



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES TEXTURES DANS LES COUCHES MINCES
CARACTERISATION DE BARRIERES DE DIFFUSION DE NITRURE DE TITANE**

THESE

Soutenue le 28 Octobre 1993 à l'UFR MIM-Sciences de
l'Université de Metz, en vue de l'obtention d' grade de

Docteur d'Université en Sciences de l'Ingénieur

Doctorat au label Européen

PAR

Benoît MOREAU

JURY

MM F. WAGNER	Professeur à l'Université de Metz	Directeur de thèse
P. VAN HOUTTE	Professeur à l'Uni. de Leuven (Belgique)	Rapporteur
M. DUNGE	Professeur à l'Uni. de Clausthal (Allemagne)	Rapporteur
G. GÖBEL	Ingénieur de Recherche SIEMENS, Munich (Allemagne)	Examineur
B. VAN		Examineur
C. EBA		Examineur
B. HEN		Examineur

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 420778 8

Remerciements

La préparation et la rédaction de ce document ont été effectuées au Laboratoire de Métallurgie des Matériaux Polycristallins de Metz, la partie expérimentale de l'étude a été conduite au sein du laboratoire industriel de SIEMENS à Munich.

Je tiens à remercier ici les personnes qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail au cours de ces séjours en France et en Allemagne:

- en premier lieu les responsables du LM2P, dont messieurs C. ESLING, directeur du laboratoire, et F. WAGNER, directeur de thèse, pour l'encadrement administratif et scientifique assuré tout au long de la thèse dans une atmosphère conviviale et dynamique,

- le responsable du laboratoire d'accueil à Munich, monsieur H. GÖBEL, pour ses conseils avisés et sa participation au jury de thèse,

- les acteurs d'une coopération franco-allemande fructueuse: monsieur J. NUSINOVICI de la société parisienne SOCABIM, et madame C. NAUER-GERHARDT, SIEMENS Karlsruhe,

- les membres des laboratoires de Metz et de Munich, pour des rapports quotidiens chaleureux et une entraide efficace,

- les membres du jury:

monsieur H. Bunge, professeur à l'Université de Clausthal, président du jury et rapporteur, monsieur P. VAN HOUTTE, professeur à l'Université de Louvain et rapporteur, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en examinant ce travail, ainsi que messieurs M. HUMBERT, professeur à l'Université de Metz, et H. MICHEL, ingénieur de l'INPL à Nancy, pour l'attention portée à cette étude,

- enfin les témoins de ces péripéties, parents et amis qui ont soutenu le rythme trépidant de ces dernières années.

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19930415
Cote	SI M3 93/13
Loc	Magasin



TABLE DES MATIERES

I. INTRODUCTION	1
II. LES OUTILS DE TEXTURE	3
α II.1 RAPPELS SUR LA METHODE HARMONIQUE	3
II.1.1 Equation fondamentale	3
II.1.1.1 Définitions	3
II.1.1.2 Relation fondamentale	5
II.1.2 Principe de la méthode harmonique	5
II.1.2.1 Développements en séries	5
II.1.2.2 Détermination de l'ODF	7
II.2 MESURE DE FIGURES DE POLES ET CORRECTIONS	10
II.2.1 Rappels	10
II.2.1.1 Géométrie classique	10
II.2.1.2 Corrections habituelles	11
II.2.2 Adaptation aux couches minces	12
II.2.2.1 Géométrie particulière en Incidence Réduite (IR):	12
II.2.2.2 Possibilités de mesures en IR	13
II.2.2.3 Corrections particulières	14
II.2.2.4 Mise en oeuvre	14
α II.3 ANALYSE QUANTITATIVE DE TEXTURE, ADAPTATION AUX CONDITIONS D'IR	14
II.3.1 Prise en compte de la zone masquée (ZM)	14
II.3.2 Normalisation des figures de pôles	15
II.4 CONCLUSIONS	15
α III. MESURES DE TEXTURE SUR COUCHES MINCES	17
III.1 COUCHES ETUDIEES	17
III.1.1 Nature des échantillons	17
III.1.2 Mesures en réflexion totale	18
III.1.3 Données cristallographiques	22
III.2 CONFIGURATION GENERALE DE MESURE	28
III.2.1 Essais préliminaires	28
III.2.2 Montage définitif	32

III.3 ACQUISITION ET ANALYSE POUR DIFFERENTES ZM	34
III.3.1 Plan de mesures	34
III.3.2 Résultats d'analyse.....	35
III.3.3 Conclusions sur les conditions optimales	43
III.3.4 Considération du rapport coefficient d'absorption/épaisseur	45
III.4 SIMULATION	46
III.4.1 Simulation de texture de fibre [111] à partir d'orientations idéales.....	46
III.4.2 Analyse sur figures de pôles falsifiées	47
III.4.3 Figure recalculées: écart sur données idéales	49
III.4.4 Influence de l'erreur sur l'épaisseur	50
III.4.5 Incidence Réduite.....	51
III.4.6 Conclusion.....	57
III.5 CONCLUSIONS.....	58
BIBLIOGRAPHIE DES CHAPITRES II ET III	61
IV. LES BARRIERES DE DIFFUSION	63
IV.1 DEFINITION DES BARRIERES.....	63
IV.1.1 Fonction d'une barrière de diffusion.....	64
IV.1.1.1 Principe.....	64
IV.1.1.2 Barrières monocouches ou multicouches	65
IV.1.2 Propriété électrique.....	67
IV.1.2.1 Deux rôles pour la barrière de diffusion	67
IV.1.2.2 Spécification sur la résistivité.....	68
α IV.1.3 Influence des défauts de structure sur les propriétés physiques des matériaux	69
IV.1.3.1 Propriété de résistivité.....	69
IV.1.3.2 Propriété de diffusion	70
α IV.2 ELABORATION DES BARRIERES	73
IV.2.1 Procédé de dépôt PVD.....	73
IV.2.1.1 Principe.....	73
IV.2.1.2 Procédés disponibles pour l'étude	76
IV.2.2 Caractéristiques générales des couches déposées	79
IV.2.3 Echantillons étudiés	83
IV.2.4 Données structurales.....	87
IV.2.4.1 Structure des mailles de Ti et TiN	87
IV.2.4.2 Sites tétraédriques et octaédriques	88
IV.2.4.3 Relation entre Ti et TiN.....	90
IV.3 CONCLUSIONS.....	90

V. CORRELATIONS PARAMETRES DU PROCEDE-CARACTERISTIQUES STRUCTURALES-PROPRIETES DU MATERIAU	92
V.1 DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES STRUCTURALES	93
V.1.1 Choix des échantillons	93
V.1.2 Détermination de la taille de grain	95
V.1.3 Détermination des contraintes résiduelles	96
V.1.4 Détermination des textures cristallographiques	98
V.1.4.1 Premier lot d'échantillons: Premières références et procédés de déposition	99
V.1.4.2 Deuxième lot d'échantillons: Paramètres de déposition	107
V.2 CORRELATIONS PROCEDE DE DEPOSITION- CARACTERISTIQUES STRUCTURALES	110
V.2.1 Caractéristiques de structure	110
V.2.1.1 Morphologie	110
V.2.1.2 Mesures des caractéristiques structurales	111
V.2.2 Influence des paramètres de la phase dépôt	114
V.2.2.1 Influence de la sous couche de titane	114
V.2.2.2 Influence de l'épaisseur du dépôt TiN	119
V.2.2.3 Influence de la température du substrat	121
V.2.2.4 Influence de la proportion d'azote	126
V.2.3 Conclusion	132
V.3 CORRELATIONS CARACTERISTIQUES STRUCTURALES - PROPRIETES DU MATERIAU	135
V.3.1 Résistivité	135
V.3.1.1 Caractérisation par la résistance de surface	136
V.3.1.2 Influence de la taille de grain	138
V.3.1.3 Conclusions	140
V.3.2 Diffusion	141
V.3.2.1 Sélection des barrières étudiées	142
V.3.2.2 Caractérisation par spectroscopie Auger	143
V.3.2.3 Résultats	144
V.3.2.4 Discussion	149
BIBLIOGRAPHIE DES CHAPITRES IV ET V	153
VI. CONCLUSION	158
ANNEXES	
A. CORRECTIONS POUR LE VOLUME DIFFRACTANT	i
A.1 Géométrie classique	i
A.2 Géométrie en incidence réduite	ii

B. CORRECTIONS POUR LA DEFOCALISATION	iv
B.1 Corrections analytique	iv
B.1.1 Géométrie classique.....	v
B.1.2 Géométrie en incidence réduite.....	v
B.2 Mesures sur poudre	vi
B.2.1 Courbes de défocalisation	vii
B.2.2 Caractéristiques de la configuration optimale.....	ix
 C. CALCUL DE LA CONTRAINTE RESIDUELLE DANS UNE COUCHE DEPOSEE SUR UN SUBSTRAT MONOCRISTALLIN	 xi

I. INTRODUCTION

Les performances attendues des solutions technologiques innovantes sont sans cesse repoussées. Dans tous les domaines d'application, les fonctions à réaliser définissent des spécifications restrictives sur les propriétés physiques des solutions adoptées. Ces spécifications se traduisent par le choix des matériaux utilisés et des configurations proposées.

Le domaine de la microélectronique illustre parfaitement cette évolution constante du niveau de performance recherché. Le développement des circuits intégrés de dimensionnements toujours plus restreints et de fiabilité accrue se traduit par un besoin continu de compréhension et de contrôle des propriétés des matériaux mis en oeuvre dans les composants électroniques.

Les matériaux considérés dans cette étude, titane et nitrure de titane, ont été sélectionnés par les chercheurs et mis en application par les industriels pour remplir la fonction de barrière de diffusion. A travers la fonction de contact à réaliser, les spécifications concernent les propriétés de résistivité, et de frein à la diffusion atomique entre métal et semiconducteur qui constituent les éléments actifs du contact. Malgré les limitations actuelles sur la compréhension des mécanismes physiques qui conditionnent les propriétés considérées, le système multicouche Si/Ti/TiN/Al adopté dans l'industrie satisfait aux spécifications fixées.

Depuis les années 80, le nitrure de titane stoechiométrique apparaît sous forme de couches minces dans de nombreuses autres applications pour ses propriétés mécaniques, chimiques ou esthétiques. Les spécifications à remplir dans les applications médicales (composés chimiquement stables), mécaniques (surface résistante à l'usure pour les outils de coupe), microélectroniques, ou autres revêtements décoratifs (couleur or du composé stoechiométrique), sont multiples et ont suscité de nombreuses études de caractérisation de structure et de propriétés physiques.

En pratique, l'obtention de couches minces s'effectue en majorité par procédé de dépôt physique en phase vapeur (PVD). La pulvérisation cathodique est couramment utilisée pour les dépôts céramiques et métalliques sur substrat conducteur ou isolant. Ce procédé PVD a été largement étudié et correspond aux champs d'applications cités pour le TiN stoechiométrique (phase δ). Les paramètres fixés pour la déposition conditionnent la nature et les propriétés de la couche déposée.

L'étude des dépôts par diverses techniques de microanalyse fournit les informations sur la composition, la morphologie, la microstructure du matériau, nécessaires à la compréhension et au contrôle des propriétés physiques requises. Dans ce travail, nous nous proposons de compléter la définition de la microstructure des matériaux polycristallins en couches minces. Dans cette optique, la texture du matériau est caractérisée par la définition rigoureuse de la fonction de distribution des orientations cristallines (ODF).

Le rappel de la définition, de la méthodologie de mesure de figures de pôles, et du calcul de l'ODF, ainsi que l'adaptation de cette méthodologie au problème des couches minces constitue le sujet de la première partie de ce document. Le choix d'une mesure en incidence réduite, qui définit des volumes de matériau diffractants plus importants nécessite la modification des programmes conventionnels de mesure et d'analyse.

La deuxième partie présente l'étude des textures de dépôts de nitrure de titane de différentes épaisseurs qui permettent d'évaluer les performances de la technique de mesure en incidence réduite proposée pour l'étude des couches minces, et de valider les modifications effectuées sur les programmes d'analyse de texture. L'intensité diffractée par une couche mince est ensuite modélisée en fonction des principes physiques impliqués dans la configuration de mesure, et permet de reproduire les résultats de texture. Les simulations sont basées sur les données fournies par l'étude du TiN, et fournissent un outil d'aide à la décision pour des configurations de mesures de figures de pôles, qui pourront concerner d'autres matériaux.

Nous nous intéressons au cours des derniers chapitres à caractériser les systèmes utilisés dans l'industrie microélectronique en tant que barrières de diffusion en considérant notamment les tailles de grain, les contraintes résiduelles, et les textures des couches.

La troisième partie définit les spécifications qui aboutissent au choix des matériaux, et de la configuration multicouche étudiée.

La quatrième et dernière partie traite des méthodes et des résultats de caractérisation des couches minces. La microstructure des échantillons est étudiée, et les textures caractéristiques sont observées pour les barrières obtenues avec divers paramètres de la phase dépôt, afin d'établir les corrélations entre les paramètres de déposition et la microstructure des couches. Nous aborderons ensuite les corrélations microstructure-propriétés, en considérant les propriétés de résistivité et de diffusion particulièrement intéressantes dans l'application en microélectronique.

II. LES OUTILS DE TEXTURE

Les outils d'analyse de texture sont dorénavant d'utilisation fréquente, et toujours en développement. Les approches de base proposées et exploitées depuis plusieurs années commencent avec celle de H.J.Bunge^[1], en 1965, qui présente un développement en série, sur la base de fonctions harmoniques sphériques, de l'équation fondamentale qui définit la fonction de texture; c'est la méthode "harmonique", similaire à celle proposée par R.J.Roe^[2]. En 1968, R.O.Williams^[3] introduit la méthode "biaxiale". En 1976, D.Ruer et R.Barol^[4] présentent la méthode "vectorielle". C'est en 1979 que S.Matthies^[5] définit le concept de "fantômes", relatif au développement mathématique de la méthode harmonique. Bunge et Dahms^[6] ont ensuite affiné l'approche initiale de la méthode harmonique par l'introduction du principe de positivité dans la définition de la fonction des orientations. Plus récemment, les méthodes discrètes ont évolué grâce aux travaux de S.Matthies et coll.^[5] (développement de la méthode WIMV, acronyme pour Williams, Imhof, Matthies, et Vinel) ou de H.Schaeben^[7].

C'est la méthode harmonique qui sera utilisée comme base pour cette étude. Elle fait l'objet dans les paragraphes suivants de brefs rappels. La méthodologie classique se décompose en deux parties: l'acquisition des figures de pôles, mesurées par diffraction des rayons X, et le traitement de ces mesures en vue de calculer la fonction de distribution des orientations qui caractérise la texture du matériau.

L'analyse des couches minces a nécessité l'extension de cette méthodologie à travers une géométrie de mesure particulière exposée dans ce chapitre, et un traitement des données adapté à cette géométrie.

II.1 RAPPELS SUR LA METHODE HARMONIQUE

Les notations utilisées ci-après sont celles définies initialement par H.J.Bunge, que l'on retrouve dans les ouvrages de référence^[8-10] dans lesquels sont définies toutes les notions qui suivent.

II.1.1 Equation fondamentale

II.1.1.1 Définitions

La détermination de la texture d'un matériau, caractéristique de l'ensemble de ses orientations cristallographiques nécessite l'emploi d'un repère K_A lié à l'échantillon, et d'un repère K_B lié au cristal: $K_A = (\overline{A}, \overline{B}, \overline{C})$, $K_B = (\overline{X}, \overline{Y}, \overline{Z})$

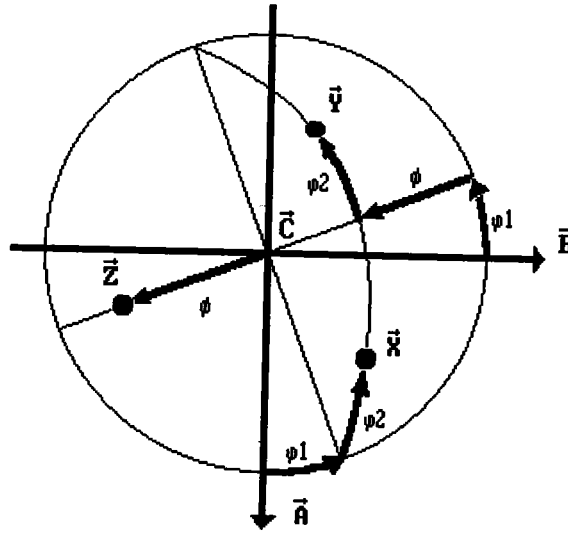


Figure II-1: Projection stéréographique montrant la rotation $g(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$ qui fait passer du repère K_A à K_B .

L'**orientation** g est la rotation qui amène en coïncidence le repère K_A avec le repère K_B . g peut être définie par les trois angles d'Euler φ_1 , ϕ et φ_2 , avec: $0 \leq \varphi_1 \leq 2\pi$; $0 \leq \phi \leq \pi$; $0 \leq \varphi_2 \leq 2\pi$. La figure II-1 présente ces angles en projection stéréographique[10].

La fonction continue de densité des orientations (ODF, pour Orientation Density Function), $f(g)$ représente la fraction volumique dV/V d'orientation g du matériau dans un domaine d'orientation élémentaire dg :

$$dV/V = f(g)dg \quad (II-1)$$

Dans le cas d'un système de symétrie cubique, l'espace d'Euler considéré pourrait se limiter à un domaine fondamental où une orientation est définie par une seule rotation (élimination des rotations équivalentes); dans ce cas, le domaine est délimité par des surfaces compliquées, et il est plus aisé de représenter l'ODF sur un domaine trois fois plus large: $0 \leq \varphi_1 \leq 2\pi$; $0 \leq \phi \leq \pi/2$; $0 \leq \varphi_2 \leq \pi/2$

On définit pour le développement ultérieur les notations suivantes:

$\underline{y}$ est un vecteur défini par ses deux angles dans le repère de l'échantillon K_A .

$\underline{h_i}$ est un vecteur défini par ses deux angles dans le repère du cristal K_B .

La densité de pôle $P_{hi}(\underline{y})$ représente la fraction de volume dV/V du matériau pour laquelle la direction cristallographique h_i correspond avec la direction y de l'échantillon dans un angle solide élémentaire dy :

$$dV/V = P_{hi}(\underline{y})dy \quad (II-2)$$

La figure de pôles $I_{hi}(y)$ peut être mesurée par diffraction de rayons X selon la méthode de Schulz, et est proportionnelle à la densité de pôle $P_{hi}(y)$:

$$P_{hi}(y) = N_i \cdot I_{hi}(y) \quad (II-3)$$

avec N_i coefficient de normalisation pouvant être calculé par intégration pour une figure complète:

$$\frac{1}{N_i} = \frac{1}{2\pi} \int_{\beta=0}^{\beta=2\pi} \int_{\phi=0}^{\phi=\pi/2} I_{hi}(y) \sin\phi d\phi d\beta \quad (II-4)$$

où β et ϕ sont les positions en azimuth et déclinaison sur la figure de pôles.

II.1.1.2 Relation fondamentale

La relation entre la densité de pôle et l'ODF est la suivante:

$$P_{hi}(y) = \oint_{h_i//y} f(g) dg \quad (II-5)$$

où l'on ne considère dans l'intégrale que les cristaux d'orientation g telle que $h_i//y$.

L'analyse de texture consiste à résoudre cette intégrale: trouver la fonction inconnue $f(g)$ à partir des densités de pôle $P_{hi}(y)$ déduites des intensités mesurées de la figure de pôles $I_{hi}(y)$.

II.1.2 Principe de la méthode harmonique

Les équations précédemment citées sont tout à fait générales, et la méthode qui suit est celle proposée par H.J.Bunge pour traiter le problème.

II.1.2.1 Développements en série

Pour résoudre l'équation intégrale, la méthode harmonique utilise le développement en série sur la base des fonctions harmoniques sphériques généralisées et symétrisées pour prendre en compte la symétrie microscopique du matériau:

$$f(g) = \sum_{l=0}^{l=l_{\max}} \sum_{\mu=1}^{\mu=M(l)} \sum_{n=-1}^{n=1} C_l^{\mu n} T_l^{\mu n}(g) \quad (II-6)$$

Les indices l, m, n , sont des entiers; $C_l^{\mu n}$ sont les coefficients de ce développement en série.

Tout comme dans la relation (II-6), les densités de pôle $P_{hi}(y)$ peuvent être développées en série sur la base des harmoniques sphériques simples:

$$P_{hi}(y) = \sum_{l=0,2}^{l=l_{\max}} \sum_{n=-l}^{n=l} F_l^n(h_i) k_l^n(y) \quad (II-7)$$

où les indices l et n sont des entiers, $F_l^n(h_i)$ les coefficients de ces développements.

En introduisant le développement en série de $f(g)$, et de $P_{hi}(y)$ dans l'équation (II-5), on obtient un système d'équations linéaires du type:

$$F_l^n(h_i) = \frac{4\pi}{(2l+1)} (-1)^n \sum_{\mu=1}^{M(l)} C_l^{\mu n} k_l^{\mu*}(h_i) \quad (II-8)$$

Pour l pair, les fonctions $F_l^n(h_i)$ sont déduites des figures de pôles et les coefficients $C_l^{\mu n}$ sont inconnus. L'avantage de la méthode harmonique consiste en ce que la structure de la relation (II-8) permet de réduire le système d'équations en sous-systèmes pour une résolution plus aisée.

En théorie, le développement devrait être infini ($l_{\max} = \infty$), mais l'ODF est en fait calculée pour un rang de développement $l_{\max}$ fini fixé pour reproduire, à travers le modèle mathématique utilisé, l'acuité de la texture. L'indice μ est fixé pour un rang l donné: $1 \leq \mu \leq M(l)$ où $M(l)$ correspond au nombre d'inconnues dans la relation II-8 et donc au nombre d'équations nécessaires à la résolution du système (pratiquement: minimum de figures de pôles nécessaires pour l'analyse au rang l).

Le rang l est fixé à une valeur minimum selon la symétrie étudiée [11,12], limitation nécessaire pour le traitement numérique. $M(l)$ correspond au nombre de figures de pôles requises pour le développement au rang l ainsi définit pour le calcul de l'ODF [10]. Ainsi, dans le système cubique, 3 figures permettront de fixer un rang maximum de 34, alors que dans le cas d'un matériau à symétrie hexagonale, l'analyse pourra être développée jusqu'au rang 22 pour un minimum de 4 figures de pôles. Nous verrons par la suite que la méthode de positivité permet de définir un rang l supérieur au rang initial associé au nombre de figures de pôles mesurées disponibles pour l'analyse.

Malheureusement, il n'existe pas une solution unique pour un ensemble donné de figures de pôles. Cette ambiguïté correspond à l'existence d'un centre d'inversion dans la symétrie du cristal et d'une centrosymétrie introduite par la diffraction (loi de Friedel).

La conséquence en est que les figures de pôles ne peuvent être complètement représentative de la fonction de texture globale.

L'ODF s'exprime de la manière suivante:

$$f(g) = \tilde{f}(g) + \tilde{\tilde{f}}(g) \quad (\text{II-9})$$

$$\text{avec } \int_{hi/y} \tilde{f}(g) dg = P_{hi}(y) \quad (\text{II-10})$$

$$\text{et } \int_{hi/y} \tilde{\tilde{f}}(g) dg = 0 \quad (\text{II-11})$$

- $\tilde{f}(g)$, est la partie directement déterminable de l'ODF, elle est directement liée à la densité de pôle et aux mesures de diffraction. Elle est aussi dite partie paire de l'ODF car les coefficients $C_l^{\mu n}$ qui lui sont associés sont d'indices l pairs.
- $\tilde{\tilde{f}}(g)$, qui est appelée partie impaire, ou non directement déterminable de l'ODF, ne contribue pas à la densité de pôle.

Dans cette méthode, l'ODF est calculée en deux temps; la première étape consiste à calculer la partie paire $\tilde{f}(g)$ à partir des figures de pôles mesurées (phase dénommée "analyse"), et la seconde à calculer une partie non directement déterminable en utilisant un critère de positivité^[10] ou d'autres hypothèses supplémentaires (étape de "synthèse").

II.1.2.2 Détermination de l'ODF

Détermination de la partie paire de l'ODF: $\tilde{f}(g)$

La procédure consiste à évaluer à partir du système d'équations défini par la relation (II-8) les coefficients $C_l^{\mu n}$ d'indice l pair. A partir de ces coefficients, il est possible de recalculer toute figure de pôles complète.

La pratique d'acquisition des figures de pôles, détaillée plus loin dans ce chapitre, ne permet pas dans le cas général de fournir des figures complètes (cf §II.2). La limitation se traduit par une déclinaison maximum $\phi_{\max} < \pi/2$. Dès lors, la relation (II-4) ne permet plus de déterminer les coefficients de normalisation. Le traitement de figures incomplètes nécessite de résoudre le problème supplémentaire des coefficients N_i qui

sont des inconnus. La relation (II-3) reste vraie pour un coefficient associé à une figure incomplète. Dans le cas de la symétrie cristalline cubique, la procédure classique de recherche d'une solution optimum des coefficients $C_1^{\mu n}$ ajustés aux figures de pôles mesurées passe par la détermination préliminaire des normes N_i , basée sur le principe de nullité des coefficients F_2^0 [13]. Le calcul aboutit du fait de la particularité de la fonction $\overline{P}_2^0(\phi)$ d'être sensiblement constante sur le domaine indéterminé par la mesure (pour $\phi > \phi_{\max}$).

La formulation de la condition de minimisation définissant le système d'équations à résoudre pour l'obtention des coefficients $C_1^{\mu n}$, qui lie les densités de pôle recalculées aux densités expérimentales $N_i \cdot I_{hi}(y)$ est ici limitée par la zone mesurée et s'exprime:

$$\sum_{i=1}^{i=I} \int_{\phi=0}^{\phi=\phi_{\max}} \int_{\beta=0}^{\beta=2\pi} (P_{hi}^{th}(y) - P_{hi}^{exp}(y))^2 dy = \min \quad (II-12)$$

Positivité dans le calcul de $\tilde{f}(g)$:

En toute logique, les figures de pôles mesurées ou recalculées ne se composent que de valeurs positives. Le modèle mathématique employé peut aboutir à la génération de densités de pôle négatives dans les figures recalculées car les données expérimentales peuvent présenter des incompatibilités qui induisent des valeurs éronnées non réalistes.

