 : Diagramme ternaire théorique A-B-C.

Ce type de schéma est illustré par un triangle équilatéral dont les trois coins sont représentés par une composition pure d'un élément en particulier. Les différents composés binaires montrés sur cette figure sont placés sur les axes du triangle selon leur composition atomique tout comme dans le cas d'un diagramme binaire. À titre indicatif, on dispose le composé AB à mi-chemin entre A et B tel qu'illustré à la figure 1.5 alors qu'on place BC à mi-chemin entre B et C. Dans le cas de composés ternaires, ceux-ci sont disposés à l'intérieur du triangle selon leur composition respective de A, B ou C [56]. Par exemple, un composé $A_x B_y C_z$ se retrouve à l'intersection des trois lignes en pointillé fin illustrées à la figure 1.5 si l'on considère que les valeurs x , y et z sont données en pourcentages. Le composé $A_x B_y C_z$ est situé à une distance x de C selon une droite parallèle à l'axe BC et ainsi de suite pour y et z [56] tel qu'indiqué à la figure 1.5 ci-dessus. Notons qu'il ne sera discuté dans ce document que de diagrammes simplifiés comme à la figure 1.5 dans lesquels les phases ne sont représentées que par des points plutôt que des régions du triangle.

Pour calculer les équilibres possibles entre les différents composés binaires de ce diagramme, on doit connaître les énergies de Gibbs de chaque phase composant le diagramme. Ensuite, on écrit une réaction possible comme suit à l'aide des composés illustrés à la figure 1.5



Il y aura équilibre thermodynamique entre AB et AC si la somme des énergies de Gibbs des produits de réaction est supérieure à celle des réactants. De cette façon, on doit avoir dans notre exemple

$$\Delta G_1 = (G_{AB} + G_{AC}) - (G_A + G_{BC}) \leq 0 \quad (1.2).$$

Si tel est le cas, on indique cet équilibre par une ligne joignant les points associés aux composés AB et AC comme il est indiqué à la figure 1.5. Sinon, un équilibre thermodynamique existera entre A et BC et sera également indiqué par une ligne unissant ces deux derniers composés (ligne pointillée entre A et BC à la fig. 1.5). Si par hasard, nous avons ΔG_1 en plus de $\Delta G_2 \leq 0$ pour la réaction suivante



il faudrait alors déterminer quel ΔG est le plus grand en valeur absolue. Supposons par exemple que

$$|\Delta G_1| > |\Delta G_2| \quad (1.4).$$

On devrait alors ne représenter l'équilibre par un trait qu'entre AB et AC puisque deux traits ne peuvent pas se croiser dans un diagramme de phases pour pouvoir respecter la règle des phases de Gibbs.

1.4.2.2 Diagrammes de phases quaternaires

Les mêmes principes mentionnés ci-dessus s'appliquent aux diagrammes de phases quaternaires. Ce type de représentations est illustré par un tétraèdre régulier. Pour prédire les équilibres thermodynamiques entre deux composés spécifiques après un recuit thermique dans la plage de températures et de pressions couverte par le diagramme de phases, on doit connaître quelle phase diffuse vers l'autre. En se référant au diagramme quaternaire de la figure 1.6 ci-dessous, on suppose par exemple que A diffuse vers BCD [25]. Il suffit alors de tracer une ligne imaginaire (représentée ici par une flèche en pointillé pour guider le lecteur) partant de A et allant à BCD. Les composés formés dans l'intervalle de validité du diagramme seront alors ceux délimitant le premier plan rencontré par la droite imaginaire. En l'occurrence, une réaction entre A et BCD, à une température et une pression couvertes par la plage du diagramme, entraînera la formation des phases AB, AC et AD en équilibre avec l'élément A.

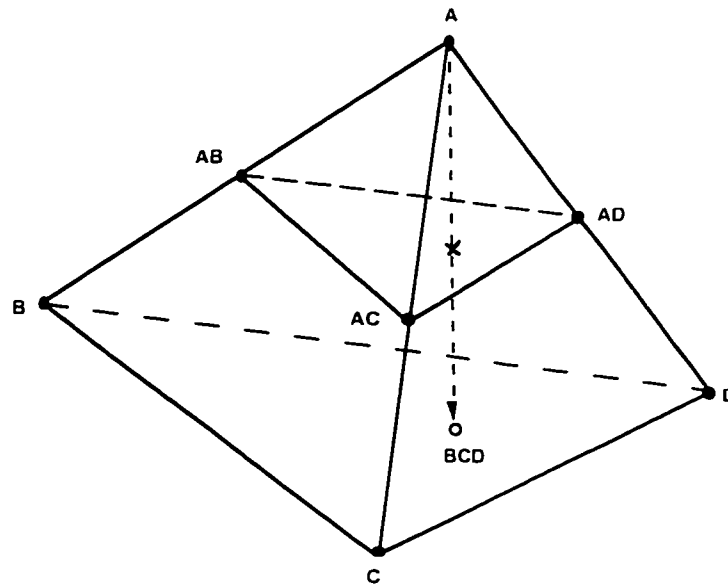


Figure 1.6 : Diagramme quaternaire A-B-C-D théorique (Réf. [25]).

1.4.3 Diagrammes de phases quaternaires incluant Al, Ti, Si, N et O

Il existe plusieurs diagrammes de phases quaternaires simplifiés présentés par Bhansali *et al.* [25] dont celui des éléments Ti-Si-N-O, calculé pour un intervalle de températures de 700 à 1000°C et ceux des systèmes Al-Si-N-O, Ti-Al-Si-N et Ti-Al-Si-O calculés pour une température de 900K. Il peut toutefois être nécessaire d'extrapoler à partir de ces diagrammes puisque dans certains cas, les plages de températures et/ou de pressions étudiées excèdent celles calculées par Bhansali *et al.* Ce mémoire ne résume cependant que les diagrammes publiés par Bhansali *et al.* [25] qui présentent le plus d'intérêt pour les travaux actuels portant sur l'utilisation du TiN parfois oxydé comme barrière de diffusion entre l'Al et le Si. Les diagrammes de phases ainsi présentés sont les quaternaires Ti-Si-N-O, Ti-Al-Si-N et Ti-Al-Si-O. Il est ensuite discuté des équilibres thermodynamiques à l'interface Al/TiN(oxydé) prédits à l'aide du quaternaire Al-Ti-O-N calculé à l'aide du logiciel F*A*C*T [57] par Caron *et al.* [14].

1.4.3.1 Diagramme de phases Ti-Si-N-O

Le diagramme Ti-Si-N-O publié par Bhansali *et al.* [25] et présenté à la figure 1.7 nous indiquent des équilibres thermodynamiques entre le TiN, le Si, les différents siliciures de Ti et le SiO₂ pour un intervalle de températures entre 700 et 1000°C. On y note également un équilibre entre le TiN et les siliciures de Ti, les oxydes de Ti et le SiO₂. Il est toutefois difficile de prédire quel équilibre prédominera. En effet, il est présumé que le Si est l'élément diffusant dans le TiN [7], mais plusieurs plans sont rencontrés simultanément par la ligne imaginaire entre le Si et le TiN.

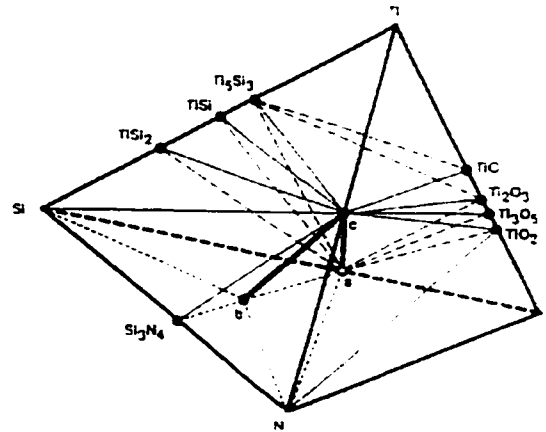


Figure 1.7 : Diagramme de phases quaternaire Ti-Si-N-O valide de 700 à 1000 °C : a) SiO_2 ; b) Si_3N_4 ; c) TiN (Réf. [25]).

1.4.3.2 Diagramme de phases Ti-Al-Si-N

Le diagramme Ti-Al-Si-N calculé à $T=900\text{K}$ [25] est montré à la figure 1.8 et nous indique un équilibre thermodynamique entre l'Al, le TiAl_3 , l' AlN et le $\text{Ti}_3\text{Al}_5\text{Si}_{12}$ si on considère que l'Al est l'élément diffusant dans la couche de TiN [7].

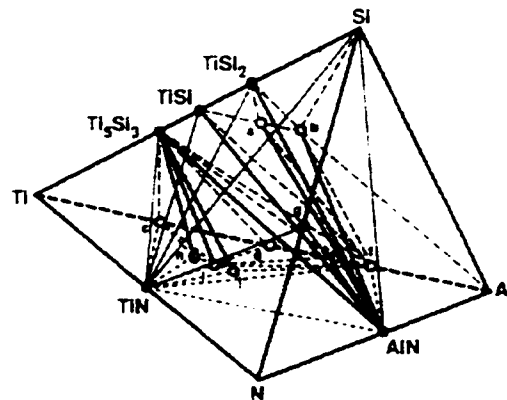


Figure 1.8 : Diagramme de phases quaternaire Ti-Al-Si-N calculé à $T=900\text{K}$: a) $\text{Ti}_3\text{Al}_5\text{Si}_{12}$; b) $\text{Ti}_7\text{Al}_4\text{Si}_{12}$; c) Ti_3Al ; d) TiAl ; e) TiAl_2 ; f) TiAl_3 ; g) Si_3N_4 ; h) Ti_3AlN ; i) Ti_7AlN ; j) $\text{Ti}_4\text{Al}_2\text{N}_2$ (Réf. [25]).

1.4.3.3 Diagramme de phases Ti-Al-Si-O

Le diagramme quaternaire Ti-Al-Si-O calculé par Bhansali *et al.* [25] pour une température de 900K est présenté à la figure 1.9. Plusieurs équilibres sont possibles et il est difficile à ce stade-ci de prévoir quel élément diffusera vers une phase particulière. Notons cependant que l'équilibre principal est entre l'Al, l' Al_2O_3 , le TiAl , et le $\text{Ti}_3\text{Al}_5\text{Si}_{12}$.

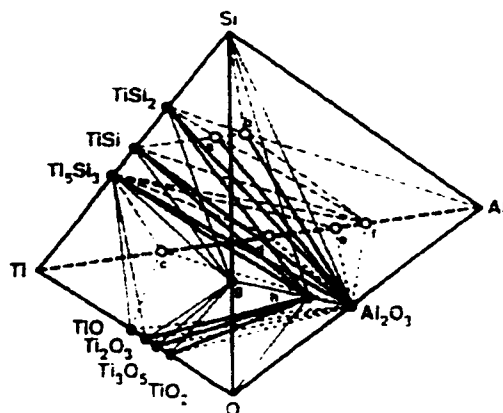


Figure 1.9 : Diagramme de phases quaternaire Ti-Al-Si-O calculé à $T=900\text{K}$: a) Ti_3AlSi_4 ; b) $\text{Ti}_3\text{Al}_5\text{Si}_{12}$; c) Ti_3Al ; d) TiAl ; e) TiAl_2 ; f) TiAl_3 ; g) SiO_2 ; h) $\text{Al}_3\text{Si}_2\text{O}_5$ (Réf. [25]).

1.4.3.4 Diagramme de phases Al-Ti-O-N

Pour pouvoir comprendre l'effet de l'oxydation du TiN effectuée avant le dépôt de la couche d'aluminium, il est important de comprendre les interactions pouvant survenir entre les quatre éléments alors en présence. Le diagramme quaternaire Al-Ti-O-N présenté à la figure 1.10, calculé par Caron *et al.* [14] pour une plage de températures entre 450 et 550°C, permet de prédire les phases thermodynamiquement favorisées à l'interface Al/TiN après oxydation de la barrière de diffusion de TiN. Puisqu'il n'existe pas de données thermodynamiques concernant la phase $\text{Ti}_2\text{N}(\alpha)$ dans le logiciel F*A*C*T [57] ou dans la littérature, Caron *et al.* [14] n'ont pas inclus ce composé dans le diagramme quaternaire. Les résultats présentés par Caron *et al.* [14] soutiennent qu'une réaction entre les éléments

Al, Ti, N et O initialement retrouvés sous forme de TiN, TiO_2 et Al résulte en la formation d' Al_2O_3 , AlN et TiAl , après un recuit entre 450 et 550°C si l'on prend en considération que l'Al est l'élément diffusant au travers de la couche de TiN [7,14]. Le choix du TiO_2 comme matériau résultant de l'oxydation du TiN avant recuit de la multicouche est basé sur les hypothèses et résultats de différents groupes [41-46].

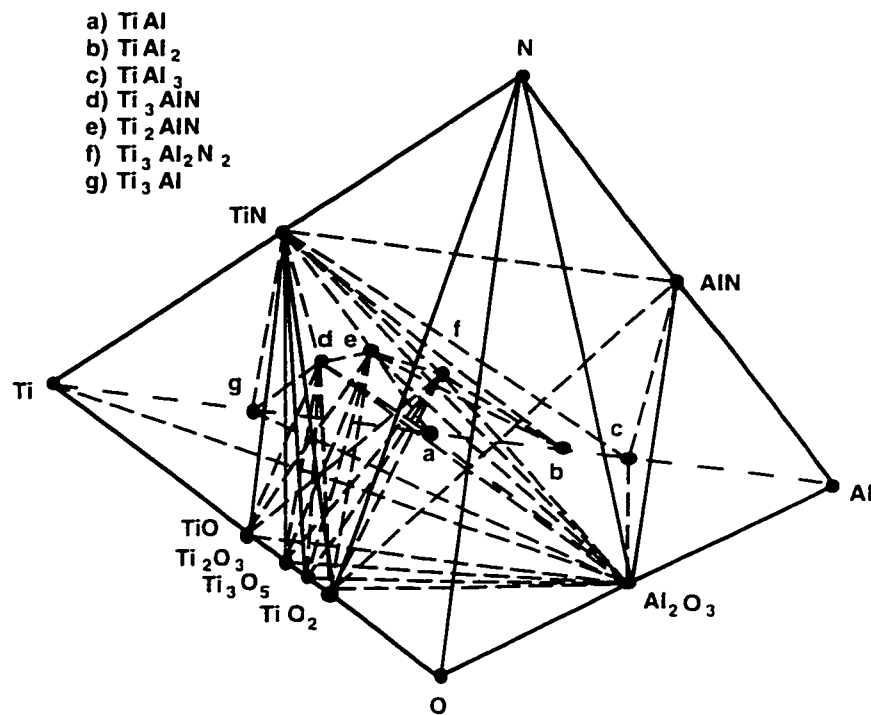


Figure 1.10 : Diagramme de phases quaternaire Al-Ti-O-N valide de 450 à 550 °C (Réf. [14]).

1.5 Résumé

La métallisation des contacts avec de l'Al présente l'avantage d'être relativement simple en ce qui concerne le dépôt de ce conducteur. Toutefois, plusieurs inconvénients technologiques sont reliés à l'Al. Quoique ce thème ne soit pas abordé dans ce mémoire, l'électromigration constitue un défi afin d'assurer la viabilité des circuits intégrés sur Si [18]. L'autre désavantage de l'Al est le percement de la jonction p-n associé à une

dissolution non-uniforme du Si dans le conducteur [1]. Ce phénomène se retrouve sous forme de petits «crampons» dans la jonction. Lorsque ces pointes transpercent la jonction, on assiste à un court-circuit [1]. Une faible pénétration de ces pics dans la région fortement dopée du Si peut quant à elle détériorer les propriétés électriques comme le courant de fuite de la jonction p-n [20].

Une solution simple afin de résoudre ou de limiter le phénomène de percement de la jonction p-n est d'inclure une barrière de diffusion entre l'Al et le Si [22]. Le meilleur compromis parmi les matériaux compatibles aux procédés de fabrication en microélectronique est le mononitride de titane (TiN) [19]. Ce dernier est stable en température [35], ralentit l'interdiffusion entre l'Al et le Si jusqu'à une température de 550°C lors d'un recuit de 30 min [19] et enfin, le TiN est un relativement bon conducteur [20]. Malgré ses qualités, on note tout de même une détérioration des propriétés de barrière du TiN. Il a toutefois été démontré que l'oxydation de la barrière en améliore les caractéristiques. Il a été supposé que l'oxydation du TiN préalablement au dépôt d'Al résulterait en la formation de la multicouche $\text{Al/TiAl}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN/TiN}$ à l'interface Al/TiN après recuit [7,14]. La formation d' Al_2O_3 serait par conséquent le composé présumé comme pouvant améliorer la stabilité de l'interface Al/TiN [7,11,14].

CHAPITRE II : MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

Afin d'étudier le phénomène physique de l'oxydation du TiN par plasma d'oxygène, une approche de caractérisation des matériaux est adoptée. Ainsi, les échantillons étudiés sont exempts de motifs. Les mesures des propriétés électriques telles que le courant de fuite ou la résistance de contact de chaînes permettent de comprendre le comportement final du circuit lorsqu'on utilise un procédé spécifique. Toutefois, ce type de manipulations ne permet qu'une grossière compréhension physique des mécanismes régissant les propriétés électriques et peut difficilement prédire le comportement du circuit dans des structures à géométries sous-microniques. Quoique limitée dans certains cas, une étude de caractérisation des matériaux offre cet avantage en permettant de déterminer les composés formés dans les multicouches. Ce chapitre présente tout d'abord la préparation et la technique de dépôt des couches minces. Les différentes méthodes de caractérisation employées sont ensuite expliquées en parallèle avec leurs avantages et leurs inconvénients ou limites.

2.1 Préparation des échantillons

Le dépôt des couches minces en microélectronique nécessite un contrôle efficace des impuretés afin d'éviter la contamination des circuits. En effet, la présence de particules sur un circuit peut entraîner de fâcheuses conséquences telles que des circuits ouverts puisque les dimensions en jeu sont de l'ordre du micromètre. En plus de salles de fabrication ultra-propres, l'industrie utilise des appareils de dépôt sous vide. Ainsi, il est possible de limiter la présence de poussières tout en s'assurant de la pureté des matériaux déposés. Dans cet ordre d'idée, on assiste à une utilisation croissante des «cluster tools» ou appareils multi-modules. Ceux-ci présentent généralement l'avantage de déposer les couches sur une seule gaufre de Si à la fois. L'uniformité et la reproductibilité des

couches sont donc améliorées comparativement à un appareil déposant les matériaux sur plusieurs gaufres simultanément malgré une diminution notable de la productivité («throughput»). Le principal avantage des appareils multi-modules est que les différentes chambres nécessaires afin de déposer toutes les couches sont regroupées sur un même appareil central. Le passage entre chacun des modules est automatisé. La productivité s'en trouve alors grandement améliorée tout en limitant les risques de contamination.

Les sections qui suivent présentent une explication de l'appareil multi-modules utilisé et des différents types d'échantillons analysés. Enfin, le tout est suivi d'une description des divers traitements subis par ceux-ci.

2.1.1 Appareil et technique de dépôt des couches minces

Le dépôt des couches minces s'est fait par pulvérisation (PVD) sur une gaufre (sans motif de circuit) à la fois à Mitel S.C.C. de Bromont dans un appareil multi-modules M2000 de Varian Associates. On peut voir à la figure 2.1. le schéma représentant les diverses chambres du M2000. On y observe 5 modules principaux et deux chambres secondaires. Le transfert des gaufres d'un module à l'autre s'effectue à l'aide des deux bras manipulateurs observés à la figure 2.1. La première chambre (n° 1 à la fig. 2.1) parcourue par les gaufres est celle de dégazage dans laquelle les gaufres sont chauffées à des températures approximatives de 500°C afin de faire évaporer tout contaminant sous forme liquide. Un second module (n° 2) sert à déposer le Ti et le TiN en mode non-nitridé à partir d'une cible de Ti à l'aide d'un collimateur avec ouvertures de forme hexagonale (1.5:1 cds Ti/TiN). L'objectif du collimateur est de favoriser une direction préférentielle du flux d'atomes éjectés de la cible vers le substrat. La forme hexagonale des alvéoles du collimateur entraîne un meilleur recouvrement du fond des contacts et des vias de taille micronique ou sous-micronique [36]. Le dépôt du TiN en mode non-nitridé signifie que la

cible de Ti et que les murs de la chambre de dépôt ne sont pas préalablement saturés d'azote contrairement au mode nitridé. Les gaufres passent ensuite dans le module 3 pour y être refroidies à température ambiante ou pour y subir un traitement *in-situ* par plasma. Le transfert des gaufres de la chambre 2 à 3 malgré le fait que le module 2 soit également à température ambiante s'explique par une recherche de la meilleure productivité («throughput») possible. Les modules 4 sont dédiés au dépôt de l'alliage AlSi(1 % massique)Cu(0,5 % massique). Dans ce cas, l'ajout de Cu a pour but de réduire les problèmes liés à l'électromigration dans les circuits. Compte tenu de la proportion massique de Cu, on ne s'attend toutefois pas à retrouver un composé à base de cuivre en quantité significative. Enfin le module 5 est utilisé pour déposer une couche de TiN anti-reflet (TiN-ARC) pour améliorer la définition des motifs lors du processus de photolithographie aux rayons UV [35]. On termine finalement avec la chambre de refroidissement (n° 6) afin d'éviter de faire fondre le chargeur (en teflon) de gaufres.

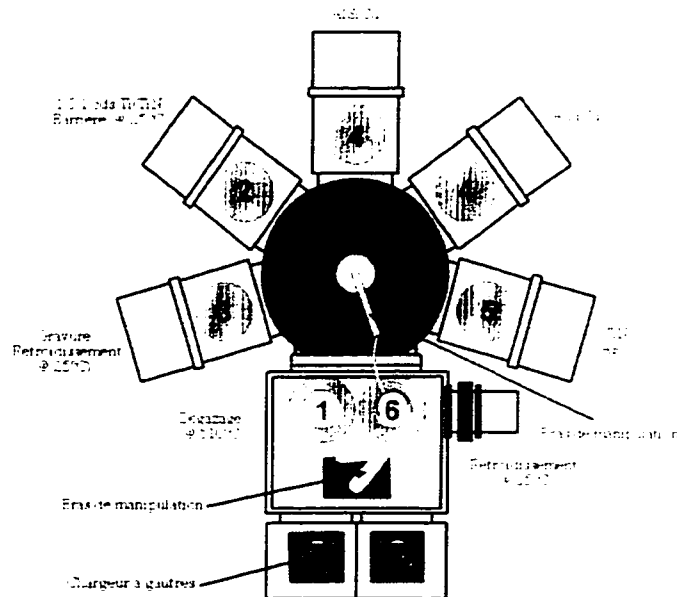


Figure 2.1 : Appareil multi-modules M2000 de Varian Associates (Réf. [31]).

Le vide de base des modules préalablement au dépôt des couches est de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} Torr. De façon générale, la pulvérisation consiste en un plasma d'Ar arrachant par transfert de quantité de mouvement des atomes d'une cible composée du matériau à déposer. Les atomes éjectés de la cible sont alors projetés vers le substrat. En ce qui concerne le dépôt du TiN, on utilise l'expression pulvérisation réactive. En effet, le TiN est déposé à partir d'une cible de Ti. Un gaz d'azote est introduit pendant la pulvérisation de Ti. Un contrôle adéquat du débit de N_2 permet alors de déposer une couche de TiN stoechiométrique.

2.1.2 Types d'échantillons et traitements subis

L'analyse des phases formées en fonction des différents types d'oxydation de la barrière de TiN s'effectue sur des gaufres de Si (001) de 100 mm de diamètre sur des substrats de Si ou de SiO_2/Si . Les gaufres sont tout d'abord nettoyées dans une solution tampon de 50 NH_4F : 1 HF . Après un passage dans le module de dégazage, une couche de 10 nm de Ti est ensuite déposée, suivie du dépôt de la barrière de diffusion de TiN en mode non-nitridé, toutes deux déposées à température ambiante. Toutefois, la température des gaufres est approximativement de $400^\circ C$ à leur arrivée dans le module 2 puisque celles-ci proviennent du module de dégazage dont la température est d'environ $500^\circ C$. Deux épaisseurs de barrière de TiN ont été étudiées : 50 nm et 95 nm. Quant à la couche de 200 ou 400 nm de l'alliage AlSiCu, elle est déposée à température ambiante au-dessus de la barrière de TiN pour être ensuite recuite *in-situ* sous atmosphère d'Ar dans l'appareil multi-module à une température de $425^\circ C$ pendant 2 min.

Quatre types de traitements d'oxydation sont étudiés. Le premier traitement n'est qu'une simple exposition à l'air ambiant du FAB pendant 1h. Le second utilise un plasma d'oxygène *ex-situ* (120 mTorr O_2 + 5 mTorr Ar) pendant 45 ± 15 s dans un pulvérisateur

Perkin-Elmer suite à l'exposition d'une heure à l'air. Ces deux premiers traitements nécessitent donc la sortie des échantillons de l'appareil multi-modules de Varian. Cette dernière procédure entraîne un piètre contrôle de la reproductibilité du processus d'oxydation. De plus, ces traitements entraînent des délais supplémentaires au niveau de l'abaissement de la pression lors de la réintroduction des gaufres dans l'appareil multi-modules. La productivité se trouve donc à être affectée. Afin de pallier aux problèmes de contrôle de la reproductibilité d'une exposition à l'air conventionnelle et des délais supplémentaires du plasma d'oxygène *ex-situ*, Mitel S.C.C. a développé un traitement d'oxydation *in-situ* [13]. Ce processus utilise un plasma *in-situ* Ar/O₂ de 35s après le dépôt du TiN. La présence d'Ar est nécessaire afin d'éviter certains dommages aux pompes du M2000 causés par une trop grande quantité d'oxygène dans le système. Les concentrations d'oxygène étudiées dans le gaz d'Ar sont de 0,1%, 1% et de 10%. Une puissance de 60W est utilisée pour générer le plasma à une pression de 7 mTorr dans la chambre 3 de l'appareil multi-modules M2000 [13]. Ce traitement présente les avantages d'être entièrement reproductible et d'améliorer le rendement tout en assurant la fiabilité des dispositifs microélectroniques. Le dernier type de traitement est un plasma *in-situ* d'Ar de 35s utilisé comme témoin afin de caractériser l'effet de l'oxygène dans la plasma. Tout comme le plasma *in-situ* Ar/O₂, la puissance du plasma d'Ar est de 60W à une pression de 7 mTorr. Une fois l'étape d'oxydation *ex-situ* terminée, les gaufres concernées sont réinsérées dans le M2000 et subissent à nouveau l'étape de dégazage pour ensuite se diriger vers les modules d'Al. Dans le cas d'un traitement *in-situ*, les gaufres en question vont directement du module 3 à l'une des chambres 4 pour le dépôt de l'alliage d'Al. Le traitement *in-situ* dans la chambre 3 remplace alors l'étape de refroidissement qui s'y tiendrait normalement en l'absence de plasma *in-situ* d'Ar ou d'Ar/O₂.

L'utilisation du SiO_2 comme substrat peut sembler étrange puisque le contact se fait sur Si. Après observation de la figure 1.3, on note toutefois que le SiO_2 est le matériau constituant la paroi verticale du contact. Ensuite, on retrouve la structure $\text{AlSiCu/TiN/Ti/SiO}_2$ pour la partie plane du dispositif peu importe que le matériau du contact soit l'Al ou le W (voir fig. 1.3 et 1.4). Puisque le SiO_2 peut également agir comme barrière de diffusion, l'étude d'une structure $\text{AlSiCu/TiN/Ti/SiO}_2$ permet en plus d'analyser spécifiquement les interactions à l'interface Al/TiN. Il est alors possible de comparer les effets survenant à cette interface suite à divers traitements d'oxydation et de recuit.