Dans cette méthode, on procède par recherche d'une solution $\tilde{f}(g)$ qui aboutisse à des figures recalculées comprenant un minimum de valeur négatives, recherche qui s'effectue de manière itérative:

- après un premier calcul de $\tilde{f}(g)$, la partie non mesurée de la figure est complétée par les valeurs calculées (qui sont mises à 0 en cas de négativité), et une nouvelle analyse à lieu à partir de ces données.
- l'étape précédente est répétée jusqu'à minimisation des valeurs négatives. La procédure est interrompue dès que la progression n'est plus significative pour la recherche d'une solution optimale.
- après la première estimation de $\tilde{f}(g)$, il est possible d'introduire dans l'analyse une ou plusieurs figures supplémentaires recalculées à partir des coefficients $C_1^{\mu n}$, pour recommencer la procédure en augmentant l'occurrence de zones théoriquement nulles. Le nombre de figures traitées permet alors d'augmenter la valeur de $l_{\max}$.

L'indice de texture qui servira par la suite de paramètre caractéristique des textures étudiées, est défini par la forme intégrale:

$$IT = \oint f(g)^2 dg \quad (II-13)$$

Elle se traduit par la sommation des carrés des coefficients $C_l^{\mu n}$:

$$IT = \sum_{l, \mu, n} \frac{1}{2l+1} |C_l^{\mu n}|^2 \quad (II-14)$$

Dans la pratique, l'écart entre les données expérimentales et recalculées apparaît dans les coefficients d'erreur calculés selon l'expression:

$$RP(h_i) = \frac{100}{N_k} \sum_{k=1}^{k=N_k} \left| \frac{P_{h_i}^{\exp}(y_k) - P_{h_i}^{\text{rec}}(y_k)}{P_{h_i}^{\exp}(y_k)} \right| \quad (II-15)$$

avec N_k nombre de valeurs non nulles dans la figure de pôles expérimentale. On définit un coefficient similaire $RP1(h_i)$, où l'on ne considère que les $P_{h_i}^{\exp}(y_k) \geq 1$.

Ces coefficients d'erreur (noté par la suite RP) sont caractéristiques de l'écart entre les figures recalculées et les mesures initiales, sur la zone mesurée. Ils traduisent donc la capacité de l'analyse à reproduire les données expérimentales, et représentent une "erreur" relative à des données initiales imparfaites.

Détermination de l'ODF complète:

A partir des coefficients $C_l^{\mu n}$, il est possible de déterminer une fonction $\tilde{f}(g)$ sur une grille régulière de l'espace d'Euler. Il faut ensuite définir une partie impaire $\tilde{\tilde{f}}(g)$ à l'ODF qui assure la positivité.

$$f(g) = \tilde{f}(g) + \tilde{\tilde{f}}(g) \geq 0 \quad (II-16)$$

La solution est obtenue par itérations successives en partant de la partie paire ($f(g) = \tilde{f}(g)$) et se termine lorsque la convergence vers une fonction $f(g)$ positive est atteinte, selon les relations:

$$f_n(g) = f_{n-1}(g) + \delta_n \cdot \hat{f}_n(g) \quad (II-17)$$

$$\text{avec } \hat{f}_n(g) = \begin{cases} 0 & \text{si } f_{n-1}(g)=0 \\ -f_{n-1}(g) & \text{si } f_{n-1}(g)<0 \end{cases}$$

où δ_n est un paramètre qui accélère la convergence.

Ce processus de calcul est proposé par Dahms et H.J.Bunge[5] et explicité dans les travaux de F.Wagner et coll.[14,15].

II.2 MESURE DE FIGURES DE POLES ET CORRECTIONS

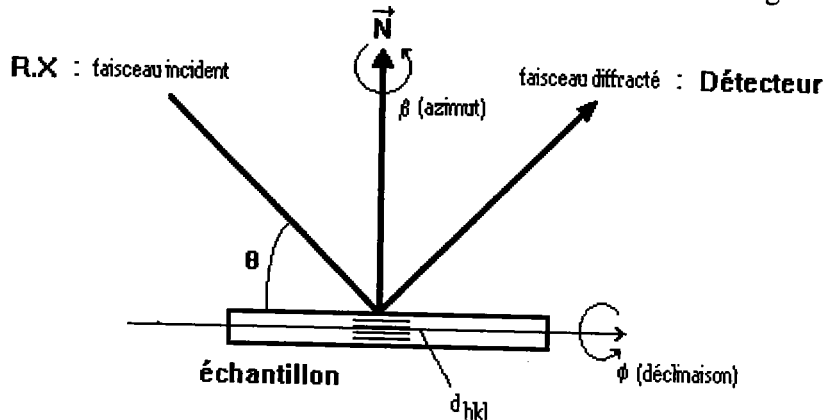
La figure de pôles complète ne peut être obtenue par diffraction X en réflexion uniquement du fait de la défocalisation, phénomène géométrique décrit ci-dessous qui limite la mesure à un $\phi_{\max} < \pi/2$ (environ 80 degrés). L'acquisition de la figure complète nécessite une mesure en transmission délicate quant à l'élaboration de l'échantillon, et au raccord des mesures.

L'acquisition des figures s'effectue dans le cas le plus courant, uniquement en réflexion, à l'aide d'un goniomètre de texture selon le principe de Schulz[16] (géométrie de Bragg-Brentano).

II.2.1 Rappels

II.2.1.1 Géométrie classique

La géométrie du montage en réflexion correspond au positionnement de l'échantillon en situation de diffraction fixée par la loi de Bragg. La longueur d'onde λ du faisceau de rayons X est liée à la position de diffraction définie par l'angle θ_{hkl} entre la direction du faisceau et les plans cristallographiques diffractants par la relation: $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}$ où d_{hkl} est la distance interréticulaire des plans (hkl) considérés. Le schéma suivant représente cette géométrie classique à travers les mouvements du goniomètre de texture:



L'acquisition de la figure de pôles liée à la famille de plans {hkl} consiste à comptabiliser les intensités diffractées pour chaque position (β, ϕ) de l'échantillon pour une position du détecteur fixée (2θ), avec $0 \leq \beta \leq 2\pi$, $0 \leq \phi \leq \phi_{\max}$.

Dans les conditions habituelles de mesures, les hypothèses sont les suivantes:

- le faisceau de rayons X est parallèle.
- la surface de l'échantillon est plane, sans rugosité, située au centre du goniomètre.
- la surface utile du détecteur est définie par une fenêtre rectangulaire située à une distance D du centre du goniomètre, pratiquement constituée de deux jeux de fentes: horizontales de hauteur H, et verticales de largeur L (fixée à un maximum qui assure l'unicité du pic de diffraction pris en considération).

La figure de pôles est mesurée pour des valeurs fixes de pas en azimuth et en déclinaison ($\Delta\beta, \Delta\phi$) qui définissent une grille de mesure. A chaque figure est associé un dimensionnement des fentes horizontales qui correspond à la hauteur de case $\Delta\phi$ telle que:

$$H = 2D \sin\theta \Delta\phi \quad (\text{II-18})$$

II.2.1.2 Corrections habituelles:

Lors de la mesure, le détecteur est sensible aux perturbations de toutes natures (rayonnements, réflexions parasites, fluorescence) qui représentent le **Bruit de Fond** qu'il convient d'évaluer pour toute mesure de figure de pôles (en général, le bruit de fond est évalué à droite et à gauche du pic de diffraction considéré), afin d'être soustrait de l'intensité mesurée.

La seconde correction à apporter aux mesures ne concerne que le cas des couches minces où le **volume diffractant**, et l'**absorption** sont variables selon l'incidence du faisceau de rayon X lors de la déclinaison de l'échantillon. La correction est effectuée à partir de l'expression analytique déduite de la géométrie de l'expérience de diffraction. La formulation de cette variation de volume diffractant est exprimée en fonction du rapport de l'intensité I_a diffractée par la couche d'épaisseur a, et I_0 diffractée par une couche d'épaisseur infinie (voir annexe A.1):

$$\frac{I_a}{I_0} = 1 - \text{EXP} \left(- \frac{2\mu_p a}{\sin\theta \cos\phi} \right) \quad (\text{II-19})$$

avec μ_p : coefficient d'absorption linéaire dépendant de la source utilisée (cm^{-1})

Le phénomène de **défocalisation** est une limitation de la mesure en réflexion. C'est la perte d'information collectée par le compteur qui est due à l'élargissement du faisceau diffracté sur l'échantillon décliné. Lorsque $\phi > \phi_{\max}$, la correction est délicate car l'intensité détectée réduite (faible rapport signal/bruit). La correction la plus sûre est effectuée à partir d'une poudre (échantillon isotrope du matériau évalué), mesurée dans les mêmes conditions que l'échantillon (c'est à dire pour chaque figure de pôles, aux mêmes positions de déclinaison, et à l'azimut 0 étant donné la nature isotrope de la poudre...).

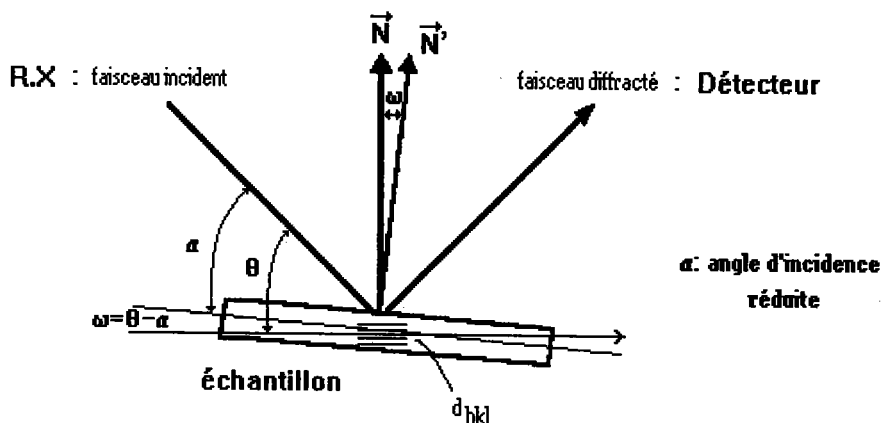
Il est aussi possible de paramétrer les conditions géométriques de mesure selon les hypothèses du paragraphe précédent et d'utiliser la formulation analytique représentant le phénomène de défocalisation pour la correction des intensités mesurées selon la position en déclinaison. Cette solution proposée par M.Humbert^[17], et exploitée par D.Caillet^[18] est intéressante dans le cas où l'échantillon isotrope n'est pas disponible; la formulation est détaillée en annexe B.1.

II.2.2 Adaptation aux couches minces

Le but de cette étude est de situer la limite de résolution pour la configuration classique de mesure, et de définir l'apport d'une géométrie particulière adaptée à l'évaluation d'épaisseurs faibles pour lesquelles la technique classique n'est plus efficace.

II.2.2.1 Géométrie particulière en Incidence Réduite (IR):

Le principe consiste à réduire l'angle d'incidence α (classiquement $\alpha = \theta$) du faisceau de rayons X sur la surface de l'échantillon mince afin d'en augmenter le volume diffractant. Le montage, déjà pratiqué par J.J.Heizmann^[19], correspond au schéma suivant:



L'angle ω définit une zone dite Zone Masquée (ZM) au centre de la figure de pôles, inaccessible lors de la mesure. En pratique, la figure mesurée dans ces conditions doit

être remplacée sur une grille conventionnelle par changement de repère. La définition du changement de repère correspond aux relations [19]:

$$\begin{cases} \cos(\phi_{fdp}) = \cos(\phi_{gonio})\cos(\omega) \\ \beta_{fdp} = \beta_{gonio} + \Delta\beta \end{cases} \quad \text{avec } \Delta\beta = \frac{\sin(\omega)}{\sin(\phi_{fdp})} \quad (\text{II-20})$$

où $(\beta_{fdp}, \phi_{fdp})$ sont les coordonnées de l'intensité sur la figure de pôles, et $(\beta_{gonio}, \phi_{gonio})$ sont les coordonnées du point de mesure.

La ZM correspond à une zone au centre de la figure de pôles de rayon $\omega = \theta - \alpha$ (pour $\phi_{gonio}=0$, $\phi_{fdp}=\omega$). A travers cette méthodologie apparaît une contradiction dans la perspective de l'exploitation des mesures, qui oppose le gain en intensité diffractée provenant du volume éclairé en incidence réduite, et donc la qualité de mesure, à la perte d'information sur la figure mesurée (ZM). De ce fait, cette configuration ne peut être bénéfique que pour l'étude de faibles épaisseurs, et ne peut aboutir à des analyses de qualité que pour un compromis judicieux entre ces deux tendances. Nous reviendrons sur cette notion importante.

II.2.2.2 Possibilités de mesures en IR:

La méthodologie d'acquisition et de traitement des figures de pôles en incidence réduite est basée sur une définition cohérente des figures de pôles mesurées. Il existe deux possibilités pour définir la zone masquée:

- i. La taille de la ZM est constante pour toute figure mesurée: $\omega = C^{te}$. Les angles d'incidence α_{hkl} sont variables pour chaque figure de pôles: $\alpha_{hkl} = \theta_{hkl} - \omega$. L'intérêt est ici de définir des figures de pôles avec une même zone mesurée (même nombre de données).
- ii. L'angle d'incidence est constant pour toute figure mesurée: $\alpha = C^{te}$. La taille de la ZM est variable: $\omega_{hkl} = \theta_{hkl} - \alpha$. Dans ce cas, l'intérêt concerne le volume de matériau évalué qui est le même quelque soit la position de diffraction de Bragg considérée.

Malgré l'attrait d'un angle d'incidence unique, définissant une profondeur utile du matériau diffractant toujours constante (pour $\phi = C^{te}$), l'analyse des mesures pose un problème lors du traitement. Les logiciels de détermination de texture conventionnels ne permettent pas de définir une ZM par figure sans modifications importantes des programmes existants. C'est pourquoi en pratique, le traitement des données correspond à la première alternative, où une ZM unique définit des angles d'incidence variables pour chaque figure mesurée. Les mesures sont donc compatibles dans l'hypothèse où il n'existe pas de gradient de texture dans la faible variation d'épaisseur définie par des angles d'incidence légèrement différents.

II.2.2.3 Corrections particulières

La correction du bruit de fond ne présente pas de particularité, tout comme l'évaluation de la défocalisation qui s'effectue par détermination sur poudre, dans les configurations de mesure de chaque figure de pôles. La formulation de la correction analytique de défocalisation modifiée dans ce cas est détaillée en annexe B.1.

L'expression analytique de la variation du volume diffractant prend en compte la géométrie particulière à travers la relation (annexe A.2):

$$\frac{I_a}{I_0} = \left(1 + \frac{\tan \omega}{\tan \theta}\right) \left(1 - \text{EXP} \left(- \frac{\mu \rho a}{\cos \phi} \left(\frac{1}{\sin(\theta + \omega)} + \frac{1}{\sin(\theta - \omega)} \right) \right) \right) \quad (\text{II-21})$$

II.2.2.4 Mise en oeuvre

La pratique de mesures hors des conditions symétriques, et le traitement des données résultantes par les corrections spécifiques nous ont amenés à modifier les procédures de pilotage et de correction:

- Acquisition des figures de pôles en IR, avec une taille ω de ZM fixée pour toutes les figures mesurées, et mesure des bruits de fond à droite et à gauche du pic de diffraction (mesures sur tout type de grilles, en mode discret).
- Corrections généralisées à la mesure IR, prise en compte du bruit de fond, de la défocalisation avec option pour correction analytique ou mesures de référence sur poudre (stockées en fichiers associés aux conditions de mesure), du volume absorbant (correction analytique).

II.3 ANALYSE QUANTITATIVE DE TEXTURE, ADAPTATION AUX CONDITIONS D'IR

L'analyse quantitative de la texture^[10] met en jeu les formulations du paragraphe II.1.2 dans le traitement des données. Les logiciels de calcul correspondants aux conditions classiques de mesure permettent de traiter des figures de pôles incomplètes (déclinaison jusqu'à $\phi_{\max}$). Dans le cadre de l'étude sur les couches minces, les modifications représentent la prise en compte des figures doublement incomplètes au centre (ZM non nulle) et en périphérie.

II.3.1 Prise en compte de la ZM

Lors des mesures, chaque pas en déclinaison définit une couronne de la figure de pôles. La contrainte de la ZM fixe se traduit par la limitation du paragraphe II.2.2.2 et par la nécessité de définir en variable l'indice de la première couronne mesurée à traiter par le

logiciel d'analyse. Elle correspond à la déclinaison minimum $\phi_{\min}$ identique pour toutes figures de pôles (condition normale de mesure: $\phi_{\min}=0^\circ$). Les conditions d'analyse sont ensuite d'ordre classique pour le calcul des coefficients $C_1^{\mu n}$, et de l'ODF finale.

La formulation de la condition de minimisation est ici limitée par la zone mesurée et s'exprime:

$$\sum_{i=1}^{i=I} \int_{\phi=\phi_{\min}}^{\phi=\phi_{\max}} \int_{\beta=0}^{\beta=2\pi} (P_{hi}^{th}(y) - P_{hi}^{exp}(y))^2 dy = \min \quad (II-22)$$

II.3.2 Normalisation des figures de pôles

La modification du logiciel d'analyse comporte aussi une variation sur la nature de la normalisation des figures de pôles. La procédure de détermination des normes N_i pour une symétrie cristalline cubique, basée sur la nullité des coefficients F_2^0 , n'est plus valable pour des figures incomplètes au centre car les polynômes $\overline{P}_2^0(\phi)$ ne présentent plus l'avantage d'être constants pour les petites valeurs de ϕ (vrai pour $\phi > 70^\circ$).

Dès lors, la procédure de normalisation utilise le principe adopté pour les basses symétries, proposée par Z.Liang et coll.[20], reprise par F.Wagner et M.Humbert[21]. Elle n'est plus basée sur la particularité des polynômes de Legendre dans les développements, mais considère une condition de minimisation similaire à la relation II-22, où les dérivées partielles sont annulées par rapport à chaque inconnues. Le système d'équations ainsi défini comporte les valeurs $C_1^{\mu 0}$ et N_i pour inconnues.

II.4 CONCLUSIONS

Le calcul de l'ODF d'un matériau polycristallin, basé sur les concepts de la méthode harmonique, et des techniques de positivité, est possible par l'utilisation de logiciels disponibles au laboratoire. L'évolution des supports informatiques et des capacités de calcul a permis d'envisager la distribution commerciale de cette technique d'analyse quantitative.

La première partie du travail effectué sur les logiciels d'analyse a consisté en un transfert sur PC-AT des programmes existants au laboratoire sur microvax. Le principal problème dans ce transfert concerne la quantité de données à gérer lors des calculs ($\approx$

2600 points de mesure par figures de pôles pour la grille utilisée dans les mesures habituelles pour cette étude: $\Delta\beta=5^\circ$, $\Delta\phi=2.5^\circ$). L'adaptation des sources est nécessaire pour pouvoir exécuter les applications sur le système d'exploitation DOS plus limité en ce qui concerne la taille des programmes exécutables (limité à 500000 octets).

Ainsi, le transfert des programmes a pu être effectué à des fins commerciales après adjonction de menus et de programmes de visualisation par la société parisienne SOCABIM, sur l'équipement standard de détermination de texture distribué par SIEMENS.

Le transfert ne concerne cependant que le traitement des mesures effectuées dans les conditions symétriques de diffraction. Les programmes développés au cours de cette étude pour l'acquisition et le traitement des figures de pôles en incidence réduite restent des outils de laboratoire, désormais disponibles et en application dans le chapitre suivant.

III MESURES SUR COUCHES MINCES

Cette étude a permis de réaliser des mesures de texture sur couches minces. La notion de couches minces est relativement vague et dépend du domaine d'application. Généralement, en ce qui concerne l'évaluation de la texture, le terme de dépôt est plus adapté et correspond à des épaisseurs supérieures au micron. Pour des épaisseurs de l'ordre du micron, ou plus fines, le faisceau de rayons X incident définit par sa profondeur de pénétration dans le matériau une zone interrogée qui dépasse en profondeur la couche considérée. Les intensités diffractées par le volume éclairé, limité par l'épaisseur du film, peuvent être faibles et doivent être corrigées. D'autre part, le matériau situé sous la couche est susceptible de générer de la diffraction parasite.

Nous verrons dans cette partie les problèmes posés par ce type de mesures dans l'étude des couches minces polycristallines de nitrure de titane. Nous chercherons à mettre en évidence une limite inférieure en épaisseur pour la détermination des textures, particulièrement en ce qui concerne les mesures en conditions normales.

III.1 COUCHES ETUDIEES

Les couches sont composées des matériaux présentés plus en détail dans le chapitre IV. L'unique procédé de déposition par pulvérisation cathodique utilisé pour l'élaboration de ce lot d'échantillons est le procédé BALZERS, pour des paramètres de déposition standard correspondant aux couches de nitrure de titane déposées dans les barrières de diffusion (se reporter au chapitre suivant pour plus de détails concernant les barrières de diffusion, le procédé de déposition PVD, et le choix du matériau).

III.1.1 Nature des échantillons

Le lot d'échantillons est constitué de 7 couches de nitrure de titane TiN_δ stoechiométrique présentant des épaisseurs différentes. La profondeur de pénétration des rayons X dans le cas du rayonnement monochromatique de cuivre ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 0.154059 \text{ nm}$), d'un angle de Bragg fixé, et d'une déclinaison nulle, est caractérisée pour une atténuation de l'intensité diffractée de $1/e$ dans l'expression (II-19):

$$1/e = 1 - \text{EXP} \left(\frac{-2\mu\rho \cdot t}{\cos\phi \sin\theta} \right) \quad (\text{III-1})$$

soit, pour $\phi = 0^\circ$, $2\theta = 50^\circ$, $\mu\rho = 769.3 \text{ cm}^{-1}$:

$$t = 1.24 \cdot 10^{-4} \text{ cm} = \mathbf{1240 \text{ nm}}$$

Cette dimension définit une profondeur limite à partir de laquelle l'intensité diffractée est réduite de près de 64%. C'est un critère caractéristique courant qui permet de situer l'épaisseur "infinie" pour le matériau considéré.

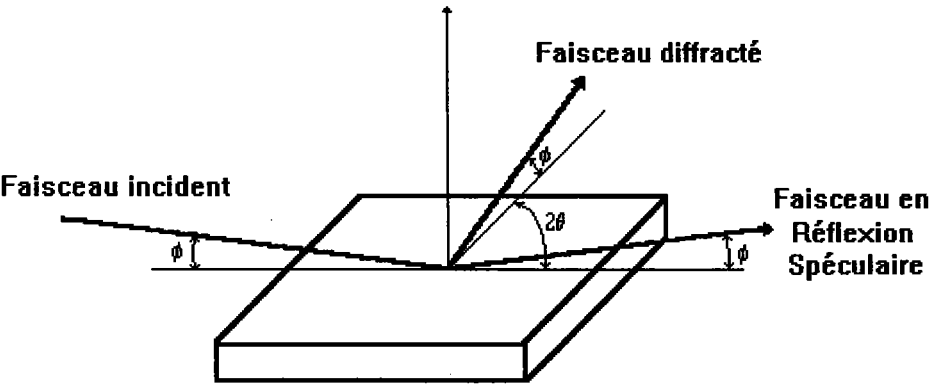
Les épaisseurs de couches de nitrure de titane, directement déposées sur le substrat monocristallin de silicium orienté (100), recouvert d'une couche amorphe d'oxyde SiO₂, sont fixées pour déterminer un échantillonnage d'épaisseurs variant de 9 nm à 600 nm, présenté dans le tableau III-1. Les désignations correspondent aux références d'échantillons regroupées dans le tableau IV-2.

Désignation	N21	C1	C2	C3	N3	C4	C5
<u>Epaisseurs:</u>							
couche TiN (nm)	9	20	50	75	100	300	600
Substrat: Si (100) monocristallin recouvert de ≈100 nm d'oxyde amorphe							
<u>Procédé Balzers:</u>							
Température Substrat: RT (25°) (sauf N21)				débit de gaz: 20 sccm			
Puissance Source: 5 kW				composition du gaz: r = 0.8			

Tableau III-1: Lot d'échantillons pour mesures en incidences réduites.

III.1.2 Caractérisation en réflexion totale

Les couches minces peuvent être observées en réflexion totale des rayons X pour des angles d'incidence du faisceau primaire en dessous de l'angle critique ϕ_c ^[22]. Même au dessus de cette valeur critique, la réflexion spéculaire des rayons X fournit des intensités très importantes. Le schéma ci-dessous représente les conditions de diffraction en incidence rasante, et définit le faisceau en réflexion spéculaire étudié:



En réflexion spéculaire, le phénomène d'interférence issu du faisceau monochromatique (longueur d'onde λ) réfléchi sur les faces supérieure et inférieure de la couche, est fonction de l'épaisseur de la couche t , de δ (proportionnel à la densité électronique $\cong$

densité du matériau), de la nature des interfaces. Ces franges d'interférence situent les maximum et minimum d'intensité à des positions θ_m caractéristiques. Les résultats de mesure sont accessibles par la relation: $\theta_m^2 = 2\delta + (m+k)^2 \cdot (\lambda^2/4t^2)$ [23], où m est l'ordre de l'extremum considéré, et k caractérise un maximum ou un minimum d'intensité.

La méthode, similaire aux méthodes optiques, fournit l'information géométrique vraie et peut être appliquée aux couches amorphes, isotropes, ou polycristallines, avec une précision sur l'évaluation des épaisseurs de l'ordre de 1%. La mesure préliminaire nous fournit l'information sur l'épaisseur réelle (d) des couches, la densité (ρ) et la rugosité (σ) de la surface (voir détails de procédure en référence [24]).

La figure III-1 présente les résultats (mesure et simulation), disponibles par cette méthode pour un système multicouche (barrière de diffusion Ti/TiN standard; échantillon N2). La figure III-2 illustre la forme de la courbe d'intensité mesurée et simulée pour trois des échantillons traités: N21, C2, N3. On constate en particulier l'influence de l'épaisseur sur la fréquence des oscillations. Pour les épaisseurs supérieures à 100 nm, la mesure n'est plus très efficace, la limite de résolution est atteinte pour cette technique[24].

Les résultats du tableau III-2 mettent en évidence l'écart entre les épaisseurs réelles et les épaisseurs nominales, qui ne dépasse pas 13%. Les valeurs nominales sont estimées à partir de la connaissance du procédé de déposition (taux de déposition), et s'avèrent raisonnables pour des couches fines.

Les densités relevées sur ces couches fines sont inférieures aux valeurs connues du nitrure de titane massif ($\approx 5.4 \text{ g/cm}^3$ [25]), et supérieures à la valeur théorique de 4.73 g/cm^3 obtenue par le calcul utilisée par la suite pour les corrections. La rugosité des couches, croissante pour des épaisseurs croissantes, n'est pas exploitée par la suite. La mesure confirme une uniformité des propriétés des couches

L'information sur l'épaisseur est utilisée pour le besoin ultérieur de corrections, et l'influence de l'erreur sur l'épaisseur dans la définition des textures pourra être évaluée sur la base de ces mesures ($\Delta d/d_{\text{nom}}$). Nous utiliserons par la suite les valeurs d'épaisseur nominales qui se révèlent satisfaisantes.

Désignation	N21 (9nm)	C1 (20nm)	C2 (50nm)	C3 (75nm)	N3 (100nm)
d (nm)	8.7	22.1	52.7	80.0	113.0
σ (nm)	0.8	1.24	1.56	1.65	1.7
ρ (g/cm ³)	5.1	4.9	4.9	4.85	5.0
$\Delta d/d_{\text{nom}}$ (%)	3.3	10.5	5.4	6.6	13

Tableau III-2: Mesures en reflectivité: épaisseur d, rugosité σ , densité ρ .

Parameters used for simulation :

Si substrate :	rms-roughness :	0.2nm
	density :	2.32g/cm ³
a-SiO ₂ :	thickness :	100nm
	rms-roughness :	0.2nm
	density :	2.24g/cm ³
Ti :	thickness :	18.8nm
	rms-roughness :	< 1nm
	density :	4.5g/cm ³
TiN :	thickness :	122nm
	rms-roughness :	1.7nm
	density :	4.8g/cm ³

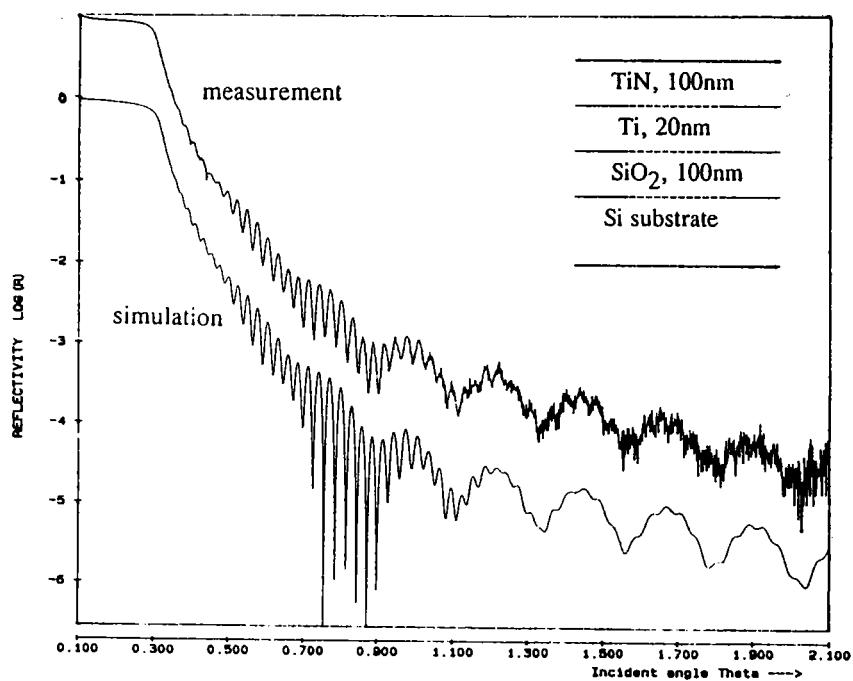
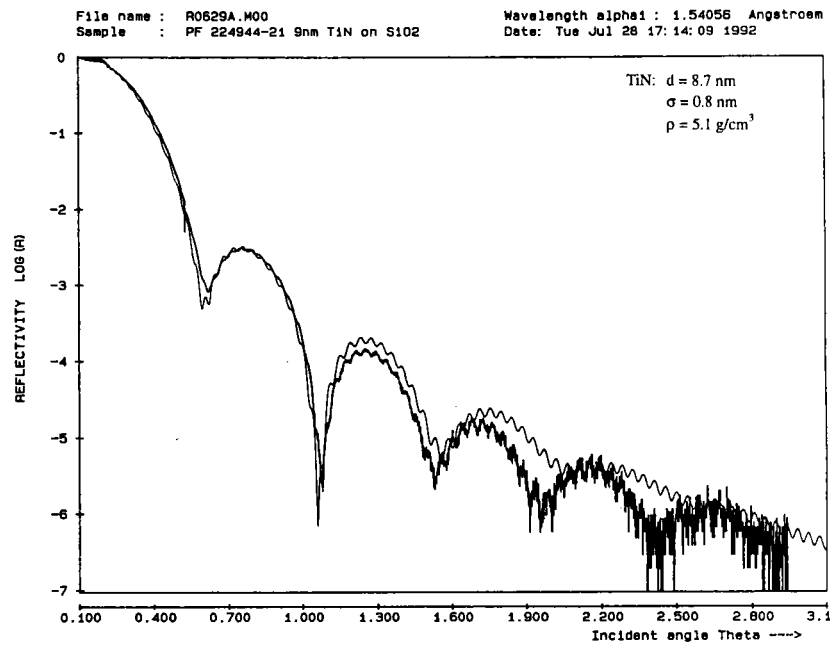
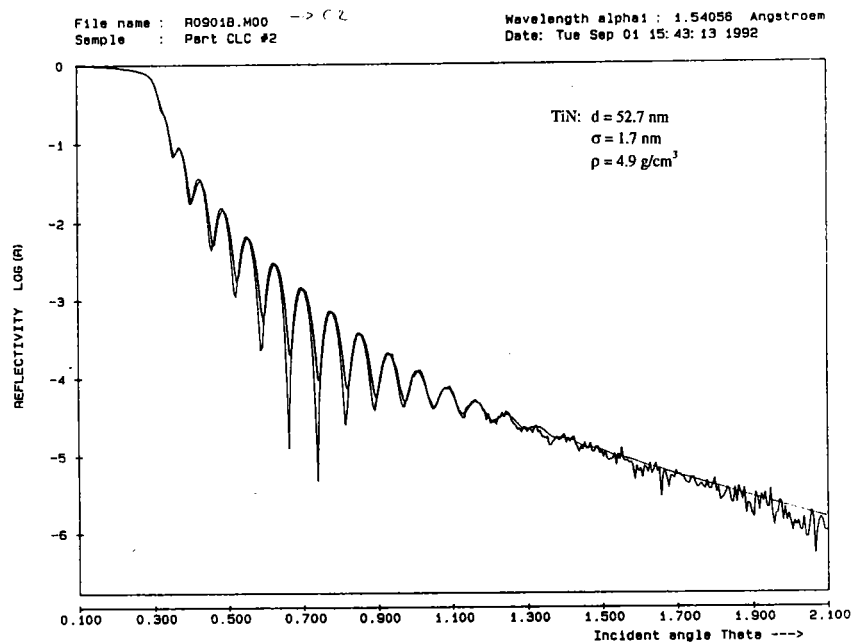


Figure III-1: Résultats de mesure et simulation par mesure en réflectométrie d'une barrière de diffusion Ti/TiN.

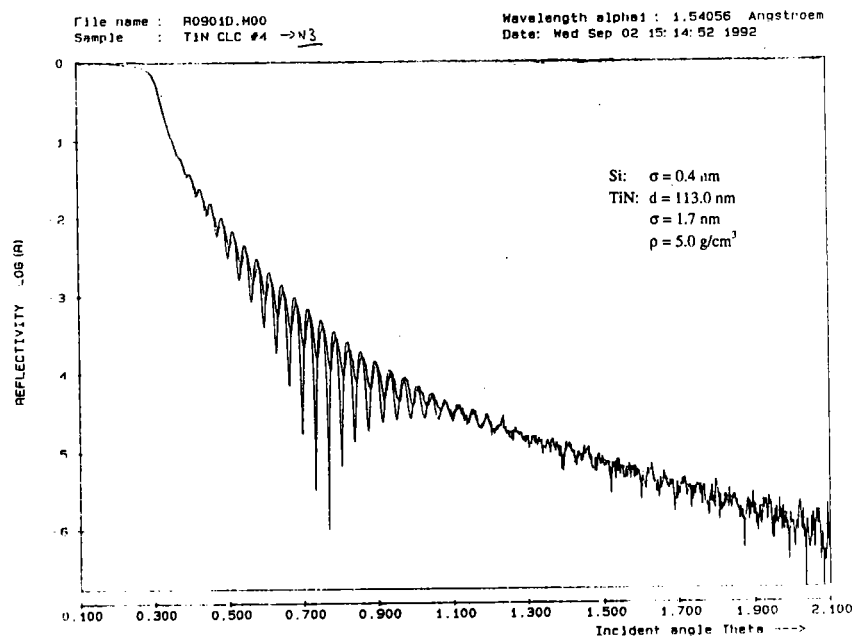
N21: épaisseur
nominale du nitrure
de titane: **9 nm**



C2: épaisseur
nominale du nitrure
de titane: **50 nm**



N3: épaisseur
nominale du nitrure
de titane: **100 nm**



Figures III-2: Caractérisation en
réflectométrie pour différentes
épaisseurs de couches de TiN.

III.1.3 Données cristallographiques

L'étude en diffraction de la structure cubique faces centrées du nitrure de titane nécessite de s'intéresser à la diffraction de plusieurs plans cristallographiques, repérés par les indices de Miller (hkl). Ce type d'information est présenté ci-dessous pour les différents matériaux considérés dans les chapitres suivants (IV et V), avec les valeurs de distances interréticulaires et les positions de diffraction $2\theta_{hkl}$ pour la source de rayons X considérée.

Le diffractogramme, obtenu par balayage des positions en 2θ du détecteur, fournit les pics de diffraction caractéristiques du matériau. Le traitement du diagramme de diffraction permet d'identifier les raies obtenues par association à une banque de données. C'est une technique courante d'identification de phases.

Les données qui suivent sont les données de base pour l'étude en diffraction, menée dans ce travail. Elles sont issues des fichiers de référence JCPDS[26], sur les matériaux principaux du système de couches étudié: le silicium, le titane, et la nitrure de titane.

Données pour le Silicium:

27-1402	JCPDS-ICDD Copyright (c) 1990	Quality: *			
Si			$d(\text{\AA})$	Int.	h k l
Silicon			3.1355	100	1 1 1
			1.9201	55	2 2 0
Silicon, syn [NR]			1.6375	30	3 1 1
			1.3577	6	4 0 0
			1.2459	11	3 3 1
Rad: CuK α 1	Lambda: 1.540598	Filter: Mono.	d-sp: Diff.		
Cutoff:	Int: Diffractometer	I/Icor: 4.70		1.1086	12
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 13 35 (1976)				1.0452	6
				0.9600	3
				0.9180	7
				0.8587	8
Sys: Cubic	S.G.: Fd3m (227)				
a: 5.43088(4)	b:	c:	A:	C:	
A:	B:	C:	Z: 8	mp:	
Ref: Ibid.				0.8282	3
Dx: 2.33	Dm:	SS/FOM: F11=408(.002,13)			
ea:	nwB:	ey:	Sign:	2V:	
Ref:					
Color: Gray					
Pattern at 25(1) C. This sample is NBS Standard Reference Material No. 640.					
Reflections calculated from precision measurement of a0. a0 uncorrected for					
refraction. C type. Diamond group. Diaspore group. Tungsten used as					
internal standard. PSC: cF8. To replace 5-565 and 26-1481. Mwt: 28.09.					
Volume[CD]: 160.18.					

Données pour le titane:

5- 682

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1990

Quality: i

Ti	d(A)	Int.	h k l
Titanium	2.557	30	1 0 0
	2.342	26	0 0 2
	2.244	100	1 0 1
	1.726	19	1 0 2
	1.475	17	1 1 0
Rad: CuK α 1 Lambda: 1.5405 Filter: Ni d-sp:			
Cutoff: Int: Diffractometer I/Icor: 1.820	1.332	16	1 0 3
Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 3 4 (1954)	1.276	2	2 0 0
	1.247	16	1 1 2
	1.233	13	2 0 1
	1.1708	2	0 0 4
Sys: Hexagonal S.G.: P63/mmc (194)			
a: 2.950 b: c: 4.686 A: C: 1.5885	1.1220	2	2 0 2
A: B: C: Z: 2 mp:	1.0653	3	1 0 4
Ref: Ibid.	0.9895	6	2 0 3
Dx: 4.504 Dm: SS/FOM: F21=20(.045,23)	0.9458	11	2 1 1
ea: nwB: ey: Sign: 2V:	0.9175	10	1 1 4
Ref:			
	0.8927	4	2 1 2
	0.8796	4	1 0 5
	0.8634	2	2 0 4
	0.8514	4	3 0 0
	0.8211	12	2 1 3
	0.8005	9	3 0 2
Color: Dark gray			
X-ray pattern at 25 C. Sample from New Jersey Zinc Company. CAS no.: 7440-32-6. Prepared by the iodide process. Spectroscopic analysis: 0.02% Al; 0.012% Fe, Mn; 0.006% Mo; 0.004% N; 0.0025% Mg; 0.002% Cu. Merck Index, 8th Ed., p. 1054. Mg type. PSC: hp2. Mwt: 47.90. Volume[CD]: 35.32.			

Données pour le nitrure de titane:

38-1420

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1990

Quality: *

TiN	d(A)	Int.	h k l
Titanium Nitride	2.4492	72	1 1 1
	2.1207	100	2 0 0
	1.4997	45	2 2 0
Osbornite, syn	1.2789	19	3 1 1
	1.2245	12	2 2 2
Rad: CuK α 1 Lambda: 1.540598 Filter: Mono. d-sp: Diff.			
Cutoff: 17.7 Int: Diffractometer I/Icor:	1.0604	5	4 0 0
Ref: Wong-Ng, W., McMurdie, H., Paretzkin, B., Hubbard, C., Dragoo, A., NBS (USA), JCPDS Grant-in-Aid Report, (1987)	0.9730	6	3 3 1
	0.9485	14	4 2 0
	0.8658	12	4 2 2
	0.8164	7	5 1 1
Sys: Cubic S.G.: Fm $\bar{3}$ m (225)			
a: 4.24173(12) b: c: A: C: 1			
A: B: C: Z: 4 mp:			
Ref: Ibid.			
Dx: 5.39 Dm: SS/FOM: F10=176(.006,10)			
ea: nwB: ey: Sign: 2V:			
Ref:			
Color: Dark olive-brown			
Peak height intensities. The mean temperature of data collection was 26.2 C. The sample was obtained from City Chemical Corporation, New York, USA. CAS no.: 12033-66-8. No impurity found by SEM with Energy Dispersive Spectrometer (EDS). The structure was determined by Christensen (1). NaCl type. Halite group, periclase subgroup. Silicon used as internal standard. PSC: cf8. To replace 6-642 (2). Mwt: 61.91. Volume[CD]: 76.32.			

La source utilisée pour les mesures de diffraction dans cette étude, est une source de cuivre ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1}=1.54059\text{\AA}$) qui fait correspondre, selon la loi de diffraction de Bragg, les valeurs 2θ fixées dans le tableau III-3 aux valeurs de distances interréticulaires d_{hkl} .

Si			Ti			TiN		
2θ	Int.	hkl	2θ	Int.	hkl	2θ	Int.	hkl
28.443	100	111	35.066	30	100	36.663	72	111
47.304	55	220	38.405	26	002	42.597	100	200
56.122	30	311	40.153	100	101	61.814	45	220
69.132	6	400	53.012	19	102	74.07	19	311
76.38	11	331	62.965	17	110	77.964	12	222
88.029	12	422	70.663	16	103	93.173	5	400
94.951	6	511	74.268	2	200	104.677	6	331
106.719	3	440	76.3	16	112	108.611	14	420
114.092	7	531	77.326	13	201	125.678	12	422
127.547	8	620	82.284	2	004	141.32	7	511

Tableau III-3: Valeurs angulaires des positions de diffraction de Bragg.

L'écart minimum entre les principaux pics caractéristiques définit la résolution en 2θ qu'il faudra considérer dans la suite de l'étude (§III.3 et §V.1.1). Il est possible d'envisager l'utilisation de différentes sources de radiation, qui permettent de modifier cette limite de résolution. La modification de la source implique aussi une différence dans la pénétration du faisceau de rayons X dans le matériau (à travers la valeur de son coefficient d'absorption). Dans le cas présent, la source de radiation au cuivre s'est avérée satisfaisante. Le tableau III-4 présente l'information sur la résolution angulaire (distance minimale entre 2 pics de diffraction), et le coefficient d'absorption massique pour le nitrure de titane, pour trois exemples de radiations. Le coefficient d'absorption linéaire utilisé dans la suite de l'étude est obtenu en considérant la densité du TiN de 4.73 g/cm^3 (au lieu de la valeur moyenne de 4.9 obtenue précédemment en réflectométrie).

Source	Résolution angulaire pour TiN (degrés)	Coefficient d'absorption TiN (cm^2/g)
CoK α 1: $1.78897 \text{ \AA}$	7°	18.9
CuK α 1: $1.54059 \text{ \AA}$	6°	162.6
MoK α 1: $0.7093 \text{ \AA}$	2.6°	240.9

Tableau III-4: Résolution et absorption pour différentes sources de radiation.

Dans notre cas, les diffractogrammes révèlent l'orientation prépondérante parallèle à la surface des couches des plans cristallographiques (111), et une faible apparition, en valeurs relatives, du pic (200). La figure III-3 présente les diffractogrammes des échantillons C1, C2, C3, C4, C5 superposés dans l'ordre des épaisseurs croissantes. L'échelle des intensités logarithmique permet de rapporter ces mesures dans des proportions comparables. Cependant pour l'échantillon C1 (première ligne), le pic de diffraction n'est quasiment pas visible. Pour cet échantillon, le diffractogramme présenté figure III-4 avec une échelle linéaire des intensité permet de situer des positions de diffraction. La correction du bruit de fond et le lissage sont alors nécessaires pour faire apparaître les faibles intensités diffractées correspondant aux plans (111) et (200).

Les deux autres diffractogrammes présentés figure III-4 pour les échantillons C2 et C5 sont caractéristiques du TiN orienté [111]. La variation d'intensité du pic caractéristique est imputable aux volumes diffractants plus important pour les épaisseurs croissantes et au degré d'orientation des couches, que nous chercherons à quantifier par la suite.

Afin d'améliorer la possibilité de diffraction sur la couche la plus fine de 9nm, une mesure en incidence rasante a été effectuée sur l'échantillon N21 (figure III-5). L'angle d'incidence, supérieur à l'angle de réflexion totale, est fixé à $\alpha=0,5^\circ$. Aucun pic de diffraction n'est observé sur le diffractogramme, mis à part l'artefact généré par le substrat monocristallin de silicium.

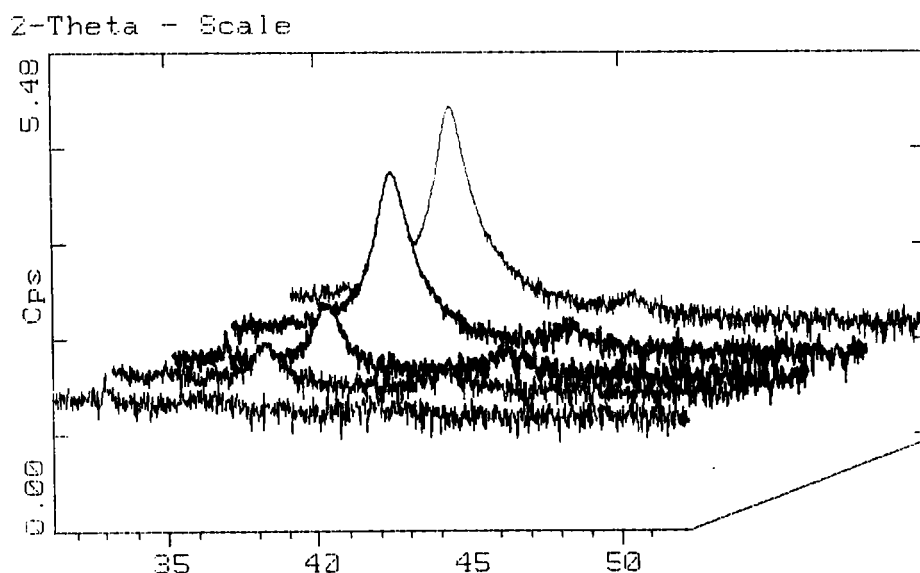
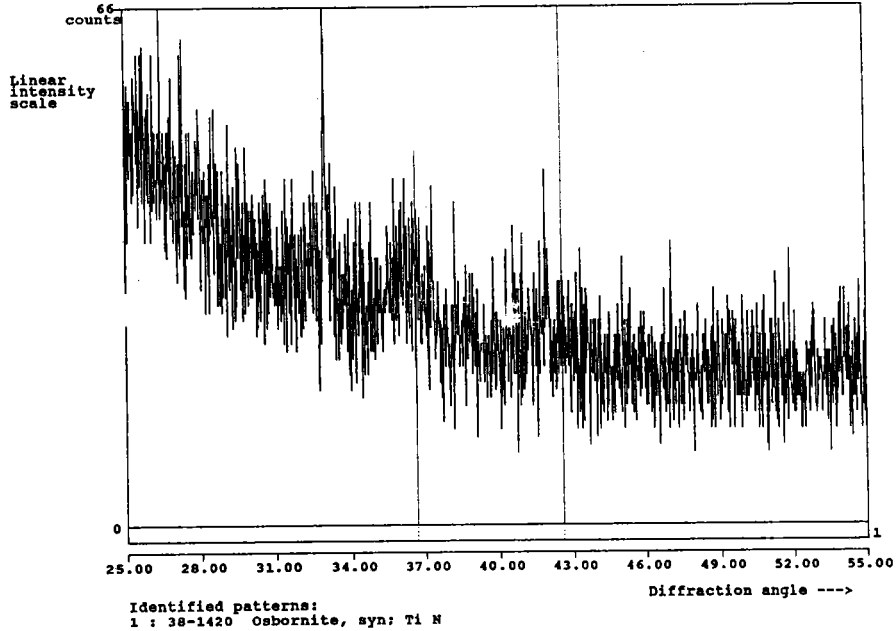
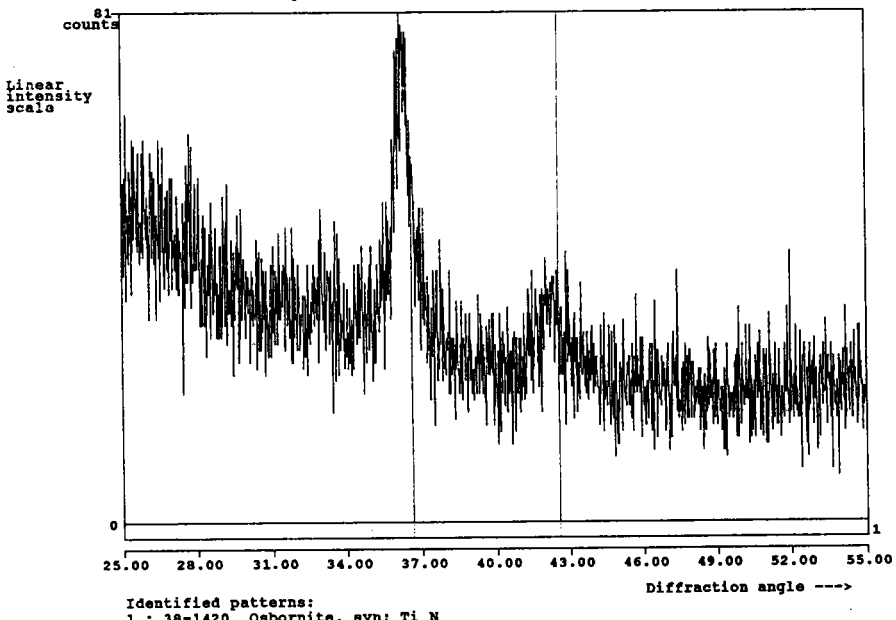


Figure III-3: Diffractogrammes des échantillons C1, C2, C3, C4, C5 (dans l'ordre de situation en profondeur).

C1: 20nm



C2: 50 nm



C5: 600 nm

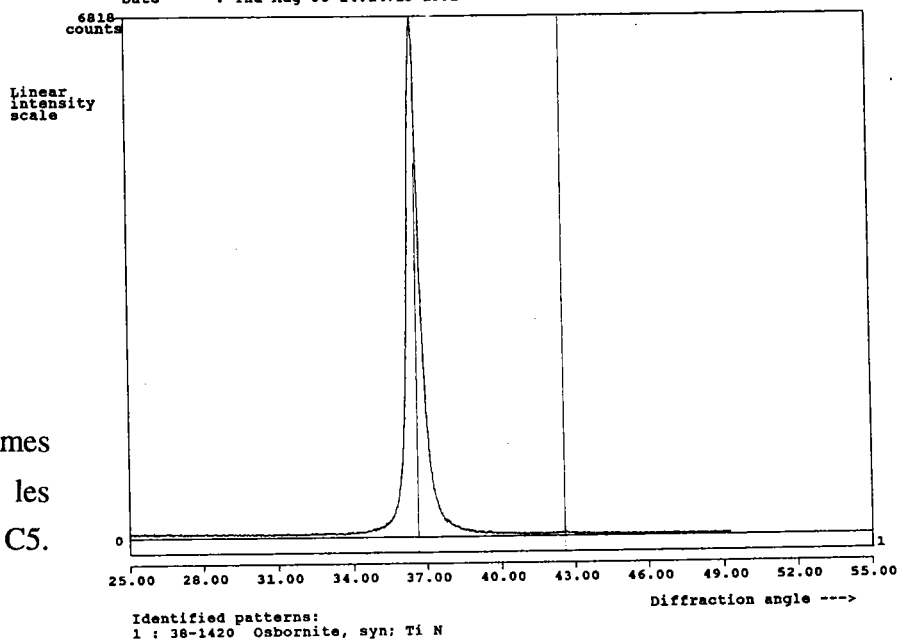


Figure III-4: Diffractogrammes en mesure classique pour les échantillons C1, C2, C5.