2.1.3 Recuits thermiques

Afin de répéter les mêmes étapes que celles effectuées dans l'industrie, les échantillons subissent un recuit *ex-situ* pendant une heure dans une atmosphère d'azote. Il est toutefois possible qu'une certaine contamination d'oxygène provenant de l'air ambiant du laboratoire soit présente compte tenu que les recuits se font à pression atmosphérique. Ces recuits sont faits une fois le dépôt de toutes les couches terminé. L'entreprise Mitel S.C.C. effectue quant à elle ses recuits pendant une durée de quelques minutes. Le temps de recuit d'une heure utilisé dans cette étude est basé sur le fait qu'il a été considéré que la formation des composés serait plus complète et donc plus facile à caractériser. Trois températures de recuit sont étudiées dans cet ouvrage : 450, 500 et 550°C. Ceci a pour but de connaître les limites des différentes barrières selon le procédé d'oxydation ou l'absence d'oxydation de la couche de TiN après comparaison avec un échantillon témoin non-recuit de structure identique. Enfin, les temps de rentrée et de sortie dans le four à recuit sont de 1 à 2 minutes.

2.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet d'identifier les composés présents dans un échantillon. En effet, on peut considérer un réseau cristallin comme étant équivalent à une série de fentes en optique. Chaque pic de diffraction sera donc caractéristique d'une phase donnée. L'angle auquel on retrouve un pic est dicté par la loi de Bragg [58] :

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

où λ est la longueur d'onde des rayons X, d est le paramètre de maille et θ est l'angle de diffraction par rapport à la surface de l'échantillon. Le caractère cristallin des matériaux étudiés est donc primordial pour pouvoir utiliser la technique de diffraction des rayons X.

La diffraction des rayons X offre des avantages importants en ce qui concerne la caractérisation des matériaux. Cette étude se concentre exclusivement sur les phases formées après les différents traitements (oxydation ou recuits) ainsi que leurs effets. La méthode expérimentale de diffraction des rayons X doit donc permettre la détection de composés formés parfois en très petites quantités aux interfaces ou dans les joints de grains. La technique choisie est donc celle à angle rasant puisque celle-ci améliore la sensibilité de la multicouche aux rayons X.

2.2.1 Diffraction des rayons X à angle rasant

2.2.1.1 Caractéristiques de la technique

La technique de diffraction des rayons X à angle rasant utilise un diffractomètre à poudre conventionnel. Toutefois, seul le détecteur se déplace tandis que l'échantillon demeure immobile. Pour cette recherche, le diffractomètre utilisé est un D500 de Siemens utilisant la raie K_{α} du Cu. La figure 2.2 présente une photographie du diffractomètre

employé. Les fentes à la source servent à faire varier la résolution et l'intensité des rayons X émis par le tube. Le faisceau de rayons X frappe la surface de l'échantillon avec un angle d'incidence γ fixe. Les rayons X alors diffractés par l'échantillon sont focalisés par les fentes de Soller au détecteur pour être ensuite limités spatialement par le monochromateur de LiF. Le détecteur à scintillations de Si(Li) reçoit finalement les photons X comptés par l'électronique du diffractomètre. Le mouvement du goniomètre permet donc au détecteur de couvrir un intervalle déterminé d'angles 2θ .

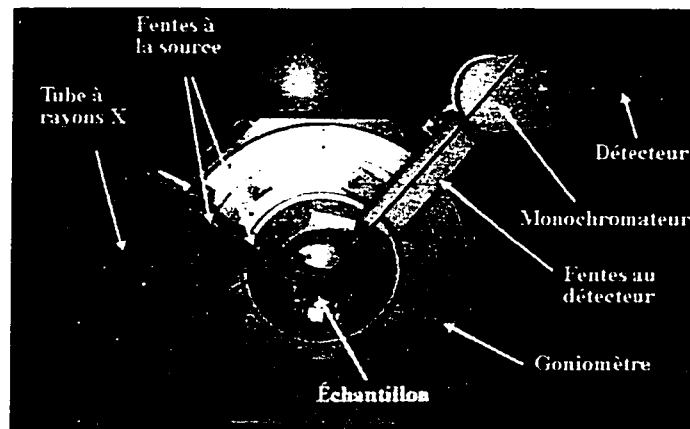


Figure 2.2 : Diffractomètre à rayons X D500 de Siemens.

Malgré le fait que l'on travaille en configuration à angle rasant, les angles de diffraction ne sont pas différents de ceux obtenus à partir d'autres techniques puisque c'est l'angle 2θ qui fixe la position des pics de diffraction.

2.2.1.2 Paramètres de mesure

Afin de n'obtenir que les pics de diffraction associés aux couches minces, un angle rasant de $\gamma=1^\circ$ a été considéré après les calculs théoriques de profondeurs de pénétration des rayons X en plus d'essais expérimentaux. La profondeur de pénétration des rayons X

a été calculée en considérant une simple couche de TiN étant donné la variété de structures d'empilement possibles. Le choix du TiN est basé sur le fait qu'il s'agit du matériau le plus dense de la multicouche. La profondeur à laquelle l'intensité n'est plus que de $(1/e)$ est d'environ 330 nm. Un pas de déplacement du détecteur de 0.05° est jugé opportun puisque de plus petits pas rendent difficile la lecture des spectres. En effet, les variations dues au bruit de fond semblent alors masquer certains pics de diffraction lorsque par exemple, un pas de 0.01° est utilisé. Ensuite, le détecteur balaie un angle 2θ allant généralement de 30° à 85° . En effet, au-delà de 85° , peu de pics de diffraction sont retrouvées pour les composés possibles en cause. De plus, au-dessous de 30° , le signal dû au support à échantillon de plexiglas rend difficile l'identification des pics observés. Enfin, le temps par pas varie selon le but de chaque série de mesures. Afin d'obtenir une idée générale de l'évolution des phases formées en fonction des traitement subis, un balayage rapide de 3s/pas est effectué. Toutefois, un balayage plus lent de 30s/pas ou 100s/pas est fait afin d'obtenir un plus grand nombre de coups détectés et donc, plus d'intensité associée à chaque pic de diffraction facilitant du même coup l'identification des phases. Ceci augmente alors le rapport signal/bruit.

Il est également nécessaire d'optimiser les ouvertures des diaphragmes ou fentes à la sortie de la source. En effet, il est préférable d'utiliser une plus grande ouverture si l'expérimentateur désire obtenir une plus grande intensité. Toutefois, la taille des fentes doit être réduite s'il souhaite obtenir une meilleure résolution. Puisque les échantillons analysés se retrouvent sous forme de couches minces, que certains pics de diffraction peuvent être très rapprochés et enfin que certains composés sont formés en très petites quantités, un compromis est nécessaire entre résolution et intensité. Il est donc jugé acceptable d'utiliser deux fentes d'une largeur de 1° à la sortie de la source de rayons X.

2.2.1.3 Avantages et inconvénients de la diffraction à angle rasant

L'avantage d'utiliser la technique de diffraction des rayons X à angle rasant est que les rayons X pénètrent peu profondément dans la multicouche étudiée contrairement à la technique habituelle (Bragg-Brentano ou $\theta/2\theta$). De cette façon, le pic de diffraction associé au substrat n'est donc pas visible. Lorsqu'appareillé sur un spectre XRD, ce pic «masque» les autres pics étant donné son intensité marquée puisqu'il est présent en grande quantité et ce, particulièrement dans le cas d'un substrat monocristallin tel que le Si (001).

Compte tenu du fait que l'angle d'incidence est faible, la distance parcourue par les rayons X dans les couches est alors plus élevée. Cette caractéristique permet donc d'augmenter l'intensité du patron de diffraction [59].

L'inconvénient principal de la technique de diffraction des rayons X à angle rasant est la présence d'un important bruit de fond. Ce problème peut toutefois être contourné en utilisant un temps de balayage plus long comme par exemple, 30s/pas ou plus.

2.2.2 Différences entre les méthodes Bragg-Brentano et à angle rasant

Plutôt que d'utiliser la technique à angle rasant, d'autres groupes [60,61] ont utilisé la méthode Bragg-Brentano communément appelée $\theta/2\theta$ pour analyser le TiN. En plus d'obtenir majoritairement le pic de diffraction du substrat masquant les lignes de diffraction moins intenses des autres phases, les spectres obtenus avec la méthode Bragg-Brentano présentent les pics de diffraction des plans parallèles à la surface [62]. Ceci n'est pas le cas avec la technique à angle rasant. Il faut alors être vigilant lors de l'interprétation de l'orientation des plans associés aux pics de diffraction avec cette dernière méthode. Dans le cas de la technique à angle rasant, le vecteur du réseau réciproque n'est pas

parallèle à la normale de l'échantillon et augmente selon l'angle de Bragg θ [59]. Les pics de diffraction sur les spectres sont donc orientés dans des directions différentes [59].

Une autre différence entre les méthodes Bragg-Brentano et à angle rasant se situe au niveau des intensités relatives des pics de diffraction de couches minces. Généralement, les couches minces présentent une orientation préférentielle. Or, la méthode à angle rasant ne détecte pas uniquement les plans parallèles à la surface de l'échantillon. Les plans détectés sont en fait disposés dans différentes directions. Des différences d'intensités relatives entre les deux méthodes sont alors une indication d'une orientation préférentielle.

De plus, les intensités relatives des pics telles que présentées dans les tables JCPDS [63] ou par Gagnon dans le cas du TiN [5] proviennent d'une analyse de poudres. Les grains y sont alors disposés de façon aléatoire. Puisque dans notre cas nous sommes en présence de couches minces ayant des directions préférentielles, les intensités obtenues diffèrent donc énormément des valeurs théoriques et ce, même en utilisant la technique Bragg-Brentano.

2.2.3 Spectres de diffraction des rayons X

Une fois l'acquisition des spectres terminée, le traitement des données s'effectue à l'aide du logiciel EVA de Siemens [64]. Le bruit de fond est tout d'abord soustrait. Celui-ci est estimé par une parabole dont les points d'ancrage sont fixés à la base de chaque pic de diffraction associé à la formation d'un composé, au support à échantillon de plexiglas ou tout simplement par le bruit de fond. Il est jugé plus opportun d'utiliser la

configuration de base du logiciel puisqu'il est difficile d'ajuster la parabole de façon identique d'un spectre à l'autre. En effet, les paramètres de la parabole sont modifiés manuellement sans jamais en connaître l'équation exacte.

L'étape suivante de l'analyse des spectres est l'identification des différents pics de diffraction. Celle-ci s'effectue à l'aide de la base de données [63] du logiciel de traitement EVA de Siemens [64]. Les composés les plus plausibles pour le spectre étudié sont sélectionnés par le logiciel à partir de cette base de données. Les valeurs des angles de diffraction des divers composés inclus dans la base de données JCPDS [63] proviennent de résultats expérimentaux ou de calculs de la loi de Bragg à partir des paramètres de mailles. Les composés sélectionnés par le logiciel sont alors superposés au spectre (à l'écran) sous forme de traits verticaux comme il est illustré à la figure 2.3 présentant trois possibilités (A, B et C) pour un pic de diffraction expérimental fictif.

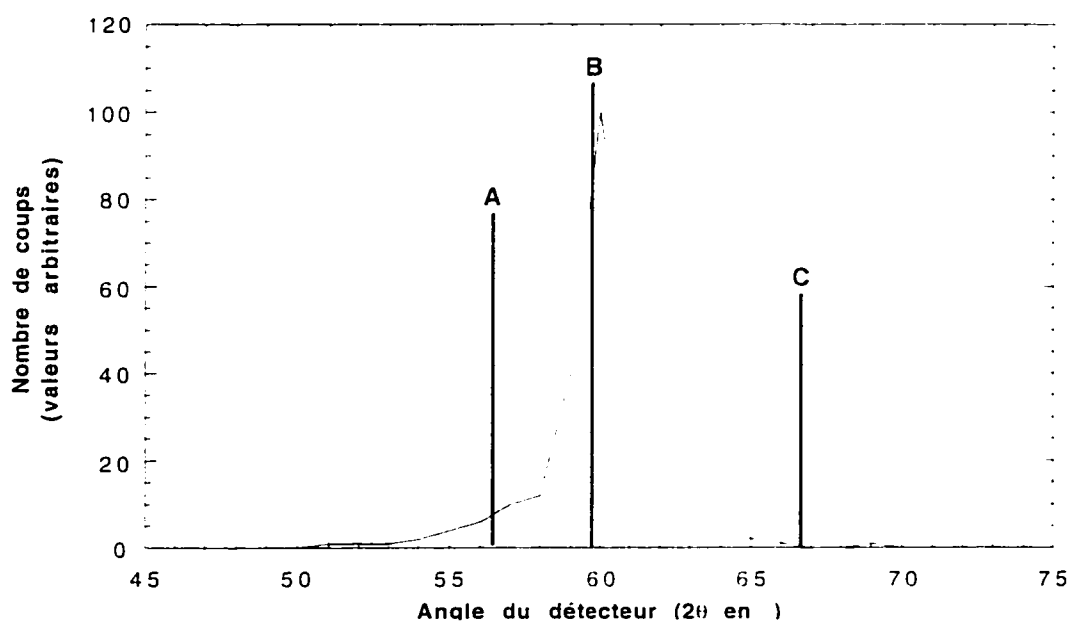


Figure 2.3 : Illustration de l'attribution des phases à un pic donné.

L'expérimentateur détermine ensuite visuellement quelle est la phase la plus appropriée pour chacun des pics. Cette procédure s'effectue en comparant l'angle du pic d'un composé, tel que fourni par la base de données, au pic obtenu expérimentalement. Dans l'exemple de la figure 2.3, la phase B est la plus appropriée puisque son angle de diffraction 2θ est celui situé le plus près du maximum du pic de diffraction expérimental.

Afin d'améliorer la présentation des spectres, les résultats expérimentaux sous forme ASCII sont transférés sur le logiciel Kaleidagraph après soustraction du bruit de fond selon la procédure décrite précédemment. Chaque spectre de cet ouvrage présente le nombre de coups détectés par le diffractomètre sur l'axe des y en fonction de l'angle 2θ du détecteur sur l'axe x. Les spectres comparés sur une même figure sont décalés afin d'en faciliter la compréhension. Certains pics de diffraction demeurent toutefois sans identification compte tenu des incertitudes associées à leur détermination.

2.2.4 Analyse quantitative

En plus de permettre l'identification des phases cristallines, la technique de diffraction des rayons X avec incidence rasante rend possible la mesure de l'épaisseur des interphases formées ou des couches initiales [59,65]. En effet, l'intégration de l'intensité totale d'un pic de diffraction d'une phase particulière donne une valeur directement proportionnelle à l'épaisseur de la couche [59,65].

Plusieurs problèmes sont toutefois reliés à une telle analyse quantitative des spectres XRD. Il faut tout d'abord tenir compte de la superposition des pics de diffraction associés à des phases différentes [59]. Les erreurs peuvent être d'autant plus marquées lorsque le

système est complexe. Ceci est le cas dans cette étude puisque cinq éléments (Al, Ti, N, Si et O) ou plus (si on considère le Cu et une possible contamination d'hydrogène) peuvent être en contact. Il est toutefois possible de déconvoluer les pics afin de séparer la contribution des phases dont les pics sont rapprochés.

Pour pouvoir mesurer les épaisseurs des couches, il faut respecter deux conditions essentielles. Tout d'abord, les interphases formées doivent l'être de façon uniforme et continue [59,65]. De plus, il ne doit pas y avoir de variations des orientations préférentielles dans le temps ou en température [59,65]. Or, ni l'une ni l'autre de ces conditions n'est respectée dans les multicouches étudiées. En effet, des grains de dimensions importantes sont formés et inclus au coeur même de certains autres couches initialement déposées (voir chapitre III). De plus, d'importantes modifications de l'orientation préférentielle de la couche d'Al surviennent suite à un recuit à 550°C (voir chapitres III et IV). De plus, ces changements d'orientation de l'Al varient énormément en fonction du traitement appliqué à la barrière de diffusion de TiN.

En plus des limites décrites précédemment, une telle technique serait d'autant plus difficile à utiliser pour les multicouches de cette analyse compte tenu du caractère quasi-amorphe de l'oxyde d'Al dans la plage de températures étudiées [66]. Dans le cas de la formation d' Al_2O_3 , la diminution en intensité des pics d'Al dans certains cas pourrait être une indication de la formation d' Al_2O_3 . Par contre, rien ne nous assure de l'uniformité et de la continuité de la couche d' Al_2O_3 formée. Un autre facteur à considérer pour la mesure d'épaisseurs des phases formées dans une structure de contact ou de via est la présence de deux interfaces Al/TiN lorsqu'une couche de TiN-ARC recouvre celle d'Al.

Compte tenu de tous les problèmes reliés à la mesure d'épaisseur à l'aide de spectres XRD obtenus par la méthode à angle rasant, une analyse quantitative est donc jugée impraticable.

2.3 Détection du recul élastique

Une façon simple, rapide et efficace de déterminer le profil de distribution des éléments dans les couches minces est d'utiliser la technique de détection du recul élastique (ERD). L'avantage de cette méthode est qu'elle est non-destructive contrairement aux analyses Auger et SIMS. Cet aspect limite donc les erreurs d'interprétation causées par des taux de décapage variables selon les différents matériaux composant les couches. Contrairement à la technique RBS, l'ERD permet d'obtenir un profil de distribution de l'hydrogène pouvant affecter significativement les propriétés électriques des dispositifs microélectroniques [67].

2.3.1 Principe de la détection du recul élastique

Le principe de fonctionnement de l'ERD repose sur la détection des atomes éjectés de l'échantillon suite à une collision élastique avec les ions du faisceau incident [16]. Une mince lame de carbone précédant le détecteur d'énergie (voir fig. 2.4) permet d'effectuer une absorption sélective. Toutefois, cette feuille entraîne alors une détérioration de la résolution [16] difficile à quantifier étant donné certaines variations intrinsèques à la technique. En effet, des déviations de quelques dixièmes de degré de l'angle du faisceau d'ions incidents entraînent alors une plus grande ou une plus faible distance parcourue dans la lame de carbone. Les inconvénients de cette lame sont cependant compensés par l'introduction d'un système de détection du temps de vol («time-of-flight» ou TOF). Le faisceau incident d'ions frappant la cible (l'échantillon) avec un angle α est quant à lui généré par un accélérateur de particules Tandem. L'angle de sortie des atomes éjectés de

l'échantillon est de β par rapport à la surface de la cible. On mesure le temps de vol en faisant la différence entre les temps d'arrivée T2 et T1 sur les deux détecteurs [16]. La profondeur initiale des atomes éjectés est calculée par le système à partir de l'énergie absorbée suite à la traversée des différentes couches de l'échantillon.

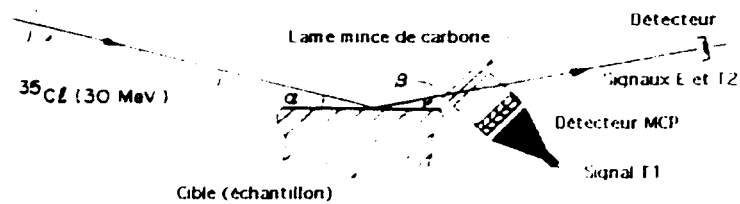


Figure 2.4 : Système ERD-TOF (Réf. [16]).

2.3.2 Paramètres de mesures

Dans le cadre de la présente recherche, un faisceau d'ions de ^{35}Cl d'énergie de 30 MeV est utilisé. L'angle d'incidence par rapport à la surface de l'échantillon est de 15° tandis que l'angle de détection est de 30° relativement à la direction du faisceau incident.

2.3.3 Spectres de détection du recul élastique

Les spectres de détection du recul élastique présentés dans ce mémoire montre la distribution des éléments sur l'axe y en fonction de la profondeur sur l'axe x. La profondeur est exprimée en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. La proportion de chaque élément s'exprime quant à elle en pourcentage atomique ou en rapport atomique. Lorsque présenté en pourcentage atomique, la somme des différentes proportions donne toujours 100%.

Dans le cas d'une représentation en rapport atomique, un élément de normalisation est utilisé. Le choix de ce dernier est basé sur l'élément démontrant une faible interdiffusion et présent en quantité abondante dans une multicouche donnée [16]. Si un

élément d'une couche instable était utilisé pour la normalisation, les résultats obtenus seraient alors variables rendant toute comparaison impossible. Dans le cas d'une multicouche Al/TiN/Ti, l'élément de normalisation est généralement l'Al avec $\rho = 2.23 \times 10^{16}$ at. Al/ μg .

2.3.4 Calcul de concentrations

Il est possible à l'aide des spectres ERD obtenus d'estimer la concentration d'un élément X dans une région précise sachant que les pourcentages atomiques sont normalisés par rapport à un élément Y donné. Le choix de ce dernier est basé sur l'élément présentant une faible diffusion. L'équation de la concentration C en atomes/ cm^2 de l'élément X s'obtient à partir de l'aire sous la courbe comme suit :

$$C = \frac{A}{a} \cdot \rho \quad (2.2)$$

où A est l'aire sous la courbe dans la région analysée en (atomes de X)· $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, a est le coefficient de normalisation en atomes de Y et ρ est la densité atomique en at. de Y/ μg .

2.3.5 Avantages et limites de la technique

Malgré l'aspect non-destructif de la technique ERD-TOF, cette méthode présente une résolution de 8 à 10 nm et une limite de détection de 0,01% at. [16]. Il est donc difficile de déterminer avec précision la stoechiométrie des interphases de petites dimensions ou des composés formés aux joints de grains. Ces caractéristiques pourraient toutefois être idéalement obtenues par SEM-FEG. Malgré cette limite, l'ERD-TOF permet d'obtenir des profils de distribution des éléments s'avérant très utile au niveau de la compréhension globale des système physique étudiés. Mentionnons finalement qu'il peut parfois être difficile de conclure à des différences entre certains échantillons dans le cas de faibles

interdiffusions et ce, particulièrement au niveau des interfaces. Ceci est dû à d'infimes variations des paramètres de mesures inhérentes à la technique.

2.4 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM) génère des images à partir d'un faisceau d'électrons se déplaçant à la surface de l'échantillon. Deux types d'imagerie sont possibles : détection des électrons secondaires ou rétrodiffusés provenant de l'échantillon. L'imagerie par électrons secondaires est sensible à la topographie de l'échantillon tandis que la méthode par électrons rétrodiffusés est caractéristique des différences de compositions chimiques.

Le type de microscope électronique à balayage utilisé au cours de cette étude génère le faisceau d'électrons par émission de champ. Les lignes qui suivent en expliquent les différents aspects.

2.4.1 Microscopie électronique à balayage avec émission de champ

L'utilisation du MEB est motivée par les développements concernant la diminution du diamètre du faisceau électronique (sonde). Afin d'atteindre de plus faibles tailles de sonde, on utilise un microscope générant le faisceau d'électrons à partir d'une source à émission de champ (SEM-FEG ou FEG-SEM ou FESEM). Le faisceau électronique dans un SEM-FEG est généré à partir d'une tige de tungstène dont l'extrémité est idéalement constituée d'un seul atome. Une tension est appliquée à cette tige afin d'en extraire les électrons qui sont ensuite accélérés à l'aide d'un second champ électrique. De plus, il a été démontré récemment [17,68] que l'abaissement du voltage utilisé pour générer le faisceau électronique facilite la caractérisation des couches minces. L'abaissement de la tension et de la taille de sonde permet de limiter le volume d'interaction des électrons dans les

matériaux. Ces développements entraînent donc la possibilité d'analyser des régions plus petites. Il est par exemple possible d'obtenir une taille de sonde de l'ordre de 2,5 à 4 nm pour une tension d'accélération de 1 kV.

L'avantage principal du SEM-FEG sur le TEM est la simplicité de préparation des échantillons et la rapidité d'analyse [17]. En effet, il ne suffit que de cliver l'échantillon à analyser plutôt que de se préoccuper de son amincissement. De plus, on note que la contamination au carbone au TEM bloque la transmission du faisceau électronique lorsque celui-ci est laissé trop longtemps au même endroit afin de caractériser certains grains. Enfin, le SEM-FEG offre la possibilité d'observer une plus grande région de l'échantillon que ne le ferait le TEM. Ces trois avantages du SEM-FEG font en sorte qu'une étude d'un plus grand nombre d'échantillons est possible permettant donc d'avoir une vision globale des phénomènes impliqués. Par contre, il est évident que le SEM-FEG représente un compromis puisque le TEM offre tout de même une grande précision tant au niveau de l'imagerie que de l'analyse des phases.

Il a été démontré par Gauvin *et al.* [69] qu'il est possible avec un FEG-SEM d'effectuer l'imagerie des phases de dimensions inférieures à 20 nm. Dans la présente étude, le modèle de SEM-FEG employé est le S-4500 de Hitachi. Toutes les photographies SEM-FEG présentées dans ce document sont prises avec le détecteur supérieur sensible qu'aux électrons secondaires. Toutes les figures sont disposées de façon à ce que le substrat soit au bas de l'image.

2.4.2 Spectroscopie par rayons X

Une quantification de la composition chimique est possible à partir de la détection des rayons X émis. Ceux-ci sont générés après qu'un électron du niveau inférieur ait été

éjecté par le faisceau électronique du microscope. Un électron d'une couche supérieure prend alors la place de celui éjecté entraînant du même coup l'émission d'un rayon X de longueur d'onde caractéristique pour chaque élément. Un détecteur au Si dopé au Li capte ensuite les rayons X émis par le matériau analysé. Cette technique de caractérisation des matériaux se nomme micro-analyse X (EDS ou EDX). Dans cette étude, le microscope Hitachi S-4500 est muni d'un système de détection des rayons X Link ISIS 300.

Les capacités de la micro-analyse X à partir d'une microscopie électronique à balayage avec émission de champ ont été étudiées récemment afin de caractériser une structure TiN-ARC/AlSiCu/TiN/Ti/Si [17]. Il a entre autre été expliqué qu'il serait possible de déterminer la localisation des phases formées dans les couches à l'aide d'un déplacement de la sonde selon une direction perpendiculaire au plan des couches minces [17]. Toutefois, les résultats de Gauvin *et al.* [17] montrent qu'il est difficile de déterminer avec certitude la composition des couches et des grains formés. En effet, le nombre de comptes détectés est beaucoup trop faible pour pouvoir tirer des conclusions sans équivoques [17].

2.4.3 Simulations Monte Carlo

Il est important d'optimiser la tension d'accélération des électrons afin de s'assurer que le volume d'interaction électrons-matière soit aussi petit que possible pour l'analyse de grains de faible dimensions tout en permettant une détection adéquate des composés ainsi qu'une image de qualité. Cette optimisation s'effectue à l'aide de simulations Monte Carlo. Le logiciel de simulations utilisé dans cette étude est CASINO [69]. Celui-ci est spécialement conçu afin de simuler l'utilisation de faibles tensions d'accélérations [69]. Des simulations Monte Carlo sur CASINO permettent donc de déterminer la tension nécessaire afin d'identifier les phases formées aux joints de grains ou aux interfaces des

couches minces. Il est donc déterminé à l'aide de ces simulations qu'une tension d'accélération optimale se situe entre 1 et 3 keV. La figure 2.5 présente à titre indicatif les résultats d'une simulation à 3 keV d'un composé de TiO_2 formé dans un joint de grains de TiN. Puisque le diamètre du faisceau électronique est fixé à 10 nm dans le logiciel CASINO, un grain de TiO_2 de 10 nm a été simulé. Étant donné que le microscope Hitachi S-4500 présente une plus faible taille de sonde, les simulations sur CASINO permettent alors de déterminer la tension d'accélération optimale et ce, peu importe la taille du faisceau électronique puisque la taille des grains simulés est choisie de façon à être de celle de la sonde.