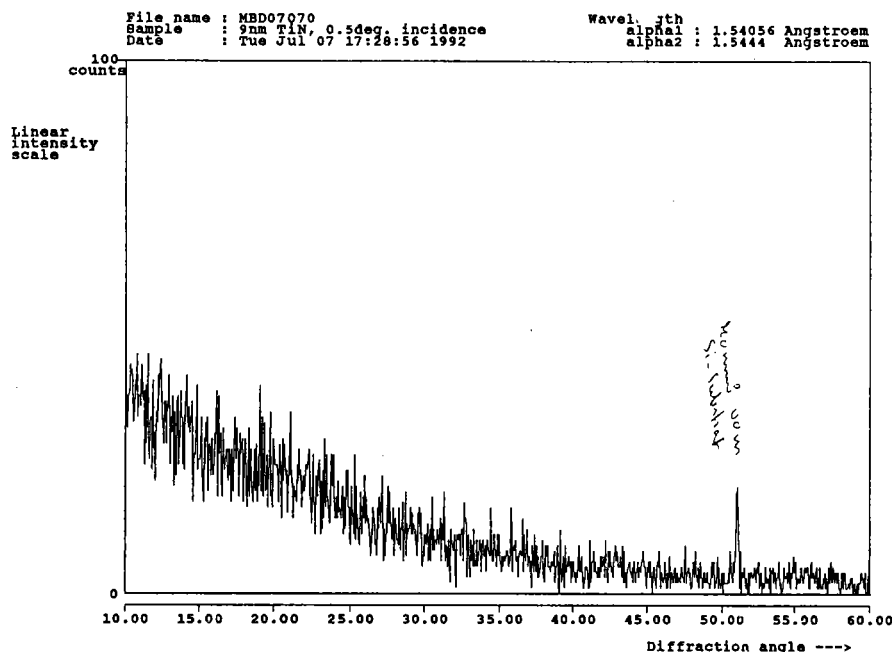


Figure III-5: diffractogramme en incidence rasante (0.5°) sur N21.

Le diffractogramme de l'échantillon N21 en incidence rasante ne révèle pas de pic de diffraction, on ne peut cependant pas conclure sur l'orientation de la couche. En effet, aucune information en diffraction ne peut être obtenue dans ces conditions, dans l'hypothèse d'une orientation [111], car l'incidence fixée fait correspondre aux positions de diffraction $2\theta_{hkl}$ une position en déclinaison de l'échantillon: $\phi_{fdp} = \omega = \theta_{hkl} - \alpha$ (formule II-20: $\cos(\phi_{fdp}) = \cos(\phi_{gonio}) \cdot \cos(\omega)$; ici, $\phi_{gonio} = 0^\circ$). Pour $2\theta_{111} = 36.7^\circ$, la position en déclinaison ainsi définie est $\phi_{fdp} = 17.85^\circ$. Elle ne correspond pas à une position de diffraction pour l'orientation [111] (on retrouve dans la figure de pôles [111] les positions de diffraction pour les plans {111} du réseau cubique, qui se trouvent aux déclinaisons 0° et 70.53°).

Les plans principaux pour le $TiN\delta$ repérés par leurs indices hkl sont: {200}, {111}, {220}, avec des intensités relatives (propriétés du matériau isotrope) de 100%, 72%, 45% respectivement. Ce sont les plans qui seront ensuite considérés dans l'étude de texture.

En définitive, l'orientation préférentielle des films de nitrure de titane est caractérisée par les diffractogrammes classiques telle que la famille de plans (111) du réseau cubique faces centrées est parallèle à la surface des échantillons.

III.2 CONFIGURATION GENERALE DE MESURE DE FIGURE DE POLES

La chronologie de l'étude nous a amenés à considérer en premier lieu la caractérisation des barrières de diffusion Ti/TiN, avant d'approfondir la méthodologie de mesure en incidence réduite. C'est pourquoi l'obtention d'une configuration optimum du goniomètre de texture SIEMENS D500 est effectuée sur des échantillons qui seront étudiés dans le chapitre V.

Le diffractomètre disponible sur le site de Munich présentait les options de base pour l'évaluation de polycristaux massifs: Diffractomètre SIEMENS D500:

- Source de radiation au cuivre ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1}=1.54059\text{\AA}$).
- Fentes verticale, horizontale dans le faisceau incident, montées à la sortie du tube.
- Support d'échantillon réglable en hauteur positionné sur un berceau d'Euler ouvert.
- Fentes verticale, horizontale (ajustable) dans le faisceau diffracté.
- Fentes de Sollers dans le faisceau diffracté.
- Compteur à scintillation relié à l'électronique de mesure.

La gestion des déplacements, et le transfert des comptages s'effectue grâce au microprocesseur DACO-MP, interface entre le diffractomètre et l'ordinateur. Cette interface et les logiciels actuellement disponibles dans le domaine de la détermination industrielle des textures sont développés par la société parisienne SOCABIM (logiciels TEX-AT: mesure de figures de pôles, et ODF-AT: calcul de la fonction des orientations). Ils sont basés sur les principes de mesure et d'analyse détaillés paragraphe II sous la dénomination de conditions symétriques ou normales (CN).

III.2.1 Essais préliminaires

L'approche initiale a été de vérifier la nécessité d'utiliser des options telles que des fentes de Sollers et autres fentes définissant la géométrie des faisceaux incident et diffracté. La source de radiation utilisée s'est avérée satisfaisante pour l'étude des couches de nitrure de titane qui présentent des pics de diffraction sans particularités qui pourraient justifier l'utilisation d'autres sources (i.e. cas de pics rapprochés ou superposés). Les fentes horizontale et verticale définissant le faisceau incident se sont avérées de manipulation délicate, notamment pour garantir l'alignement source-échantillon-compteur (réglages des zéros en θ , 2θ). D'autre part, le spot défini par le jeu de fentes est une tâche parallélogrammique d'intensité non uniforme.

Le réglage de l'alignement s'effectue par une première évaluation optique grâce à une lunette fixée sur le berceau d'Euler définissant le centre de rotation en déclinaison de

l'échantillon. Le plan de diffraction est ensuite défini par le réglage de position de la source, et du compteur. La lunette présentée figure III-6.b, avec quelques éléments de l'appareillage et quelques échantillons mesurés (fig. III-6.a), sert aussi au réglage des autres instruments (pointe, ou trou de faible diamètre) utilisés pour ajuster le faisceau, et définir la position de référence du plan de diffraction où l'échantillon doit être placé pour la mesure (fig. III-6.c).

Les fentes de Sollers horizontales, placées dans le faisceau diffracté, permettent de définir la divergence du faisceau secondaire fonction de l'écartement des lamelles et de leur longueur. Elles n'ont pas été retenues dans le montage final car la qualité des mesures n'en était pas améliorée; au contraire, en limitant la surface efficace du compteur, l'action des fentes est de réduire l'intensité mesurée de manière significative, et de rendre le phénomène de défocalisation plus important.

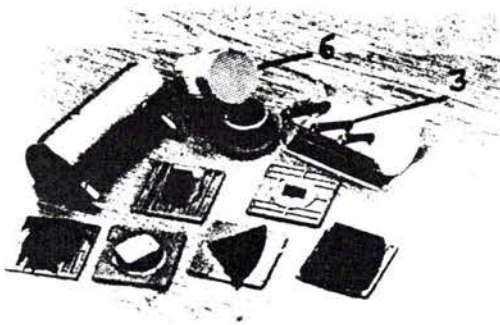
L'observation des premières mesures a aussi mis en évidence les perturbations dues à la sensibilité du substrat monocristallin au rayonnement non monochromatique. Dans le montage initial, le monochromateur plan ne pouvait être placé dans le faisceau incident, son efficacité n'a pu être testée qu'en position "monochromateur arrière". La qualité des figures mesurées en sa présence était meilleure que celles obtenues sans monochromateur où les pics parasites dus au substrat représentaient les intensités prépondérantes.

La figure III-7 présente les figures de pôles mesurées sur l'échantillon C: Ti(30)/TiN(600) (cf chapitre IV, tableau IV-2), sans monochromateur (a-d). Les pics parasites observés apparaissent principalement dans la figure de pôles [200], à une déclinaison de 48° (4 pics) et dans la figure [220], au centre et à 28° (4 pics). Ces pics isolés sont caractéristiques du substrat monocristallin, mais ne sont pas justifiés par une longueur d'onde unique. Alors que le pic central de la figure [220] correspondrait à la longueur d'onde de la raie K_β du cuivre (0.139 nm), les pics correspondants (i.e. à 60° dans la figure [220] pour la structure diamant du silicium d'orientation [100]) ne sont pas en constatés. Les autres pics présents, toujours relatifs au substrat, correspondent à d'autres longueurs d'onde, située dans des zones non caractéristiques du spectre de radiation du cuivre.

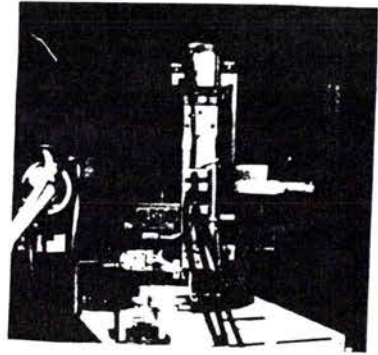
Les figures de pôles effectuées sur l'échantillon B:Ti(30nm)/TiN(300nm) avec un monochromateur secondaire, présentées sur la figure III-7.e, III-7.f, révèlent une présence atténuée mais néanmoins persistante du pic central sur la figure [220], ainsi que sur la figure [200], à une déclinaison de 47° . Le détecteur est encore sensible aux diffractions parasites du substrat qui est toujours éclairé par un faisceau "blanc".

Montage de type classique (goniomètre de texture, géométrie de Schulz):

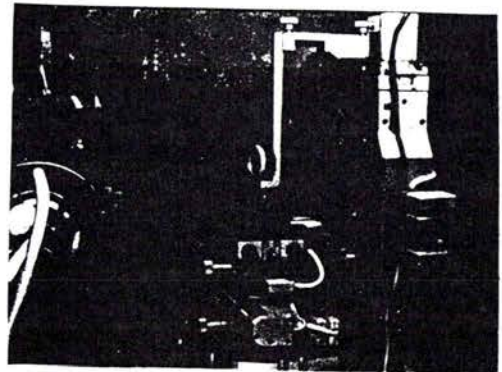
- 1• Source au cuivre (40kW, 35mA)
- 2• Monochromateur primaire monté en sortie de source X (monocristal graphite 001)
- 3• collimateur incident cylindrique (longueur 55mm, diamètre 1mm, divergence 1 degré), réglable sur trois translations, deux rotations combinées)
- 4• support d'échantillon mobile sur trois axes; monté sur berceau d'Euler ouvert, permettant les rotations θ , β (azimut), et ϕ (déclinaison).
- 5• compteur à scintillation positionné en 2θ , précédé d'un collimateur secondaire.
- 6• collimateur secondaire en céramique définissant des fentes de Sollers bidimensionnelles de divergence 1 degré.



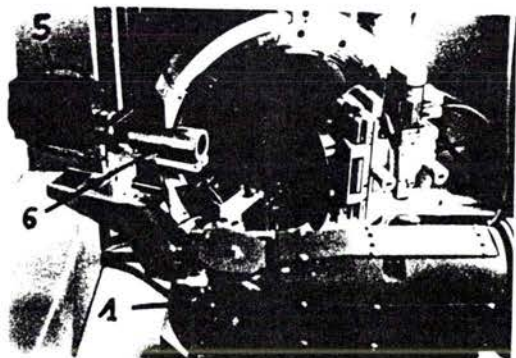
a. Echantillons: poudres ou portions d'échantillon, et appareillages: collimateur secondaire et primaires (plusieurs diamètres).



b. Réglage du zéro: définition du centre de la couronne d'Euler, par ajustement optique.



c. Positionnement en hauteur d'un échantillon standard, avec comparateur (position de référence définie avec la pointe, figure précédente).



d. Echantillon en position de mesure classique ($\omega=0^\circ$, $2\theta>90^\circ$, $\phi=0^\circ$).

Figure III-6: Eléments de Montage pour la mesure en réflexion de figures de pôles.

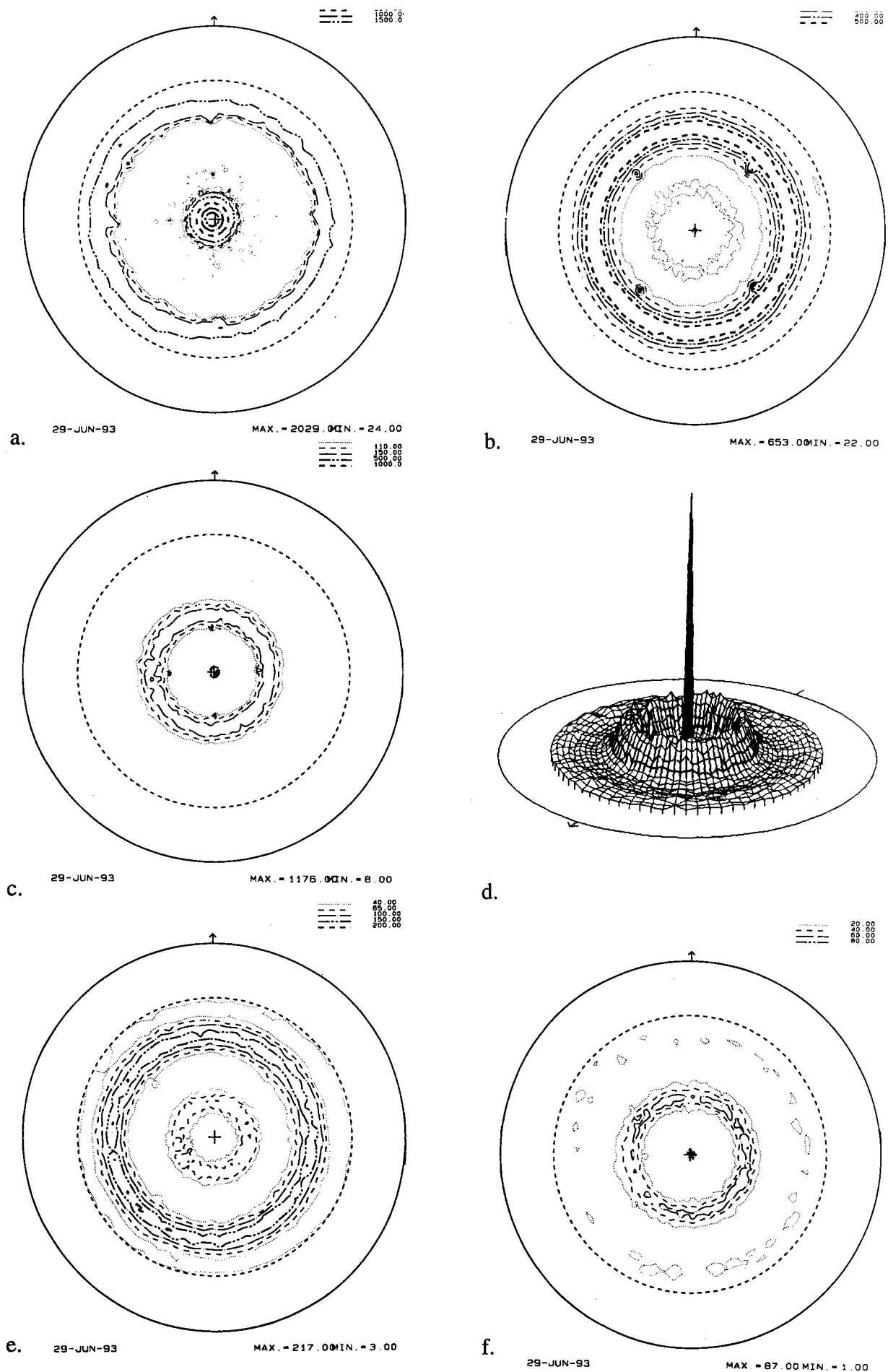


Figure III-7: Mesures sur C sans monochromateur: a. fdp [111], b. fdp [200], c. et d. fdp [220], sur B avec monochromateur arrière: e. fdp [200], f. fdp [220].

Il faut noter que le monochromateur placé dans le faisceau diffracté définit les "fentes verticales" qui limitent l'ouverture en 2θ lors de la mesure. Ce dimensionnement contraignant réduit l'intensité détectée par le compteur, et conduit à une mesure de moins bonne qualité caractérisée par un rapport signal/bruit important, et à une défocalisation plus précoce.

L'efficacité de l'interposition d'un monochromateur, suivant son positionnement dans le montage expérimental, apparaît dans la comparaison des mesures, et des rapports d'intensité relevés. Les figures de pôles qui proviennent du montage final qui comporte un monochromateur primaire ne présentent plus les pics caractéristiques du substrat monocristallin, et aboutissent à un meilleur rapport signal/bruit (intensités diffractées plus importantes). La comparaison des intensités détectées au centre et pour la couronne à 54.73° sur les figures [111], en configuration monochromateur arrière/monochromateur avant, conduit au rapport d'intensité de 6/16; la couronne à 54.73° est donc mieux restituée pour la position avant du monochromateur, qui ne limite plus le faisceau diffracté, et définit un faisceau incident "propre": $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 0.154056 \text{ nm}$.

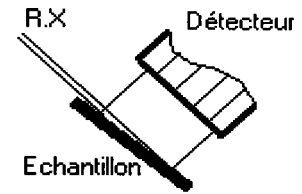
Les échantillons 22-24 du procédé de déposition ENDURA (cf. tableau IV-2) ont été élaborés dans l'optique de mettre en évidence la provenance de ces pics, et de permettre l'étude des couches de Ti/TiN seules par prévention de la diffraction du substrat (épaisseur de la couche amorphe SiO_2 de 400nm). Mais l'utilisation du monochromateur s'est révélée être la solution idéale.

III.2.2 Montage définitif

La définition du faisceau primaire parallèle est assurée dès les premières manipulations par l'interposition d'un collimateur primaire cylindrique (diamètres variables disponibles: 0.5, 1, et 2mm) de longueur 57mm (fig. III-6.a). Le choix du collimateur de 1mm définit une divergence de 1 degré pour un faisceau parallèle (hypothèse de calcul pour corrections). Le spot défini sur une cible fluorescente est un point de forte intensité lumineuse.

L'interposition du monochromateur primaire (monocristal de graphite) ne correspond qu'au montage final qui n'était pas disponible pour la première série d'expériences. Le monochromateur secondaire (monocristal de Silicium) a été, dans un premier temps, interposé entre les fentes limitant le faisceau diffracté, et le compteur à scintillation. Les fentes horizontale et verticale sont alors définies, en accord avec les remarques du §II.2.1.1 (formule II-18), pour la hauteur H, et limitée par l'ouverture définie par la géométrie du monochromateur pour la largeur des fentes verticales.

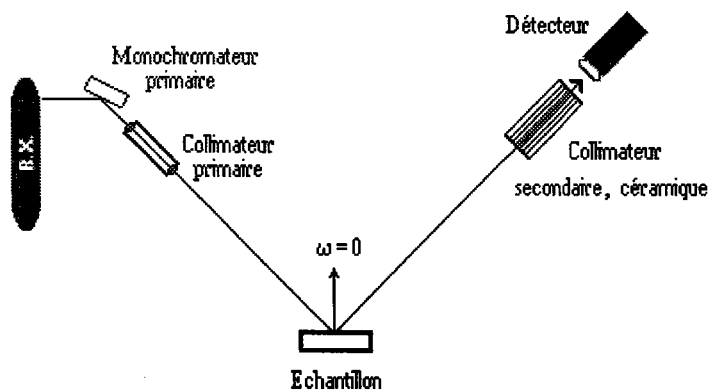
Du fait des faibles épaisseurs, la nécessité d'optimiser la surface active du compteur à scintillation pour aboutir à des comptages plus importants à temps fixé, et limiter le phénomène de défocalisation, nous a amené à utiliser une configuration en incidence réduite correspondant au schéma ci-joint .



Dans ce but on utilise un collimateur céramique de grande ouverture (25 mm de diamètre) disposant de plans parallèles espacés de ≈ 1 mm, horizontaux et verticaux, sur une longueur de 57 mm, qui jouent le rôle de fentes de Sollers bidimensionnelles. Ces canaux de section carrée régulière définissent une divergence du faisceau diffracté d'environ 1 degré dans le plan horizontal et vertical. Ainsi, $\Delta 2\theta = 2^\circ$ représente la résolution angulaire en 2θ . De la même manière, $\Delta \phi$ est fixé par l'ouverture angulaire verticale du collimateur et définit, dans la formulation II-18, une taille de case fixe pour toute figure de pôles mesurée. La mesure est de ce fait considérée comme une évaluation ponctuelle des intensités diffractées en chaque pôle.

Il s'avère par la suite que cette définition de mesure discrète permet d'optimiser le programme de mesure, par de grandes vitesses de déplacement, et un nombre restreint de points de mesure (selon la particularité de la texture à évaluer). Les logiciels correspondants, de mesure et de correction, sont destinés à gérer la spécificité des mesures sur le nitrure de titane en couches minces.

Le schéma suivant détaille le montage final utilisé:



La défocalisation se traduit dans les différentes configurations par les valeurs angulaires à partir desquelles la réduction d'intensité diffractée par une poudre (matériau isotrope de TiN) est observée. Le tableau III-5 fournit des éléments de comparaison pour une position de diffraction identique (plans {220}, angle de Bragg $2\theta = 61.8^\circ$). Les courbes de défocalisation pour ce montage final sont présentées en annexe B.2.

Diamètre Collimateur Primaire	Collimation Secondaire	Angle de Défocalisation
Conditions Normales CN		
0.5mm	fentes verticales au plus	71°
1mm	large: >8mm	55°
"	collimateur céramique	76°
2mm	"	66°
Incidence Réduite (ZM 10°)		
1mm	collimateur céramique	71°
2mm	"	55°

Tableau III-5: Angles de défocalisation pour différentes configurations de mesure (pour les plans {220}).

Note: L'utilisation du collimateur secondaire en céramique n'a pas été possible au niveau des premières mesures. En effet, l'utilisation de cette option est incompatible avec le monochromateur placé dans le faisceau diffracté.

III.3 ACQUISITION ET ANALYSE POUR DIFFERENTES ZM

A partir de l'éventail d'échantillons, différentes géométries ont été mises en oeuvre pour observer la sensibilité de mesure des figures de pôles ([111], [200], [220]) pour chaque échantillon.

III.3.1 Plan de mesures

Les géométries considérées (CN ou IR) sont caractérisées par la valeur de la ZM fixée, soit ω . Pour l'étude, quatre configurations sont prises en considération: $\omega=0^\circ$ (CN), 5° , 10° , 15° (dans certain cas, une cinquième position intermédiaire à 12.5° a été rajoutée pour confirmer les tendances observées). Elles font correspondre à chaque figure de pôles un angle d'incidence α_{hkl} variable.

Pour la source au cuivre, les valeurs correspondantes d'angles d'incidence sont présentées dans le tableau III-6. L'ensemble des mesures correspond à la totalité des échantillons évalués pour chaque configuration; excepté celui dont l'épaisseur de 9nm ne permet pas de diffraction suffisante.

Désignation	CN	IR5	IR10	IR15
ZM: ω	0°	5°	10°	15°
$\alpha_{111} = \theta_{111} - \omega$	18.3°	13.3°	8.3°	3.3°
$\alpha_{200} = \theta_{200} - \omega$	21.3°	16.3°	11.3°	6.3°
$\alpha_{220} = \theta_{220} - \omega$	30.9°	25.9°	20.9°	15.9°

Tableau III-6: Angles d'incidence α_{hkl} pour plusieurs géométries de mesure.

III.3.2 Résultats d'analyse

Les premières figures mesurées confirment une texture de fibre caractéristique pour les couches TiN. L'attrait d'une mesure rapide nous a amenés à considérer cette texture particulière dans l'acquisition des figures de pôles. En réduisant le nombre de pôles évalués par couronne, et en augmentant le temps de mesure, la statistique de comptage se trouve améliorée pour un temps global optimisé. L'opération suivante consiste à reproduire la symétrie de fibre en moyennant les intensités par couronnes. L'opération de symétrisation est effectuée après les corrections de bruit de fond (mesuré pour chaque pas en déclinaison), de défocalisation, et de variation du volume diffractant.

Les figures de pôles en acquisition rapide sont mesurées par pas de 45° en azimuth (8 pôles mesurés) et de 2.5° en déclinaison, pour une déclinaison maximum de 76.25°. A titre d'exemple, le cas de l'échantillon C5 est illustré dans les figures III-8 à III-12. Les figures III-8 et III-9 présentent les trois figures de pôles mesurées et corrigées dans le cas des conditions symétriques de mesure, et des conditions en incidence réduites (IR15). Les figures III-10 et III-11 présentent les figures de pôles recalculées à partir des mesures en conditions symétriques et en incidence réduite respectivement, pour une analyse conduite au rang de développement $l_{\max}=34$, avec une figure de pôles supplémentaire pour la technique de positivité (figure [311]).

La figure III-12 présente les sections de l'ODF représentatives de la texture de fibre 111, résultats des deux analyses précédentes. L'ODF obtenue par incidence réduite (présentant des valeurs négatives non réalistes) confirme l'efficacité de la méthode classique de mesure dans ce cas.

La texture de fibre 111 rencontrée dans les couches de nitrure de titane présente la particularité d'être caractérisée par une fonction des orientations invariante selon le paramètre d'orientation ϕ_1 . Nous retrouvons donc sur les différentes sections à ϕ_1 constant, une même représentation de l'ODF. L'opération de symétrisation des figures de pôles conduit à des sections rigoureusement identiques, et nous permet par la suite de limiter la représentation de l'ODF à la seule section en $\phi_1=0^\circ$.

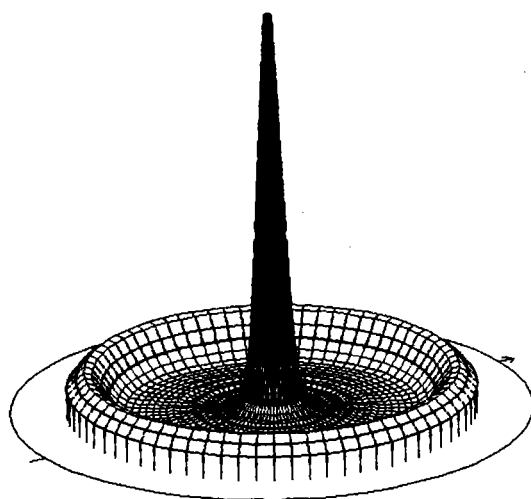


Figure [111]

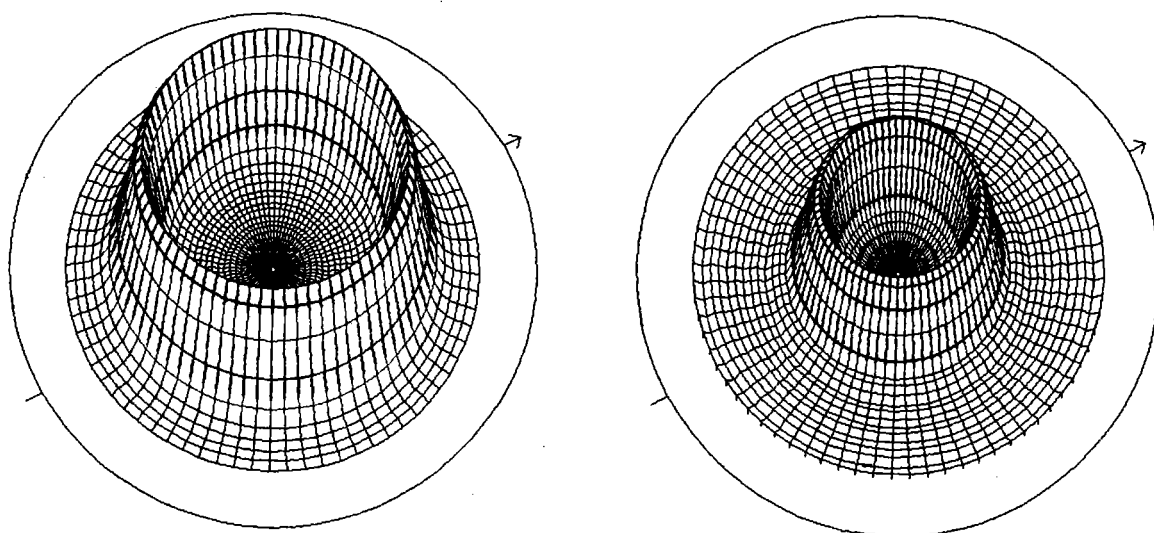


Figure III-8: Figures de pôles [111], [200], [220], mesurées en conditions normales sur C5, après correction pour bruit de fond, volume diffractant, défocalisation, et symétrisation.

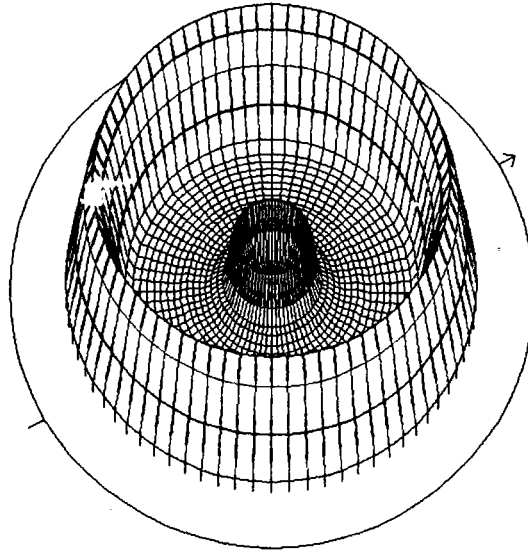


Figure [111], $\alpha_{111}=3.3^\circ$

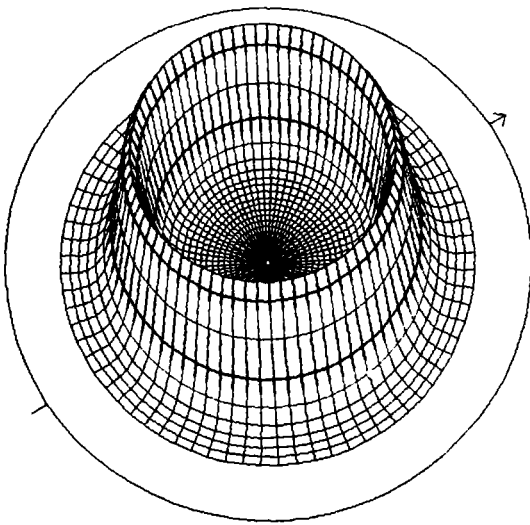


Figure [200], $\alpha_{200}=6.3^\circ$

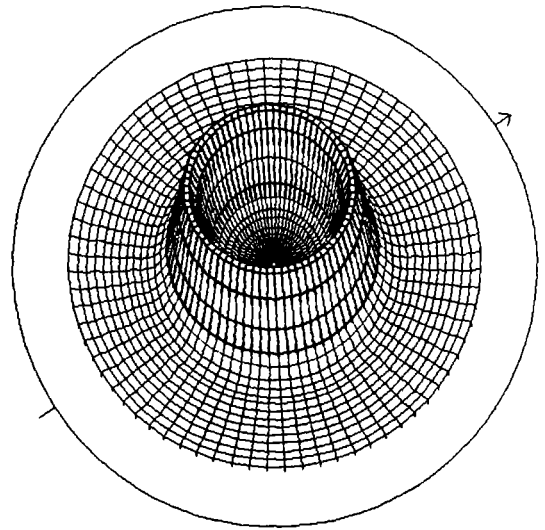


Figure [220], $\alpha_{220}=15.9^\circ$

Figure III-9: Figures de pôles [111], [200], [220], mesurées en incidence réduite (IR15) sur C5, après correction pour bruit de fond, volume diffractant, défocalisation, et symétrisation.

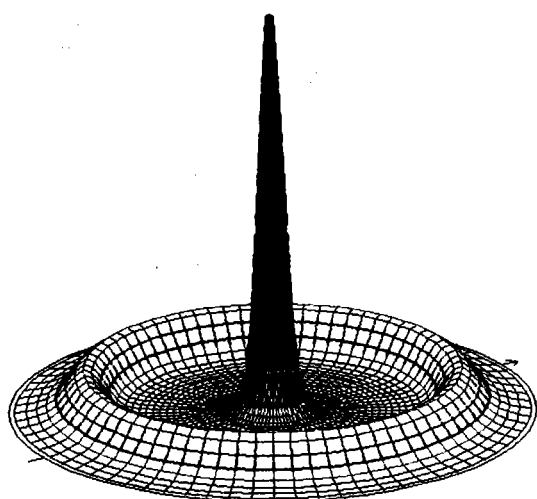


Figure [111]

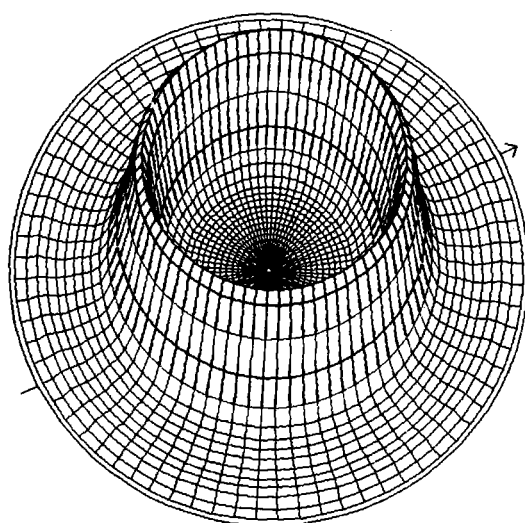


Figure [200]

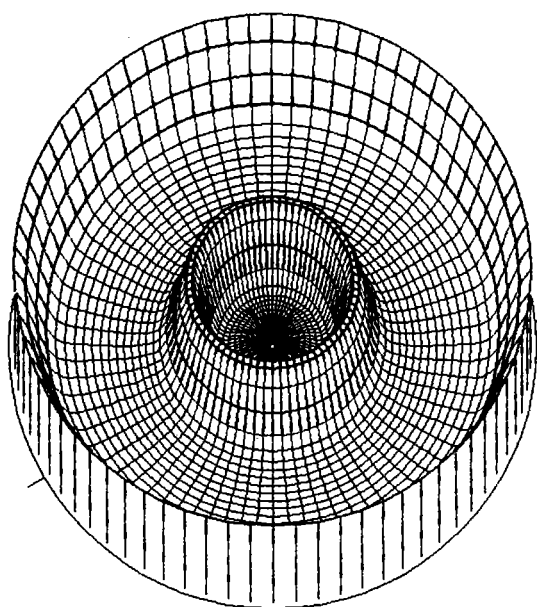


Figure [220]

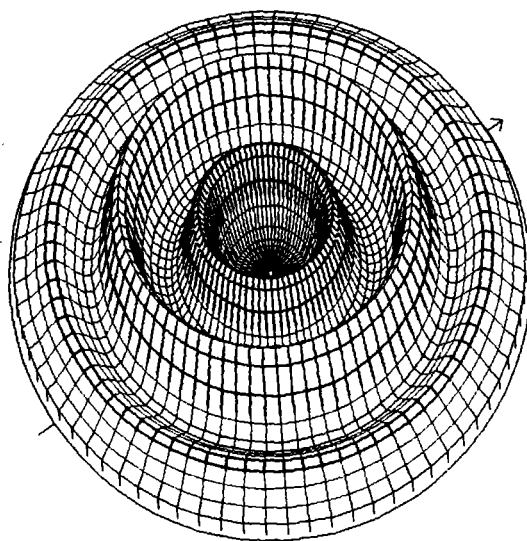


Figure [311]

Figure III-10: Figures de pôles [111], [200], [220], [311], recalculées à partir des mesures en conditions normales sur C5, $l_{\max}=34$.

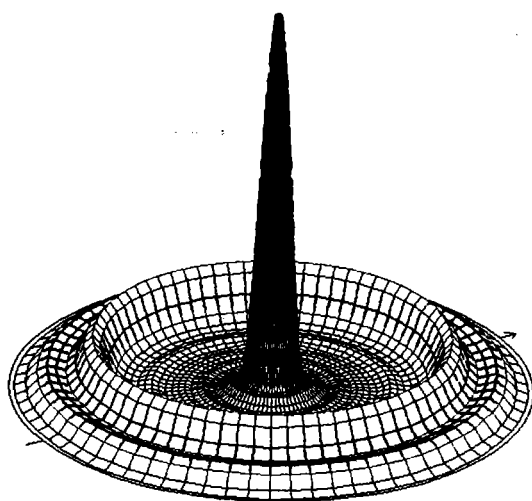


Figure [111]

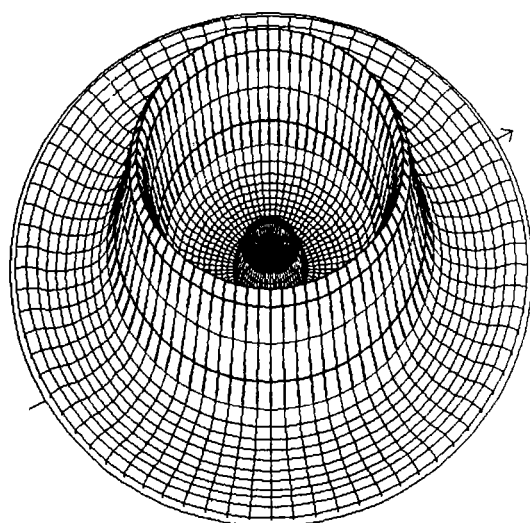


Figure [200]

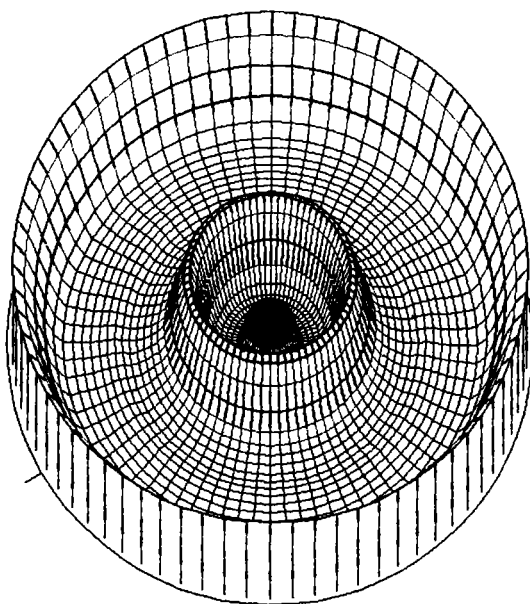


Figure [220]

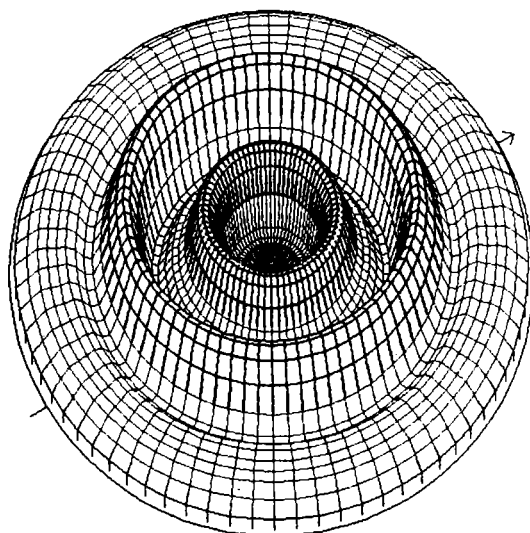
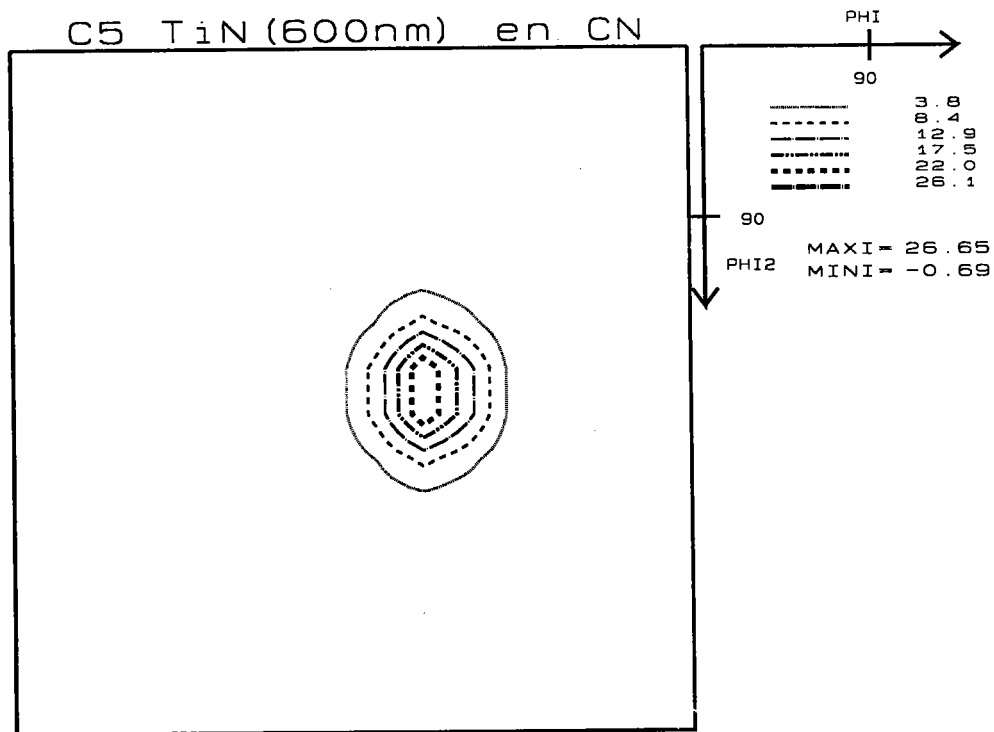
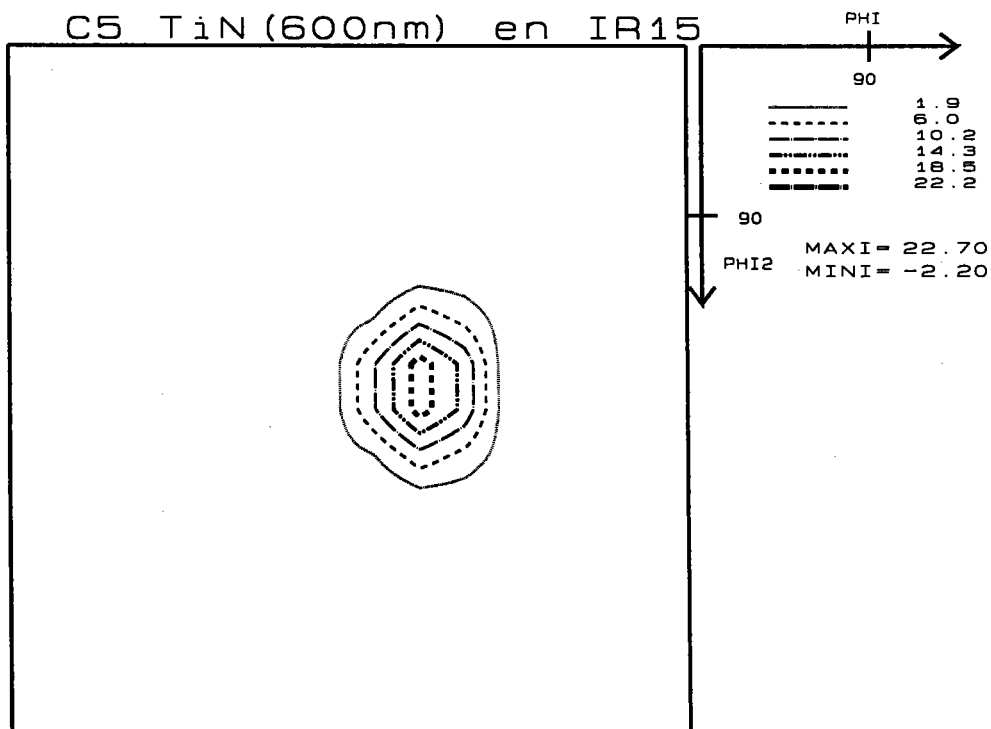


Figure [311]

Figure III-11: Figures de pôles [111], [200], [220], [311], recalculées à partir des mesures en incidence réduite (IR15) sur C5, $l_{\max}=34$.



a) ODF pour mesure CN: Section à $\phi_1=0^\circ$



b) ODF pour mesure IR15: Section à $\phi_1=0^\circ$

Figure III-12: Fonction des orientations définies pour a) mesures en conditions normales, et b) mesures en incidences réduites (IR15), sur C5 (600nm); texture de fibre 111: $\phi=54.73^\circ$, $\phi_2=45^\circ$, sections à ϕ_1 équivalentes.

Du fait de la texture particulière du TiN, la représentation de l'ODF n'apporte pas d'informations complémentaire: nous retrouvons la densité d'orientation localisée sur l'orientation [111] ($\phi=54.73^\circ$, $\phi_2=45^\circ$). Pour juger de la qualité des mesures pour les différentes configurations, l'étude se limitera ici à l'étape d'analyse de l'ODF (§II.1.2). Les résultats s'expriment en terme de coefficients d'erreur (RP) et d'indice de texture (IT). Ils sont tracés dans les figures III-13 et III-14, et globalisés dans le tableau III-7. Les coefficients d'erreur servent à part entière d'élément d'évaluation. Ils permettent de conclure sur la capacité de la méthode d'analyse à reproduire les figures mesurées.

Le degré d'orientation est ici relatif à la seule composante de texture [111]. L'indice de texture traduit l'acuité de la texture, croissante pour les épaisseurs croissantes; nous reviendrons sur cette évolution de la nature du TiN dans le chapitre V.

Il est important de considérer la variation sur les coefficients d'erreur à travers la tendance générale observée lors de l'évolution de la géométrie de mesure, ou plus précisément, des tailles de zones masquées prises en compte. Les figures III-13 et III-14 mettent en évidence l'aptitude à la mesure des couches minces en conditions normales. Les coefficients d'erreur relatifs aux deux échantillons les plus épais montrent clairement que les analyses les plus performantes correspondent aux mesures en conditions normales. Pour les épaisseurs les plus faibles (20, 50, 75 nm), la variation des coefficients d'erreur traduit, de manière globale, la particularité de la géométrie favorisant les incidences minimum (IR15) à aboutir aux RP minimum.

En ce qui concerne l'échantillon N3, il représente la charnière dans les tendances observées. Il est difficile à ce stade de juger d'une configuration privilégiée pour l'étude de la couche de 100nm. En considérant comme dans les cas précédents les variations sur les coefficients d'erreur et en particulier les couples de coefficients RP0 et RP1 moyennés, il n'est pas possible de définir une condition de mesure privilégiée par des valeurs minimum. On écarte le cas singulier de la mesure effectuée pour une zone masquée de 5 degrés qui présente la particularité d'un coefficient RP0 relatif à la figure de pôles 200 très important, significatif d'une incompatibilité importante entre les figures de pôles recalculée et mesurée.

Il est nécessaire de rappeler que les coefficients d'erreur représentent l'écart entre les données expérimentales (éventuellement entachées d'erreurs), et les données recalculées selon une modélisation; ce ne sont donc que des indicateurs de qualité d'analyse. Ils sont tout de même représentatifs de résultats cohérents, et sont à considérer comme compatibles entre configurations de mesure à ZM voisines (les RP devraient en toute logique suivre une évolution continue, croissante ou décroissante selon les épaisseurs considérées).

Spécificités	IT	RP sur 111		RP sur 200		RP sur 220		RP0 moy.	RP1 moy.
KhiMax=76.25°		111		200		220			
C1: 20 nm		RP0	RP1	RP0	RP1	RP0	RP1		
CN	3,15	31,30	31,60	65,10	32,10	66,10	63,70	54,17	42,47
IR5	5,38	29,80	27,90	56,30	22,40	49,20	29,60	45,10	26,63
IR10	2,90	35,20	54,40	29,90	15,70	43,10	40,90	36,07	37,00
IR12.5	5,35	45,40	50,20	33,00	16,50	40,50	39,10	39,63	35,27
IR15	2,52	24,00	16,20	43,00	13,40	49,60	41,60	38,87	23,73
C2: 50 nm									
CN	2,10	19,50	17,50	33,30	18,50	38,80	31,10	30,53	22,37
IR5	2,70	12,40	11,20	57,80	12,00	41,30	22,00	37,17	15,07
IR10	2,50	19,60	14,70	26,50	13,40	39,30	37,30	28,47	21,80
IR12.5	2,35	18,80	14,60	20,00	8,40	27,30	29,10	22,03	17,37
IR15	3,20	19,10	20,20	21,10	9,70	21,50	20,80	20,57	16,90
C3: 75 nm									
CN	2,50	15,90	8,60	48,60	7,90	41,80	27,90	35,43	14,80
IR5	2,08	16,90	8,40	24,20	5,80	29,50	28,30	23,53	14,17
IR10	3,63	30,00	18,80	17,00	8,30	19,20	16,20	22,07	14,43
IR12.5	3,62	30,30	19,80	33,00	10,50	27,60	20,90	30,30	17,07
IR15	4,08	25,00	12,70	25,70	9,60	21,70	18,90	24,13	13,73
N3: 100 nm									
CN	3,31	13,60	3,10	52,90	4,60	43,60	28,60	36,70	12,10
IR5	3,52	12,90	7,40	121,50	3,90	18,50	7,50	50,97	6,27
IR10	5,24	33,60	19,00	23,60	9,50	41,90	16,60	33,03	15,03
IR12.5	4,95	29,90	16,90	24,70	7,80	27,30	11,80	27,30	12,17
IR15	4,00	34,30	16,20	50,30	6,20	17,00	9,90	33,87	10,77
C4: 300 nm									
CN	8,44	34,50	2,00	12,90	1,90	29,50	7,60	25,63	3,83
IR10	10,22	41,50	3,10	9,10	2,40	30,30	7,80	26,97	4,43
IR15	10,17	43,60	11,40	23,00	4,90	45,90	3,40	37,50	6,57
C5: 600 nm									
CN	14,36	30,60	3,90	8,10	2,10	57,70	2,50	32,13	2,83
IR5	13,70	34,60	4,30	19,50	1,50	67,80	3,30	40,63	3,03
IR10	12,80	37,40	3,70	22,10	4,40	110,40	5,60	56,63	4,57
IR15	13,80	73,40	21,80	28,40	4,60	45,70	2,10	49,17	9,50

Tableau III-7: Résultats d'analyse: Indices de texture et Coefficients d'Erreur.

Les coefficients RP1 de la figure III-14 sont plus significatifs de la fidélité de la méthode pour reproduire les densités de la fibre sur les figures de pôles. L'évolution globale des RP1 aboutit aux mêmes conclusions pour les deux premiers échantillons C1, C2. Les deux échantillons suivants ne montrent pas de tendance aussi forte. Dans le cas de N3, les tendances sont quelque peu contradictoires; la figure de pôles [220] recalculée ne semble pas correspondre de manière satisfaisante à la figure mesurée dans le cas de la mesure en condition symétrique, alors que les deux autres conduisent à des coefficients minimum. Les échantillons les plus épais se caractérisent de manière très marquée dans une tendance inverse aux deux premiers; les RP1 augmentent quand les tailles de zones masquées augmentent.

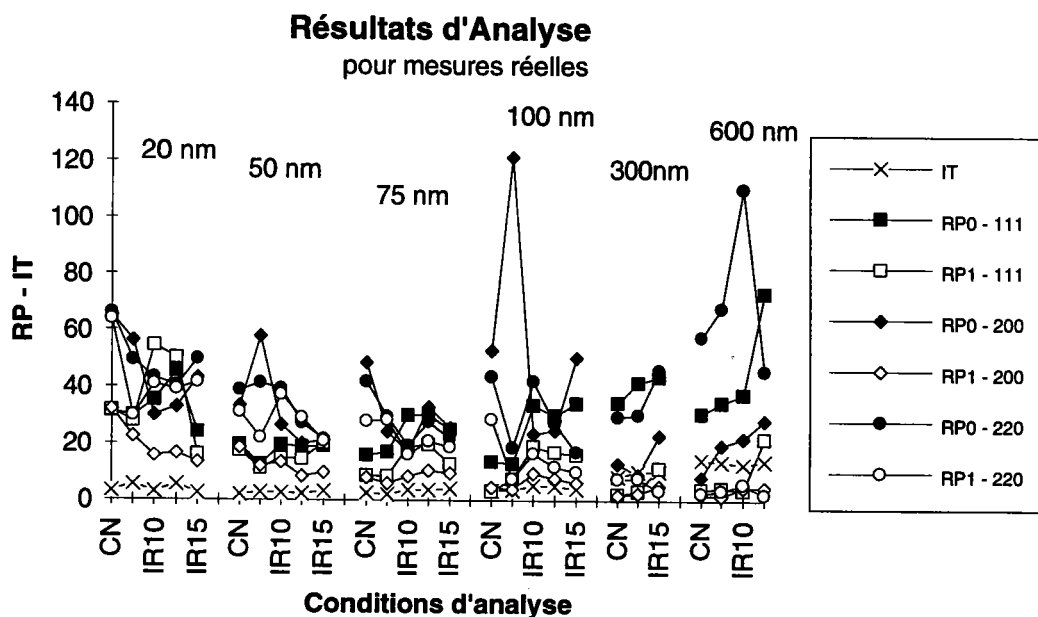


Figure III-13: Résultats de mesure sur couches minces: Indice de Texture et Coefficients d'Erreur RP0 et RP1.