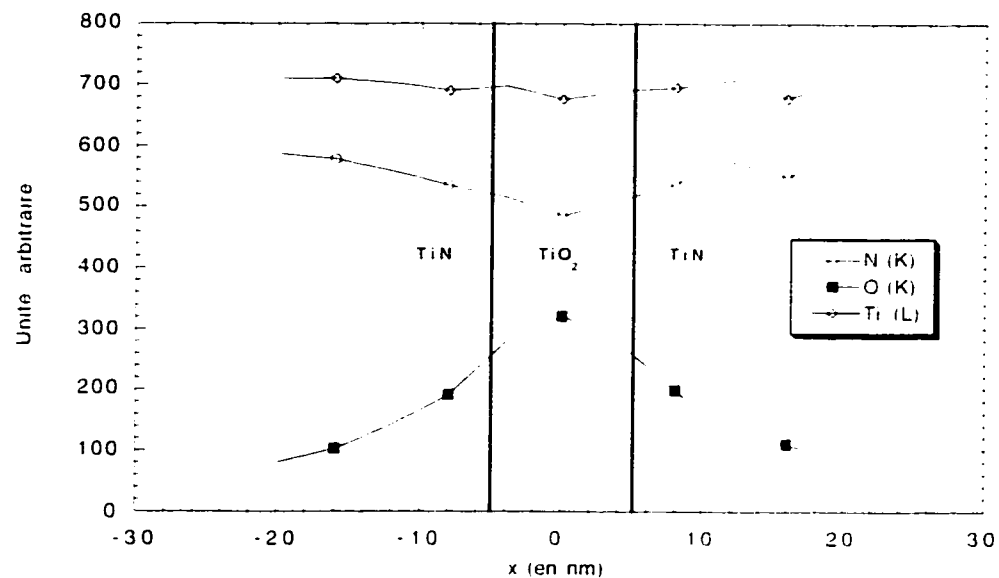


Figure 2.5 : Simulation Monte Carlo à 3 keV pour 10 nm de TiO_2 dans des joints de grains de TiN.

2.5 Résumé

Le dépôt des couches minces dans le M2000 de Varian mène à plusieurs types d'empilements possibles. Le substrat peut être le Si ou le SiO_2 sur lequel on dépose une couche de 10 nm de Ti dans tous les cas. L'épaisseur de la barrière de TiN peut être de 50 ou 95 nm. La couche de l'alliage d'AlSiCu recouvrant la barrière a une épaisseur de 200

ou 400 nm. Enfin, une couche de 40 nm de TiN anti-reflet (TiN-ARC) est déposée sur l'Al dans certains cas. Pour chacun des échantillons, le dépôt des multicouches est fait sur des gaufres sans motifs de circuits. Le tableau 2.1 résume les différentes structures étudiées.

Tableau 2.1 : Types de multicouches étudiées.

	10 nm Ti	50 nm TiN	95 nm TiN	200 nm AlSiCu	400 nm AlSiCu	40 n TiN-ARC
1	√	√		√		
2	√		√	√		
3	√	√			√	√

Les types de traitements appliqués à la barrière de TiN préalablement au dépôt de l'alliage d'Al sont multiples. En effet, certaines barrières sont exposées ou non à l'air. Afin d'étudier l'effet de l'oxydation par plasma, des plasma d'oxygène *ex-situ* et *in-situ* sont utilisés. Enfin, un plasma *in-situ* d'Ar sert de témoin. Les différents types de traitements possibles sont résumés au tableau 2.2.

Tableau 2.2 Types de traitements de la barrière de TiN.

Type de traitement de la barrière	Exposition à l'air (1h)	Plasma d'oxygène <i>ex-situ</i> (45±15s)	Plasma d'Ar/O ₂ <i>in-situ</i> (35s)	Plasma d'Ar <i>in-situ</i> (35s)
1	√			
2	√	√		
3			√	
4				√

Une fois le dépôt des couches terminé, les échantillons sont recuits à 450, 500 ou 550°C pendant 1h dans un milieu d'azote. Les échantillons recuits sont ensuite comparés à un témoin de structure identique, mais non-recuit.

Tous les échantillons sont caractérisés par diffraction des rayons X utilisant un angle rasant de 1°. Des temps de balayage relativement longs permettent alors de déterminer avec précision les phases formées dans les couches. La détection du recul élastique permet ensuite d'étudier les phénomènes de diffusion entre les couches. L'analyse EDS dans un SEM-FEG est enfin utilisée afin de tenter de localiser l'emplacement des composés formés.

CHAPITRE III : BARRIÈRE DE DIFFUSION DE TiN USUELLE

L'utilisation du TiN comme barrière de diffusion est maintenant devenue commune dans les circuits intégrés afin de contrer l'interdiffusion entre l'Al et le Si. La stabilité des couches n'est cependant pas complète [7.8]. L'oxydation du TiN préalablement au dépôt de l'Al améliore la stabilité de l'interface Al/TiN [7.8]. Ceci est d'autant plus marqué lorsque l'oxydation s'effectue par plasma plutôt qu'une simple exposition à l'air [7]. Avant d'entreprendre une étude exhaustive du procédé d'oxydation par plasma en tant que tel, il est primordial de comprendre les effets des différents paramètres sur la formation de composés ainsi que leurs possibles conséquences sur le fonctionnement du circuit microélectronique. Dans cette optique, cette section présente principalement les résultats de diffraction des rayons X obtenus sur des échantillons sans motif de circuits simulant la structure des couches d'un contact dont la barrière de diffusion de TiN a été ou non oxydée et ce, après des recuits à différentes températures. Il sera en plus traité de l'effet du substrat sur l'évolution du comportement des couches en fonction de la température de recuit.

Les spectres de diffraction des rayons X présentés dans ce chapitre n'ont été obtenus qu'à l'aide d'un balayage rapide de $3s/0.05^\circ$ puisque cette partie de l'ouvrage ne tente d'expliquer que le comportement évolutif des couches selon le recuit et le traitement appliqué à la barrière de diffusion. Notons enfin que l'utilisation d'un pas de $3s/0.05^\circ$ peut parfois entraîner des difficultés d'analyse compte tenu de la faible intensité associée à certains pics de diffraction. La formation de composés est alors explicitement décrite

comme une possibilité et non une certitude lorsque le moindre doute est présent. Malgré certaines incertitudes, cette partie de l'étude permet tout de même de différencier les effets principaux des divers traitements.

3.1 Effet de la température de recuit

Il a été noté récemment [7,8] que la température de recuit jouait un rôle appréciable dans le comportement des couches au niveau de l'interdiffusion. En effet, plus la température de recuit est élevée, plus importante est l'interdiffusion entre les couches [7,8]. Il est donc essentiel de connaître les phases formées après les différents recuits pour vérifier l'intégrité des couches et également déterminer si les composés retrouvés sont nuisibles au fonctionnement du circuit. En plus d'analyser l'effet du substrat (Si ou SiO₂), deux épaisseurs de TiN sont étudiées : 50 et 95 nm. Il serait évidemment plus avantageux sur un plan purement économique d'utiliser une barrière plus mince de 50 nm. Il est donc traité en profondeur dans cet ouvrage d'une barrière de TiN de 50 nm et les résultats obtenus sont ensuite comparés à ceux d'une barrière de 95 nm.

3.1.1 Effet d'une barrière de TiN de 50 nm

Cette sous-section présente les résultats de diffraction des rayons X d'échantillons dont la barrière de TiN a une épaisseur de 50 nm. Afin de comprendre l'effet du substrat lors de l'évolution en température, deux types de substrats sont étudiés : Si et SiO₂. Il a été remarqué récemment [7,8] qu'un substrat de SiO₂ entraîne d'importantes différences au niveau de la stabilité des couches et principalement à l'interface AlSiCu/TiN. En effet, Gagnon *et al.* [7,8] ont noté qu'une diffusion d'Al dans la couche de TiN ainsi qu'une migration du titane dans la couche d'Al se produisait après un recuit à 500°C et ce, peu importe le substrat. Toutefois, l'interdiffusion est quelque peu diminuée sur un substrat

de SiO_2 [7]. Il a donc été jugé important d'étudier par diffraction des rayons X les phases formées sur ces deux types de substrats.

3.1.1.1 Effet d'une barrière de TiN de 50 nm sur Si

On peut tout d'abord observer à la figure 3.1 des spectres XRD d'échantillons présentant une structure (200 nm AlSiCu)/(50 nm TiN)/(10 nm Ti)/Si dont la barrière de TiN n'a pas été oxydée. On y observe le nombre de coups détectés en fonction de l'angle 2θ du détecteur de rayons X après soustraction du bruit de fond estimé de façon parabolique entre chaque extrémité de la base d'un pic de diffraction. De plus, les différents spectres présentés sont décalés de 750 coups chacun afin de faciliter la compréhension du graphique. Les traitements subis par les échantillons sont répartis sur la figure 3.1 de la façon suivante : a) non-recuit, b) recuit à 450°C , c) recuit à 500°C et d) recuit à 550°C . Comme prévu, on remarque tout d'abord les pics de diffraction de TiN à des angles 2θ de $36,66^\circ$, $42,60^\circ$ et $61,81^\circ$ ainsi que la ligne de diffraction de l'Al à un angle de $65,13^\circ$ dans le cas de l'échantillon non-recuit. Ensuite, on ne note qu'une petite différence après les recuits à 450 et 500°C soit la possible formation du composé TiSi_2 observé à $2\theta=68,68^\circ$. Les changements majeurs surviennent après un recuit à 550°C où l'on note l'émergence de plusieurs pics à $2\theta=36,09^\circ$, $40,84^\circ$, $44,67^\circ$, $51,04^\circ$, $66,71^\circ$, $73,20^\circ$ et $75,09^\circ$ associés à la formation de $\text{Ti-Al}_3\text{Si}_{12}$. De plus, on note un changement de l'orientation préférentielle de l'Al suite à l'émergence du pic de diffraction de cette phase observé à $2\theta=38,47^\circ$ en plus d'une diminution de l'intensité du pic d'Al à $65,13^\circ$. Ces changements majeurs supposent une recristallisation de l'Al selon l'orientation (111). De

plus, on note une diminution significative du pic de diffraction de TiN à $2\theta=42.60^\circ$ après un recuit à une température de 550°C .

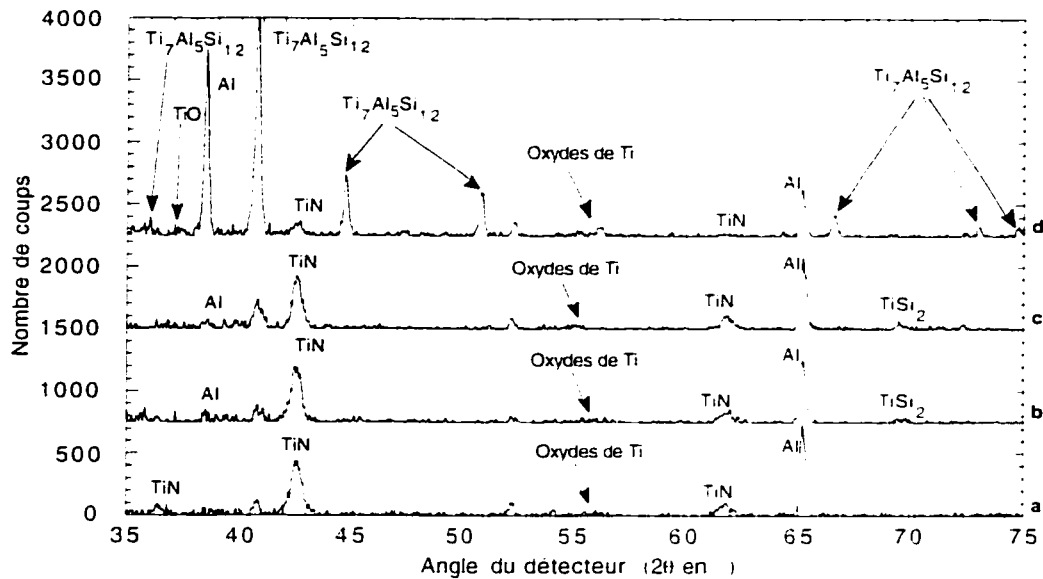


Figure 3.1 : Évolution des spectres de diffraction des rayons X en fonction de la température de recuit d'échantillons sur Si dont la barrière de TiN n'a pas été oxydée : a) non-recuit, b) recuit à 450°C , c) recuit à 500°C et d) recuit à 550°C .

Cette évolution des spectres de diffraction en fonction de la température de recuit des échantillons pourrait s'expliquer à l'aide des résultats ERD présentés par Gagnon *et al.* [7] présentant une interdiffusion importante d'Al, de Si et de Ti entre les différentes couches. Cette interdiffusion peut alors mener à la formation de $\text{Ti-Al}_x\text{Si}_{1-x}$ compte tenu de la présence simultanée des éléments nécessaires. La formation du composé $\text{Ti}_7\text{Al}_5\text{Si}_{12}$ a été observée auparavant à l'aide de la technique XRD dans une structure AlSiCu/Ti/BPSG/Si [26] et également dans une structure Al/TiSi_2 [27] après des recuits à 550°C pendant 30min dans les deux cas. Enfin, le pic de diffraction à $2\theta=69^\circ$ sur les spectres des échantillons recuits à 450 et 500°C pourrait être associé à la formation de TiO_2 ou d' AlN . Il est supposé que ce pic de diffraction observé après les recuits à 450 et 500°C pourrait

correspondre au composé C54-TiSi₂ (phase stable du TiSi₂) [70] plutôt qu'au TiO₂ ou l'AlN. Cette hypothèse est supportée par une extrapolation du diagramme de phases Ti-N-Al-Si (voir fig. 1.8) calculé pour une température de 900K [25] indiquant que la réaction impliquant Ti, N, Al et Si sous la forme de TiN, de TiSi₂ et d'Al résulte en un équilibre entre le Ti₇Al₅Si₁₂, le TiAl₃, l'AlN ainsi que l'Al. Cette prédiction est basée sur le fait que l'on suppose que l'Al est l'espèce diffusante dans cette structure [7]. Toutefois, il est possible que le TiSi₂ ne soit pas impliqué dans la formation de la phase Ti-Al₅Si₁₂. De plus, il semble qu'une couche de 10 nm de Ti n'entraîne pas la formation de la phase C54-TiSi₂ après un recuit à 550°C [71]. Dans la présente étude, la couche de Ti est insérée entre le Si et le TiN contrairement aux études traditionnelles du TiSi₂ où seule la couche de Ti se retrouve sur le Si lors du recuit [71]. Normalement, on s'attendrait de retrouver la phase métastable C49 du TiSi₂ pour la plage de températures de recuit utilisé dans cette étude [71] ce que n'a pas pu démontrer ce projet de maîtrise. Il est de plus difficile de confirmer la formation d'AlN à l'aide de ces données. Par contre, le léger déplacement vers la gauche du pic d'Al à $2\theta=65,13^\circ$ est possiblement causé par la formation du composé TiAl₃.

3.1.1.2 Effet d'une barrière de TiN de 50 nm sur SiO₂

Comme précédemment sur Si, l'étude par diffraction des rayons X d'une barrière de diffusion de 50 nm a également été effectuée sur SiO₂. La figure 3.2 présente quatre spectres XRD d'échantillons ayant une structure (200 nm AlSiCu)/(50 nm TiN)/(10 nm Ti)/SiO₂ : a) non-recuit, b), c) et d) recuits à 450, 500 et 550°C respectivement. Les pics de diffraction aux angles 2θ de $44,67^\circ$ et $70,18^\circ$ sur le spectre de l'échantillon recuit à 550°C n'apparaissent qu'après ce traitement. Ces deux pics sont associés à la formation

de $\text{Ti}_7\text{Al}_5\text{Si}_{12}$. On peut observer sur tous les spectres de la figure 3.2 deux pics de diffraction associés à l'Al aux angles $2\theta=38,47^\circ$ et $65,13^\circ$. Toutefois, celui à $38,47^\circ$ augmente significativement en intensité après le recuit à 550°C . Ce changement est associé à une recristallisation de l'aluminium selon une orientation préférentielle (111). L'hypothèse de cette recristallisation est également supportée par la diminution en intensité du pic d'Al situé à $2\theta=65,13^\circ$. De plus, des quatre pics de TiN observés aux angles 2θ de $36,66^\circ$, $42,60^\circ$, $61,81^\circ$ et $74,07^\circ$ sur le spectre de l'échantillon non-recuit, seul le pic à $42,60^\circ$ augmente en intensité en fonction de la température de recuit.

Le possible pic de TiSi_2 observé sur substrat de Si à $2\theta=68,68^\circ$ après recuits à 450 et 500°C (voir fig. 3.1) n'est pas présent sur le substrat de SiO_2 . Par contre, on observe la formation d'un autre type de siliciure, soit le Ti_3Si_4 après un recuit à 550°C aux environs de $42,5^\circ$, 66° et 75° . L'augmentation de l'intensité du pic de TiN de $42,60^\circ$ notée précédemment pourrait donc être causée par la formation du Ti_3Si_4 . La formation du TiAl_3 semble être confirmée par le pic de diffraction situé à $2\theta=74,91^\circ$ ainsi qu'un léger déplacement vers la gauche du spectre après recuit du pic d'Al situé à $65,13^\circ$. Enfin, plusieurs oxydes de Ti tels que le TiO , TiO_2 , Ti_2O_3 et Ti_4O_7 ont été associés dans ce travail aux pics situés aux environs de 39° , 43° et 55° . Le pic de TiO_2 à $69,79^\circ$ apparaissant après un recuit à 550°C pourrait quant à lui être causé par une augmentation dans la couche de TiN de la concentration en oxygène provenant du substrat de SiO_2 comme il l'a été mentionné par Gagnon *et al.* [7].

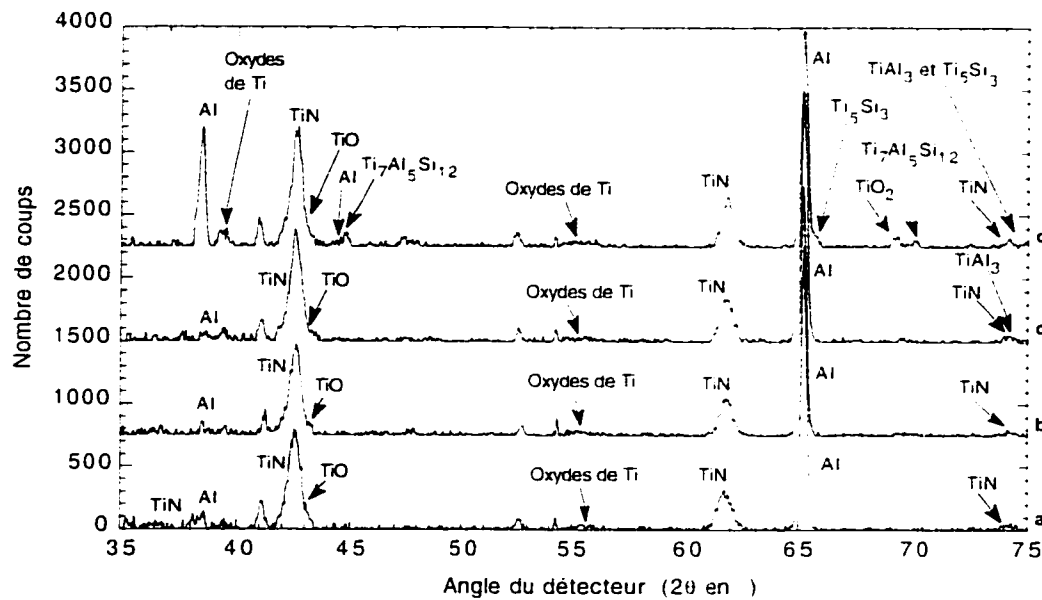


Figure 3.2 : Évolution des spectres de diffraction des rayons X en fonction de la température de recuit d'échantillons sur SiO_2 dont la barrière de TiN n'a pas été oxydée : a) non-recuit, b) recuit à 450°C , c) recuit à 500°C et d) recuit à 550°C .

Il est important de noter que la formation d' Al_2O_3 n'a pas pu être observée de façon incontestable sur les figures précédentes et ce, même si les résultats ERD présentent une concentration d'environ 20 % at. d'oxygène à la surface de la couche d'Al après recuit. Ceci s'explique par une possible contamination d'oxygène malgré le fait que le recuit ait été fait sous atmosphère d'azote. Une recherche antérieure portant sur l'oxydation de l'Al démontre que l'oxyde d'Al est amorphe jusqu'à une température de recuit de 450°C [66]. De plus, l'étude de Bartlett [66] indique qu'un recuit à 550°C entraîne la formation d'environ $2,3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ d' Al_2O_3 cristallin. Il est donc possible que l' Al_2O_3 soit présent, mais les paramètres de mesure à ce stade-ci et le degré de cristallinité de l' Al_2O_3 ne permettent pas d'en détecter la formation avec certitude. Comme le lecteur sera à même de constater au prochain chapitre, l'analyse EDS pourrait s'avérer une solution afin de détecter la formation d'oxyde d'Al. Comme dans le cas d'un substrat de Si, la phase AlN

n'a pas pu être identifiée avec assurance. Si l'on compare les figures 3.1 et 3.2, il est évident qu'un substrat de SiO_2 ralentit significativement la formation de $\text{Ti-Al}_5\text{Si}_{12}$ après un recuit à 550°C dans le cas d'une barrière de diffusion de TiN d'une épaisseur de 50 nm. D'un autre côté, Onoda *et al.* [26] ont proposé que le $\text{Ti-Al}_5\text{Si}_{12}$ en plus de l' Al_2O_3 pourraient être formés à partir de TiAl_3 et de SiO_2 . Ceci pourrait donc expliquer la formation de $\text{Ti}_7\text{Al}_5\text{Si}_{12}$ sur substrat de SiO_2 puisque la figure 3.2 présente un pic de diffraction à 74.91° associé à la formation de TiAl_3 ainsi que le déplacement du pic d'Al à 65.13° . Le diagramme quaternaire Ti-Al-Si-O [25] montre effectivement que les phases SiO_2 et TiAl_3 n'étant pas en équilibre thermodynamique réagissent donc entre elles. Gagnon *et al.* [7] ont effectivement noté que l'oxygène était libéré du substrat de SiO_2 après recuit. Si on utilise la technique de prédiction des phases de Bhansali *et al.* [25] en traçant une ligne imaginaire entre l'Al et le Ti_5Si_3 sur le diagramme Ti-Al-Si-O (voir fig. 1.8), il semble qu'on obtienne enfin un équilibre thermodynamique entre Al, TiAl_3 , Al_2O_3 et $\text{Ti}_7\text{Al}_5\text{Si}_{12}$.

3.1.2 Effet d'une barrière de TiN de 95 nm

Afin de connaître les effets d'une barrière de TiN plus épaisse, il est primordial d'effectuer des comparaisons entre les spectres de deux épaisseurs de barrières différentes. Après avoir analysé une couche de 50 nm, les phases formées dans des échantillons dont la barrière de TiN est d'une épaisseur de 95 nm sont maintenant étudiées.

3.1.2.1 Effet d'une barrière de TiN de 95 nm sur Si

Comme on peut le constater aux figures 3.1 et 3.2, l'effet des recuits à 450°C et 500°C est somme toute relativement faible comparativement au recuit à 550°C . Ainsi, seul le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon recuit à 550°C présentant une structure (200 nm Al)/(95 nm TiN)/(10 nm Ti)/Si (fig. 3.3-b)) sera comparé à celui incluant une

barrière de 50 nm (fig. 3.3-a)). On note la formation évidente de $\text{Ti-Al}_5\text{Si}_{12}$ sur les deux spectres de la figure 3.3 ci-dessous. Toutefois, l'intensité des pics associés à cette phase est plus élevée dans le cas de la barrière de TiN de 50 nm d'épaisseur. Certains pics de diffraction du $\text{Ti}_7\text{Al}_5\text{Si}_{12}$ sont observés sur les deux spectres ($2\theta=40.84^\circ$, 44.67° et 51.04°) tandis que d'autres n'apparaissent que sur le spectre de la barrière de 50 nm (36.09° , 66.71° , 73.20° et 75.09°) ou sur celui de la couche de 95 nm (39.89° et 70.18°). La recristallisation de l'Al vers l'orientation (111) après ces recuits à 550°C est constatée sur les deux spectres, mais semble plus marquée dans le cas de la barrière de 95 nm comme il peut être observé à $2\theta=38,47^\circ$ à la figure 3.3.

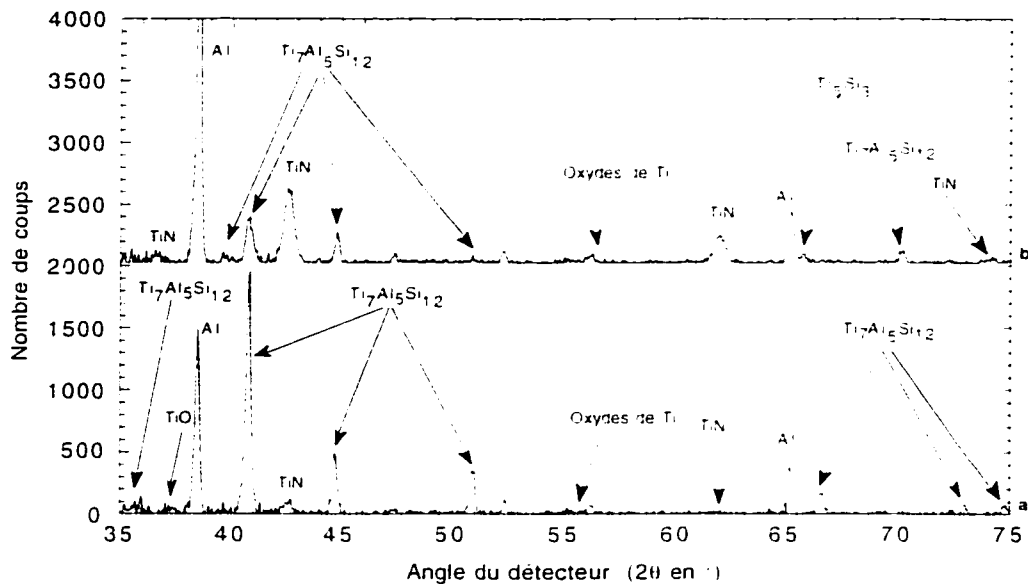


Figure 3.3 : Spectres de diffraction des rayons X d'échantillons sur Si recuits à 550°C dont la barrière de diffusion de TiN n'a pas été oxydée : a) barrière de TiN de 50 nm et b) de 95 nm.

De plus, on observe à la figure 3.3 que l'intensité des pics de diffraction du TiN à $2\theta=36,60^\circ$, $61,81^\circ$ et $74,07^\circ$ est plus élevée dans le cas de la barrière de 95 nm. Ceci est parfaitement normal puisque le détecteur à rayons X capte plus de coups si un quelconque

composé cristallin est présent en plus grande quantité. Enfin, on observe un pic aux environs de 66° attribué à la formation de Ti_5Si_3 (selon la méthode décrite au chapitre II) uniquement présent dans le cas de la barrière de 95 nm d'épaisseur.

3.1.2.2 Effet d'une barrière de TiN de 95 nm sur SiO_2

De façon similaire aux analyses précédentes, une étude sur des échantillons présentant une barrière de diffusion de 95 nm a été conduite sur un substrat de SiO_2/Si . La figure 3.4 présente donc deux spectres d'échantillons de structure (200 nm $AlSiCu$)/TiN/(10 nm Ti)/ SiO_2/Si avec différentes épaisseurs de barrière de TiN : (a) 50 nm et (b) 95 nm.