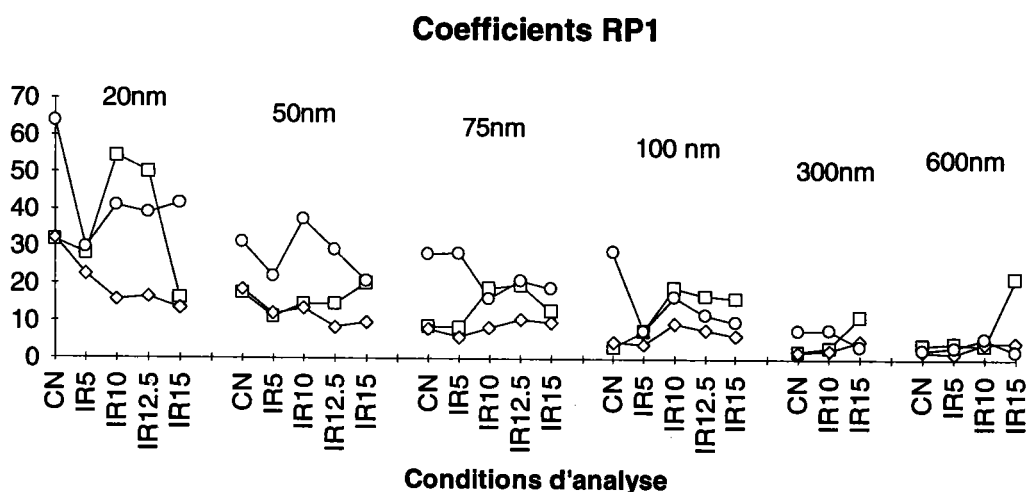


Figure III-14: Graphe des résultats de mesure sur couches minces: Coefficients d'Erreur RP1.

III.3.3 Conclusions sur des conditions optimales

Les analyses montrent une tendance des coefficients d'erreur en baisse pour les faibles épaisseurs lors des conditions de mesure en incidence réduite, et des minima en condition de mesure symétrique pour les échantillons épais. Il est délicat de proposer des conditions optimales de mesure pour chaque cas traité à la vue des coefficients d'erreur isolément, en particulier pour les échantillons intermédiaires. Il est plus sûr de considérer les tendances sur l'évolution des coefficients d'erreur pour conclure sur ce point.

On interprète la dispersion des résultats obtenus en mesure symétrique sur les couches les plus minces en rappelant les faibles intensités diffractées, et l'augmentation de l'erreur statistique de comptage associée. Pour les couches d'épaisseur plus importante, c'est la perte d'information à travers la figure de pôles [111] qui justifie la perte en qualité d'analyse dans les mesures en incidence réduite (où le nombre de pôles non mesurés au centre peut être important). On note que les figures de pôles [111] contiennent en leur centre l'information la plus marquée.

L'inversion de tendance clairement observée est caractéristique d'une épaisseur critique pour la mesure en CN, au voisinage de 100 nm; épaisseur à partir de laquelle les mesures classiques aboutissent à des figures de pôles mal définies (pour 50nm, les pics de diffraction dans les figures [200] et [220] en CN ne se détachent plus du bruit de fond; le peu d'information se trouve sur le pic central de la figure [111]). En deçà de cette limite en épaisseur, il semble plus favorable d'augmenter la taille de la zone masquée pour améliorer la définition de l'ODF (i.e. réduire l'augmentation sur les RP).

Pour l'échantillon N3 (épaisseur critique), l'ODF déduite des mesures en condition normale (figure III-15 a.) s'avère satisfaisante pour la caractérisation de texture. Les conditions d'incidence réduite pour une zone masquée de 10° (figure III-15 b.) fournissent une information comparable (moins bonne vis à vis des valeurs négatives).

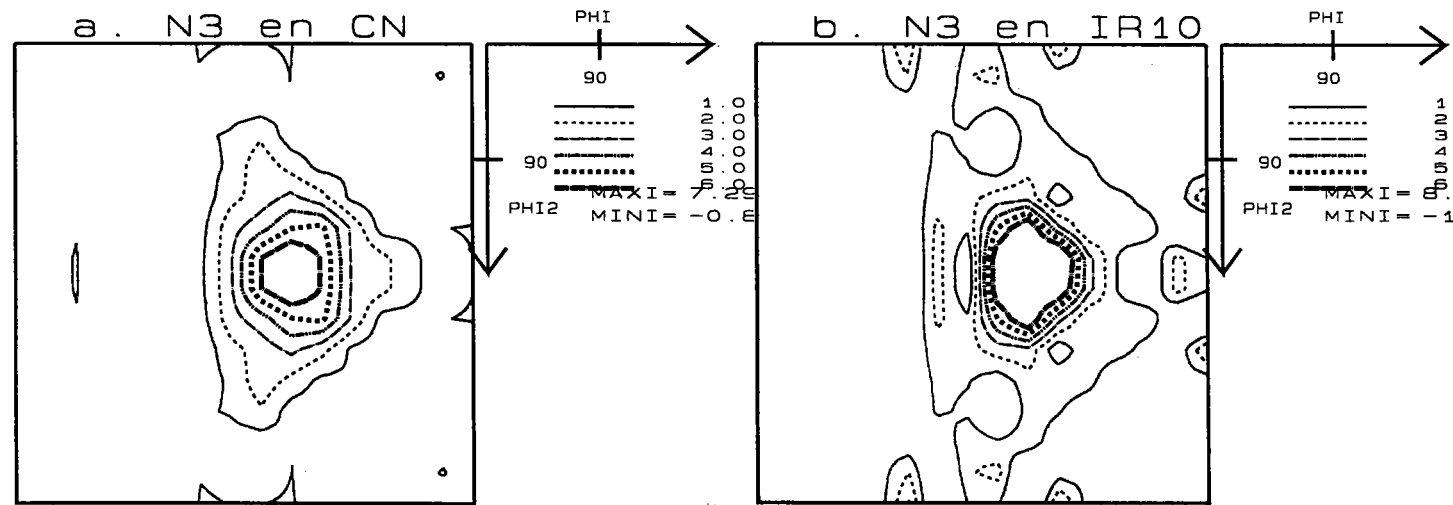


Figure III-15: Fonction des orientations pour l'échantillon N3 (100 nm) définie en **a.** condition de mesure normale (CN), et **b.** incidence réduite (IR10).

En ce qui concerne l'intérêt de la mesure en incidence réduite, il est raisonnable de situer le seuil d'efficacité des conditions d'incidence minimum (IR15) en dessous de l'épaisseur de 100nm. Les figures de pôles mesurées sur l'échantillon C2 n'aboutissent pas à la détermination d'une ODF satisfaisante (valeurs négatives importantes). Les coefficients d'erreur sont relativement importants (coefficients RP1, figure III-14), et peuvent être considérés trop importants pour conduire à des calculs convenables (il n'existe pas de limite définie sur les coefficients d'erreur).

En définitive, il faut considérer pour les mesures en incidence réduite que la configuration de mesure optimale représente un compromis entre le gain en intensité, procuré par l'augmentation du volume diffracté, et la perte d'information traduite par la zone masquée.

III.3.4 Rapport coefficient d'absorption/épaisseur

L'étude concerne le nitrure de titane, mais les relations élaborées pour les corrections et la prise en compte de la variation de volume diffractant au cours de la déclinaison sont valides pour tout type de matériaux. L'outil d'analyse disponible permet de définir les conditions de mesure optimales pour un matériau (coefficient d'absorption) et une épaisseur donnés.

Epaisseur critique:

Elle est définie pour chaque configuration de mesure considérée et correspond à l'épaisseur minimum qui résulte en une analyse de qualité satisfaisante à la vue des coefficients d'erreur et de la définition de l'ODF. Nous constatons dans l'exemple de cette étude que les mesures effectuées en CN sont performantes jusqu'à 100 nm selon les critères adoptés pour définir la fonction de distribution des orientations du nitrure de titane. Cette épaisseur correspond donc à la limite pour la configuration en CN. Pour l'évaluation d'épaisseurs plus faibles, il est nécessaire de considérer les mesures en incidence réduite pour lesquelles les épaisseurs critiques sont plus basses.

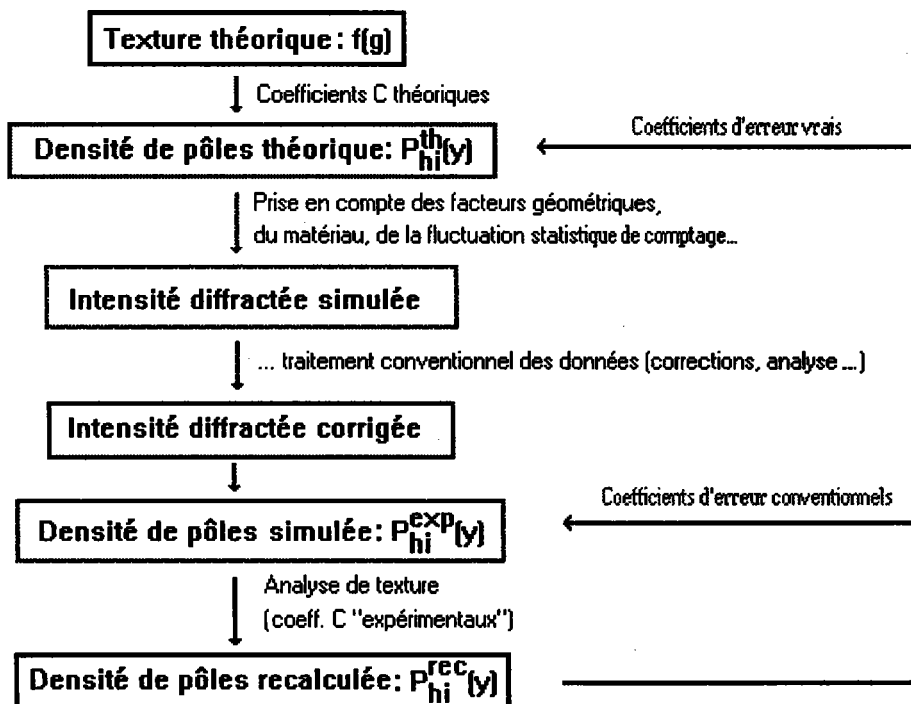
Sélection des conditions de mesure:

En considérant le critère d'une épaisseur critique, rattaché aux caractéristiques du matériau (épaisseur et coefficient d'absorption relatif à la radiation utilisée), il est possible d'envisager la simulation des différentes conditions de mesure. La référence obtenue dans le cadre de cette étude doit permettre de définir les conditions de simulation réalistes qui reproduisent cette valeur limite. Dans ce cas, les conditions de mesure optimales sont accessibles par simulation, quel que soit le matériau étudié.

III.4 SIMULATIONS

Les simulations qui suivent vont permettre de reproduire les données expérimentales et les différentes conditions de mesure traitées dans ce chapitre. L'intérêt de la modélisation apparaît dans le calcul de coefficients d'erreur "vrais", relatifs aux données théoriques de référence, modifiées pour reproduire les erreurs expérimentales. Ces coefficients d'erreur représentent une référence absolue qui permet d'estimer la qualité d'une analyse quel que soient les conditions de mesure ou les matériaux considérés. L'attrait de la simulation est de pouvoir prédire les conditions optimales de mesure pour une configuration matériau-épaisseur donnée. L'utilisation de l'outil de simulation, validé sur le nitrure de titane, pourra servir dans d'autres cas (autres matériaux, autres textures).

Le schéma ci-dessous visualise les étapes de la simulation telle qu'elle sera conduite par la suite et situe le calcul des coefficients d'erreur définis conventionnellement par rapport aux données expérimentales:



III.4.1 Simulation de fibre 111 à partir d'orientations idéales: figures de pôles exactes

Les figures de pôles exactes sont générées à partir de programmes existants, qui calculent la fonction des orientations correspondante à une ou plusieurs orientations individuelles modélisées par des gaussiennes centrées en $(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$ et de largeur ϕ_0 , selon les notations de Bunge[8].

Les programmes utilisés considèrent la symétrie cristalline cubique, et permettent de générer les figures de pôles sur des grilles compatibles avec le standard de mesure décrit précédemment. La génération d'une texture de fibre est obtenue par superposition de plusieurs orientations individuelles à φ_1 variable, $\phi=54.73^\circ$ et $\varphi_2=45^\circ$, et l'ajustement du paramètre ϕ_0 pour obtenir des valeurs comparables aux mesures effectuées (ϕ_0 est fixé à 12°). Les trois figures de pôles correspondantes à l'orientation $\varphi_1=0^\circ$, $\phi=54.73^\circ$ et $\varphi_2=45^\circ$ (figures de gauche), ainsi que les trois figures de pôles idéales obtenues par superposition de 24 orientations individuelles à φ_1 variable sont présentées figure III-16. Ces figures ressemblent aux mesures obtenues précédemment.

III.4.2 Analyse sur figures de pôles falsifiées

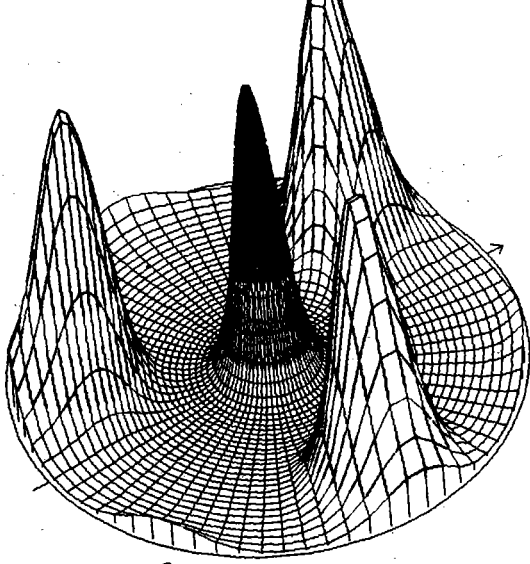
La falsification des figures de pôles consiste à générer à partir des densités de pôles idéales $P_{hi}^{th}(y)$ les intensités expérimentales $I_{hi}^{exp}(y)$. Selon les principes évoqués lors des corrections des données mesurées, **la procédure de falsification consiste à reproduire les phénomènes physiques caractérisés par l'intensité diffractée lors de la mesure du matériau**, qui se traduisent par :

- pouvoir réflecteur variable des plans cristallographiques observés.
- variation d'intensité selon la géométrie: volume éclairé/épaisseur/position échantillon.
- superposition de l'intensité diffractée au bruit de fond.
- fluctuation du comptage perçu (fluctuation statistique).

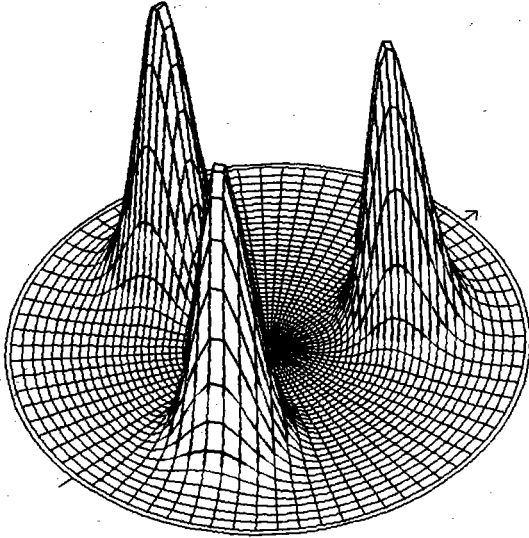
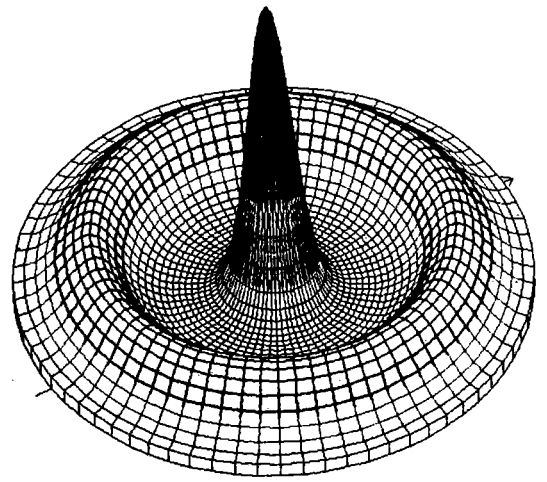
Ces deux derniers phénomènes sont critiques dans l'étude des couches minces: ils seront étudiés successivement dans la suite des simulations.

Les étapes de la procédure de falsification respectent l'ordre suivant:

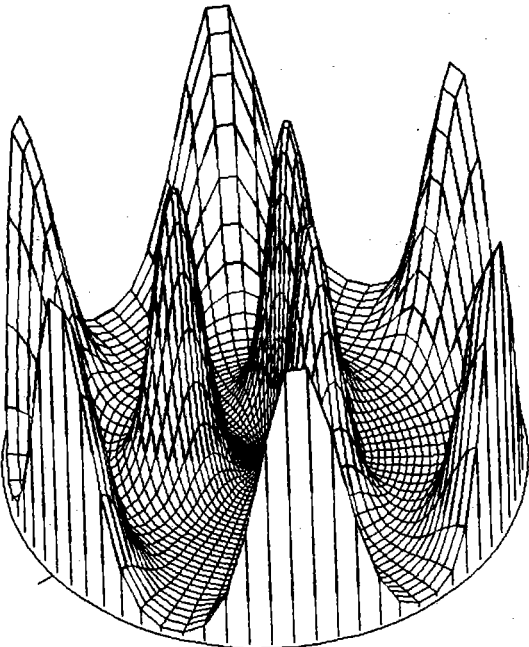
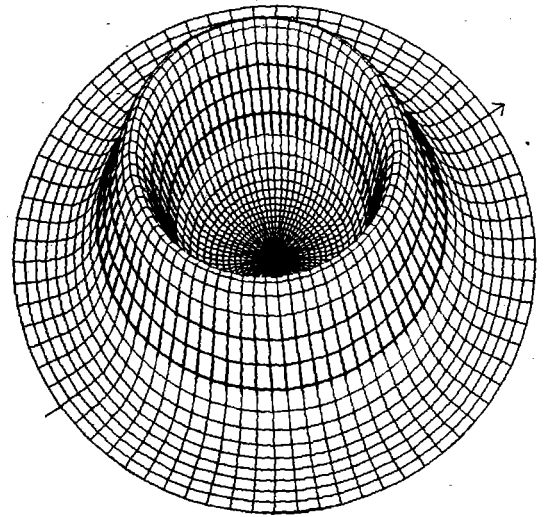
- Les densités de pôles associées à une famille de plans cristallographiques doivent être ajustées aux conditions de diffraction de ces plans (pouvoir réflecteur d'une famille de plan $\{hkl\}$, définissant les intensités relatives des plans cf. §III.1.3; position de diffraction 2θ , temps de mesure ...): les densités sont pondérées par un coefficient de proportionnalité X_{hi} . En pratique, les valeurs sont déduites de la connaissance de données réelles (i.e. échantillon N3: 100 nm, §III.3), pour ajuster le jeu de données théoriques à des intensités réalistes. La solution idéale nécessiterait la connaissance des intensités diffractées pour un échantillon d'épaisseur infinie.
- La simulation doit ensuite reproduire les conditions de mesure et les propriétés du matériau à travers le phénomène de défocalisation et la variation du volume diffractant (principalement pour les couches minces), qui dépendent de la figure de pôle considérée et de la position en déclinaison (ϕ): les facteurs sont les mêmes que ceux définis lors de la correction (cf annexes A et B): $Vol_{hi}(\phi)$, $Def_{hi}(\phi)$.



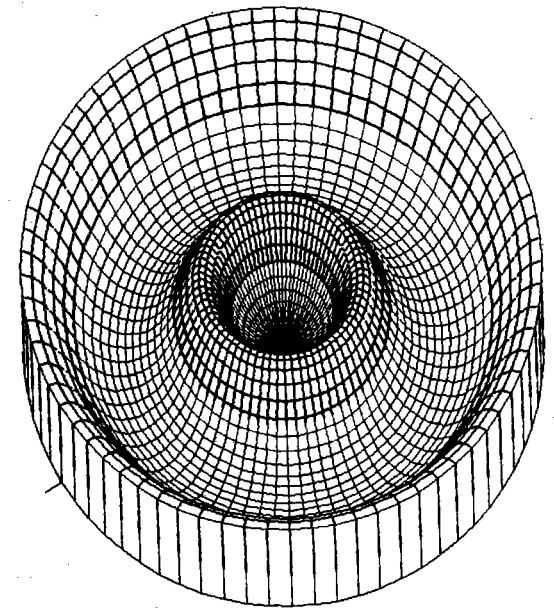
Figures
[111]



Figures
[200]



Figures
[220]



(a)

(b)

Figure III-16: Figures de pôles théoriques complètes (b) caractéristiques de la fibre [111] // DN, générées par superposition d'orientation individuelles (a).

- Les valeurs de densité de pôles modifiées produisent ainsi des intensités diffractées théoriques. Elles peuvent ensuite être additionnées à une valeur de bruit de fond évaluée pour chaque figure de pôles (en fonction de l'expérience): BF_{hi} .

- L'étape finale consiste à reproduire la fluctuation statistique du comptage, en l'augmentant ou le diminuant d'une valeur choisie de manière aléatoire dans un intervalle défini par la racine de l'intensité ainsi définie: $\pm \varepsilon \cdot r (I_{hi}^{exp}(y))^{1/2}$, ε est une valeur aléatoire comprise entre 0 et 1, r un coefficient qui servira à amplifier ou diminuer l'effet de cette falsification. Cette évaluation d'erreur statistique correspond à une distribution gaussienne des comptages I (valide pour des comptages importants), dont la déviation standard σ est égale à $\sqrt{I}$. La probabilité pour qu'une intensité mesurée tombe dans l'intervalle défini par la déviation standard σ ($r=1$), est de 68.3%; pour un intervalle de 3σ ($r=3$), la probabilité est de 99.7%. Une manière de contraindre cette fluctuation statistique pour falsifier les figures de pôles sera de fixer un ε pour chaque couronne d'une figure de pôles.

On définit ainsi l'expression de l'intensité expérimentale simulée:

$$I_{hi}^{exp}(y) = \frac{P_{hi}^{th}(y) \cdot X_{hi}}{Vol_{hi}(\phi) \cdot Def_{hi}(\phi)} + BF_{hi} \pm \varepsilon \cdot r \sqrt{\frac{P_{hi}^{th}(y) \cdot X_{hi}}{Vol_{hi}(\phi) \cdot Def_{hi}(\phi)} + BF_{hi}} \quad (III-2)$$

Le traitement des données simulées correspond à la procédure classique de correction et d'analyse décrite paragraphe II.2.

III.4.3 Figures recalculées: écart sur données idéales

La démarche consiste dans un premier temps à vérifier que toutes les étapes de falsification sont effectivement compensées lors de la correction (mise à part la fluctuation statistique sur le comptage). Les figures de pôles complètes sont traitées dans les conditions d'analyse correspondantes aux conditions usuelles de mesure. Ici aussi, les coefficients d'erreur servent à définir la qualité du procédé. A la différence du traitement de données mesurées, par rapport auxquelles les coefficients d'erreur sont des évaluations relatives aux figures expérimentales, il est possible dans le cas de simulations de définir l'écart entre les données recalculées, et les données idéales initiales (non falsifiées-corrigées). C'est une définition des coefficients d'erreur utilisée dans la suite de ce chapitre sous le terme de coefficients d'erreur "vrais".

Pour des figures de pôles complètes, pour les densités de pôles théoriques définies précédemment (24 Orientations idéales définies par des gaussiennes de largeur $\phi_0=12^\circ$), l'analyse des trois figures classiques [111], [200], [220] au rang 22, avec technique de

positivité associée au traitement d'une figure supplémentaire [311] conduit à l'indice de texture et aux coefficients RP0 et RP1 (associés aux densités théoriques et aux densités recalculées) présentés dans le tableau ci-joint.

IT	RP:	111	200	220
5.7	RP0	0.7	0.7	0.5
	RP1	0.3	0.2	0.2

Dans le cas de figures falsifiées pour les erreurs décrites paragraphe précédent, puis corrigées à la manière des données réelles (corrections analytiques identiques), les résultats sont quasiment les mêmes. La procédure Falsification-Correction est neutre à l'erreur près de la fluctuation statistique qui opère irréversiblement sur les intensités finales corrigées. Le tableau ci-joint contient les coefficients RP0 et RP1 associés aux densités théoriques initiales et aux densités recalculées (après falsification-corrrection pour une erreur statistique générée en chaque pôle de chaque couronne).

RP:	111	200	220
RP0	0.8	0.6	1.25
RP1	0.4	0.3	0.2

Comparativement, les coefficients diffèrent peu, et la correction des données neutralise parfaitement la falsification.

III.4.4 Influence de l'erreur sur l'épaisseur

Les conditions de mesures et d'analyse correspondantes sont ensuite reproduites pour évaluer les effets de variation d'épaisseur. La simulation considère un écart relatif de 20% sur l'évaluation de l'épaisseur; les résultats présentés dans le tableau III-2 (§III.1.2) confirment l'aspect contraignant de cette marge d'erreur: les références ne présentent pas plus de 13% d'écart par rapport aux valeurs nominales.

Le bruit de fond et la défocalisation ne sont pas fonction de l'épaisseur et ne sont pas considérés lors des étapes de falsification-corrrection des données.

Sans l'étape de falsification pour l'erreur statistique, et pour l'épaisseur vraie de 600 nm, les RP sont identiques au cas idéal précédent. Les résultats qui suivent (tableau ci-joint) sont relatifs aux données générées pour une épaisseur vraie de 600 nm et corrigées pour l'épaisseur indiquée (erreur sur l'épaisseur de $\pm 10\%$), les **RP sont relatifs aux données falsifiées/ corrigées** (pour comparaison §III.3).

EPaisseur	IT	RP:	111	200	220
660	5.47	RP0	26.5	30.8	35.4
		RP1	4.8	4.9	15.6
600	5.49	RP0	25.7	36.6	38.3
		RP1	5.7	6.	14.3
540	5.56	RP0	23.0	42.7	33.5
		RP1	5.9	8.0	12.5

On constate peu de variations sur les résultats évalués par rapport aux données falsifiées avec 600 nm, et avec une erreur statistique fixée pour chaque couronne.

Le tableau ci-joint présente les **coefficients d'erreur vrais** rapportés aux densités théoriques initiales.

EP	RP:	111	200	220
660	RP0	23.1	29.4	20.
	RP1	1.7	1.5	3.6
600	RP0	18.0	33.0	15.1
	RP1	2.9	2.6	2.6
540	RP0	18.71	43.5	16.8
	RP1	3.3	1.6	2.4

Les RP sont très proches pour les trois cas traités. A la vue de ces résultats de simulation, la variation sur l'épaisseur (exagérée dans ce cas de simulation) est considérée comme une source d'erreur secondaire qui sera négligée dans une première approche.

III.4.5 Incidence Réduite

Les conditions de mesures et d'analyse correspondantes sont ensuite reproduites pour évaluer l'influence de l'épaisseur et optimiser l'étude des couches minces. Dans un premier temps, nous ne considérons pas lors de la falsification des données théoriques le phénomène de bruit de fond et de défocalisation (uniquement lié à la géométrie de mesure, et non à l'épaisseur).

Les diagrammes qui suivent correspondent aux mesures et aux conditions d'analyse du paragraphe III.3. On note que les données idéales théoriques traitées à partir des figures de pôles complètes conduisent aux analyses optimales (RP minimum). Les figures de pôles sont néanmoins traitées incomplètes pour les couronnes extérieures afin de reproduire les conditions d'analyse obtenues en pratique.

La simulation des mesures en incidence réduite est plus délicate. Le paramètre ω qui définit la zone masquée est inclus dans les formules analytiques, la variation de volume diffractant est donc prise en compte. L'intérêt pratique de la mesure en incidence réduite est d'augmenter le volume diffractant, et donc l'intensité diffractée, et ainsi de réduire les fluctuations statistiques, pour un temps de mesure donné.

Il s'agit donc de reproduire cet effet bénéfique, à travers le paramètre de sensibilité à l'erreur statistique r , et le facteur de volume $Vol_{hi}(\phi)$, calculé en valeur absolue dans le programme de falsification pour traduire le gain en intensité. La figure III-17 illustre la variation de ce facteur de volume. L'épaisseur infinie est définie pour ces simulations

par une valeur limite de 10 μm qui fait tendre le coefficient de falsification vers 1, quelque soit la position en 2θ considérée.

L'analyse sur les données ainsi "préparées" conduit aux résultats présentés dans les figures III-18, III.19, et sont globalisées dans le tableau III-8.

La vision globale des résultats génère le même commentaire que dans l'étude des mesures sur couches minces. Il faut considérer l'évolution globale des coefficients d'erreur pour conclure sur les tendances observées.

La figure III-18 révèle pour les deux premiers cas des tendances très marquées à favoriser les conditions d'incidence réduite pour l'étude des couches les plus fines. La convergence des coefficients d'erreur vrais vers des valeurs minimales dans la configuration IR15 est indéniable, tant pour les coefficients RP0 que RP1, plus visibles sur la figure III-19. Pour les trois cas suivants, les tendances observées sont difficilement concluantes. Les évolutions de RP0 pour la simulation sur une épaisseur de 100nm sont contradictoires: l'évolution des coefficients d'erreur associés aux densités non nulles des figures [111] et [200] favorise la configuration en CN, alors que la dernière figure de pôles est avantageusement recalculée pour les incidences réduites.

Les coefficients RP0 pour les épaisseurs de 300 et 600 nanomètres ne présentent pas d'évolution caractéristique. En observant la figure III-19, la seule information du RP1-111 tendrait à signifier d'un meilleur comportement à partir de l'épaisseur de 100 nm pour des conditions de faible incidence réduite ($IR < 10$ ou CN). Mais il n'est plus possible de considérer une évolution des RP1 sur des épaisseurs plus importantes: les coefficients calculés sont très proches.

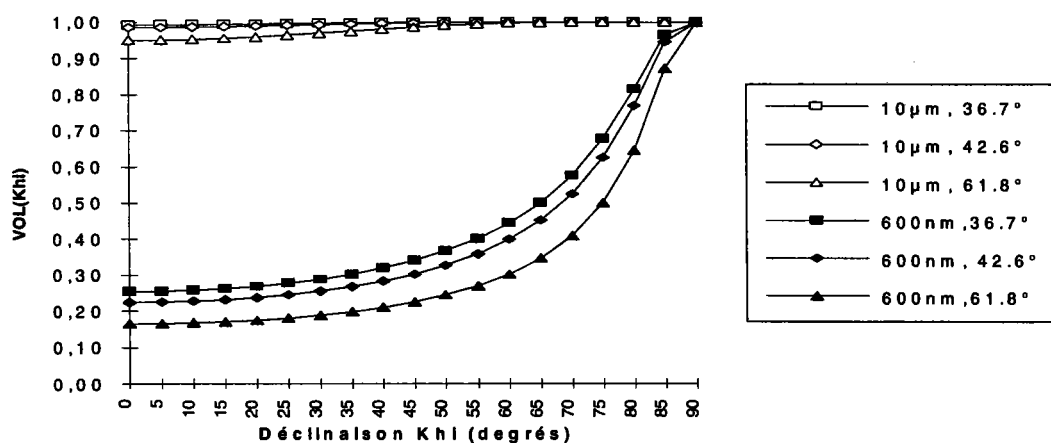


Figure III-17: Variation du volume diffractant, facteur de falsification utilisé pour pondérer les données théoriques.

Spécificités		IT	RP vrai						RP0	RP1
Err. Stat.: r=1			111		200		220		moy.	moy.
		RP0 - 111	RP1- 111	RP0 - 200	RP1- 200	RP0 - 220	RP1 - 220			
20nm	CN	3,13	58,60	48,70	58,10	29,20	48,10	24,70	54,93	34,20
	IR5	5,34	56,60	48,60	48,20	35,60	48,90	35,10	51,23	39,77
	IR10	7,09	46,00	37,90	45,90	30,90	56,10	32,90	49,33	33,90
	IR15	5,23	27,20	13,90	39,90	10,30	39,00	3,70	35,37	9,30
50nm	CN	5,33	46,80	14,40	76,70	11,70	34,10	10,50	52,53	12,20
	IR5	5,42	30,00	11,70	54,30	31,50	36,30	14,20	40,20	19,13
	IR10	6,01	29,60	10,20	46,70	6,50	40,10	21,80	38,80	12,83
	IR15	5,92	26,20	3,20	49,60	5,80	36,80	6,60	37,53	5,20
100nm	CN	5,81	24,10	6,30	37,00	3,70	37,30	7,50	32,80	5,83
	IR5	5,97	28,50	6,10	43,40	7,50	30,00	4,20	33,97	5,93
	IR10	6,21	26,60	4,80	48,00	3,10	32,30	5,70	35,63	4,53
	IR15	5,94	36,30	5,30	44,60	26,00	23,90	5,10	34,93	12,13
300nm	CN	5,84	17,80	5,60	37,70	5,20	49,30	6,00	34,93	5,60
	IR5	5,58	24,50	3,10	40,80	4,50	19,10	3,50	28,13	3,70
	IR10	6,30	16,60	5,30	34,10	4,70	32,10	5,30	27,60	5,10
	IR15	5,74	14,10	2,50	39,60	2,40	26,60	5,80	26,77	3,57
600nm	CN	5,43	21,30	2,10	46,60	3,90	23,90	5,50	30,60	3,83
	IR5	5,45	24,40	3,40	40,30	1,80	26,30	1,80	30,33	2,33
	IR10	5,83	7,00	1,60	55,50	2,00	19,20	2,10	27,23	1,90
	IR15	5,92	10,40	1,60	5,10	1,50	38,80	1,40	18,10	1,50
10µm	CN	5,66	15,57	2,09	13,01	1,94	10,51	2,23	13,03	2,09
	IR5	5,73	15,53	0,98	26,11	1,11	16,10	0,35	19,25	0,81
	IR10	5,80	17,25	0,87	35,22	0,84	14,57	1,01	22,35	0,91
	IR15	5,64	11,27	1,46	24,34	1,62	9,78	1,17	15,13	1,42

Tableau III-8: Résultats d'analyse en simulation: Indices de texture et Coefficients d'Erreur.

La simulation sur l'épaisseur "infinie" (10 µm) est embarrassante car elle ne met pas en évidence la logique qui ne prévoit pas d'intérêt aux mesures en incidence réduite pour une épaisseur infinie, mais qui attend une perte de qualité d'analyse pour un nombre réduit d'informations disponibles (RP croissants pour ZM croissante). En effet, en se limitant aux RP1, la tendance recherchée n'est pas mise en évidence pour l'échantillon épais, les valeurs ne montrent que peu de variations. Les RP0 ne permettent pas d'aboutir à une conclusion plus satisfaisante: la simulation pour une ZM de 15° conduit à une réduction inattendue des coefficients d'erreur.

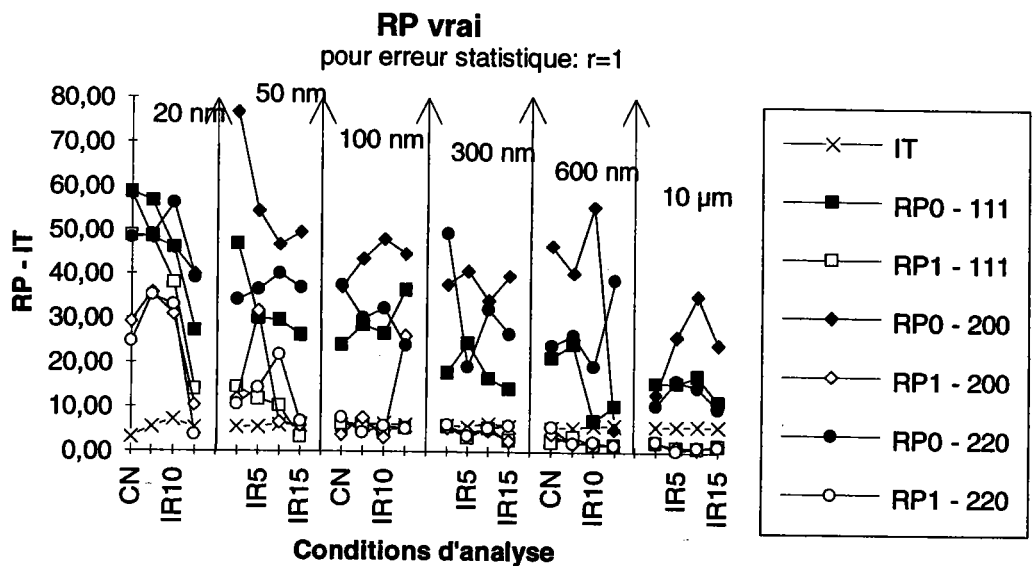


Figure III-18: Graphe des résultats de simulation: Indice de Texture et Coefficients d'Erreur RP0 et RP1.

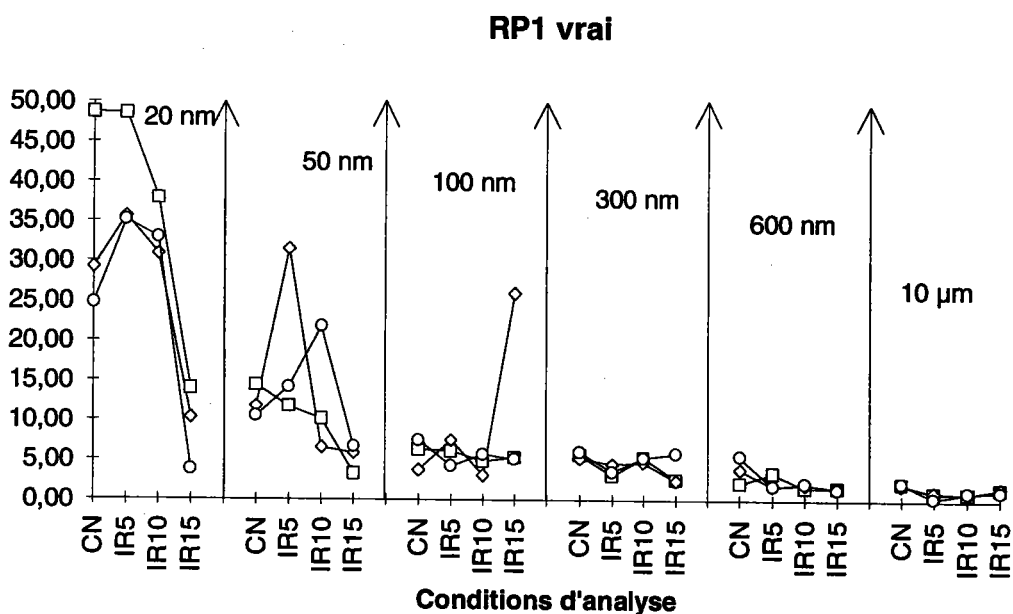


Figure III-19: Graphe des résultats de simulation: Coefficients d'Erreur RP1.

A ce stade, nous pouvons considérer que la situation de falsification pour l'erreur statistique avec $r=1$ est trop importante. Afin de limiter la déviation autour des valeurs théoriques la simulation est effectuée à partir de $r=0.5$. La figure III-20 montre les trois cas d'épaisseur qui situent une inversion de tendance sur les RP. Les différents essais

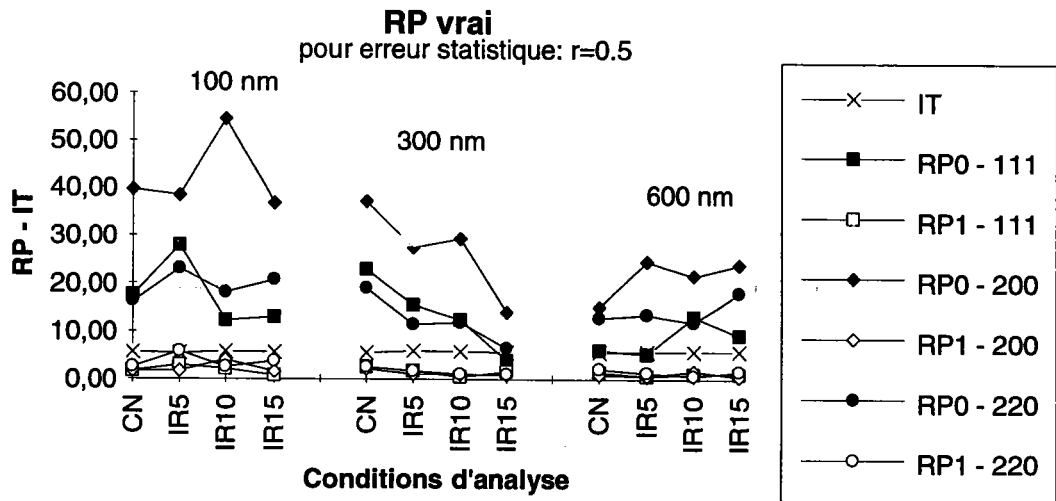


Figure III-20: Graphe des résultats de simulation: erreur statistique avec $r=0.5$.

sur l'épaisseur de 300 nm conduisent à la sélection de la configuration favorisant les incidences les plus réduites (RP minimum pour taille de zone masquée maximum: les RP0 sont particulièrement sensibles aux différentes configurations). L'épaisseur de 600 nm conduit à la conclusion inverse. Il apparaît donc dans ce cas que l'épaisseur critique qui définit l'inversion de tendance sur les RP se situe entre 300 et 600 nanomètres. Cependant, ce résultat ne correspond pas aux expériences réalisées sur les couches de nitrure de titane.

Jusqu'à présent, la simulation met en jeu un nombre limité des phénomènes physiques qui conditionnent les intensités diffractées. En effet, nous ne considérons que la variation du volume diffractant lors de la mesure, en fonction de l'épaisseur considérée, et la fluctuation statistique du comptage.

Dans l'essai suivant, nous supposons que le bruit de fond est un facteur dans la simulation que l'on ne doit pas négliger. On se réfère aux valeurs obtenues en pratique comme modèle pour l'évolution des intensités de bruit de fond. On opère une correction systématique sur la valeur du bruit de fond qui est pris en compte dans la fluctuation statistique, selon la formule:

$$I_{hi}^{exp}(y) = I_{hi}^{th}(y) + \Delta BF_{hi} \pm \varepsilon \cdot r \sqrt{I_{hi}^{th}(y) + BF_{hi}} \quad (III-3)$$

avec:
$$I_{hi}^{th}(y) = \frac{P_{hi}^{th}(y) \cdot X_{hi}}{Vol_{hi}(\phi) \cdot Def_{hi}(\phi)}$$

et: $\Delta BF_{hi} = 0.1 BF_{hi}$

Spécificités		RP vrai							RP0	RP1
Err. Stat.=1; avec bruit de fond		IT	111 RP0 - 111	RP1 - 111	200 RP0 - 200	RP1 - 200	220 RP0 - 220	RP1 - 220	moy.	moy.
100nm	CN	4,10	47,90	27,80	55,40	16,70	52,70	40,00	52,00	28,17
	IR5	4,48	43,80	23,60	50,75	14,95	51,50	38,20	48,68	25,58
	IR10	4,88	42,20	19,50	46,10	13,40	50,00	35,70	46,10	22,87
	IR15	5,20	39,70	14,00	43,70	10,20	46,85	28,50	43,42	17,57
300nm	CN	4,21	35,50	19,15	45,00	11,60	42,00	13,30	40,83	14,68
	IR5	4,79	34,40	13,60	43,60	8,60	42,40	10,80	40,13	11,00
	IR10	4,99	32,20	11,55	41,90	7,65	42,40	9,20	38,83	9,47
	IR15	4,61	33,30	12,80	43,40	8,70	39,30	8,80	38,67	10,10
600nm	CN	4,23	36,30	15,20	51,80	10,60	37,10	11,40	41,73	12,40
	IR5	4,45	35,90	15,00	44,70	17,20	36,80	23,20	39,13	18,47
	IR10	4,59	34,90	13,50	46,90	22,80	38,30	19,80	40,03	18,70
	IR15	4,63	34,45	12,55	38,40	22,70	37,40	9,70	36,75	14,98
10µm	CN	4,39	33,10	10,50	51,90	7,30	35,20	10,20	40,07	9,33
	IR5	4,42	34,30	11,10	50,60	8,00	36,10	11,30	40,33	10,13
	IR10	4,36	34,70	12,00	52,50	8,70	36,70	11,80	41,30	10,83
	IR15	4,28	36,10	13,90	49,70	9,40	36,90	12,95	40,90	12,08
avec BF amplifié	CN	3,58	40,40	19,60	57,90	13,80	43,80	17,30	47,37	16,90
	IR5	3,50	42,00	19,95	58,80	15,30	44,95	19,40	48,58	18,22
	IR10	3,45	42,80	22,30	59,20	16,60	45,50	20,65	49,17	19,85
	IR15	3,34	44,80	25,20	57,30	24,75	45,90	22,70	49,33	24,22

Tableau III-9: Résultats d'analyse en simulation: Indices de texture et Coefficients d'Erreur pour falsification des données avec bruit de fond.

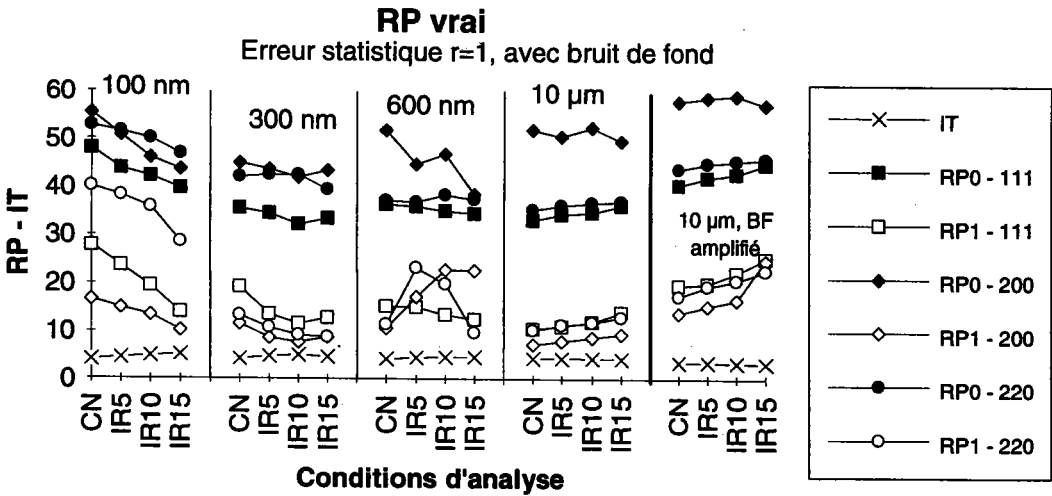


Figure III-21: Graphe des résultats de simulation: erreur statistique et bruit de fond.

Selon cette approche, les corrections ne sont plus effectuées lors de l'étape de correction en ce qui concerne le bruit de fond, mais sont intégrées dans la procédure de falsification. Le paramètre de sensibilité à l'erreur statistique est fixé à $r=1$.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III-9, et globalisés dans la figure III-21. Les évolutions constatées des RP sont nettement plus satisfaisantes, mais ne justifient toujours pas l'épaisseur critique observée en pratique pour le nitrure de titane.

III.4.6 Conclusions

Les premières simulations qui prennent en compte le volume diffractant et la fluctuation statistique du comptage dans un intervalle de $\pm\sqrt{I}$ ($r=1$), n'aboutissent pas aux résultats attendus d'après l'expérience. L'information d'une épaisseur critique correspondant à l'inversion d'une évolution des coefficients d'erreur n'est pas mise en évidence.

Les tendances plus marquées d'une simulation qui limite la fluctuation statistique ($r=0.5$) semblent délicates à ajuster à un comportement réaliste des couches évaluées. Elles définissent néanmoins une épaisseur critique caractérisée entre 300 et 600 nm. On constate effectivement à partir de l'épaisseur de 600 nm une configuration privilégiée en CN.

Cette évaluation de la limite de résolution n'est toutefois pas en accord avec l'expérience, et malgré l'approche de la simulation qui semble satisfaisante dans son principe, il apparaît nécessaire d'envisager pour ces simulations une approche plus fine des falsifications à apporter aux données idéales. La prise en compte du bruit de fond permet d'obtenir des résultats plus satisfaisants où les RP plus importants présentent l'évolution attendue. Dans ces dernières simulations, l'épaisseur caractéristique qui privilégie la configuration de mesure en incidence réduite pour des analyses de texture de qualité, est toujours supérieure à la valeur de 100 nanomètre constatée dans les mesures sur le nitrure de titane.

En définitive, l'utilisation des résultats de simulation pour prévoir des conditions optimales de mesure pour le matériau considéré ne semble pas immédiate. L'ajustement des paramètres de simulation s'avère très délicat et l'expérience acquise lors de ces différents essais suggère de prendre en considération tous les effets combinés pour la falsification des données théoriques.

III.5 CONCLUSIONS

La détermination des textures sur couches minces relève de l'intérêt croissant porté sur les propriétés de dépôts polycristallins présents dans des applications de plus en plus nombreuses. Le problème posé par la limitation du volume, défini par l'épaisseur du film caractérisé en diffraction et la géométrie du faisceau incident de rayons X, est constaté au cours des mesures effectuées sur différentes épaisseurs de couches de nitrure de titane (9 à 600 nanomètres).

Les mesures classiques de figures de pôles (géométrie symétrique du faisceau incident et diffracté par rapport à la normale à la surface de l'échantillon: Bragg-Brentano, ou condition normale: CN) ainsi que les mesures en incidence réduite (conditions hors Bragg-Brentano) aboutissent à la définition de la fonction de distribution des orientations (ODF), dont la qualité est jugée à travers les coefficients d'erreur (RP), caractéristiques de la capacité de la méthode à reproduire les figures de pôles mesurées.

Les couches minces de nitrure de titane, déposées par pulvérisation cathodique sur des substrats de silicium monocristallin recouverts d'une couche d'oxyde amorphe, présentent des textures de fibre 111, dont l'acuité augmente avec l'épaisseur. Le paramètre quantitatif de l'indice de texture (IT) fournit, dans ce cas de texture à une composante, l'indication directe sur le degré d'orientation de la couche polycristalline.

Les résultats relatifs aux mesures en condition normale révèlent la limite d'efficacité de la technique classique de mesure en dessous de l'épaisseur critique de 100 nm pour les couches TiN.

Pour les épaisseurs inférieures à cette valeur critique, la technique de mesure en incidence réduite conduit à des intensités diffractées à partir de couches minces plus importantes du fait de l'augmentation du volume diffractant, et s'avère plus performante pour définir l'ODF avec de meilleurs coefficients d'erreur.

Cette géométrie conduit à la définition de figures de pôles incomplètes au centre. La zone non mesurée (zone masquée ZM de taille ω) est définie par l'angle d'incidence α_{hkl} et l'angle de Bragg θ_{hkl} considérés: $\omega = \theta_{hkl} - \alpha_{hkl}$.

La modification des logiciels d'analyse disponibles pour le traitement des mesures obtenues par incidence réduite a nécessité la prise en compte de la zone masquée par intégration du paramètre ω , fixé pour toutes les figures de pôles mesurées et traitées. Il semble intéressant à ce stade d'envisager la modification des programmes d'analyse pour prendre en compte une valeur fixée de l'angle d'incidence α . Cette configuration

permettrait de définir l'ODF sur une épaisseur de matériau constante, et d'aborder le problème de la variation de texture en épaisseur.

Les résultats mettent en évidence le compromis qui consiste à augmenter le volume diffractant, en diminuant l'angle d'incidence, et à augmenter la taille de la zone centrale non mesurée de la figure de pôles, qui constitue une perte d'information. La qualité de la définition de l'ODF dépend de ce compromis.

Etant donnée la texture considérée (fibre 111), on peut suggérer une stratégie de mesure qui ne privilégierait pas le centre de la figure de pôles. La grille de mesure des figures de pôles définit ici un nombre égal de cases par couronnes, on pourrait définir une grille où les cases seraient de taille équivalente. Ainsi, la zone centrale serait moins dense en points de mesure, et la perte en qualité d'analyse, relative à la perte d'information, serait moins défavorable aux configurations en incidence réduite.