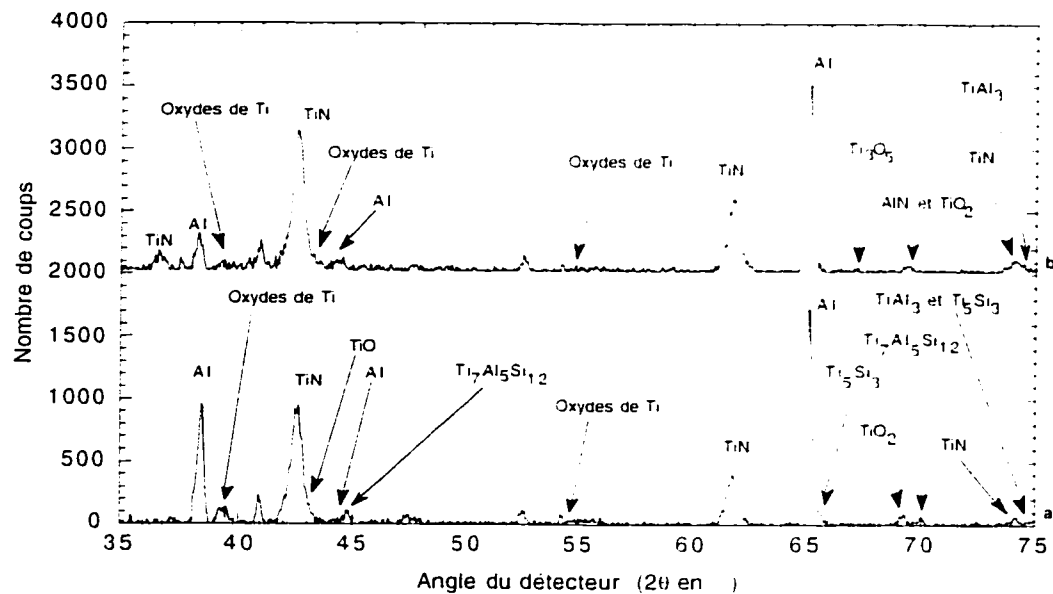


Figure 3.4 : Spectres de diffraction des rayons X d'échantillons sur SiO_2 recuits à $550^\circ C$ dont la barrière de diffusion de TiN n'a pas été oxydée : a) barrière de TiN de 50 nm et b) de 95 nm.

Une comparaison des deux spectres de la figure 3.4 montre immédiatement que l'Al n'a pratiquement pas été recristallisé après un recuit à $550^\circ C$ dans le cas de la barrière de 95 nm d'épaisseur. En effet, le pic de diffraction d'Al situé à $2\theta=38,47^\circ$ à la figure 3.4 est

moins intense dans le cas d'une barrière de 95 nm que pour une couche de TiN de 50 nm. De plus, on note que le composé $\text{Ti}_7\text{Al}_5\text{Si}_{12}$ n'est définitivement pas observé dans le cas de cette même épaisseur de barrière de 95 nm. Les pics de diffraction de TiN à $42,60^\circ$, $61,81^\circ$ et $74,07^\circ$ ont encore, comme à la figure 3.3, une intensité plus élevée sûrement causée par la différence d'épaisseur des deux couches. On remarque ensuite que le composé AlN semble s'être formé, mais uniquement dans le cas de la couche de 95 nm comme on peut l'observer à la figure 3.4-b) à $2\theta = 69,73^\circ$. Enfin, on constate la formation de TiAl_3 à $2\theta = 74,91^\circ$ pour ce qui est de la barrière de 95 nm.

3.2 Effet de l'exposition à l'air du TiN

Comme il a été mentionné précédemment, l'oxydation du nitrure de titane s'effectue généralement à l'air libre pendant 1h dans les laboratoires de fabrication des circuits intégrés des entreprises microélectroniques. Afin de connaître les effets d'un traitement à l'air libre du TiN, cette section présente une analyse de diffraction des rayons X des composés formés dans des échantillons dont la barrière de TiN a été oxydée. Tout comme à la section 3.1, les substrats utilisés sont le SiO_2 et le Si. Dans le but de déterminer l'influence de l'exposition à l'air du TiN et de l'épaisseur de la barrière sur les propriétés de la barrière, deux épaisseurs de TiN sont étudiées tout comme à la section 3.1.

Puisque les résultats expérimentaux de diffraction des rayons X à la section 3.1 ont démontré qu'il existait peu de différences entre les spectres XRD d'échantillons recuits à 450 ou 500°C, seuls les spectres d'échantillons recuits à une température de 550°C pendant une heure sont présentés dans cette section. De plus, les résultats thermodynamiques de Caron *et al.* [14] suggèrent que les mêmes phases sont à l'équilibre dans un système Al-Ti-O-N entre 450 et 550°C. Ainsi, les composés formés se retrouveront en plus grande

quantité après un recuit à 550°C facilitant du même coup l'analyse des résultats. La seule différence significative observée est une plus importante quantité d'oxydes de Ti formés. Toutefois, l'observation de ces oxydes s'effectuent plus facilement après un recuit à 550°C.

3.2.1 Effet d'une barrière de diffusion de 50 nm

Cette section porte sur l'effet de l'exposition à l'air du TiN sur les phases formées en utilisant des substrats de Si et SiO₂ en se concentrant sur une épaisseur de barrière de 50 nm.

3.2.1.1 Effet d'une barrière de TiN de 50 nm sur Si

La figure 3.5 présente deux spectres de diffraction des rayons X de multicouches (200 nm AlSiCu)/(50 nm TiN)/(10 nm Ti)/Si recuites à 550°C dans lesquelles la barrière de TiN a subi deux traitements différents : a) sans exposition à l'air et b) exposée à l'air pendant une heure. Le principal effet de cette oxydation conventionnelle concerne la formation du composé Ti₇Al₅Si₁₂. Tandis que l'on note sept pics de diffraction du Ti₇Al₅Si₁₂ sur le spectre de l'échantillon dont la barrière de TiN est non-oxydée, un seul pic de diffraction à $2\theta=40,84^\circ$ est noté pour ce composé dans le cas où la barrière de TiN a été oxydée préalablement au dépôt de l'alliage d'Al. De plus, on remarque que les pics du TiN à $2\theta=42,60^\circ$ et $61,81^\circ$ de l'échantillon oxydé ont une intensité plus élevée que ceux de l'échantillon non-exposé à l'air. Même si l'on assiste dans les deux cas à la recristallisation de l'Al après le recuit à 550°C, celle-ci est de moindre importance pour ce qui est de l'échantillon dont la barrière de TiN a été oxydée par une exposition d'une heure à l'air ambiant.

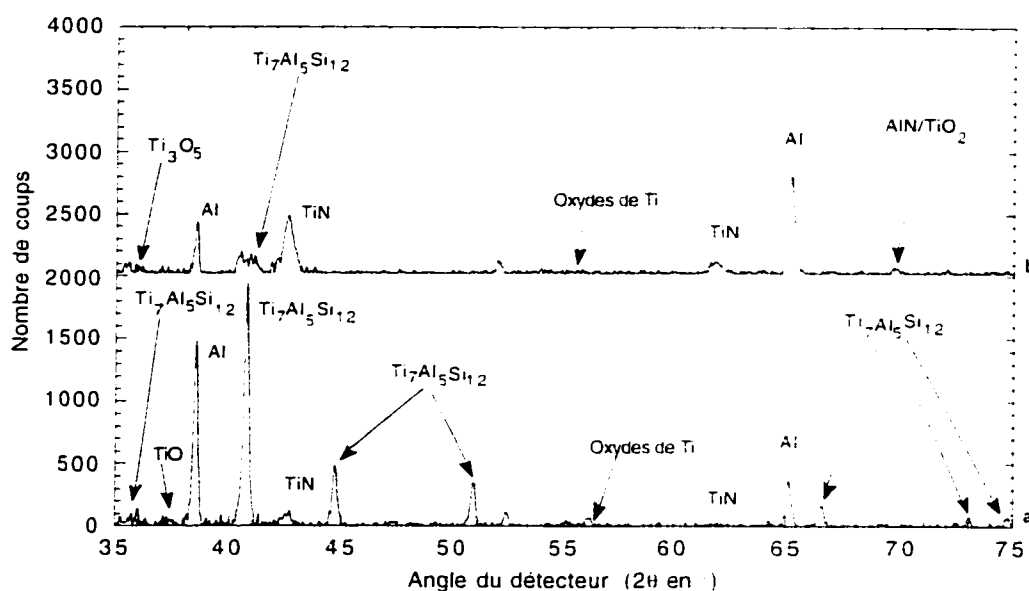


Figure 3.5 : Spectres de diffraction des rayons X comparant deux échantillons (200 nm AlSiCu)/(50 nm TiN)/(10 nm Ti)/Si recuits à 550°C dont la barrière de TiN a subi deux traitements différents : a) aucune exposition à l'air et b) exposition à l'air pendant 1h.

3.2.1.2 Effet d'une barrière de TiN de 50 nm sur SiO_2

Comme il a été remarqué précédemment, le substrat sur lequel est déposé la multicouche influence considérablement les phases formées. La figure 3.6 montre les spectres XRD de deux échantillons déposés sur un substrat de SiO_2 et recuits à 550°C pour différents traitements de la barrière : a) sans oxydation et b) exposition à l'air pendant une heure. À partir de la figure 3.6, il semble que l'exposition à l'air réduise la formation du $\text{Ti}_7\text{Al}_5\text{Si}_{12}$. En effet, on note à la fig. 3.6-b) que l'intensité des pics à $2\theta=44.67^\circ$ et 70.18° est quelque peu réduite. En plus de cette réduction de la quantité de $\text{Ti}_7\text{Al}_5\text{Si}_{12}$ formé, on note une plus grande tendance à l'orientation préférentielle (111) de l'Al après oxydation comme il peut être observé à $2\theta=38.47^\circ$ sur le spectre de la figure 3.6-b). Cette hypothèse d'une plus grande recristallisation de l'Al vers le plan (111) est de plus supportée par la

diminution de l'intensité relative du pic d'Al situé à $2\theta=65.13^\circ$ à la fig. 3.6-b). Il est enfin important de constater que malgré ces différences significatives entre les deux spectres, les intensités des pics de TiN situés à $2\theta=42.60^\circ$ et 61.81° sont similaires pour les deux échantillons pour les spectres de la figure 3.6.

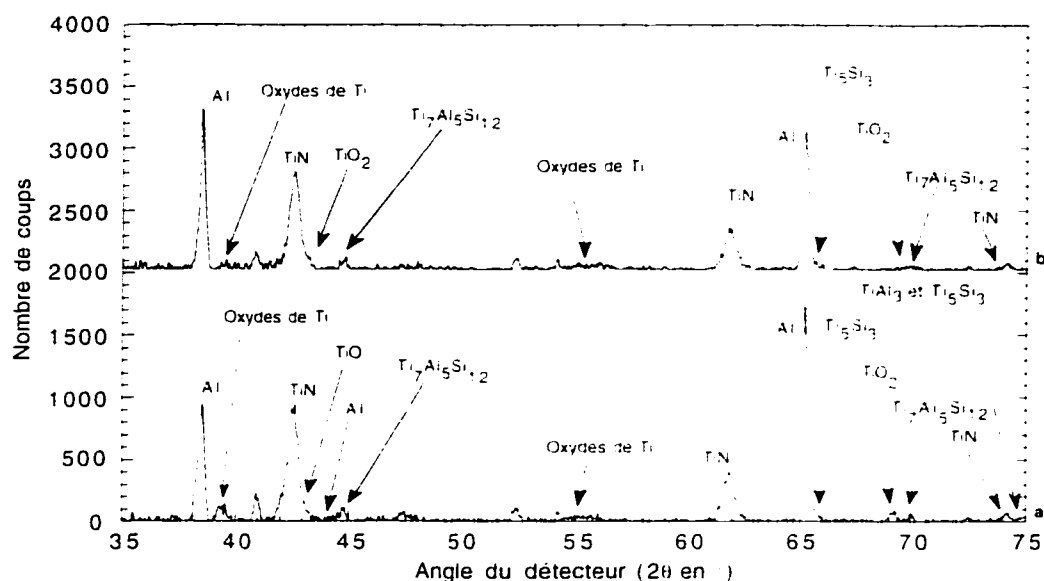


Figure 3.6 : Spectres de diffraction des rayons X comparant deux échantillons (200 nm AlSiCu)/(50 nm TiN)/(10 nm Ti)/SiO₂/Si recuits à 550°C dont la barrière de TiN a subi deux traitements différents : a) aucune exposition à l'air et b) exposition à l'air pendant 1h.

Comme il a été mentionné dans une sous-section antérieure, il est impossible d'observer avec certitude des pics de diffraction associés à la formation d'Al₂O₃, aux figures 3.5-b) et 3.6-b) étant donné le caractère quasi-amorphe de cette phase après des recuits à des températures de 550°C ou moins [66]. Le composé AlN se trouve en regardant les spectres aux angles 2θ de 36.04° , 37.92° , 49.82° , 59.35° , 66.05° , 69.73° , 71.44° et 72.63° . Dans les spectres de cet ouvrage, il y a plusieurs incertitudes relatives à

l'identification de certains pics à la phase AlN. On note toutefois la formation possible du composé TiAl_3 étant donné le léger déplacement après les recuits du pic d'Al à $2\theta=65.13^\circ$.

3.2.2 Effet d'une barrière de TiN de 95 nm

Après avoir analysé l'effet de l'oxydation sur une barrière de TiN de 50 nm à la section 3.2.1, la présente section se penche sur l'effet de l'oxydation conventionnelle du TiN sur les phases formées en utilisant une barrière de TiN de 95 nm sur des substrats de Si et de SiO_2 .

3.2.2.1 Effet d'une barrière de TiN de 95 nm sur Si

Après comparaison des spectres d'un échantillon dont la barrière de 95 nm a été oxydée à celui d'une couche de TiN de 95 nm non-exposée à l'air, on note très peu de différences. En effet, la formation de $\text{Ti}_7\text{Al}_4\text{Si}_{12}$ est toujours observée après oxydation de la barrière de TiN. De plus, il existe très peu de différences entre les deux échantillons en ce qui concerne la recristallisation de l'Al observée à $2\theta=38.47^\circ$ contrairement à ce qui avait été observé aux figures 3.1 à 3.6. Il est également important de souligner qu'il existe possiblement des différences entre les deux échantillons. Toutefois, ces différences se situent au niveau de phases formées en très faible quantité et donc, difficilement observables avec les conditions expérimentales de $3\text{s}/0.05^\circ$ utilisées à ce stade-ci.

3.2.2.2 Effet d'une barrière de TiN de 95 nm sur SiO_2

De la même façon que sur substrat de Si, on ne note pas de différences notables entre le fait d'oxyder ou non le TiN dans le cas d'une barrière d'une épaisseur de 95 nm sur substrat de SiO_2 . En effet, les intensités relatives des différents pics de diffraction sont similaires. De plus, le composé $\text{Ti}_7\text{Al}_4\text{Si}_{12}$ n'a pas été observé dans les deux cas. Notons

toutefois que ces conclusions sont les seules que nous puissions tirer puisque le temps par pas du détecteur ne permet pas de différencier certains pics confondus dans le bruit de fond du spectre ou très rapprochés de pics d'autres phases.

3.3 Effets du substrat

En comparant les divers spectres de diffraction des rayons X présentés dans les sections précédentes, on remarque que de façon générale la recristallisation de l'Al ainsi que la formation de $\text{Ti}_7\text{Al}_5\text{Si}_{12}$ sont réduites lorsqu'un substrat de SiO_2 est utilisé. On note également à la figure 3.2 que le Ti_4Si_3 est formé sur substrat de SiO_2 après un recuit à 550°C alors qu'à la figure 3.1, il semble que le TiSi_2 se forme après les recuits à 450 et 500°C . Comme il avait été discuté au paragraphe 3.1.1.1, la formation de $\text{TiSi}_2\text{-C54}$ est très incertaine étant donné les températures de recuits utilisés [71]. À l'exception du spectre de la figure 3.3-b) où la formation de Ti_4Si_3 a été observée sur substrat de Si, ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature [25,72,73] si l'on considère que le Si est l'élément diffusant dans la barrière de TiN [7].

3.4 Discussion

Tel que prédit par le diagramme de phases quaternaire Al-Ti-O-N [14], les spectres XRD présentés précédemment indiquent la formation des composés TiAl_3 ainsi que divers oxydes de Ti après des recuits entre 450 et 550°C . Il semble de plus que l'intensité des pics de diffraction de ces oxydes augmente quelque peu selon la température du recuit appliqué à l'échantillon. Cette tendance semble également s'observer et ce, même si la barrière de TiN n'a pas été oxydée. Ce phénomène s'explique facilement lorsque les couches ont été déposées sur un substrat de SiO_2 puisqu'une réaction entre le Ti de la couche de TiN et l'oxygène du SiO_2 peut survenir après recuit. Dans le cas d'échantillons non-oxydés sur substrat de Si, il est possible que la formation d'oxydes de Ti s'explique

par l'importante diffusion du Ti au travers de la couche d'Al démontrée récemment par ERD [7,8]. Il a été suggéré par Ryu *et al.* [46] que le TiO_2 était l'oxyde de Ti le plus stable à l'interface TiN/Ti lorsque le substrat utilisé est le Si. Toutefois, la formation du TiO et Ti_2O_3 serait favorisée à l'intérieur même de la barrière de TiN [46].

De récents résultats ERD [7,8] démontrent que la diffusion de l'Al et du Si dans la barrière de TiN débute à partir d'un recuit à 500°C dans le cas d'un substrat de Si. Gagnon *et al.* [7,8] ont de plus observé à cette même température de recuit que le Ti diffusait dans la couche d'Al tandis que l'azote demeurait en place. Il a été démontré que ces interdiffusions sont ralenties par un traitement d'oxydation de la barrière de diffusion de TiN [7,8]. Malgré le fait que les résultats ERD montrent que l'interdiffusion entre les couches débutent après un recuit à 500°C , les analyses XRD de ce chapitre montrent que seul un recuit à 550°C produit des différences significatives entre les différents recuits subis par une même structure. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'à 500°C , les interdiffusions observées sont faibles et n'entraînent pas une formation importante de grains. La seconde hypothèse est que la formation de certaines phases comme cela pourrait être le cas pour le $\text{Ti}_7\text{Al}_5\text{Si}_{12}$ nécessite une température supérieure à 500°C . Les changements notables entre les différents recuits sont principalement la formation de la phase $\text{Ti}_7\text{Al}_5\text{Si}_{12}$ ainsi que la recristallisation de l'Al.

Ensuite, de récents résultats ERD [67] démontrent qu'une proportion importante (2 à 6 % at.) d'hydrogène se retrouve dans la barrière de TiN ainsi qu'à l'interface TiN/(SiO_2 ou Si) après recuit des échantillons. Des calculs thermodynamiques à l'aide du logiciel F**A***C***T* [57] permettent d'établir les diagrammes de phases quaternaires du système Al-Ti-O-N-H. La figure 3.7 ci-dessous présente à titre indicatif les diagrammes quaternaires

Al-Ti-N-H et Al-Ti-O-H pour un intervalle de températures de 450 à 550°C. On constate à la figure 3.7 que la seule phase solide incluant l'hydrogène et pouvant se former dans l'intervalle de température entre 450 et 550°C est le TiH_2 . Par contre, aucun résultat XRD n'a été en mesure d'identifier ce composé. Il est toutefois possible que le TiH_2 se soit formé, mais celui-ci n'est pas cristallin ou est sous forme de grains si petits qu'ils soient impossibles à détecter par diffraction des rayons X. Il serait cependant surprenant de retrouver ce composé puisque la formation de TiH_2 nécessite près de 58 % at. d'hydrogène à une température de 450°C si l'on se réfère au diagramme binaire Ti-H [74].

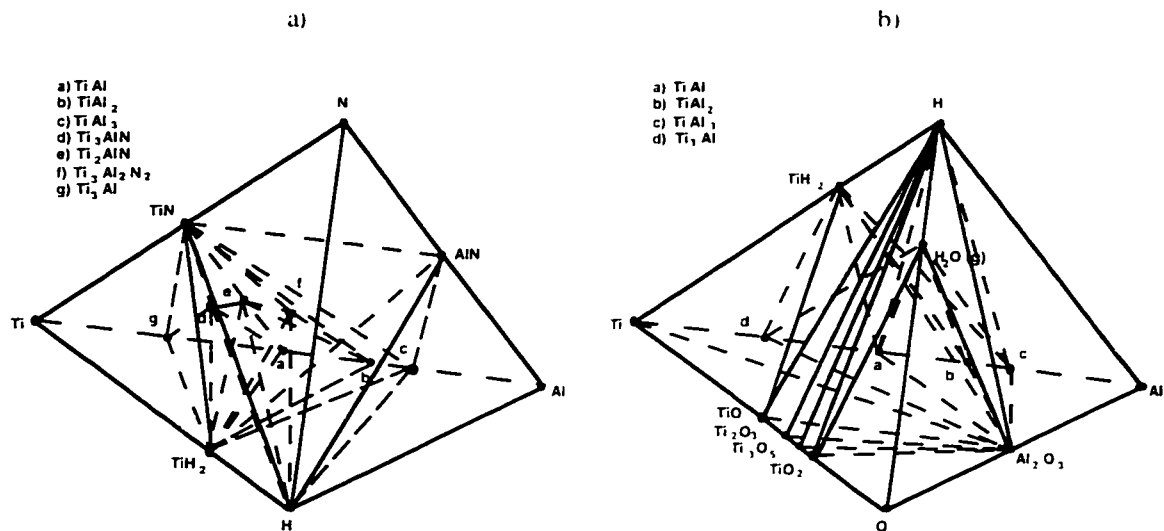


Figure 3.7 : Diagrammes de phases quaternaires Al-Ti-N-H (a) et Al-Ti-O-H (b) pour un intervalle de températures de 450°C à 550°C.

En se basant sur certains calculs thermodynamiques [14,25], Gagnon *et al.* [7] ont prédit la stratification des couches après recuit selon la structure Al/TiAl₃/AlN/TiN à l'interface AlSiCu/TiN dans le cas d'échantillons dont la barrière de TiN n'est pas oxydée. Quant au cas d'une barrière exposée à l'air, la structure Al/TiAl₃/Al₂O₃-AlN/TiN a été proposée [7]. Il avait alors été supposé que le TiAl_3 formerait de petits précipités dans la couche d'Al près de l'interface Al/TiN [7]. Avec l'utilisation d'un temps de déplacement du détecteur à rayons X de 3s/0,05°, il est difficile d'affirmer avec certitude que les

composés AlN et Al_2O_3 soient formés malgré le fait que ces phases pourraient correspondre à divers pics de diffraction. Il semble toutefois que l' AlN et le TiAl_3 puissent possiblement s'être formés dans le cas d'un échantillon dont la barrière de TiN de 95 nm n'a pas été oxydée seulement sur SiO_2 (voir fig. 3.4b)). L'utilisation d'un temps de 100s par pas de 0.05° employé pour les analyses présentées au chapitre IV permettront au lecteur de vérifier cette affirmation. Certaines recherches ont toutefois montré que le TiAl_3 ne se formait pas lorsque l'alliage AlSiCu était utilisé [29] ce qui n'est pas le cas dans la présente étude.

Les résultats XRD de ce chapitre démontre que le composé $\text{Ti-Al}_3\text{Si}_{12}$ se forme principalement lorsque la barrière de TiN n'est pas oxydée. Or, la formation d'une phase $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{Si}_z$ ayant la stoechiométrie du $\text{Ti}_7\text{Al}_3\text{Si}_{12}$ a été observée par Armigliato et Valdré [75] à l'aide de la microscopie électronique en transmission (MET ou TEM) pour des structures $\text{AlSiCu}/\text{TiN}/\text{TiSi}_2/\text{Si}$. La figure 3.8 présente le spectre ERD en pourcentage atomique de chaque élément présent dans un échantillon de structure (40 nm de TiN-ARC)/(200 nm d' AlSiCu)/(95 nm de TiN)/(10 nm de Ti)/ Si en fonction de la profondeur en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Puisque le profil est présenté en pourcentage atomique, la somme de la proportion de chaque élément donne 100% contrairement aux distributions en rapport atomique étant donné la normalisation faite dans ce dernier cas. On observe à la figure 3.8 une importante diffusion du Si hors du substrat. L'Al a également pénétré jusque dans le substrat de Si. Le Ti de la barrière de TiN s'est également redistribué dans la couche d'Al ainsi que dans le substrat de Si. Il en va de même pour l'azote de la barrière, mais à un degré moindre. Malgré ces transformations importantes, on remarque toujours la position initiale de la barrière de TiN entre l'Al et le Si située entre 90 et 150 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ approximativement. Enfin, on note que ce recuit à 550°C entraîne la transformation de la couche de TiN-ARC en une

couche ayant la stoechiométrie du TiO_2 . Ceci est probablement dû à une contamination d'oxygène lors du recuit en milieu d'azote. Dans ce cas, la barrière de diffusion de TiN n'a pas été oxydée.

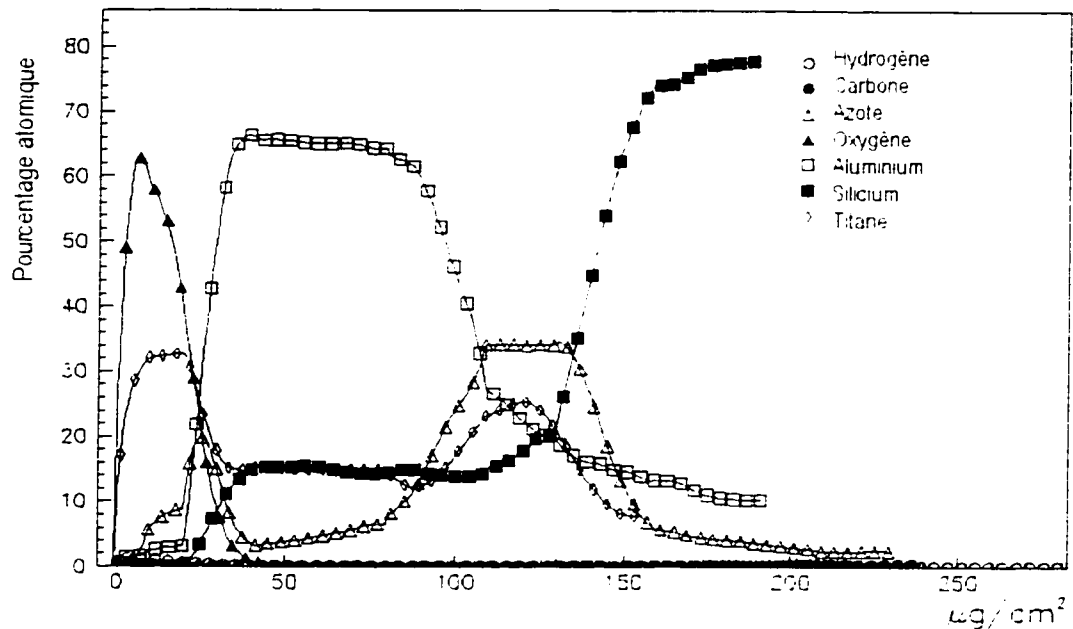


Figure 3.8 : Spectres de détection du recul élastique (ERD) d'une barrière de TiN non-oxydée pour un échantillon (40 nm TiN-ARC)/(200 nm AlSiCu)/(95 nm de TiN)/(10 nm Ti)/Si recuit à 550°C pendant 1h.

Le spectre XRD de l'échantillon correspondant à celui analysé par ERD à la figure 3.8 démontre quant à lui que le TiN est toujours présent malgré l'importante interdiffusion observée par ERD. Ces conclusions sont en accord avec les résultats obtenus par SEM-FEG. La figure 3.9 montre une photographie de l'échantillon présenté à la figure 3.8. Tout comme à la figure 3.8, l'échantillon analysé à la figure 3.9 par SEM-FEG montre une structure (40 nm TiN-ARC)/(200 nm AlSiCu)/(95 nm TiN)/(10 nm Ti)/Si. On y observe toujours la structure sous forme de colonnes caractéristique du TiN située directement sur le substrat de Si. De plus, les résultats EDS ont montré que cette couche correspondait probablement au TiN. On note cependant des grains imposants, mais difficilement

quantifiables dans la couche d'Al de même qu'une couche sombre entre le TiN et l'Al. Cette couche sombre présente une structure en colonnes tout comme le TiN. Il est alors possible que cette couche sombre soit composée de TiAl_3 alors que les grains observés dans la couche d'Al soient dus au $\text{Ti}_7\text{Al}_3\text{Si}_{12}$.

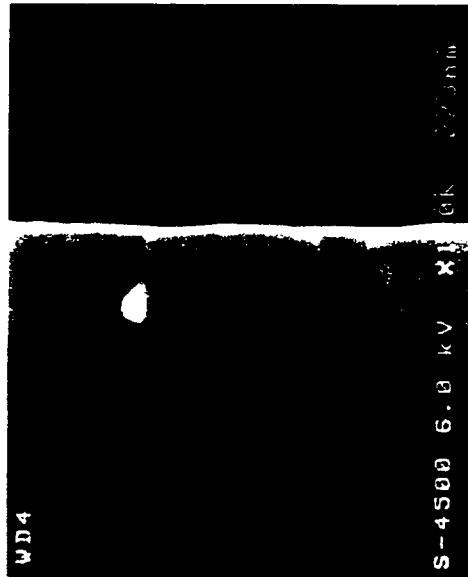


Figure 3.9 : Photographie SEM-FEG d'une barrière de TiN non-oxydée pour un échantillon (40 nm TiN-ARC)/(200 nm AlSiCu)/(95 nm TiN)/(10 nmTi)/Si recuit à 550 °C pendant 1h.

En ce qui concerne le phénomène de recristallisation de l'Al vers l'orientation (111) observé précédemment, il est difficile de l'expliquer et surtout de comprendre les différences selon les traitements subis par la barrière de TiN. Onoda *et al.* [12] ont noté que l'orientation cristallographique de l'Al est fortement dépendante de l'orientation de la barrière de TiN au-dessous. D'autres études ont quant à elles conclu que le Ti ou la multicouche TiN/Ti favorisait un plan spécifique de l'Al étant donné des arrangements atomiques similaires [28,33,34]. Toutefois, les présents résultats ne démontrent aucune orientation particulière en ce qui concerne la barrière de diffusion de TiN ou de la couche de Ti puisque ce dernier élément n'a pas été observé par diffraction des rayons X. La seule particularité notée lorsque l'Al se recristallise selon le plan (111) est l'émergence des

pics associés à la formation du $\text{Ti}_7\text{Al}_5\text{Si}_{12}$ dans plusieurs cas. Or, cette phase ne démontre aucune orientation spécifique. Il faut toutefois être prudent en ce qui concerne l'interprétation des orientations cristallographiques des divers composés présents dans la couche comme il a été expliqué au chapitre II.

3.5 Conséquences sur les propriétés électriques

Finalement, il est important d'associer les différents changements observés au comportement électrique des dispositifs ainsi que leurs conséquences. Ainsi, les phénomènes de recristallisation de l'Al et la formation du $\text{Ti-Al}_5\text{Si}_{12}$ pourraient être associés au percement de la jonction p/n. Cette hypothèse a également été soutenue par Onoda *et al.* [26] en ce qui concerne la formation du $\text{Ti}_7\text{Al}_5\text{Si}_{12}$. Ceci est basé sur le fait que tous les dispositifs étudiés par Mitel flanchent après un recuit à une température de 550°C . De plus, Bower [24] a noté que le $\text{Ti}_7\text{Al}_5\text{Si}_{12}$ semblait laisser diffuser le Si et l'Al. Le Si diffuserait pour former le $\text{Ti}_7\text{Al}_5\text{Si}_{12}$ alors que l'Al comblerait les espaces libérés par le Si. Ting [76] a montré que le TiN est une barrière stable et ce, même après un recuit de 30min à une température de 550°C . Or, la présente étude démontre qu'un recuit de 1h à 550°C n'assure pas la stabilité du contact. Par contre, un recuit à 500°C pendant une heure peut garantir la stabilité entre les diverses couches du contact à la jonction d'un procédé CMOS.

3.6 Conclusion

Les résultats de diffraction des rayons X à angle rasant démontrent qu'il est possible avec cette technique de déterminer les conséquences de divers traitements sur une structure de contact d'un circuit CMOS VLSI/ULSI. Les effets de la température de recuit, l'oxydation du TiN à l'air ambiant, l'épaisseur de la barrière ainsi que le substrat ont été étudiés. Les effets principaux de la température sont la formation du $\text{Ti}_7\text{Al}_5\text{Si}_{12}$ ainsi qu'une recristallisation de l'Al vers l'orientation (111) et ce, uniquement après un recuit à

une température de 550°C. Il a été noté que l'exposition à l'air pendant 1h réduit sensiblement la formation du $\text{Ti}_3\text{Al}_5\text{Si}_{12}$ pour une barrière de TiN de 50 nm sur substrat de Si. De plus, l'oxydation du TiN tend à éliminer la recristallisation de l'Al. Une barrière non-oxydée d'une épaisseur de 95 nm réduit également la formation du $\text{Ti}_3\text{Al}_5\text{Si}_{12}$ et ce, peu importe le substrat. Toutefois, la recristallisation de l'Al est seulement ralentie sur un substrat de SiO_2 pour une barrière de 95 nm. L'effet principal du substrat s'observe sur SiO_2 puisque ce dernier semble ralentir la formation de $\text{Ti}_3\text{Al}_5\text{Si}_{12}$ ainsi que la recristallisation de l'Al vers l'orientation (111).

CHAPITRE IV : BARRIÈRE DE TiN OXYDÉE PAR PLASMA

Comme il a été démontré au chapitre précédent, le TiN en tant que tel présente certaines limites. Une exposition à l'air du TiN pendant une heure améliore les caractéristiques électriques tout en limitant la formation de composés indésirables. Toutefois, ce traitement diminue la productivité du procédé de métallisation des circuits. Afin d'améliorer le procédé usuel d'exposition à l'air des barrières de diffusion préalablement au dépôt de la couche de l'alliage d'Al, un traitement par plasma a été développé par Mitel en collaboration avec une équipe du GCM de l'École Polytechnique [13]. La plupart des travaux publiés par cette équipe ont porté sur l'analyse de la détection du recul élastique (ERD) ainsi que sur des résultats électriques d'échantillons incluant des barrières de TiN oxydées ou non [7-9]. La présente étude se veut donc une suite logique de ces recherches en tentant d'expliquer ces comportements à l'aide des techniques XRD, ERD et SEM-FEG.

La voie adoptée et éprouvée afin d'améliorer la stabilité de l'interface Al/TiN a été d'utiliser un plasma d'oxygène [7]. De plus, les caractéristiques électriques sont significativement améliorées dans certains cas [9]. Jusqu'à présent ces études [7,9] portaient sur l'utilisation d'un plasma d'oxygène *ex-situ* en plus de la traditionnelle exposition à l'air pendant une heure. Le présent chapitre discute dans un premier temps de ce traitement exposition à l'air suivi d'un plasma d'oxygène *ex-situ*. Toutefois, le rendement de ce procédé n'est pas amélioré comparativement à une simple exposition à l'air. Mitel a donc développé un nouveau procédé d'oxydation par plasma d'Ar/O₂ *in-situ* [13] améliorant le rendement tout en s'assurant de la reproductibilité du traitement. Ce chapitre présentera donc une étude de caractérisation des matériaux de ce procédé.

4.1 Oxydation du TiN par plasma *ex-situ* d'oxygène

L'utilisation d'un plasma d'oxygène *ex-situ* en plus d'une exposition à l'air a été démontrée comme un aspect important permettant de stabiliser l'interface AlSiCu/TiN étant donné la réduction de l'interdiffusion alors observée [7]. En plus de cette caractéristique au niveau des matériaux, ce traitement présente l'avantage de diminuer sensiblement les courants de fuite de jonctions p+/n- [9]. De plus, Ouellet *et al.* [9] n'ont pas observé de changements significatifs après ce processus d'oxydation en ce qui concerne la résistance de contact de chaînes pour des contacts de 1,2 μm . À ce stade, il est maintenant important de comprendre l'effet sur les composés formés afin de pouvoir prédire les possibilités futures de ce processus principalement au niveau de la réduction de la taille des dispositifs. Tel que mentionné précédemment, les techniques XRD, ERD et SEM-FEG sont employées afin d'approfondir ce phénomène. Tout comme au chapitre III, l'utilisation des diagrammes de phases quaternaires Al-Ti-O-N [14], Ti-Si-N-O, Al-Ti-Si-N et Al-Ti-Si-O [25] s'avère un outil important afin de prédire les phases formées dans les couches et aux interfaces dans l'intervalle de températures étudié.

La barrière de TiN intégrée à la structure (200 nm AlSiCu)/(95 nm TiN)/(10 nm Ti)/SiO₂/Si est soumise à trois conditions différentes. Les échantillons du premier groupe sont utilisés comme témoins puisque le TiN n'est pas traité pour ceux-ci. La seconde série présente une barrière de TiN oxydée suite à une exposition à l'air pendant 1h. Enfin, le dernier groupe analysé présente des échantillons dont la barrière a subi une exposition à l'air pendant 1h suivie d'un traitement *ex-situ* par plasma d'oxygène (120 mTorr O₂ + 5 mTorr Ar) de 45±15s. Les échantillons sont ensuite recuits selon la procédure décrite au chapitre II à 450, 500 et 550°C.

Les résultats XRD sont obtenus en utilisant un temps de balayage du détecteur de 30s/0,05° ou de 100s/0,05°. Toutefois, seuls les spectres acquis avec 100s/0,05° sont présentés. L'utilisation de temps de balayage aussi long est justifiée par le fait que certains composés sont supposés être formés en petite quantité. Or, le temps de balayage de 3s/0,05° utilisé au chapitre III ne permettait pas d'effectuer de comparaisons valables entre les différents échantillons.

Il a été noté que l'interdiffusion maximale entre l'Al et le TiN se produisait suite au recuit à 550°C entraînant alors une plus faible stabilité de l'interface AlSiCu/TiN [7]. De plus, une comparaison des résultats XRD démontrent peu de différences à l'exception des échantillons recuits à 550°C. Ainsi, seuls les spectres d'échantillons recuits à 550°C sont présentés dans cette section. En effet, Gagnon *et al.* [7] ont montré que l'interdiffusion entre les couches débutait dès le recuit à 500°C. Or, la technique XRD ne détecte aucun changement majeur avant le recuit à 550°C. Ceci est possiblement causé par la limite de détection de la méthode ou par le fait que les interdiffusions pour les recuits à une température inférieure à 550°C n'entraînent pas de formation importante de phases.

4.1.1 Barrière de TiN non-oxydée

La figure 4.1 présente le spectre d'un échantillon (200 nm AlSiCu)/(95 nm TiN)/(10 nm Ti)/SiO₂/Si recuit à 550°C dont la barrière n'a pas été oxydée. On y note tout d'abord une meilleure précision des pics de diffraction comparativement aux spectres présentés précédemment puisque le temps de balayage était alors plus court. Peu de changements sont observés en ce qui concerne l'évolution des phases d'Al et de TiN en fonction des différents recuits. La particularité la plus intéressante est la formation relativement importante du composé TiAl₃ observée à $2\theta=42,07^\circ$ et $74,91^\circ$. La possible formation des

phases de Magnéli a également été observée aux environs de 38° . Ces phases sont généralement notés Ti_nO_{2n-1} où n varie entre 4 et 10 [54,55]. Il est toutefois supposé que la formation de ces phases serait étonnante en couches minces d'un point de vue cinétique [14]. On constate également la formation de Ti_5Si_3 aux environs de 65° et $66,5^\circ$. Enfin, on observe à la figure 4.1 la possible formation d' Al_2O_3 cristallin. Toutefois, l'oxyde d'Al se retrouverait alors sous plusieurs formes métastables. Le temps plus long de balayage que précédemment semble donc permettre une observation plus précise de pics de diffraction associés à l' Al_2O_3 , malgré la faible quantité formée à $550^\circ C$ [66].

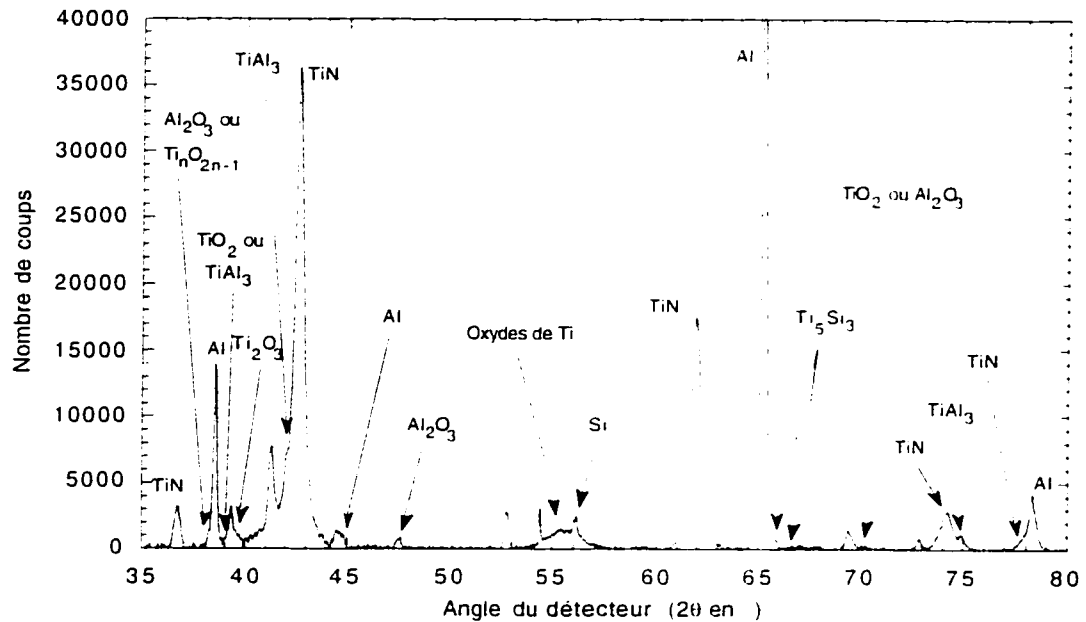


Figure 4.1 : Spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon (200 nm AlSiCu)/(95 nm TiN)/(10 nm Ti)/SiO₂/Si recuit à $550^\circ C$ dont la barrière de TiN n'a pas été oxydée.

Il est important de mentionner qu'une première analyse de cet échantillon est présentée au chapitre III (voir fig. 3.4-b)) suite à un balayage plus lent de $3s/0,05^\circ$. En comparant les figures 3.4-b) et 4.1, on remarque que la formation d'AlN avait été jugée possible. Par souci de rigueur scientifique, ce premier résultat n'a pas été modifié puisque plusieurs mois séparent l'acquisition des deux spectres. Les différences peuvent donc

provenir d'une évolution temporelle des phases formées ou d'une moins bonne définition des pics de diffraction dans le cas d'un balayage utilisant $3\text{s}/0.05^\circ$ ayant mené à une erreur de jugement (voir fig. 3.4-b)).

Il peut paraître étonnant de retrouver des pics de diffraction associés à la formation d' Al_2O_3 compte tenu que la barrière de TiN n'a pas été oxydée. Toutefois, il est possible que ce composé se soit formé en surface de la couche d'Al plutôt qu'à l'interface Al/TiN. En effet, les résultats ERD ont démontré une importante quantité d'oxygène à la surface de la couche d'Al malgré l'absence d'oxygène à l'interface Al/TiN observée récemment par Gagnon *et al.* [7]. Il pourrait être intéressant de passiver la surface de la couche d'Al afin d'éviter toute ambiguïté au niveau de la formation d' Al_2O_3 . Toutefois, une couche de passivation pourrait également entraîner des modifications aux phases formées dues à de nouvelles interdiffusions ou à la température de dépôt de cette couche additionnelle.

4.1.2 Barrière de TiN exposée à l'air

Une analyse approfondie par XRD ($100\text{ s}/0.05^\circ$) du traitement par exposition à l'air de la barrière de TiN est présentée à la fig. 4.2. On peut tout d'abord constater après comparaison avec le spectre de la figure 4.1 une plus faible intensité du pic d'Al à $2\theta=38.47^\circ$ suite à une oxydation de la barrière de TiN comme il avait été observé au chapitre précédent. La formation de pics de diffraction associés aux phases de Magnéli est toujours possible quoique ceux-ci peuvent également être attribués à la formation de phases d' Al_2O_3 métastables. La formation de Ti_2Si est toujours observée aux environs de 65° et $66,5^\circ$. Toutefois, la formation de la phase TiAl_3 est quelque peu diminuée suite à une exposition à l'air. L'intensification d'un pic de diffraction aux environs de 67° peut s'expliquer de deux façons. En effet, il est possible qu'une plus grande formation de

Ti_3O_5 se soit produite suite au traitement d'oxydation. Toutefois, les paramètres de mesure utilisés ne permettent d'associer la partie la plus intense de ce pic qu'à la formation de phases métastables d' Al_2O_3 . Une autre phase semblant s'être formée suite à une exposition à l'air est le Ti_3Al tel qu'observé à $2\theta=69.52^\circ$ à la fig. 4.2.

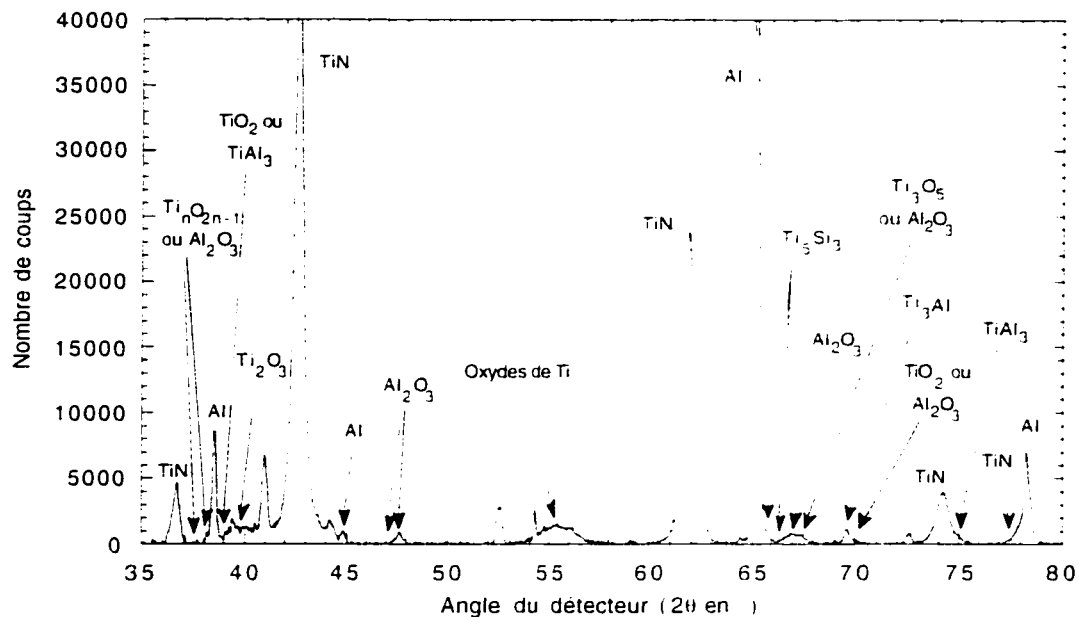


Figure 4.2 : Spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon (200 nm AlSiCu)/(95 nm TiN)/(10 nm Ti)/ SiO_2 /Si recuit à 550°C dont la barrière de TiN a été exposée à l'air pendant 1h.

La figure 4.3 permet à ce sujet d'observer la distribution d'oxygène dans la couche de TiN. Cette figure présente la proportion de chaque élément d'un échantillon de structure (200 nm AlSiCu)/(95 nm TiN)/(10 nm Ti)/ SiO_2 /Si exprimé en rapport atomique normalisé par rapport à l'Al (voir section 2.3.3). Cette distribution des éléments est représentée en fonction de la profondeur exprimée en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. L'analyse des résultats de détection du recul élastique permet d'obtenir une concentration d'oxygène dans toute la barrière de TiN de $2,0 \times 10^{15} \text{ at./cm}^2$ avant recuit de la structure. Il a de plus été calculé que la concentration d'oxygène dans la barrière de diffusion augmentait en fonction de la

température du recuit appliqué à l'échantillon jusqu'à 1.0×10^{16} at. /cm² suite à une recuit à 550°C. Il est donc plausible qu'une dissociation du substrat de SiO₂ entraîne une diffusion dans le TiN de l'oxygène ainsi libéré [7].

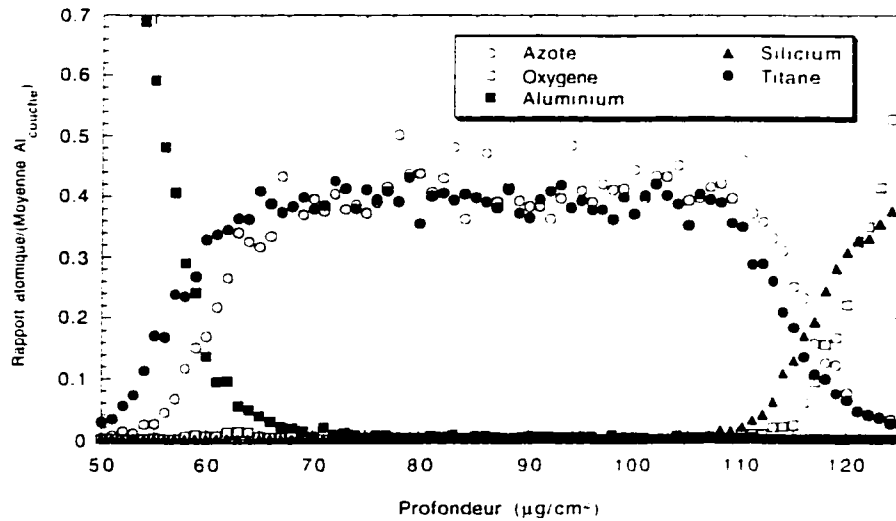


Figure 4.3 : Spectre de détection du recul élastique d'un échantillon (200 nm AlSiCu)/(95 nm TiN)/(10 nm Ti)/SiO₂/Si non-recuit dont la barrière de TiN a été exposée à l'air pendant 1h.



Figure 4.4 : Photographie obtenue à l'aide d'un SEM-FEG d'un échantillon (200 nm AlSiCu)/(95 nm TiN)/(10 nm Ti)/SiO₂/Si recuit à 550°C dont la barrière de TiN a été exposée à l'air pendant 1h.

La figure 4.4 présente une photographie obtenue à l'aide du SEM-FEG S-4500 d'Hitachi confirmant les résultats XRD et ERD voulant que l'intégrité de la structure $\text{AlSiCu/TiN/Ti/SiO}_2$ soit conservée et ce, même après un recuit à 550°C . Il est toutefois difficile de quantifier par EDX les phases formées aux joints de grains ainsi qu'aux interfaces malgré la résolution du SEM-FEG. Ceci s'explique par le trop faible nombre de comptes détectés comme il sera discuté à la section 4.3.

4.1.3 Barrière de TiN exposée à l'air et à un plasma d'oxygène *ex-situ*

Certaines différences significatives sont observées suite à un traitement par plasma d'oxygène *ex-situ* comparativement à une simple exposition à l'air. La figure 4.5 présente le spectre XRD acquis avec un temps de balayage du détecteur de $100\text{s}/0.05^\circ$. Dans ce cas, l'échantillon $\text{AlSiCu}(\text{TiN oxydé par plasma})/\text{Ti/SiO}_2/\text{Si}$ est recuit pendant 1h à 550°C . L'intensité des pics de diffraction de TiN et d'Al ne semble pas avoir été affectée par le plasma d'oxygène à l'exception du pic à $2\theta=38.47^\circ$. En effet, on note une plus faible intensité de celui-ci suite à ce traitement additionnel comparativement à une couche de TiN non-oxydée (voir fig. 4.1) ou à une simple exposition à l'air (voir fig. 4.2).

En plus de celles énoncées précédemment, deux caractéristiques émergent suite à une exposition à un plasma d'oxygène. Tout d'abord, la formation de TiAl_3 est plus réduite qu'après une simple exposition à l'air. De plus, la partie la plus intense du pic de diffraction à $2\theta=67^\circ$ augmente en intensité. Or, la seule phase plausible pour expliquer cette section de ce pic est une phase métastable d' Al_2O_3 .

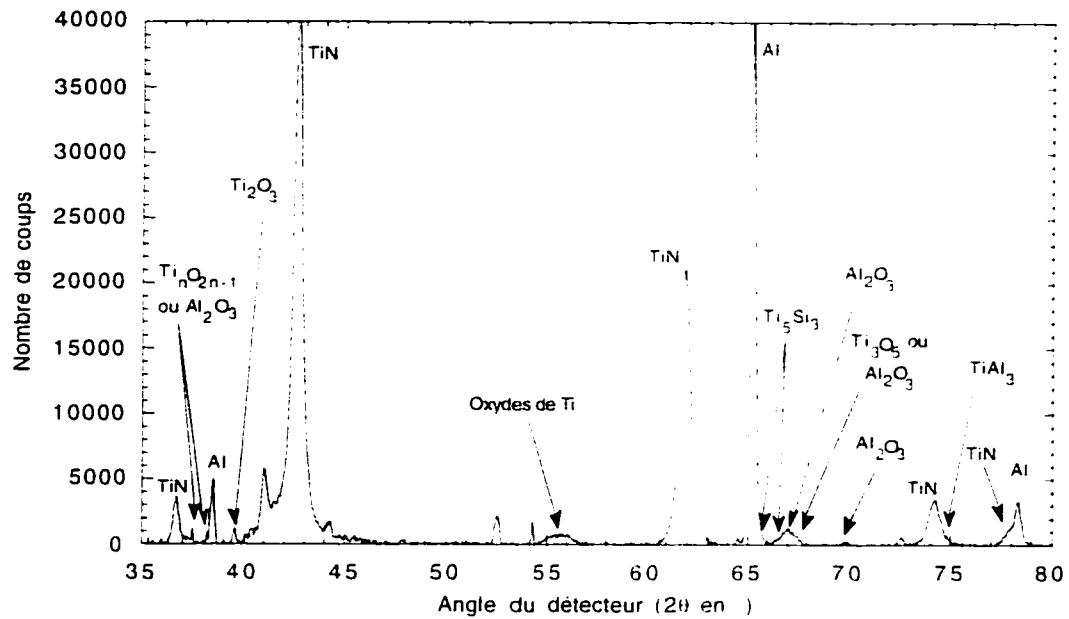


Figure 4.5 : Spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon (200 nm AlSiCu)/(95 nm TiN)/(10 nm Ti)/SiO₂/Si recuit à 550°C dont la barrière de TiN a été oxydée par un plasma *ex-situ* d'oxygène pendant 45±15s en plus d'avoir été exposée à l'air pendant 1h.

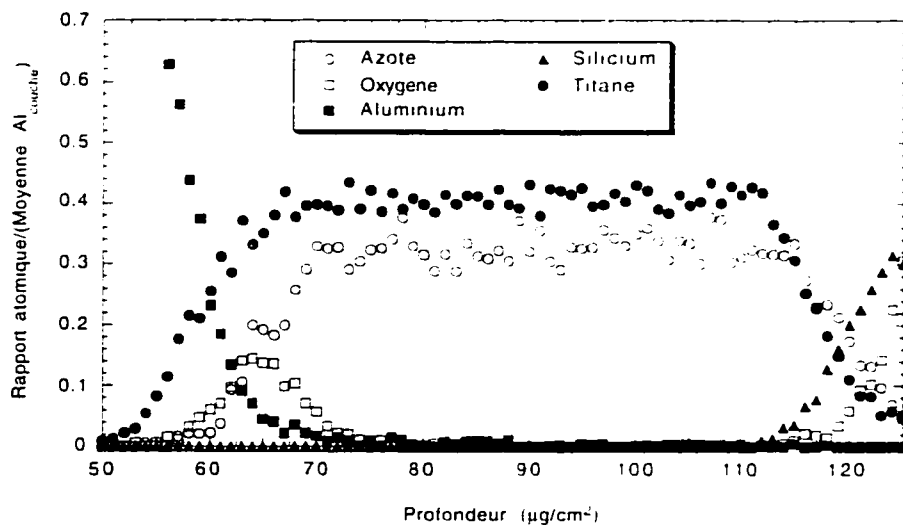


Figure 4.6 : Spectre de détection du recul élastique d'un échantillon (200 nm AlSiCu)/(95 nm TiN)/(10 nm Ti)/SiO₂/Si non-recuit dont la barrière de TiN a été oxydée par un plasma *ex-situ* d'oxygène pendant 45±15s en plus d'avoir été exposée à l'air pendant 1h.

Il a été noté par Gagnon *et al.* [7] qu'une oxydation par plasma entraînait une plus forte proportion d'oxygène à l'interface Al/TiN. Or, la figure 4.6 ci-dessus montre que le traitement par plasma additionnel à l'exposition à l'air entraîne en plus la concentration d'oxygène la plus élevée dans la barrière de TiN. Celle-ci est de 3.3×10^{16} at./cm² et monte jusqu'à 4.6×10^{16} at./cm² suite au recuit à 550°C pendant une heure.

Tout comme dans le cas d'une barrière de diffusion de TiN uniquement exposée à l'air, les résultats de SEM-FEG démontrent la conservation de l'intégrité de la structure Al/TiN.

4.1.4 Effet du plasma *ex-situ* d'oxygène

Certains auteurs dans la littérature affirment que l'oxygène se situe principalement au niveau des joints de grains du TiN [46]. Considérant les résultats ERD des figures 4.3 et 4.6, il semble qu'un plasma d'oxygène entraîne un remplissage accru des joints de grains de TiN. Les voies possibles entre le substrat de Si et l'Al dans un circuit sont alors bloquées avec plus d'efficacité suite à une exposition à l'air suivie d'un plasma d'oxygène. Il est toutefois étonnant malgré d'importantes concentrations d'oxygène dans le TiN, particulièrement après le traitement par plasma, de ne pas être en mesure d'observer une tendance entre les différents oxydes de Ti supposés s'être formés.

La formation hypothétique d'Al₂O₃ a été citée comme pouvant être responsable d'une plus grande stabilité de l'interface Al/TiN lorsque la barrière est oxydée [7,11,14]. Malgré le fait que l'Al₂O₃ soit majoritairement amorphe suite à un recuit à 550°C [66] et que cette phase n'ait pas été observée avec un balayage de 3s/0.05°, des mesures XRD de 100s/0.05° semble toutefois confirmer la formation de cet oxyde puisque près de 2,3 µg/cm² d'Al₂O₃ cristallin sont formés [66]. Cependant, les traces d'Al₂O₃ possiblement

formées sont associées à plusieurs phases métastable de ce composé. Si l'on se base sur l'intensification du pic de diffraction aux environs de 67° dans les figures 4.1, 4.2 et 4.5, les structures métastables d' Al_2O_3 sont retrouvées en plus grande quantité après un plasma d'oxygène *ex-situ*. Il a été prédit que la réaction entre le TiN, le TiO_2 et l'Al résulterait en la formation d' Al_2O_3 , d' AlN et de TiAl_3 en supposant que l'Al soit l'élément diffusant [7,14]. Même si la formation d' AlN n'a pas pu être confirmée avec certitude, ce qui explique le fait que cette phase n'a pas été associée à quelque pic que ce soit, il semble que les composés Al_2O_3 et TiAl_3 soient observés en utilisant un temps de 100s/0,05°. Enfin, la plus faible recristallisation de l'Al vers l'orientation (111) pourrait supporter l'hypothèse de la formation d' Al_2O_3 après oxydation du TiN. En effet, une plus grande proportion d'atomes d'Al est alors utilisée afin de former le composé Al_2O_3 .

4.2 Oxydation du TiN par plasma *in-situ* de Ar/O_2

L'étude du traitement d'oxydation *in-situ* d' Ar/O_2 est effectuée sur des structures (40 nm TiN-ARC)/(400 nm AlSiCu)/(50 nm TiN)/(10 nm Ti)/Si. Cette structure a pour but de reproduire le plus fidèlement possible les couches d'un dispositif réel au niveau de l'épaisseur de la couche d'Al et de la présence du TiN-ARC. Le plasma Ar/O_2 est effectué pendant 35s à une puissance de 60W et une pression de 7 mTorr. Tel qu'expliqué précédemment, la couche de TiN anti-reflet recouvrant toute la structure a pour but de faciliter l'étape de photolithographie. Il a été noté récemment que la présence de cette couche limite la recristallisation de l'Al sur substrat de SiO_2 sans toutefois en connaître l'explication physique exacte [77]. Cette recristallisation de l'Al est d'autant plus limitée lorsque la barrière de 50 nm de TiN est oxydée comparativement aux structures AlSiCu/(50 nm TiN oxydée)/Ti/Si et TiN-ARC/AlSiCu/(50 nm TiN)/Ti/Si [78].

Les différents traitements de la barrière étudiés dans cette section sont une exposition d'une heure à l'air, un plasma *in-situ* d'Ar pendant 35s d'une puissance de 60W à une pression de 7 mTorr ainsi qu'un plasma *in-situ* Ar/O₂ dans les mêmes conditions que le plasma d'Ar. Dans le cas du plasma Ar/O₂, des concentrations de 0,1%, 1% et 10% d'O₂ dans le gaz d'Ar sont utilisées. Dans les trois cas, ce traitement a été effectué préalablement au dépôt de l'alliage d'AlSiCu sur la barrière.

Tous les résultats XRD présentés dans cette section sont obtenus en utilisant un pas de 100s/0,05°. En ce qui concerne les mesures ERD, elles sont prises selon les conditions exprimées au chapitre II. Contrairement aux résultats présentés précédemment, l'analyse des échantillons faite dans cette section se limite à une température de recuit maximale de 500°C. En effet, même avec une exposition à l'air, la formation de Ti-Al₃Si₁₂ et la recristallisation de l'Al ne sont pas éliminées totalement sur substrat de Si après un recuit à 550°C. Connaissant cette limite, il est maintenant important d'expliquer le comportement des couches en-dessous de cette limite de 550°C puisque celle-ci ne devrait jamais être atteinte étant donné ses conséquences néfastes sur le fonctionnement du circuit.

4.2.1 Barrière de TiN exposée à l'air

Selon les résultats ERD, l'exposition à l'air de la barrière de TiN entraîne une proportion d'oxygène légèrement inférieure à 1% at. à l'interface Al/TiN avant recuit. On peut également calculer une concentration d'oxygène de $3,1 \times 10^{15}$ at./cm³ à l'intérieur de la barrière de TiN. Ces mêmes résultats ERD (figures non-présentées dans ce mémoire) démontrent également la stoechiométrie de la couche de TiN-ARC ainsi que celle du TiN de la barrière de diffusion. Le spectre de diffraction des rayons X à angle rasant sur ce

même échantillon de structure (40 nm TiN-ARC)/(400 nm AlSiCu)/(50 nm TiN exposé à l'air)/(10 nm Ti)/Si ne démontre la formation que d'oxydes de Ti. Les pics de diffraction de l'Al et du TiN y sont également retrouvés.

La figure 4.7 présente le spectre de détection du recul élastique d'un échantillon recuit à 500°C dans un milieu d'azote. On peut y observer que la couche de TiN-ARC n'est plus stoechiométrique. En effet, on note une forte proportion d'oxygène dans un rapport Ti/O laissant supposer la formation de TiO_2 possiblement causé par une contamination d'oxygène lors du recuit. Toutefois, la barrière de TiN et la couche d'Al sont peu affectées par le recuit et l'exposition à l'air comme on peut le constater à la figure 4.7. On ne note qu'une possibilité de faible diffusion de l'Al et de Si dans la couche de TiN. En ce qui concerne la concentration d'oxygène dans la barrière, les calculs donnent $2,9 \times 10^{15} \text{ at./cm}^2$.

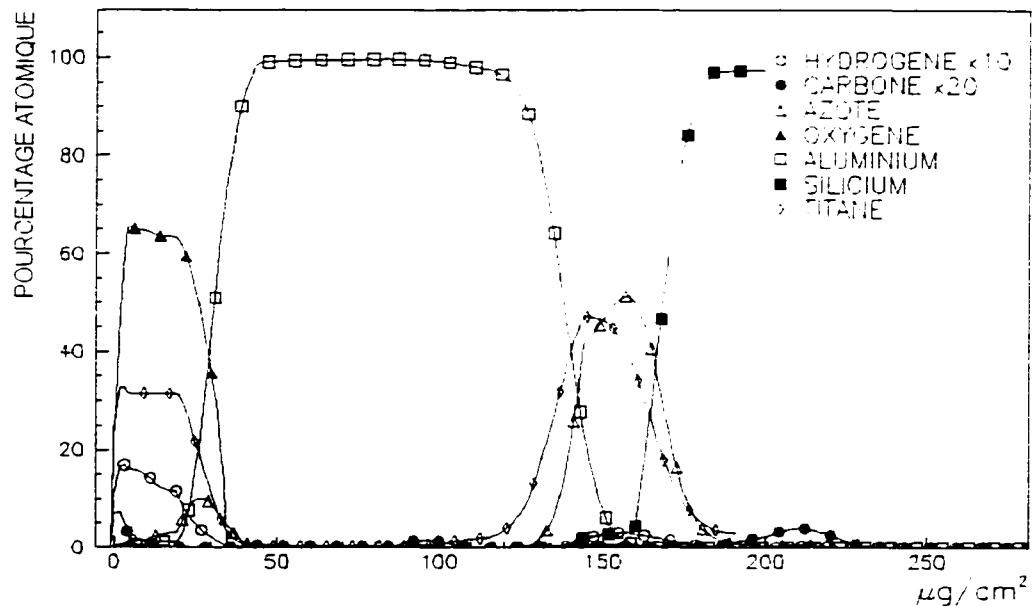


Figure 4.7 : Spectre de détection du recul élastique d'un échantillon (40 nm TiN-ARC)/(400 nm AlSiCu)/(50 nm TiN)/(10 nm Ti)/Si recuit à 500°C dont la barrière de TiN a été exposée à l'air pendant 1h.

Le spectre de diffraction des rayons X à la figure 4.8 montre qu'un recuit à une température de 500°C fait en sorte que la structure du TiN et celle de l'Al soient conservées. Comme le démontrait la figure 4.7 au niveau de la transformation de la couche de TiN-ARC, on observe une importante formation de la phase rutile du TiO_2 à $2\theta=36,09^\circ$, $41,23^\circ$, $54,32^\circ$, $69,01^\circ$ et $69,79^\circ$. De plus, certains pics pouvant être associés à la formation du TiO_2 correspondent également au TiAl_3 à $54,26^\circ$, $62,90^\circ$ et $68,83^\circ$ rendant difficile l'interprétation étant donné la possibilité d'ambiguïté. Ensuite, un pic de faible intensité aux environs de 56° pourrait être identifié comme étant du Si possiblement dû à une précipitation du Si contenu dans l'alliage AlSiCu en plus de la diffusion du Si provenant du substrat au travers de la barrière de TiN.

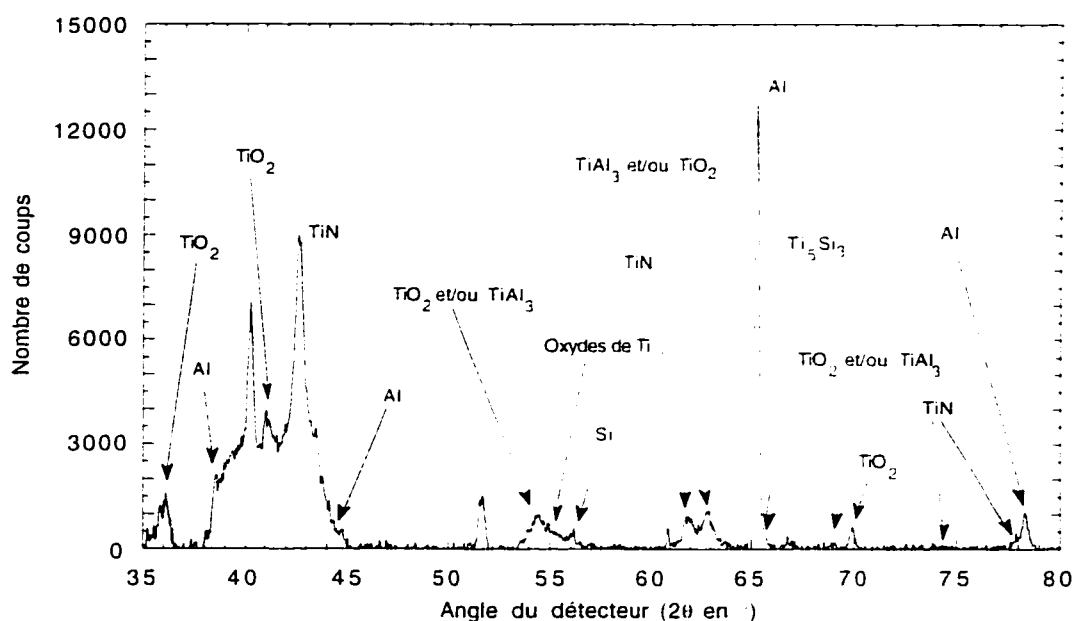


Figure 4.8 : Spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon (40 nm TiN-ARC)/(400 nm AlSiCu)/(50 nm TiN)/(10 nm Ti)/Si recuit à 500°C dont la barrière de TiN a été exposée à l'air pendant 1h.

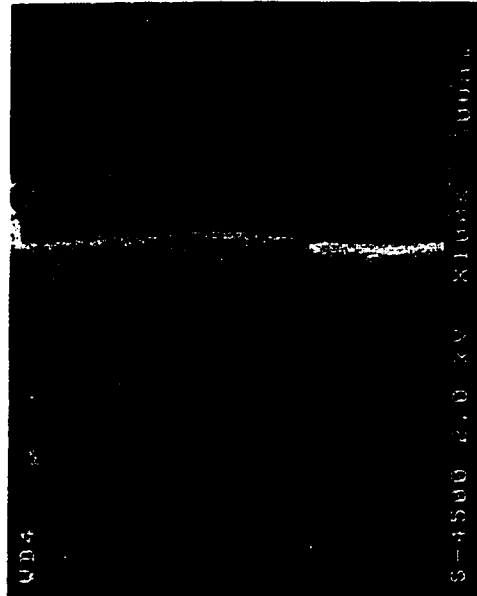


Figure 4.9 : Photographie obtenue à l'aide d'un SEM-FEG d'un échantillon (40 nm TiN-ARC)/(400 nm AlSiCu)/(50 nm TiN)/(10 nm Ti)/Si recuit à 500°C dont la barrière de TiN a été exposée à l'air pendant 1h.

La conservation de l'intégrité de la barrière de TiN ainsi que celle de la couche de l'Al peut également être observée par SEM-FEG à la figure 4.9 ci-dessus. On observe également que la couche supérieure de TiN-ARC recouvrant l'Al ne présente plus la structure sous forme de colonnes caractéristiques du TiN. Ceci pourrait donc confirmer la transformation complète de la couche ARC en une structure ayant la stoechiométrie du TiO_2 .

4.2.2 Barrière de TiN exposée à un plasma *in-situ* d'Ar

Toute comme dans le cas de la barrière de TiN exposée à l'air, le plasma d'Ar n'entraîne pas de changements importants des composés formés avant recuit de la structure TiN-ARC/AlSiCu/TiN/Ti/Si. Quant à la concentration d'oxygène à l'interface AlSiCu/(barrière de TiN), les résultats ERD démontrent qu'elle est négligeable.

Les changements les plus importants surviennent après un recuit de la multicouche. En effet, une diffusion de l'Al dans la barrière de TiN est effectivement notée suite à un recuit à une température de 450°C. Les résultats XRD démontrent alors la formation significative du composé TiAl, probablement formé à l'interface Al/(barrière de TiN). Les altérations les plus importantes surviennent toutefois suite à un recuit à 500°C. On note en effet sur le spectre ERD de la figure 4.10 que le Si diffuse alors dans la barrière de TiN tandis qu'une proportion significative de Ti est également retrouvée dans la couche conductrice d'Al. Toutefois, la stoechiométrie de la barrière de TiN est conservée de même que celle de la couche d'Al. Toute comme dans le cas de la barrière de TiN exposée à l'air, on note encore une fois la transformation de la couche de TiN-ARC en TiO_2 .

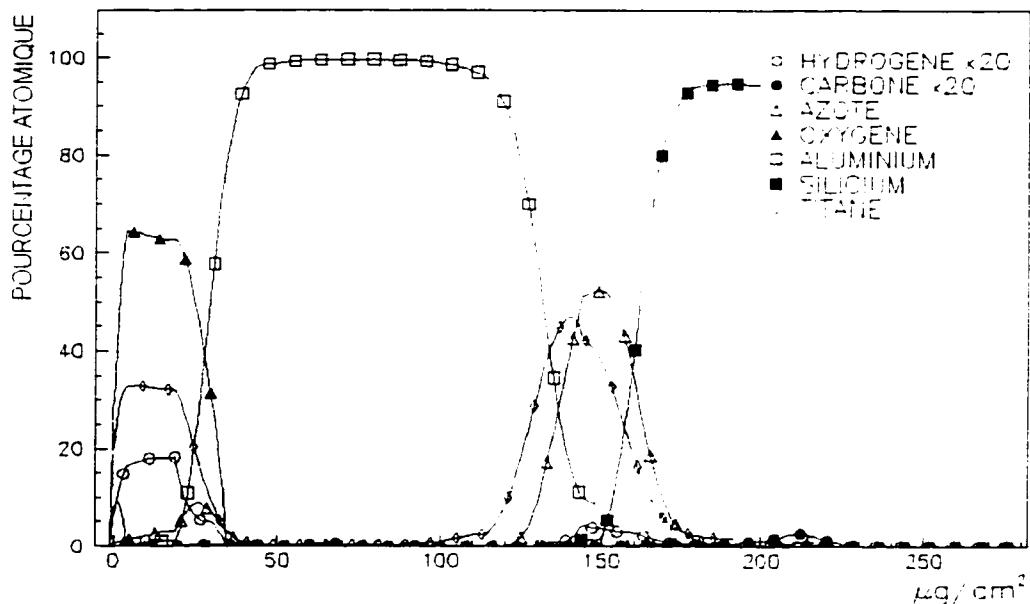


Figure 4.10 : Spectre de détection du recul élastique d'un échantillon (40 nm TiN-ARC)/(400 nm AlSiCu)/(50 nm TiN)/(10 nm Ti)/Si recuit à 500°C dont la barrière de TiN a été traitée par plasma *in-situ* d'Ar.

Le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon recuit à 500°C présenté à la figure 4.11 démontre que le TiN et l'Al sont toujours présents dans la couche comme il l'a

été prédit par ERD. On note également sur le spectre XRD une importante formation de TiAl_3 observée à $2\theta=42.07^\circ$, 54.26° , 62.90° et 68.83° . De plus, la formation de TiO_2 est également observée à 36.09° , 41.23° , 54.32° , 62.74° , 69.01° et 69.79° . Un pic de diffraction est également associé à la formation du TiO aux environs de 37° . On note de plus l'émergence d'un pic à près de 56° possiblement associé au Si. Celui-ci pourrait s'expliquer par la formation de grains de Si suite à la diffusion de ce dernier élément au travers de la barrière de TiN. Il est enfin possible d'associer le pic de diffraction aux environs de 67° à la formation d'une phase métastable d' Al_2O_3 . La formation de ce composé pourrait se produire à l'interface TiN-ARC/AlSiCu compte tenu de la présence simultanée à cet endroit d'Al et d'oxygène puisque la couche ARC s'est complètement transformée en TiO_2 . Toutefois, l'identification de ce possible pic d' Al_2O_3 à 67° est douteuse étant donné sa faible intensité.

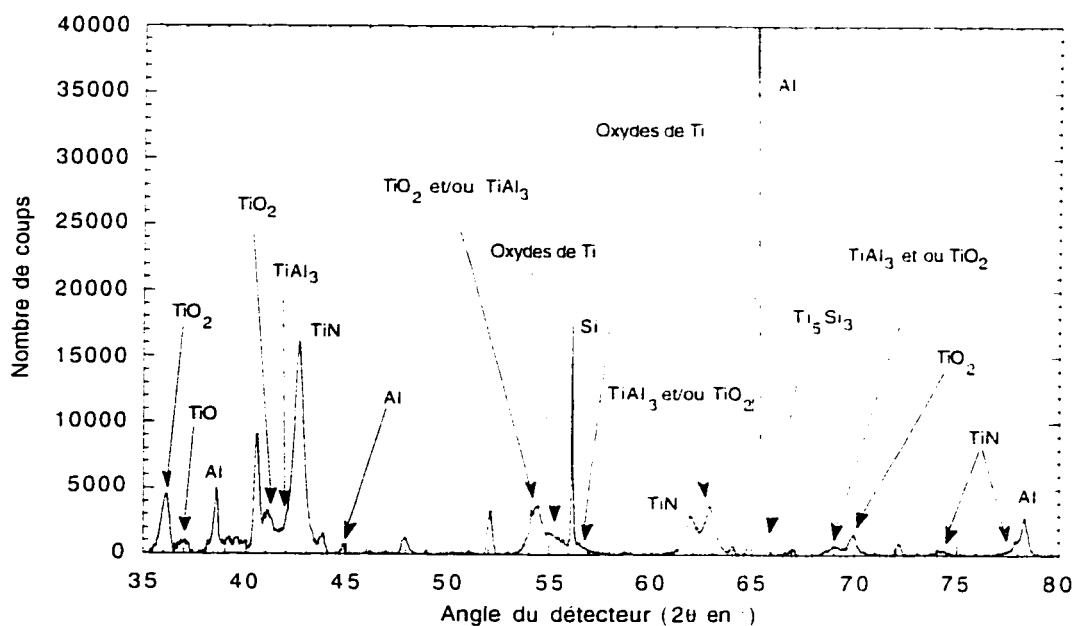


Figure 4.11 : Spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon (40 nm TiN-ARC)/(400 nm AlSiCu)/(50 nm TiN)/(10 nm Ti)/Si recuit à 500°C dont la barrière de TiN a été traitée par plasma *in-situ* d'Ar.

En ce qui concerne l'analyse SEM-FEG des échantillons dont la barrière de TiN est traitée par plasma *in-situ* d'Ar, on note comme précédemment un changement important au niveau de la morphologie de la couche ARC. En effet, la structure en colonnes caractéristique du TiN est profondément altérée supportant alors l'hypothèse que la couche ARC se transforme en TiO_2 après recuit. Malgré le fait que l'on puisse possiblement distinguer la formation d'interphases, l'identification quantitative des composés formés à ces interfaces est impossible compte tenu du faible nombre de comptes de rayons X détectés en utilisant une faible tension d'accélération du faisceau d'électrons.

4.2.3 Barrière de TiN exposée à un plasma *in-situ* d'Ar/ O_2

Un traitement *in-situ* par plasma d'Ar/ O_2 n'entraîne pas de différence notable au niveau de la formation des composés avant recuit de la multicouche TiN-ARC/AlSiCu/TiN/Ti/Si et ce, peu importe la concentration d'oxygène (0,1%, 1% ou 10%) dans le gaz d'Ar. Les résultats XRD montrent en effet distinctement les pics de diffraction associés à l'Al et au TiN. Les seules phases possiblement formées avant recuit ne sont que des oxydes de Ti. Avant recuit, les proportions d'oxygène obtenues par ERD à l'interface Al/(barrière de TiN) sont de 4%, 5% et 8% pour des plasmas d'Ar contenant des concentrations d'oxygène de 0,1%, 1% et 10% respectivement. En ce qui concerne les concentrations d'oxygène à l'intérieur de la barrière, elles sont de $1,2 \times 10^{16}$ at./cm² avant recuit et de $1,3 \times 10^{16}$ at./cm² après recuit à 500°C pour un plasma Ar/1% O_2 .

Tout comme précédemment, les résultats ERD démontrent une importante oxydation de la couche ARC après recuit. Tel qu'observé à la figure 4.12 pour un plasma Ar/1% O_2 , on note que la couche ARC présente une structure ayant la stoechiométrie du TiO_2 après un recuit à 500°C. On peut également observer à la figure 4.12 une plus profonde pénétration

de l'Al dans la barrière de TiN comparativement à une simple oxydation à l'air. Tandis que le Ti semble diffuser quelque peu moins profondément dans la couche d'Al.

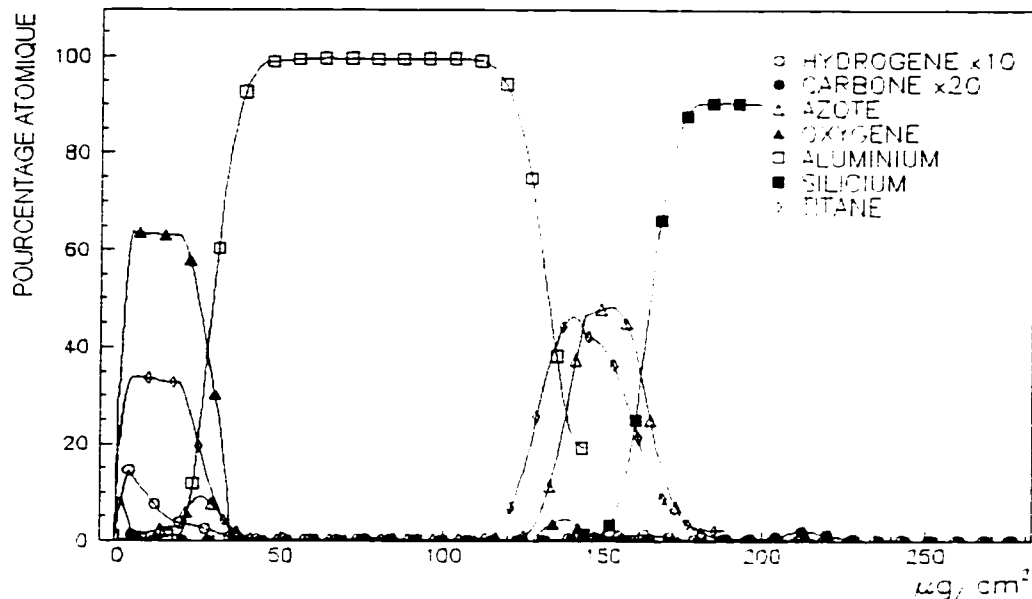


Figure 4.12 : Spectre de détection du recul élastique d'un échantillon (40 nm TiN-ARC)/(400 nm AlSiCu)/(50 nm TiN)/(10 nm Ti)/Si recuit à 500°C dont la barrière de TiN a été traitée par plasma *in-situ* Ar/1% O₂.

La possibilité d'une plus profonde diffusion de l'Al dans la barrière de TiN laisse supposer des mécanismes de réaction différents de ceux retrouvés dans le cas d'une barrière simplement exposée à l'air. Le spectre de diffraction des rayons X présenté à la figure 4.13 démontre quant à lui que le TiN et l'Al sont conservés dans le cas d'un échantillon dont la barrière est traitée avec un plasma Ar/1% O₂. On peut de plus observer des pics de diffraction associés à la formation de TiO₂ à $2\theta=36,09^\circ$, $41,23^\circ$, $54,32^\circ$, 63° , $69,01^\circ$ et $69,79^\circ$. L'autre phase semblant s'être formée en quantité significative est le TiAl, retrouvé à $54,26^\circ$, $62,90^\circ$ et $68,31^\circ$. Tout comme précédemment, la formation de phases métastables d'Al₂O₃ pourrait s'observer à l'aide du pic situé à 67° . Toutefois, il est

difficile d'effectuer cette identification avec certitude puisque l'intensité de ce pic est particulièrement faible. Un dernier phénomène important à constater en ce qui concerne le spectre XRD de l'échantillon dont la barrière de TiN est oxydée par plasma d'oxygène *in-situ* est l'absence du pic d'Al situé à $38,47^\circ$ et du pic de Si à $2\theta \approx 56^\circ$ sur les spectres précédents des figures 4.8 et 4.11.

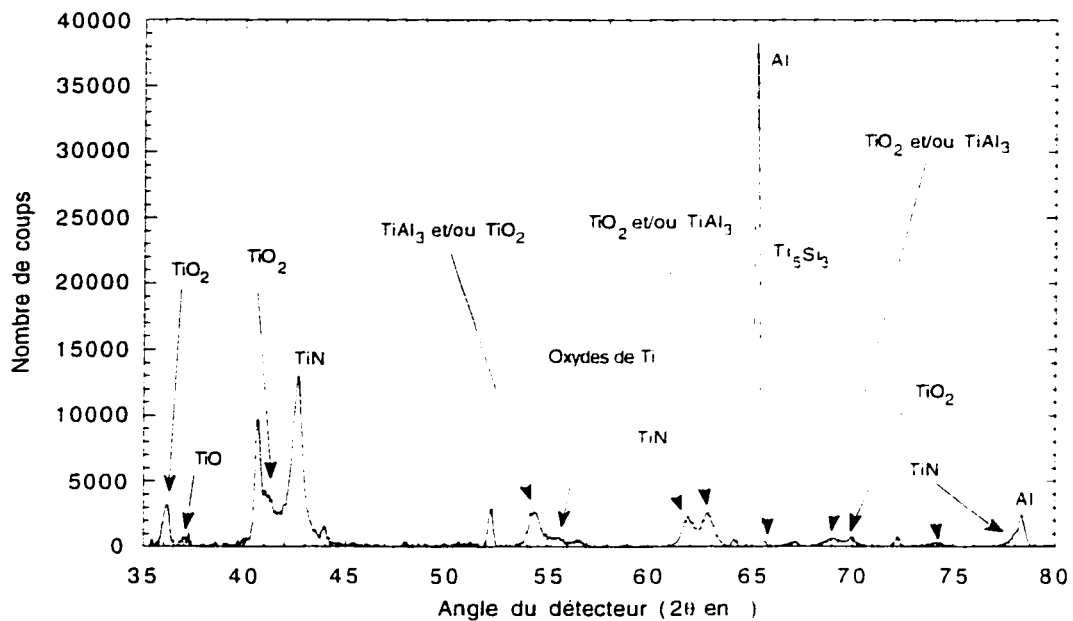


Figure 4.13 : Spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon (40 nm TiN-ARC)/(400 nm AlSiCu)/(50 nm TiN)/(10 nm Ti)/Si recuit à 500°C dont la barrière de TiN a été traitée par plasma *in-situ* d'Ar/1% O_2 .

La figure 4.14 présente une photographie prise par SEM-FEG à l'aide du détecteur d'électrons secondaires uniquement correspondant à l'échantillon des spectres ERD et XRD des figures 4.12 et 4.13. Malgré un mauvais contraste, on peut y observer certaines parties plus claires à l'interface Al/(barrière de TiN) indiquant la présence d'un composé plus résistif. Dans certains cas, les analyses EDS ont démontré la possible présence d'oxygène dans ces régions.

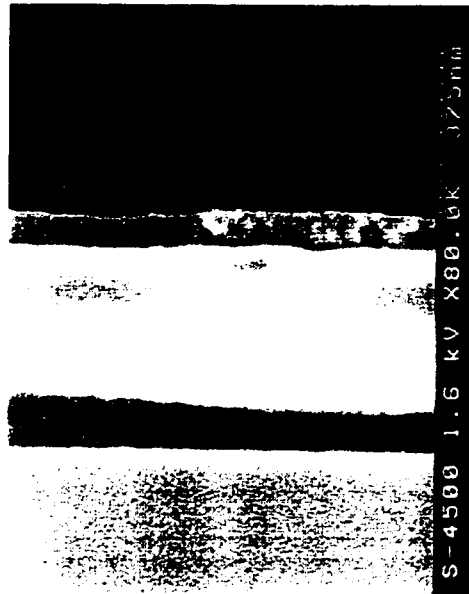


Figure 4.14 : Photographie obtenue à l'aide d'un SEM-FEG d'un échantillon (40 nm TiN-ARC)/(400 nm AlSiCu)/(50 nm TiN)/(10 nm Ti)/Si recuit à 500°C dont la barrière de TiN est oxydée par plasma *in-situ* d'Ar/1% O₂.

4.2.4 Effet du plasma *in-situ* d'Ar/O₂

La transformation de la couche de TiN anti-reflet en TiO₂, due à une possible contamination d'oxygène lors du recuit dans le milieu d'azote, rend difficile l'identification de certains pics de diffraction après recuit à 500°C puisque certains peuvent être attribués aussi bien au TiO₂ qu'au TiAl₃. Une compréhension plus approfondie du système peut toutefois être atteinte après comparaison des spectres recuits à 450 et 500°C. En effet, deux pics de diffraction situés à $2\theta=36,09^\circ$ et $41,23^\circ$ dans les spectres des échantillons recuits à 500°C ne peuvent qu'être associés au rutile (TiO₂). Malgré le fait que les résultats ERD des échantillons recuits à 450°C démontrent une oxydation relativement importante de la couche anti-reflet, les spectres XRD ne présentent qu'une très faible intensité de ces deux pics. Ceci s'explique par le fait que la stoechiométrie de la couche ARC n'est pas celle du TiO₂ suite au recuit à 450°C. En se basant sur l'intensité du pic de diffraction aux

environs de 63° sur les spectres des échantillons recuits à 450°C , on remarque alors que le traitement d'oxydation de la barrière de TiN réduit l'intensité de ce pic. Si on considère que ce pic est principalement causé par la formation de TiAl_3 , on peut alors déduire que ce dernier composé se forme en plus faible proportion après oxydation de la barrière. Ce phénomène est d'autant plus amplifié lorsque le TiN est oxydé par plasma *in-situ*. La plus faible proportion de TiAl_3 formé suite au plasma d'oxygène s'appuie également sur les résultats de la section 4.1 et les spectres ERD démontrant une plus faible pénétration du Ti dans la couche d'Al.

Contrairement aux échantillons de structure (200 nm AlSiCu)/(95 nm TiN)/(10 nm Ti)/ SiO_2 , les multicouches (40 nm TiN-ARC)/(400 nm AlSiCu)/(50 nm TiN)/(10 nm Ti)/Si ne présentent pas d'augmentation significative de l'intensité du pic de diffraction situé aux environs de 67° . Ceci s'explique par une plus basse température de recuit. En effet, Bartlett [66] prédit la formation de près de $2,3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ d' Al_2O_3 cristallin suite à un recuit d'une heure à 550°C . Tandis qu'à 500°C , la concentration d' Al_2O_3 cristallin formé chute à $0,25 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ [66] rendant donc difficile l'observation de cette phase par XRD compte tenu du caractère quasi-amorphe de l' Al_2O_3 suite à un recuit à 500°C . Malgré les faibles intensités reliées à de possibles pics de phases d' Al_2O_3 métastables, il est tout de même possible de conclure à une plus importante formation d'oxyde d'Al après recuit. En effet, on note après recuit à 450 et 500°C que le pic d'Al situé à $38,47^\circ$ est beaucoup moins intense après oxydation particulièrement dans le cas d'un traitement par plasma d'oxygène *in-situ*. Cette plus faible intensité relative de ce pic d'Al laisse donc supposer la formation d'une phase incluant l'Al et/ou d'une plus faible recristallisation de l'Al vers l'orientation (111). Or, certaines régions de la couche d'Al présentent une proportion significative d'oxygène selon les résultats EDS. De plus, la plus importante pénétration de l'Al dans la

barrière de TiN suite à une oxydation par plasma *in-situ* pourrait s'expliquer par la formation d' Al_2O_3 à l'interface Al/(barrière de TiN) puisque de plus grandes concentrations d'oxygène sont retrouvés dans ces échantillons. Cette hypothèse est de plus supportée par le diagramme Al-Ti-O-N calculé par Caron *et al.* [14] et la plus faible formation de TiAl_3 . L'oxygène détecté par EDS dans les régions claires de la couche d'Al à l'interface Al/(barrière de TiN) observées à la figure 4.14 supporte d'autant plus cette hypothèse.

Il est étonnant de ne retrouver que le Ti_3Si_2 et non le TiSi_2 puisque les résultats présentés précédemment et une étude antérieure [73] démontrent que la formation du Ti_3Si_2 s'observe principalement sur substrat de SiO_2 . En effet, les résultats retrouvés dans la littérature semblent favoriser la formation du TiSi_2 sur substrat de Si [25,72]. Cette apparente contradiction peut toutefois s'expliquer par le fait que de plus grandes épaisseurs recouvraient le substrat tandis que l'angle d'incidence des rayons X est demeuré à $\gamma=1^\circ$. En effet, il est alors probable que les rayons X n'aient pas pénétré très profondément dans la barrière de diffusion de TiN. De plus, la figure 4.9 montre la formation d'une interphase distincte entre le TiN et le Si après recuit à 500°C . Une autre hypothèse concernant l'absence de pics de diffraction de TiSi_2 est la possibilité que ceux-ci soient masqués par la diffraction due à d'autres phases.

Tout comme dans le cas des échantillons étudiés au chapitre précédent, aucune phase cristalline n'est identifiée au TiH_2 . Il serait étonnant de retrouver une phase contenant de l'hydrogène puisque les proportions d'hydrogène obtenues par ERD sur les figures de la section 4.2 sont inférieures à celles mentionnées au chapitre III. Les plus faibles

proportions d'hydrogène dans la barrière de TiN s'explique par la présence de la couche de TiN anti-reflet comme il a été démontré récemment par Gagnon *et al.* [67]

4.3 Conséquences sur les propriétés électriques

Au niveau des propriétés électriques, les résultats de notre groupe obtenus à Mitel S.C.C. de Bromont ont démontré qu'un plasma *ex-situ* d'oxygène entraîne un courant de fuite de jonction p+/n- d'environ 10 pA plutôt que 30 pA lorsque non-oxydé pour un recuit à 450°C pendant 1h pour des contacts de 2 μm [9]. En ce qui concerne les résistances de contacts de 1.2 μm en chaînes, celles-ci demeurent stables avec ou sans traitement par plasma *ex-situ* d'oxygène. Par exemple, ces résistances de contact sont de 10 k Ω pour des chaînes de contacts n+ et de 20 k Ω pour des chaînes de contacts p+ et ce, peu importe le recuit [9].

L'utilisation d'un plasma d'oxygène *in-situ* a démontré une diminution significative des courants de fuite dans le cas de jonction p+/n- pour des contacts de 1.2 μm comparativement à une exposition à l'air usuelle. Dans ce cas, un plasma *in-situ* Ar/1% O₂ entraîne un courant de fuite de 22 pA plutôt que 27 pA pour une exposition à l'air suite à un recuit à 450°C pendant 1h [15]. Toutefois, les courants de fuite de jonction n+/p- sont similaires à ceux après exposition à l'air pour des contacts de 1.2 μm . En effet, ceux-ci sont de près de 8 pA pour des contacts de 1.2 μm . Pour des résistances de chaînes n+ après un recuit à 450°C, elles sont d'environ 132 k Ω suite à un plasma *in-situ* Ar/1% O₂ tandis qu'elles sont de près de 125 k Ω après l'exposition à l'air [15].

En ce qui concerne le traitement par plasma d'Ar pur, celui-ci entraîne une augmentation notable des courants de fuite et ce, même sans recuit [15]. De plus, on

retrouve environ 40% des sites ayant des courants de fuite supérieurs à 500 pA suite au traitement par plasma d'Ar pour un recuit de 1h à 450C alors que ce pourcentage demeure en-dessous de 1% pour tout autre type de traitement du TiN [15]. De plus, la résistance de contact est accrue suite à ce traitement. Ceci pourrait alors s'expliquer par une plus importante diffusion du silicium provenant de la jonction et se précipitant dans la couche d'Al entraînant la formation de plusieurs grains dans la structure de contact. Cette hypothèse pourrait alors expliquer la présence du pic de Si dans le spectre XRD de la multicouche TiN-ARC/AlSiCu/TiN/Ti/Si dont la barrière a subi un traitement par plasma d'Ar. Une plus importante formation de $TiAl_3$ pourrait également entraîner des résistances de contact plus élevées.

Malgré les performances des circuits suite à un traitement *in-situ* d'oxydation de la barrière de TiN, il est important de ne pas utiliser de trop grande concentration d'oxygène dans le gaz d'Ar. En effet, des grains d'une dimension de $0.5 \mu m \times 0.2 \mu m$ approximativement dont la stoechiométrie Al_2O_3 a été déterminée par EDS ont été observés pour des multicouches suite à un traitement par plasma *in-situ* Ar/10% O_2 . Ce résultat de micro-analyse X est présenté à la figure 4.15 où l'on peut observer le nombre de comptes de rayons X détectés sur l'axe y en fonction de l'énergie sur l'axe x. On peut donc observer un pic très intense d'oxygène aux environs de 0.5 keV en plus d'un pic d'Al relativement intense à près de 1.5 keV. Malgré le fait que les résultats d'électromigration n'aient pas détecté d'anomalies, une diminution des dimensions des circuits pourraient entraîner des problèmes importants si des concentrations trop élevées d'oxygène sont utilisées pour traiter la barrière de TiN.

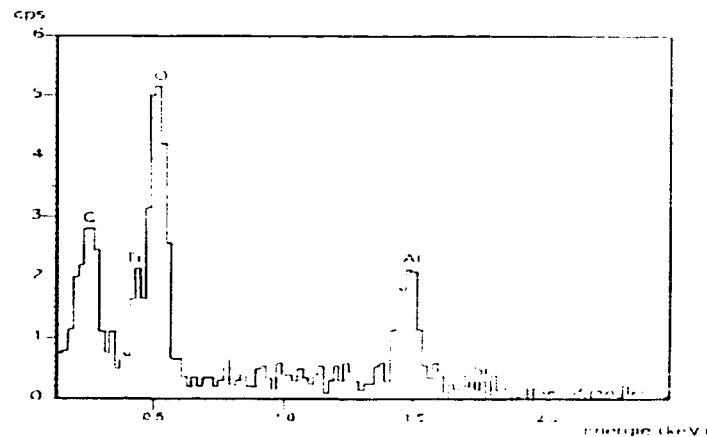


Figure 4.15 : Micro-analyse X (EDS) lorsque le faisceau électronique est pointé dans un grain situé dans la couche d'Al d'un échantillon (40 nm TiN-ARC)/(400 nm AlSiCu)/(50 nm TiN traité par plasma *in-situ* Ar/10% O₂)/(10 nm Ti/Si recuit à 500°C).

4.4 Discussion

Malgré la formation quelquefois significative de certains composés selon les résultats XRD, ceux-ci semblent généralement être retrouvés en faible proportion et ce, qu'aux interfaces. En effet, les photographies de microscopie ne démontre pas vraiment de différence morphologique à l'exception de la transformation du TiN-ARC en TiO₂. On note toutefois certains grains dont certains membres de l'équipe de recherche identifieraient par expérience comme étant du Si. Ces grains sont situés directement à la surface de la barrière de TiN et sont inclus dans la couche d'AlSiCu comme on peut l'observer à la figure 4.16. Les parties claires (voir fig. 4.16) à la surface du TiN pourraient encore une fois être associées à une concentration significative d'oxygène menant à la formation d'Al₂O₃. Par contre, les analyses EDS montrent que les grains sombres supposés être du Si sont composés d'Al lorsque le faisceau est pointé sur ces grains. Des simulations Monte Carlo à l'aide du logiciel CASINO démontrent toutefois que ces grains pourraient tout de même être associés au Si. En effet, on obtient pour une tension de 3 keV une profondeur de pénétration maximale moyenne des électrons de 72 nm si on considère un

grain de Si d'une épaisseur de 50 nm inclu dans une couche d'Al. La micro-analyse X donnerait alors un spectre de l'Al situé sous ces grains sombres. Ces grains sont observés peu importe le traitement appliqué à la barrière de TiN. Il est donc possible que ceux-ci soient formés par recristallisation du Si de l'alliage d'AlSiCu causée par une supersaturation se produisant suite au refroidissement des multicouches ayant pour effet d'augmenter la résistance de contact [19]. Ceux-ci pourraient donc être additionnels aux grains formés suite à la diffusion du Si au travers de la barrière traitée par plasma d'Ar ou exposée à l'air. Il peut toutefois paraître étonnant qu'un seul pic de diffraction soit associé à la présence du Si puisqu'il s'agirait de recristallisation suite à une diffusion ainsi qu'à une précipitation. Il est cependant possible d'être en présence de grains présentant une orientation préférentielle puisqu'un phénomène d'épitaxie a déjà été observé dans les contacts Al/Si [19].

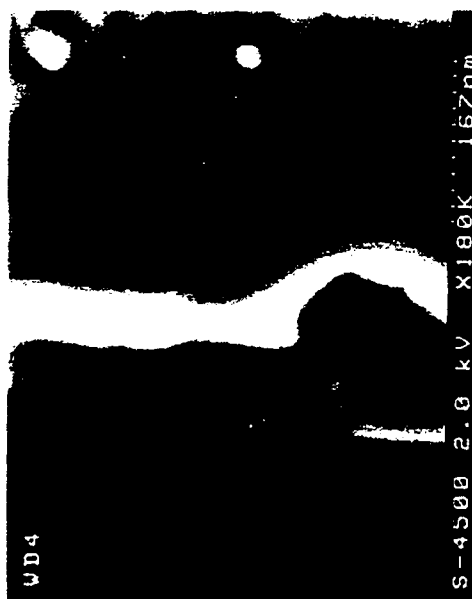


Figure 4.16 : Photographie obtenue à l'aide d'un SEM-FEG d'un échantillon (40 nm TiN-ARC)/(400 nm AlSiCu)/(50 nm TiN)/(10 nm Ti)/Si recuit à 500°C dont la barrière de TiN a été exposée à l'air pendant 1h montrant un grain possiblement associé au Si situé sur le TiN.

À l'exception des possibles grains de Si formés à la surface, la netteté des interfaces laisse supposer un phénomène plus important que la simple formation de composé afin d'expliquer les différences au niveau des courants de fuite des jonctions. En effet, il semble qu'une plus importante formation de TiAl_3 entraîne une hausse des résistances de contact. Or, ceci n'explique pas l'augmentation des courants de fuite suite à un plasma d'Ar par exemple. D'un autre côté, les spectres ERD de ce chapitre démontrent une plus grande concentration d'oxygène à l'intérieur du TiN suite à un traitement par plasma d'oxygène *in-situ* ou *ex-situ*. Les joints de grains de TiN pourraient donc être vraisemblablement obstrués par la formation d'oxydes de Ti tel qu'expliqué précédemment. Cette hypothèse pourrait alors expliquer les plus faibles courants de fuite de jonction p+/n- observés par Ouellet *et al.* [9]. En effet, il est plausible de croire que le remplissage des joints de grains de TiN par de l'oxygène pour ensuite former des oxydes de Ti [46] empêche la diffusion du B et du Si à l'extérieur de la jonction p+/n-. Comme l'As est utilisé comme dopants n+, celui-ci pourrait être difficile à ralentir compte tenu d'un coefficient de diffusion possiblement plus élevé ce qui expliquerait alors le peu de changements entre le traitement par plasma d'oxygène et l'exposition à l'air au niveau des courant de fuite de jonctions n+/p-.

Il est toutefois important de mentionner que les résultats électriques de dispositifs de $0,8\ \mu\text{m}$ plutôt que de $1,2\ \mu\text{m}$ et $2\ \mu\text{m}$ comme précédemment entraînent un comportement différent [15]. En effet, les pourcentages de sites dont le courant de fuite est supérieur à $100\ \text{pA}$ sont similaires pour le plasma *in-situ* Ar/1% O_2 et l'exposition à l'air dans le cas de jonctions p+/n- [15]. Toutefois, ce pourcentage de sites est nul pour le plasma *in-situ* Ar/1% O_2 contrairement à près de 1% après exposition à l'air pour des jonctions n+/p-

suite à un recuit à 450°C [15]. En ce qui concerne les résistances de chaînes n+ pour des circuits sous-microniques, elles sont approximativement de 145 k Ω et de 135 k Ω pour un traitement par plasma *in-situ* d'Ar/1% O₂ et une exposition à l'air respectivement suite à un recuit à 450°C. Il demeure cependant difficile d'expliquer ces différences entre les circuits microniques et sous-microniques. En effet, les déductions précédentes n'avaient été obtenues qu'après comparaison entre les résultats de caractérisation électrique et la concentration d'oxygène dans le TiN obtenue par ERD.

Malgré l'hypothèse précédente concernant la diffusion des dopants hors de la jonction comme pouvant affecter les courants de fuite des circuits, une autre possibilité pourrait expliquer les meilleurs résultats électriques suite à une oxydation de la barrière. En effet, l'oxydation du TiN réduit sensiblement la formation de TiAl₃. De même, l'exposition à l'air diminue la formation du Ti₇Al₅Si₁₂ après un recuit à 550°C pendant 1h. Or, une structure (40 nm TiN-ARC)/(200 nm AlSiCu)/(95 nm TiN non-oxydé)/(10 nm Ti)/Si recuit à 550°C pendant une heure (voir fig. 3.8 et 3.9) présente une importante formation de Ti₇Al₅Si₁₂. Tandis qu'un recuit de cette même multicouche à 500°C n'entraîne que la formation de TiAl₃. Le TiAl₃ réagirait donc avec le Si pour ensuite former le Ti₇Al₅Si₁₂ démontré précédemment comme étant associé au percement de la jonction p-n [26,31]. Il est donc plausible que les étapes ultérieures dans le procédé de fabrication des circuits implique la formation de Ti₇Al₅Si₁₂ et ce, même si le recuit suivant le dépôt des couches n'atteint pas 550°C. Ceci est de plus supporté par le diagramme Ti-Al-Si-N (voir fig. 1.8) [25] prédisant la formation de Ti₇Al₅Si₁₂, TiAl₃ et AlN en équilibre avec l'Al si on suppose que le Si diffuse dans le TiAl₃. L'Al du TiAl₃ serait donc substitué par le Si diffusant dans le TiAl₃ [34]. L'Al occuperait ensuite l'espace libéré par le Si entraînant alors la formation d'un crampon dans le substrat menant au percement de la

jonction p-n. La formation du $\text{Ti}_7\text{Al}_5\text{Si}_{12}$ à partir du TiAl_3 et du Si a également été observée par Bower [24] ainsi qu'Onoda *et al.* [26] pour des multicouches Al/Ti suit à la formation de TiAl_3 . L'obstruction des joints de grains de TiN pourrait donc empêcher la diffusion de Si hors de la jonction p-n. Ce phénomène pourrait être additionnel à celui de la perte de dopants puisque la diffusion de Si n'explique pas les différences de comportements entre les jonctions p+/n- et n+/p-.

L'identification des composés formés aux interfaces et dans les joints de grains du TiN est très difficile à l'aide du système de détection des rayons X d'un SEM-FEG malgré l'utilisation de faibles tensions d'accélération des électrons. Il a en effet été démontré suite à des simulation CASINO que les tensions optimales d'opération se situent entre 1 et 3 keV (voir section 2.4.3). Toutefois, le nombre de comptes détectés ne permet pas d'établir de façon rigoureuse les composés formés aux endroits analysés dans les échantillons. Les limites actuelles de la technique sont de plus situées au niveau de l'efficacité des détecteurs et des sections efficaces d'ionisation [17]. La figure 4.17 présente à titre indicatif un résultat de micro-analyse X (EDS) démontrant ce faible nombre de comptes détectés. Cette mesure a été obtenue à l'aide d'une tension d'accélération de 2 keV en déplaçant le faisceau électronique sur une structure (40 nm de TiN-ARC)/(400 nm de AlSiCu)/(50 nm de TiN exposé à un plasma *in-situ* d'Ar/10% O_2)/(10 nm de Ti)/Si perpendiculairement aux plans des couches minces afin de déterminer les interphases. Les spectres des éléments Ti ($L_{\alpha 1}$), O (K_{α}), Al (K_{α}) et Si (K_{α}) sont présentés à la figure 4.17. On ne peut y observer qu'un maximum de 2 comptes détectés pour le Ti, 3 pour l'oxygène, 8 pour l'Al et enfin, 4 pour le Si. Il est donc évident qu'aucune conclusion ne peut être tirée à partir de ce type de spectre compte tenu des faibles intensités détectées.

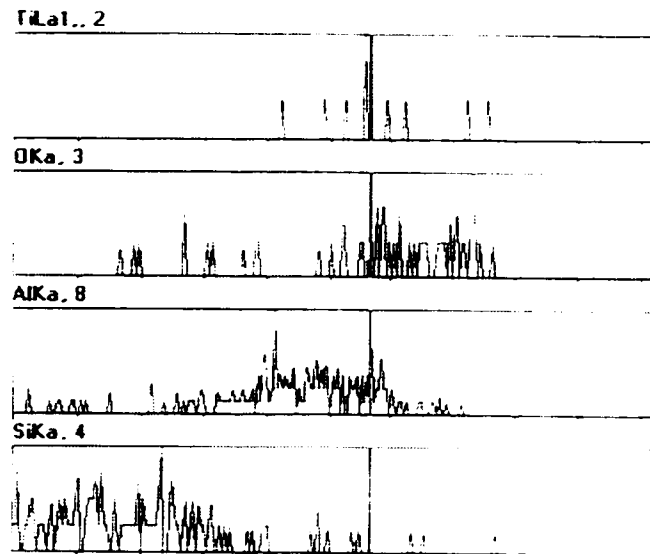


Figure 4.17 : Micro-analyse X par balayage dans une direction perpendiculaire aux couches d'un échantillon (40 nm TiN-ARC)/(400 nm AlSiCu)/(50 nm TiN exposé à un plasam *in-situ* d'Ar/10% O₂)/(10 nm Ti)/Si recuit à 500°C.

4.5 Conclusion

L'utilisation d'un plasma d'oxygène est démontrée comme étant un facteur important afin de limiter la formation de TiAl₃. Cette phase a un impact direct sur la formation éventuelle de Ti₇Al₅Si₁₂ menant alors au percement de la jonction p-n [26]. Ceci s'explique par la diffusion du Si hors de la jonction vers le TiAl₃ pour ensuite former le Ti₇Al₅Si₁₂ [25] à une température supérieure à 500°C probablement par substitution de l'Al du TiAl₃ [34]. L'Al migrerait ensuite dans les espaces libérés par le Si.

Les voies de diffusion sont obstruées de façon plus efficace suite à un traitement par plasma d'oxygène de la barrière. La plus grande concentration d'oxygène dans le TiN oxydé observée dans l'étude actuelle amène alors la formation plus importante d'oxydes de Ti aux joints de grains de TiN [46]. En plus de limiter la pénétration du Si dans la barrière, ces oxydes de Ti semblent également limiter la perte de B hors de la région dopée p+.

L'obstruction des joints de grains de TiN diminue la diffusion de Si pour limiter la réaction avec le TiAl_3 situé à l'interface Al/TiN. Toutefois, la formation d' Al_2O_3 à cette interface semble de plus réduire la proportion de TiAl_3 . L' Al_2O_3 assure donc la stabilité de l'interface Al/TiN [7,11,14] et pourrait également offrir une barrière additionnelle à la diffusion du Si et du B provenant de la jonction.

CONCLUSION

L'utilisation d'une barrière de diffusion de TiN entre l'Al et le Si empêche la formation de composés nuisibles au fonctionnement du CMOS jusqu'à une température de 500°C. Il a toutefois été démontré dans ce mémoire qu'un recuit à 550°C pendant une heure implique la formation de la phase $\text{Ti-Al}_3\text{Si}_2$ ainsi qu'une recristallisation de l'Al entraînant alors la défaillance du circuit intégré. L'utilisation d'une barrière de TiN d'une épaisseur de 95 nm diminue significativement la recristallisation de l'Al suite à un recuit à 550°C pendant 1h. Une contribution majeure de ce mémoire est d'avoir démontré que l'exposition à l'air d'une barrière de TiN d'une épaisseur de 50 ou 95 nm réduit sensiblement la formation de $\text{Ti-Al}_3\text{Si}_2$ après un recuit à 550°C en plus de limiter la recristallisation de l'Al.

Les problèmes reliés à l'exposition à l'air sont au niveau d'une baisse de la productivité («throughput») du procédé de fabrication en plus d'un piètre contrôle des paramètres d'oxydation. Or, un plasma d'oxygène *ex-situ* ou un plasma Ar/O_2 *in-situ* démontre une amélioration des propriétés physiques [7] et électriques [9] de la barrière de diffusion de TiN.

Il a été démontré lors de ce projet de maîtrise que malgré le fait que le traitement par plasma entraîne une plus importante formation d' Al_2O_3 , la plus faible proportion de TiAl_3 ayant une résistivité élevée [34] suite à ce procédé semble assurer la fiabilité des circuits en ce qui concerne les résistances de contact en chaînes. En effet, aucune différence significative n'a été observée à ce niveau [9]. Même si la plupart des tests électriques ont été effectués sur des dispositifs de taille micronique [9], la plus faible quantité de TiAl_3

semble permettre la viabilité du procédé d'oxydation *in-situ* pour de plus petites géométries inférieures à 1 μm ou même sous 0.5 μm .

En plus de limiter la résistance de contact, la plus faible proportion de TiAl_3 après oxydation par plasma empêcherait significativement la formation ultérieure de la phase $\text{Ti}_7\text{Al}_5\text{Si}_{12}$. Nous suggérons alors que le traitement par plasma d'oxygène diminuerait donc le percement de la jonction puisque le $\text{Ti}_7\text{Al}_5\text{Si}_{12}$ est associé à ce phénomène [26]. En effet, la diffusion de Si hors du substrat semble réduite suite au plasma d'oxygène.

Le facteur expliquant la diminution des courants de fuites des jonctions p+/n- de dispositifs de 1.2 μm suite à l'oxydation par plasma serait une plus faible proportion de B diffusant hors du substrat. La similitude entre l'oxydation par plasma et l'exposition à l'air en ce qui concerne les courants de fuites n+/p- viendrait du fait que l'As, ayant un coefficient de diffusion plus élevé, serait donc possiblement plus difficile à ralentir quoique les résultats de caractérisation électrique de circuits de 0.8 μm pourrait laisser présager le contraire.

Il est suggéré dans ce mémoire que l'amélioration des propriétés mentionnées ci-haut suite à un plasma d'oxygène comparativement à une simple exposition à l'air viendrait de la formation d' Al_2O_3 à l'interface Al/TiN. Cette phase stabiliserait l'interface Al/TiN et agirait possiblement comme barrière supplémentaire. Il est toutefois recommandé d'éviter de recourir à des concentrations trop élevées d'oxygène dans le plasma *in-situ* Ar/ O_2 . En effet, des hausses de résistances des contacts et des problèmes d'électromigration pourraient alors survenir pour des géométries sous-microniques. Un plasma Ar/ O_2 utilisant une concentration d' O_2 de 1% ou moins serait donc adéquat pour des circuits

sous-microniques ou même sous $0.5\ \mu\text{m}$ en diminuant la concentration d' O_2 dans le gaz d'Ar ou la puissance du plasma. De plus, l'obstruction des joints de grains du TiN par une concentration plus élevée d'oxygène dans le TiN suite au plasma d'oxygène couperait les ponts entre le substrat et l'Al tel que démontré dans ce mémoire. Il est supposé que l'oxygène piégé aux joints de grains forme les phases TiO et Ti_2O_3 [46].

La présente étude est toutefois incapable de confirmer ou d'infirmer les hypothèses émises par Gagnon *et al.* [7] en ce qui concerne l'ordre d'empilement des couches voulant qu'une structure $\text{AlSiCu/TiAl}_3/\text{AlN/TiN}$ ou $\text{AlSiCu/TiAl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN/TiN}$ se forme après recuit. En effet, les mesures de diffraction des rayons X à angle rasant confirment la formation de TiAl_3 et possiblement de phases métastables d' Al_2O_3 . Par contre, la présence d'AlN n'a pas pu être vérifiée hors de tout doute par cette technique de caractérisation. De plus, les mesures ERD ne permettent pas de déterminer la stoechiométrie des phases formées aux interfaces. De la même façon, les mesures EDS effectuées par balayage ne donnent qu'un aperçu du profil de distribution des éléments sans toutefois être très précises au niveau des interfaces compte tenu du faible nombre de comptes détectés. L'imagerie par SEM-FEG permet cependant de constater que les phases formées à l'interface Al/TiN ne constituent pas des grains de grandes dimensions. En effet, les couches étaient distinctes sans montrer d'interdiffusion évidente dans la plupart des cas.

Afin de permettre au lecteur d'avoir une vue d'ensemble sur les effets des différents traitements, le tableau 4.1 présente un résumé des conséquences des divers traitements de la barrière de diffusion de TiN et de l'échantillon sur la structure de la multicouche. Ces effets constituent un résumé des conclusions et dans certains cas, des hypothèses présentées ci-haut.

Tableau 4.1 : Résumé des conséquences des divers traitements.

Type de traitement	Non-recuit	Recuit à 450 ou 500°C	Recuit à 550°C
Echantillon témoin	Aucun effet significatif	<ul style="list-style-type: none"> • Formation de $TiAl_3$ • Diffusion du Si 	<ul style="list-style-type: none"> • Formation importante de $Ti-Al_3Si_{12}$
Exposition à l'air	Aucun effet significatif	<ul style="list-style-type: none"> • Formation réduite de $TiAl_3$ • Faible diffusion du Si 	<ul style="list-style-type: none"> • Formation réduite de $Ti-Al_3Si_{12}$ • Formation d'Al_2O_3
Plasma <i>ex-situ</i> d'O_2	Aucun effet significatif	<ul style="list-style-type: none"> • Faible formation de $TiAl_3$ 	<ul style="list-style-type: none"> • Formation réduite de $Ti-Al_3Si_{12}$ • Formation importante d'Al_2O_3
Plasma <i>in-situ</i> d'Ar	Aucun effet significatif	<ul style="list-style-type: none"> • Formation importante de $TiAl_3$ • Diffusion très profonde de Si 	<ul style="list-style-type: none"> • Formation importante de $Ti-Al_3Si_{12}$
Plasma <i>in-situ</i> Ar/O_2	Aucun effet significatif	<ul style="list-style-type: none"> • Faible formation de $TiAl_3$ 	<ul style="list-style-type: none"> • Formation réduite de $Ti-Al_3Si_{12}$ • Formation importante d'Al_2O_3

De façon générale, le traitement par plasma d'oxygène améliore les propriétés de la barrière de TiN. De plus, l'oxydation *in-situ* améliore significativement la productivité du procédé de fabrication des circuits intégrés. En effet, des délais de pompage et de chauffage sont éliminés dans le M2000 avec ce processus *in-situ*. Enfin, le traitement *in-situ* permet de contrôler parfaitement tous les paramètres du traitement d'oxydation.

En plus d'être utile au niveau des contacts d'Al, ce procédé d'oxydation *in-situ* permet de stabiliser les multicouches des interconnexions d'Al et ce même en présence d'un contact de W comme l'ont démontré les analyses de multicouches sur un substrat de SiO_2 . Le plasma *in-situ* d'oxygène offre en plus l'avantage d'améliorer le rendement des procédés afin de limiter les interactions entre les couches des vias des niveaux de métallisation supérieurs. Ceci est un atout essentiel puisque les prochaines générations de circuits présenteront jusqu'à neuf niveaux métalliques.

RÉFÉRENCES

- [1] SZE, S. M. (1985), *Semiconductor Devices : Physics and Technology*, John Wiley & Sons, New York, 523p.

- [2] BARDEEN, J. et BRATTAIN, W. H. (1949), Physical principles involved in transistor action, *Physical Review*, 75, 1208-1225.

- [3] POITEVIN, J. M., D. MAHEO et LEMPERIERE, G. (1989), Thermal stability of TiN films deposited onto silicon substrates, *Thin Solid Films*, 176, 7-11.

- [4] WU, H. Z., CHOU, T. C., MISHRA, A., ANDERSON, D. R., LAMPERT, J. K. et GUJRATHI, S. C. (1990), Characterization of titanium nitride thin films, *Thin Solid Films*, 181, 55-67.

- [5] GAGNON, G. (1994), Propriétés physiques et électriques du TiN déposé sur le silicium par évaporation réactive, *Thèse de doctorat*, Département de physiques, Faculté des art et des sciences de l'Université de Montréal, Montréal, 1994, 193 p.

- [6] KUMAR, N., MCGINN, J.T., POURREZAI, K., LEE, B. et DOUGLAS, E. C. (1988), Transmission electron microscopy studies of brown and golden titanium nitride thin films as diffusion barriers in very large scale integrated circuits, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 6 (3), 1602-1608.

- [7] GAGNON, G., GUJRATHI, S. C., CARON, M., CURRIE, J. F., OUELLET, L., TREMBLAY, Y., BIBERGER, M. et REYNOLDS, R. (1996), Effect of the oxidation of TiN on the stability of the Al/TiN interface, *Journal of Applied Physics*, 80 (1), 188-195.
- [8] GAGNON, G., CARON, M., CURRIE, J. F., GUJRATHI, S. C., FORTIN, V., TREMBLAY, Y., OUELLET, L. et BIBERGER, M. (1996), Effect of the oxidation of TiN barrier on its efficiency as a diffusion barrier in AlSiCu metallization of VLSI devices, *VLSI Multilevel Interconnection Conference (VMIC) Proceeding*, édité par T. E. Wade, 180l-180n.
- [9] OUELLET, L., TREMBLAY, Y., GAGNON, G., CARON, M., CURRIE, J. F., GUJRATHI, S. C., BIBERGER, M. et REYNOLDS, R. (1996), The effect of an oxygen plasma exposure on the reliability of a Ti/TiN contact metallization, *Journal of Applied Physics*, 79 (8), 4438-4443.
- [10] OUELLET, L., TREMBLAY, Y., GAGNON, G., CARON, M., CURRIE, J. F., GUJRATHI, S. C. et BIBERGER, M. (1996), Effect of the Ti/TiN bilayer barrier and its surface treatment on the reliability of a Ti/TiN/AlSiCu/TiN contact metallization, *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 14 (6), 3502-3508.
- [11] SINKE, W., FRIJLINK, G. P. A. et SARIS, F. W. (1985), Oxygen in titanium nitride diffusion barriers, *Applied Physics Letters*, 47 (5), 471-473.

- [12] ONODA, H., KAGEYAMA, M. et HASHIMOTO K. (1995), Al-Si crystallographic-orientation transition in Al-Si/TiN layered structures and electromigration performance as interconnects, *Journal of Applied Physics*, 77 (2), 885-892.
- [13] OUELLET, L. et TREMBLAY, Y. (1997), Oxydation du TiN par plasma d'oxygène *in-situ*, brevet d'invention déposé par Mitel S.C.C.
- [14] CARON, M., GAGNON, G., FORTIN, V., CURRIE, J. F., OUELLET, L., TREMBLAY, Y., BIBERGER, M. et REYNOLDS, R. (1996), Calculation of a Al-Ti-O-N quaternary isotherm diagram for the prediction of stable phases in TiN/Al alloy contact metallization, *Journal of Applied Physics*, 79 (8), 4468-4470.
- [15] TREMBLAY, Y. (1997), Communication privée, Mitel S.C.C., Bromont.
- [16] GUJRATHI, S. C. (1990), Chapitre 6 : Depth profiles of thin films ad interfaces by elastic recoil detection technique, *Metallization of polymers*, American Chemical Society, Washington DC, édité par E. Sacher, J.-J. Pireaux et S. P. Kowalczyk, 88-109.
- [17] GAUVIN, R., CARON, M., FORTIN, V. et CURRIE, J. F. (1997), The use of Monte-Carlo simulations to determine the thickness and composition of multilayered thin films in the SEM, article soumis à *1997 Microscopy and Microanalysis Conference*.
- [18] PRAMANIK, D. et SAXENA, A. N. (1983), VLSI metallization using aluminum and its alloys - Part I, *Solid State Technology*, January, 127-133.

- [19] TING, C. Y. et WITTMER, M. (1982). The use of titanium-based contact barrier layers in silicon technology, *Thin Solid Films*, 96, 327-345.
- [20] WITTMER, M (1984). Barrier layers : Principles and applications in microelectronics, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 2 (2), 273-280.
- [21] AMANO, J., MERCHANT, P. et KOCH, T. (1984). Arsenic out-diffusion during TiSi_2 formation, *Applied Physics Letters*, 44 (8), 744-746.
- [22] NICOLET, M.-A. (1978), Diffusion barriers in thin films, *Thin Solid Films*, 52, 415-443.
- [23] WITTMER, M. (1983). Silicide contacts for shallow junction devices, *Thin Solid Films*, 107, 99-110.
- [24] BOWER, R. W. (1973). Characteristics of aluminum-titanium electrical contacts on silicon, *Applied Physics Letters*, 23, 99-101.
- [25] BHASALI, A. S., SINCLAIR, R. et MORGAN, A. E. (1990). A thermodynamic approach for interpreting metallization layer stability and thin-film reactions involving four elements : Applications to integrated circuit contact metallurgy, *Journal of Applied Physics*, 68 (3), 1043-1049.

- [26] ONODA, H., NARITA, R. et HASHIMOTO, K. (1995), Interfacial reactions in Al-alloy/Ti/silicon-dioxide-based substrate structures for multilayered interconnects, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 34, Part I, No. 9A, 4728-4735.
- [27] TING, C. Y. et WITTMER, M. (1983), Investigation of the Al/TiSi₃ contact system, *Journal of Applied Physics*, 54 (2), 937-943.
- [28] SHIBATA, H., MUROTA, M. et HASHIMOTO, K. (1993), The effects of Al (111) crystal orientation on electromigration in half-micron layered Al interconnects, *Japanese Journal of Applied Physics*, 32, Part I, No. 10, 4479-4484.
- [29] JAWARANI, D., STARK, J. P., KAWASAKI, H., OLOWOLAFE, J. O., LEE, C. C., KLEIN, J. et PINTCHOVSKI, F. (1994), Intermetallic compound formation in Ti/Al alloy thin film couples and its role in electromigration lifetime, *Journal of the Electrochemical Society*, 141 (1), 302-306.
- [30] POLIGNANO, M. L. et CIRCELLI, N. (1990), The impact of the metallization technology on junction behavior, *Journal of Applied Physics*, 68 (4), 1869-1877.
- [31] OUELLET, L., TREMBLAY, Y., GAGNON, G., CARON, M., CURRIE, J. F., GUJRATHI, S. C. et BIBERGER, M. (1996), The effect of the Ti glue layer in an integrated Ti/TiN/Ti/AlSiCu/TiN contact metallization process, *Journal of Vacuum Science and Technologie B*, 14 (4), 2627-2635.

- [32] MÄNDL, M., HOFFMANN, H. et KÜCHER, P. (1990), Diffusion barrier properties of Ti/TiN investigated by transmission electron microscopy, *Journal of Applied Physics*, **68** (5), 2127-2132.
- [33] BIBERGER, M., TKACH, G., RÜMER, M. et KNORR, D. B. (1996), The influence of textured Ti underlayer on TiN and Al-0.5%Cu films, *VLSI Multilevel Interconnection Conference (VMIC) Proceeding*, édité par T. E. Wade, 599.
- [34] ALVIS, R., BESSER, P., SANCHEZ, J. et TANG, M. (1995), Observation of silicon redistribution during TiAl₃ formation in aluminum alloy/titanium bilayers, *Proceedings of Microscopy and Microanalysis*, édité par G. W. Bailey, M. H. Ellisman, R. A. Hennigar et N. J. Zaluzec, 438-439.
- [36] BIBERGER, M., JACKSON, S., TKACH, G. et OUELLET, L. (1994), Adhesion and barrier layers for CVD tungsten and PVD aluminum filled contacts and vias of various aspect ratios, *Semiconductor Fabtech 94*.
- [37] PERRY, A. J., GEORGSON, M. et RIBBING, C. G. (1986), The reflectance and color of titanium nitride, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **4** (6), 2674-2677.
- [38] WRIEDT, H. A. et MURRY, J. L. (1987), The N-Ti (nitrogen-titanium) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, Vol. 8, No. 4, 378-388.

- [39] KUMAR, N., POURREZAEI, K., LEE, B. et DOUGLAS, E. C. (1988), Failure mechanisms of TiN thin film diffusion barriers, *Thin Solid Films*, 164, 417-428.
- [40] GITTLEMAN, B., RILEY, S., BUI, V., CALDWELL, D., GAIBROIS, A. et LICATA, T. J. (1996), *In-Situ* TiON process for submicron hot Al wiring applications, *VLSI Multilevel Interconnection Conference (VMIC) Proceeding*, édité par T. E. Wade, 184-186.
- [41] TOMPKINS, H. G. (1991), Oxidation of titanium nitride in room air and in dry O₂, *Journal of Applied Physics*, 70 (7), 3876-3880.
- [42] TOMPKINS, H. G. (1992), The initial stages of the oxidation of titanium nitride, *Journal of Applied Physics*, 71 (2), 980-983.
- [43] WITTMER, M., NOSER, J. et MELCHIOR, H. (1981), Oxidation kinetics of TiN thin films, *Journal of Applied Physics*, 52 (1), 6659-6664.
- [44] SIGURD, D., SUNI, I., WIELUNSKI, L., NICOLET, M.-A. et von SEEFELD, H. (1981-1982), Thermal oxidation of sputtered TiN diffusion barriers, *Solar Cells*, 5, 81-86.
- [45] SUNI, I., SIGURD, D., HO, K. T. et NICOLET, M.-A. (1983), Thermal oxidation of reactively sputtered titanium nitride and hafnium nitride films, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 130 (5), 1210-1214.

- [46] RYU, S. R., SHIN, D. S., OH, J. E., CHOI, J. S., PAEK, S. H., LEE, S. I., LEE, J. K., SIM, T. U., LEE, J. G. et SHENG, G. T. (1993), X-ray photoelectron spectroscopy and cross-sectional transmission electron microscopy studies of titanium nitride/titanium/silicon structures after thermal annealing, *Applied Physics Letters*, 62 (6), 579-581.
- [47] KATTNER, R., LIN, J.-C. et CHANG, Y. A. (1992), Thermodynamic assessment and calculation of the Ti-Al system, *Metallurgical Transactions A*, Vol. 23A, 2081-2090.
- [48] MURRAY, J. L. (1988), Calculation of the titanium-aluminum phase diagram, *Metallurgical Transactions A*, Vol. 19A, 243-247.
- [49] MURRAY, J. L. (1987), Al-Ti (aluminum-titanium), *Binary Alloy Phase Diagrams*, American Society of Metals, Metals Park, OH, pp. 135-137.
- [50] WRIEDT, H. A. (1986), The Al-N (aluminum-nitrogen) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, Vol. 7, No. 4, 329-333.
- [51] WRIEDT, H. A. (1987), Al-N (aluminum-nitrogen), *Binary Alloy Phase Diagrams*, American Society of Metals, Metals Park, OH, pp. 135-137.
- [52] WRIEDT, H. A. (1985), The Al-O (aluminum-oxygen) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, Vol. 6, No. 6, 548-553.

- [53] WRIEDT, H. A. (1987), Al-O (aluminum-oxygen), *Binary Alloy Phase Diagrams*, American Society of Metals., Metals Park, OH, pp. 143-145.
- [54] MURRAY, J. L. et WRIEDT, H. A. (1987), O-Ti (oxygen-titanium), *Binary Alloy Phase Diagrams*, American Society of Metals., Metals Park, OH, pp. 1789-1794.
- [55] MURRAY, J. L. et WRIEDT, H. A. (1987), The O-Ti (oxygen-titanium) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, Vol. 6, No. 2, 148-165.
- [56] DORLOT, J.-M., BAÏLON, J.-P. et MASOUNAVE, J. (1986), *Des Matériaux*, 2^{ème} édition, Éditions de l'École Polytechnique de Montréal, pp. 126-127, Montréal.
- [57] THOMPSON, W. T., PELTON, A. D. et BALE, C. W. (1985), F*A*C*T - Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics, *Guide to Operations*, McGill University Computing Center, Montréal.
- [58] CULLITY, B. D. (1959), *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley publishing company inc, Londres, 514p.
- [59] TU, K. N. et BERRY, B. S. (1972), X-ray study of interdiffusion in bimetallic Cu-Au films, *Journal of Applied Physics*, 43 (8), 3283-3290.
- [60] VALVODA, V. et MUSIL, J. (1987), X-ray analysis of strain in titanium nitride layers, *Thin Solid Films*, 149, 49-60.

[61] VALVODA, V., CERNY, R., KUZEL Jr., R., DOBIASOVA, L., MUSIL, J. POULEZ, V. et VYSKOCIL, J. (1989), X-ray analysis of heat-treated titanium nitride films, *Thin Solid Films*, 170, 201-210.

[62] KUZEL Jr., R., CERNY, R., VALVODA, V., BLOMBER, M. et MERISALO, M. (1994), Complex XRD microstructural studies of hard coatings applied to PVD-deposited TiN films - Part I: Problems and methods, *Thin Solid Films*, 247, 64-78.

[63] Base de données JCPDS-ICDD (1989).

[64] EVA, Diffrac/AT version 3.3, Copyright SOCABIM (1986-1993) et Siemens (1993).

[65] FELDMAN, L. C. et MAYER, J. W. (1986), Fundamentals of surface and thin films analysis, North-Holland, New-York, 167-173.

[66] BARTLETT, R. W. (1964), Growth kinetics of discontinuous thermal oxide films : Aluminum, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 111 (8), 903-908.

[67] GAGNON, G., CARON, M., FORTIN, V., CURRIE, J. F., GUJRATHI, S. C., FAUCHER, M., TREMBLAY, Y., OUELLET, L. et BIBERGER, M., The influence of an anti-reflective coating on the Al/TiN/Ti contact metallization structure, article à être soumis à *Journal of Applied Physics*.

- [68] CARON, M., GAGNON, G., GAUVIN, R., HOVINGTON, P., DROUIN, D., CURRIE, J. F., TREMBLAY, Y., OUELLET, L., BIBERGER, M. et WONG, F. (1996), An iterative procedure based on Monte Carlo simulation to determine the thickness and composition of VLSI metallization, *VLSI Multilevel Interconnection Conference (VMIC) Proceedings*, édité par T. E. Wade, 227-229.
- [69] HOVINGTON, P., DROUIN, D. et GAUVIN, R. (1997), CASINO : A new era of Monte Carlo code in C language for the electron beam interaction - Part I : Description of the program, *Scanning*, Vol. 19, 1-14.
- [70] MANN, R. W., CLEVINGER, L. A., HONG, Q. Z. (1993), The C49 to C54-TiSi₂ transformation in self-aligned silicide applications, *Journal of Applied Physics*, 73 (7), 3566-3568.
- [71] NEMANICH, R. J., JEON, H., SUKOW, C. A., HONEYCUTT, J. W. et ROZGONYI, G. A. (1992), Nucleation and morphology of TiSi₂ on Si, Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 260, 195-206.
- [72] BEYERS, R., SINCLAIR, R. et THOMAS, M. E. (1984), Phase equilibria in thin-film metallizations, *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 2 (4), 781-784.
- [73] RUSSEL, S. W., STRANE, J. W., MAYER, J. W. et WANG, S. Q. (1994), Reaction kinetics in the Ti/SiO₂ system and Ti thickness dependence on reaction rate, *Journal of Applied Physics*, 76 (1), 257-263.

[74] SAN-MARTIN, A. et MANCHESTER, F. D. (1987), H-Ti (Hydrogen-Titanium), *Binary Alloy Phase Diagrams*, American Society of Metals., Metals Park, OH, p. 1283-1285.

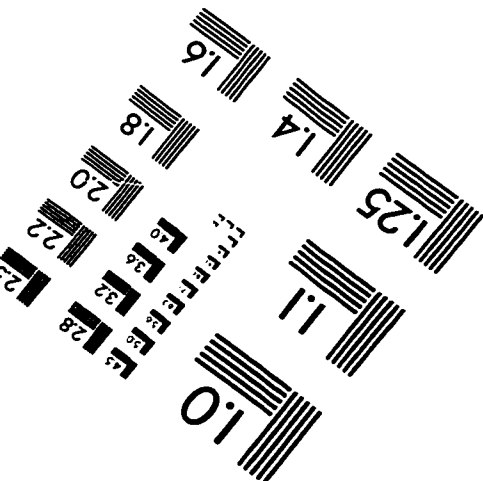
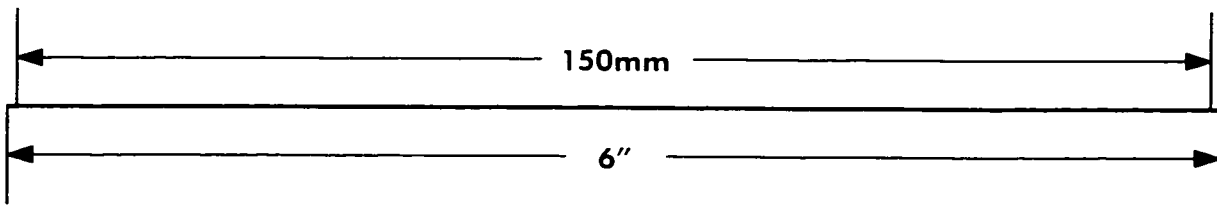
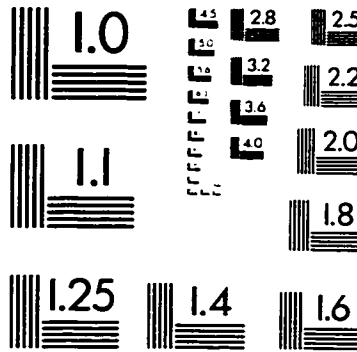
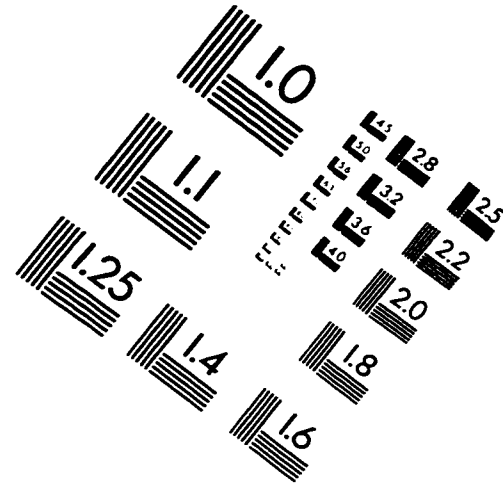
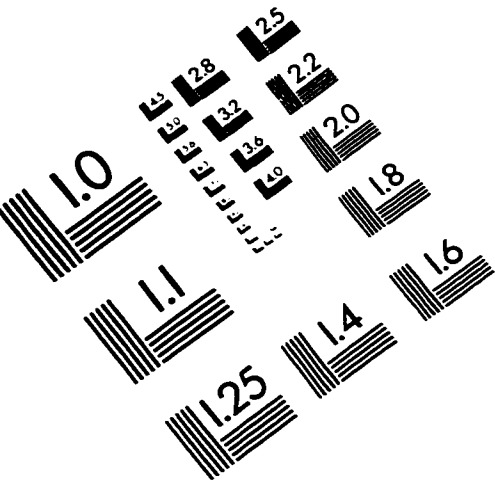
[75] ARMIGLIATO, A. et VALDRÉ, G. (1987), Analytical electron microscopy of Al/TiN contacts on silicon for applications to very large scale integrated devices, *Journal of Applied Physics*, 61 (1), 390-396.

[76] TING, C. Y. (1982), TiN formed by evaporation as a diffusion barrier between Al and Si, *Journal of Vacuum Science and Technology*, 21 (1), 14-18.

[77] FORTIN, V., GAGNON, G., CARON, M., GUJRATHI, S. C., CURRIE, J. F., OUELLET, L., TREMBLAY, Y. et BIBERGER, M., The determination of phases formed in AlSiCu/TiN/Ti contact metallization structure of integrated circuits by X-ray diffraction, article soumis à *Journal of Applied Physics*.

[78] FORTIN, V. (septembre 1995), Étude par diffraction de rayons X des phases formées aux interfaces de couches de Al/TiN, *rapport de stage Mitel S.C.C. et LISA*, Bromont, 141p.

IMAGE EVALUATION TEST TARGET (QA-3)



APPLIED IMAGE, Inc.
1653 East Main Street
Rochester, NY 14609 USA
Phone: 716/482-0300
Fax: 716/288-5989

© 1993, Applied Image, Inc., All Rights Reserved