La sensibilité du critère de qualité (coefficients RP) ne permet pas de conclure de manière décisive sur la correspondance épaisseur-taille de zone masquée à adopter pour une analyse de qualité optimum. La logique, qui prône une taille de zone masquée d'autant plus importante que l'épaisseur est faible, est néanmoins respectée.

Les coefficients d'erreurs sont des paramètres relatifs qu'il s'agit de minimiser pour assurer une analyse satisfaisante. La réduction de l'épaisseur de la couche mince aboutit à une perte de qualité d'analyse pour une configuration de mesure donnée (volume diffractant réduit); une zone masquée plus importante permet en valeurs relatives de réduire la perte de qualité au cours des mesures (volume diffractant augmenté), sans toutefois conduire à un gain absolu sur la qualité de l'analyse (nombre de pôles mesurés réduit).

Les simulations sont basées sur des données idéales construites par superposition d'orientations individuelles constituant une fibre d'axe [111], telle qu'elle a été caractérisée pour le système cubique faces centrées du nitrure de titane pulvérisé, considéré dans cette étude.

Les données expérimentales sont reproduites en considérant les fluctuations d'origine physique aboutissant à l'intensité diffractée recueillie en pratique (facteur de structure relatif au plan cristallographique considéré, variation du volume diffractant, défocalisation, bruit de fond, fluctuations statistiques).

Les résultats d'analyse des figures de pôles simulées permettent de confirmer l'intérêt de l'incidence réduite pour la caractérisation de couches minces. Les analyses les plus

performantes pour les épaisseurs les plus faibles sont obtenues pour les données traitées en incidence réduite.

Pour les simulations les plus complètes (prise en compte du bruit de fond, du volume diffractant, de la fluctuation statistique), les épaisseurs les plus importantes mettent en évidence la perte en qualité d'analyse pour des tailles de ZM croissantes.

L'épaisseur critique, en dessous de laquelle la configuration de mesure en CN n'est plus la plus performante, obtenue par simulation ne correspond pas à l'expérience, mais il s'avère que l'ajustement des conditions de simulation est très délicat pour reproduire les données expérimentales. Le bruit de fond apparaît être un facteur important qui améliore les résultats de simulation. D'autres essais prenant en compte les facteurs non considérés dans cette étude (i.e. défocalisation) pourraient aboutir à une reproduction plus satisfaisante des observations pratiques obtenues sur le nitrure de titane en couches minces.

Bibliographie du chapitre II et III

- [1] H.J.Bunge
Z. Metalkunde, 56, p.872, 1965.
- [2] R.J.Roe
J. of Appl. Phys. 36, p.2024, 1965.
- [3] R.O.Williams
Trans. Met. Soc. Ai 242, p.105, 1968.
- [4] D.Ruer
Methode Vectorielle d'Analyse de la Texture. Thèse de l'Université de Metz, 1976.
- [5] S.Matthies
- Phys. Status Solidi (b) 92, 135, 1979.
- On the basic element of and practical experience with the WIMV Algorithm - an ODF reproduction method with conditional ghost correction, ed. Kallend & Gottstein, ICOTOM 8, The Metallurgical Society, 1988.
- [6] M.Dahms, H.J.Bunge
- The use of the positivity condition in pole figure inversion, ed. Kallend & Gottstein, ICOTOM 8, The Metallurgical Society, 1988.
- Texture and microstructures, 10, p.21, 1988.
- [7] H.Schaeben
Mathematical Modelling of the ODF by the Vector Method of Quantitative Texture Analysis, Phys. Stat. Sol. (b), 123, p.425-434, 1984.
- [8] H.J.Bunge
Mathematische Methoden der Texturanalyse, Akademie Verlag, Berlin 1969.
- [9] H.J.Bunge
Texture Analysis in Material Science, ed. Butterworth, London 1983.
- [10] H.J.Bunge, C.Esling
Quantitative Texture Analysis, ed. DGM, Oberursel 1986.
- [11] C.Esling, C.Tavard
Texture des Matériaux Polycristallins et Description des Symétries, C.R. Acad. Sc. Paris, 274, p.125, 1972.
- [12] C.Esling, E.Bechler-Ferry, R.Baro
Symétrisation of the Texture Fonction by Projectors, Suppl. to Acta Cryst. 1975, A31, Part S3.
- [13] M.Humbert, H.W.Bergmann
A Determination of the Normalization Factor and its Application to the Incomplete Pole Figure Method, J. Appl. Cryst., 13, p.500-504, 1980.

- [14] F.Wagner, M.Humbert, J.Muller, C.Esling
Optimization of Positivity Method in Quantitative Texture Analysis, *Europhysics letters*, 11, p.479-483, 1990.
- [15] F.E.Mellab
Contribution à l'étude des textures de déformation des alliages hexagonaux. Thèse de l'Université de Metz, 1992.
- [16] L.G. Schulz
J. Appl. Phys., 20, p.1030-1033, 1949.
- [17] M.Humbert
Evaluation de certaines erreurs dues à la méthode tridimensionnelle d'analyse des textures, Thèse de doctorat, 1976.
- [18] D.Caillet
Contribution à l'étude des textures des dépôts électrolytiques de zinc et de leur influence sur le comportement mécanique, Thèse de l'Université de Metz, 1992.
- [19] J.J.Heizmann, A.Vadon, Schlatter, J.Bessière
Texture Analysis of Thin Films and Surface Layers by Low Incidence Angle X-Ray Diffraction, *Adv. in X-Ray Anal.*, 32, P.285, 1989.
- [20] Z.Liang, J.Xu, F.Wang
Proceedings of ICOTOM 6, The Iron and Steel Institute of Japan, ed. II, p.1259, Tokyo 1981.
- [21] F.Wagner, M.Humbert
Texture Analysis of Incomplete Pole Figures in Low Symmetrie Cases, *Textures and Microstructures*, 7, pp.115-129, 1987.
- [22] H.Kiessig
Ann. Phys. [5], 10, p.769-788, 1931.
- [23] A. Segmüller
Thin Solid Films, 18, p.287-294, 1973.
- [24] H.E.Göbel
Surface and Thin Film Characterization by X-Ray Structural Techniques, ECS Symposium on Analytical Techniques for Semiconductor Materials and Process Characterization, Berlin, 1989.
- [25] P.Ehrlich
Z. Anorg. Ch., 259, p.29, 1949.
- [26] Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA.

IV. BARRIERES DE DIFFUSION

Ce chapitre situe le rôle du nitrure de titane dans l'industrie microélectronique. Ce matériau, utilisé dans le chapitre III pour étudier l'aptitude à caractériser les matériaux polycristallins en couches minces, apparaît dans la conception de puces et autres circuits intégrés multicouches de faibles dimensions où il est impératif de considérer la fonction de barrière de diffusion.

Dans ces applications, le système multicouches Si/Ti/TiN/Al doit satisfaire une utilisation qui sollicite particulièrement les deux propriétés de conductivité et de diffusion entre le matériau métallique (Al) et le semiconducteur (Si). Elles sont conditionnées dans le système standard de couches par la présence de la barrière de diffusion, et sont connues pour leur dépendance à la microstructure des matériaux déposés en couche minces. Nous rappellerons tout d'abord les fonctions d'une barrière de diffusion, pour aboutir au choix retenu dans l'industrie d'accueil qui correspond à l'utilisation du couple de couches minces de titane et de nitrure de titane.

Nous décrirons ensuite le procédé de pulvérisation cathodique DC-Magnétron couramment adopté pour l'élaboration des couches minces, et plus particulièrement les procédés disponibles pour la réalisation des barrières chez SIEMENS.

Le procédé de déposition s'avère d'un intérêt primordial dans la définition de la microstructure des couches étudiées. A la lueur de nombreuses études concernant les dépôts de nitrure de titane, nous pourrions conclure sur les couches que nous étudierons dans le prochain chapitre, en particulier en ce qui concerne les textures rencontrées et leur dépendance vis à vis des paramètres principaux caractéristiques du procédé de déposition.

IV.1 DEFINITION DES BARRIERES

Le problème de diffusion entre métal et semiconducteur est posé dans la conception des circuits intégrés de dimensionnement toujours restreint (composants VLSI - Very Large Scale Integrated, et ULSI - Ultra Large Scale Integrated). Les matériaux candidats à la fonction de barrière de diffusion sont nombreux. Selon leur nature, ils correspondent à différents principes de fonctionnement, pour définir des interfaces performantes.

La diffusion conditionne la durée de vie des composants, ce qui représente un grand intérêt pour le fabricant. Dans l'industrie, un système de couches est évalué pour ses aptitudes à réaliser une barrière de diffusion en considérant le temps de fonctionnement avant altération des caractéristiques électriques du contact à réaliser (traduit par le MTF - Mean Time to Failure).

IV.1.1 Fonction d'une barrière de diffusion

IV.1.1.1 Principe

La difficulté réside dans le fait que les régions électriquement actives des composants électroniques sont constituées de semiconducteurs, alors que les connections sont composées de conducteurs métalliques.

Dans le cas d'un film d'aluminium pur, qui présente une solubilité faible dans le silicium, le métal aura tendance à dissoudre le silicium (tendance activée par effet thermique, par exemple lors de la déposition), qui pourra ensuite précipiter à l'interface aluminium-silicium après refroidissement. A moins de s'opposer au procédé de diffusion, ce phénomène conduit à la destruction du contact aluminium-silicium, la présence de précipités de silicium entraînant une augmentation de la résistance de contact.

Les composants suivent un développement où des dimensions toujours réduites amplifient le rôle des défauts de structure des matériaux qui favorise l'interaction des éléments du système multicouche.

Dès lors, il est nécessaire de prévenir la diffusion initiale du silicium dans l'aluminium. Une solution initiale proposait le remplacement du métal conducteur par un silicium polycristallin fortement dopé. Cette approche du problème de diffusion n'est cependant pas satisfaisante étant donné la résistivité minimum d'un matériau de ce type ($300\mu\Omega\text{cm}$), qui s'avère trop importante pour les exigences des VLSI/ ULSI.

L'emploi d'une barrière de diffusion s'avère donc nécessaire, et l'on peut se reporter pour des revues de référence aux travaux de M.A.Nicolet, M.Wittmer, J.E.Sundgren ou autres[1-5].

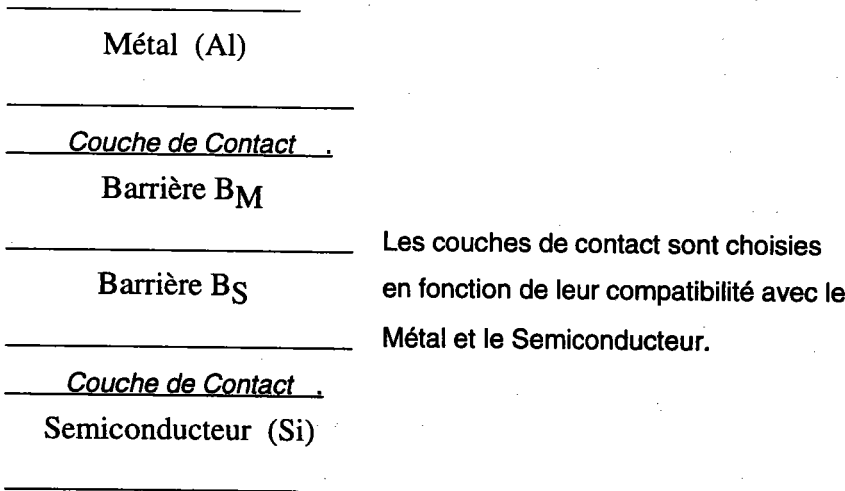
La réalisation de l'interface semiconducteur-métal passe par la séparation des fonctions à réaliser. La première consiste à optimiser la connection électrique métal-semiconducteur. Dans le contact électrique, la barrière doit avoir une faible résistivité.

La seconde consiste à prévenir l'interaction des deux matériaux séparés en minimisant la dégradation de l'interface, tout en prévenant le transfert atomique[6]. Pour répondre aux

spécifications vis à vis de la diffusion, et du contact à réaliser, la barrière doit être chimiquement inerte (pas de réaction avec les espèces en contact, i.e. les atomes du semiconducteur ou du métal). Toutefois, le procédé n'est jamais totalement enrayé. En fait, une diffusion négligeable ou contrôlée, fonction de la cinétique de transport atomique, permet de garantir la durée de vie du système multicouche selon les spécifications définies par le concepteur.

La présence de la barrière de diffusion définit une autre spécification dans la réalisation des contacts, qui concerne l'adhérence, et l'homogénéité mécanique du système multicouche. De bonnes caractéristiques mécaniques du système de couches nécessitent d'avoir une bonne adhésion sous contraintes de temps et de température. Dans cette optique, un coefficient de conductivité thermique proche de ceux des matériaux que sépare la barrière est désirable.

Pour accroître les performances (adhésion, contact électrique), une interface peut être rajoutée: c'est la couche de contact. Les fonctions peuvent être réalisées de manière plus sélective en dissociant la barrière adaptée au métal de celle associée au semiconducteur (B_M et B_S). C'est le principe du tandem de barrières de diffusion qui représente le cas le plus général, selon le schéma suivant:



IV.1.1.2 Barrières monocouches ou multicouches

L'interaction chimique, phénomène prépondérant à l'interface des matériaux, est définie par la thermodynamique. L'énergie libre totale du système peut être minimisée par réaction chimique, aboutissant à la formation d'une nouvelle espèce, dans la mesure où l'énergie libre des atomes dans la nouvelle phase est inférieure à celle dans la phase initiale, avant nucléation.

Le système multicouche est en équilibre chimiquement stable si une variation de composition, de température ou de pression ne diminue pas l'énergie libre totale du système. Dans le cas contraire, une réaction chimique peut apparaître spontanément. Ainsi, le rôle de la barrière est d'interposer une couche qui minimise l'énergie libre du système multicouche: c'est la barrière de réaction.

Dans le cas où l'on recherche la création d'une interface de croissance contrôlée, par formation d'une nouvelle phase entre la barrière et le matériau en contact, on parle de barrière sacrificielle.

Une barrière peut être rendue plus performante vis à vis de la diffusion en bloquant ses voies de diffusion rapides telles que dislocations ou joints de grain, par la présence d'impuretés, d'inclusions; ce sont les barrières dopées.

Selon les principes énoncés, plusieurs solutions ont été développées et industrialisées dans la technologie des semiconducteurs. Les barrières ainsi définies sont classées selon leurs compositions en barrières monocouches, de type sacrificiel ou inerte, ou multicouches, de type sacrificiel ou de contact. Selon leur définition, elles exploitent l'un ou l'autre des principes en particulier.

Les barrières monocouches sont des films polycristallins qui forment, selon leurs natures, des barrières dopées, inertes, monophasées ou multiphasées, elles sont avant tout des barrières de réaction. Le titane a suscité un grand intérêt dans ces applications, ainsi que ses composés (TiC, TiW, TiN) pour son caractère chimiquement stable, et sa faible résistivité. En 1982, Y.Ting et M.Wittmer^[7] présentent un inventaire, riche en alternatives, qui met en avant l'attrait du nitrure de titane. La barrière qui nous intéresse, composé stoechiométrique TiN δ , correspond à la définition de barrière monophasée et inerte, pour la propriété de ce matériau à réagir très faiblement avec les matériaux utilisés pour les applications dans la microélectronique.

Les barrières multicouches sont composées dans le schéma général de films sacrificiels, et de films proposant un comportement mécanique intéressant (couches de contact). Ce sont les barrières tandem. Dans le cas d'une couche sacrificielle, le matériau est sélectionné sur sa compatibilité avec le métal ou le semiconducteur en présence. L'interface créée par dégradation de la couche sacrificielle (fruit de la diffusion privilégiée) doit correspondre aux spécificités électriques de la barrière, et doit être contrôlée pour assurer la durée de vie désirable du composant.

Le système étudié dans ce travail, composé de la couche TiN, associé à une sous-couche de titane en tant que barrière de contact est un exemple de barrière multicouches où l'association est faite d'un matériau chimiquement stable avec un matériau mécaniquement performant et satisfaisant les spécifications électriques.

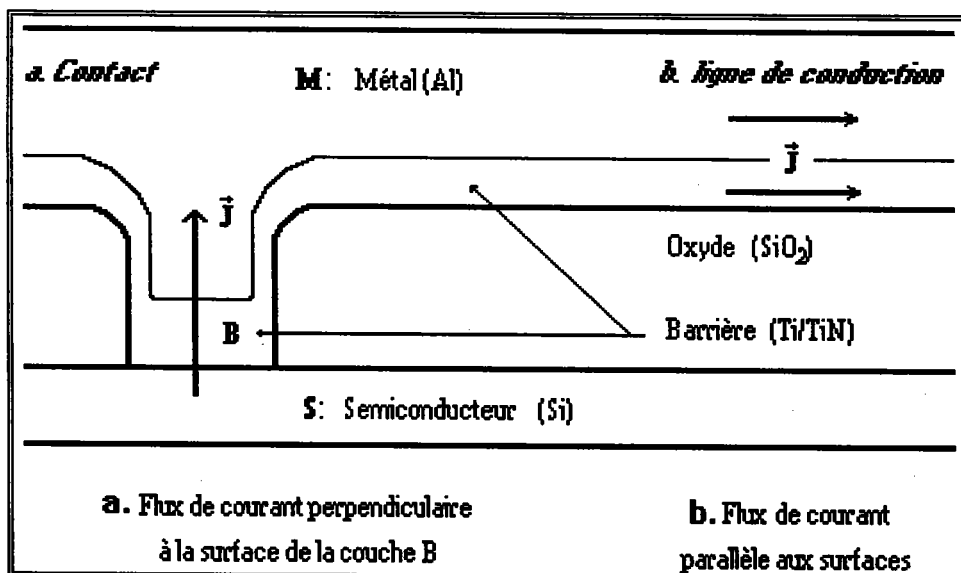
IV.1.2 Propriété électrique

IV.1.2.1 Deux rôles pour la barrière de diffusion

Les deux fonctions suivantes sont en présence dans le cadre opérationnel du composé électronique, elles sont symbolisées dans le schéma qui suit:

a. Au niveau du contact, le flux de courant se fait perpendiculairement à la surface de la couche, selon le schéma ci-joint. La barrière joue son rôle effectif de frein au procédé de dégradation à travers la diffusion des atomes du semiconducteur dans le métal. C'est la situation la plus critique, où la présence de barrière de diffusion est indispensable.

b. Dans les régions des lignes de connection, le flux de courant traversant la barrière de diffusion B est parallèle à la surface de la couche. A ce niveau, les performances des connections formées du conducteur métallique M sont accrues par la présence de B qui joue le rôle de catalyseur, principalement par le fait que cette couche conductrice assure la continuité du flux de courant à travers les connections, tout en maintenant l'équilibre thermodynamique dans le système de couches.



IV.1.2.2 Spécification sur la résistivité

Au niveau des contacts conducteurs, la barrière B réalise les deux fonctions précédentes dans les conditions suivantes:

a. La barrière peut se trouver en contact direct avec le semiconducteur (interface S-B), ou avec le métal (interface B-M). La propriété de transfert électronique est gérée par la conductivité de contact σ_c , qui est liée à la chute de tension dV au contact (pour des tensions $V \approx 0$), pour la densité de courant J . La relation différentielle définissant la conductivité de contact, par unité de surface, est la suivante:

$$\sigma_c = dJ/dV = 1/\rho_c \quad (IV-1)$$

avec dV : chute de tension caractéristique du contact ohmique.

dJ : variation du flux de courant à travers la surface de contact.

Sans considérer de matériau spécifique, nous pouvons évaluer quelles sont les spécificités requises dans les applications courantes. Dans l'exemple des applications aux VLSI, des valeurs raisonnables sont, pour la chute de tension: $V_{Max} = 25mV$, et pour la densité de courant: $J = 10^6 A/cm^2$. Ce qui conduit à une valeur ρ_c correspondante de: $\rho_c = 2.5 \cdot 10^{-8} \Omega cm$. Cette limite maximale de résistivité de contact n'est pas courante; pour les matériaux d'usage classique, l'ordre de grandeur est de $10^{-6} \Omega cm$ [1]. Cet écart traduit le besoin de développement dans le domaine des contacts ohmiques.

b. Dans le second cas présenté paragraphe précédent, la barrière est située entre deux conducteurs métalliques; la chute de tension V est associée au flux de courant considéré uniforme à travers la section A du contact. Pour une épaisseur d de la barrière, la chute de tension à travers celle-ci est égale à $\rho \cdot d \cdot I/A = \rho \cdot d \cdot J$, où ρ est la résistivité du matériau de la barrière, I l'intensité du courant, et J la densité de courant. Pour un seuil maximal fixé de chute de tension V_{Max} , le phénomène à densité de courant fixé est caractérisé par la valeur ρd . Avec les valeurs précédentes, le seuil est défini pour $\rho d = 2.5 \cdot 10^{-8} \Omega cm^2$. L'épaisseur type est de 100nm, et conduit à une valeur de résistivité du matériau inférieure à $\rho = 2500 \mu\Omega cm$. A ce niveau, les matériaux candidats ne sont pas limités aux matériaux métalliques. Des matériaux amorphes (résistivités de $100 \mu\Omega cm$), ou des semiconducteurs polycristallins fortement dopés (i.e. Silicium $\rho > 300 \mu\Omega cm$), peuvent aussi être candidats.

La solution optimale caractérisant les propriétés électriques de la barrière de diffusion doit donc présenter des chutes de tension de même ordre de grandeur, principalement conditionnées par les limites pratiques fixées par les contacts ohmiques.

Il est donc possible de proposer nombre de matériaux satisfaisant aux critères électriques, étant donnée les possibilités complémentaires d'ajuster la composition d'un ou plusieurs éléments de l'ensemble Métal-Barrière-Semiconducteur, ou d'interposer des couches supplémentaires de contact, agissant sur les autres paramètres définissant la complexité du rôle de la barrière, tels qu'adhésion ou stabilité chimique.

Les barrières de nitrure de titane sont très utilisées dans l'industrie microélectronique pour leur polyvalence (barrières pour les systèmes Cu/Si, Au/Si...)[7-9]. Elles sont caractérisées par une température de fusion très élevée (2950°C), qui présume d'une faible diffusion aux températures de fonctionnement des composants, et par des résistivités compatibles avec les performances requises pour ces applications (pour le TiN massif, ρ est de l'ordre de 20 $\mu\Omega\text{cm}$). Les couches de TiN sont généralement déposées par procédé PVD sur une sous-couche de contact, de titane ou autres composés (Ti, TiSi_2), qui satisfait le contact électrique.

IV.1.3 Influence des défauts de structure sur les propriétés physiques des matériaux

IV.1.3.1 Propriété de résistivité

La variation sur les résultats reportés dans la littérature concernant le nitrure de titane en couches minces est importante et s'avère très dépendante des conditions de déposition[2]. Les valeurs les plus faibles sont trouvées pour le composé stoechiométrique[10] (ρ plus faible que pour le titane pur).

Les mécanismes qui définissent la résistivité par le biais de la diffusion des électrons de conduction dans le matériau polycristallin se traduisent par trois aspects:

- les impuretés en inclusion dans le réseau TiN sont des diffuseurs efficaces, principalement l'oxygène (dont la présence peut justifier des valeurs de $10^4 \mu\Omega\text{cm}$ selon certains auteurs[10]).
- un composé non-stoechiométrique présente des sites inoccupés, ou lacunes, soit de titane, soit d'azote dans les sous-réseaux respectifs. Les lacunes et porosités sont des centres de diffusion des électrons dont l'effet est confirmé par l'augmentation de la résistivité lors de la diminution de la densité des couches.
- le troisième aspect concerne la taille des grains et la présence de défauts tels que dislocations ou porosités entre les grains. L'influence est importante, en particulier si la taille des grains ou la distance entre les dislocations est de l'ordre du libre parcours moyen des électrons dans le matériau considéré.

Dans ce dernier cas, la nature du joint de grain est déterminante. Il est conditionné par l'orientation relative des grains voisins qui en définit le degré de désorientation. Un joint de grain associé à un faible degré de désorientation est dense et présente peu de

porosités. Une texture marquée semble donc favorable (par l'influence sur le degré de désorientation) à une faible diffusion des électrons de conduction dans les joints de grains.

En pratique, les couches polycristallines présentent un comportement vis à vis de la conductivité électrique qui satisfait le modèle développé par Mayadas et coll.[11] pour traduire les mécanismes de transferts électroniques au sein des matériaux polycristallins en couches minces. Tous les auteurs[12,13] expriment la prépondérance de la migration électronique aux joints de grain. La résistivité des couches, qui se composent de grains fins, est conditionnée par la microstructure des matériaux.

IV.1.3.2 Propriété de diffusion

Le transfert de matière entre les couches du système étudié est un phénomène complexe de diffusion. Dans cette configuration qui fait intervenir de nombreux paramètres, il ne peut être abordé de manière théorique par l'approche qui permet de lier le flux J à la variation de concentration $\frac{\partial C}{\partial x}$ et qui définit le coefficient de diffusion D selon la 1^{ère} loi

$$\text{de Fick: } J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{IV-2})$$

Le problème de diffusion est abordé en pratique pour assurer le fonctionnement d'un système de contacts ou de connections pour un temps donné. Les expériences conduites reproduisent les configurations utilisées et mettent en jeu les mécanismes de transfert atomiques.

Tout comme la propriété de résistivité électrique, la diffusion est très sensible à la microstructure du matériau considéré. Concernant l'interaction des matériaux, une bonne interprétation du phénomène de diffusion passe dans la combinaison de trois processus de transfert atomique (qui opère chronologiquement). Le premier mécanisme, connu comme le plus efficace, est celui de l'échange le long des surfaces libres en contact qui pourra rapidement aboutir à la formation d'une nouvelle couche d'interface. Le second, qui représente un taux d'échange moins important, opère le long des joints de grain, ou des dislocations qui représentent des passages privilégiés. Le troisième mécanisme concerne la diffusion intragranulaire, le moins important d'après les expériences de diffusion sur les films polycristallins.

L'évaluation du coefficient de diffusion D déterminé par l'expérience dans un système multicomposants intègre tous les processus cités; il est défini par une sommation sur les différentes espèces concernées pondérées par leurs concentrations respectives: $D = \sum_i x_i D_i$

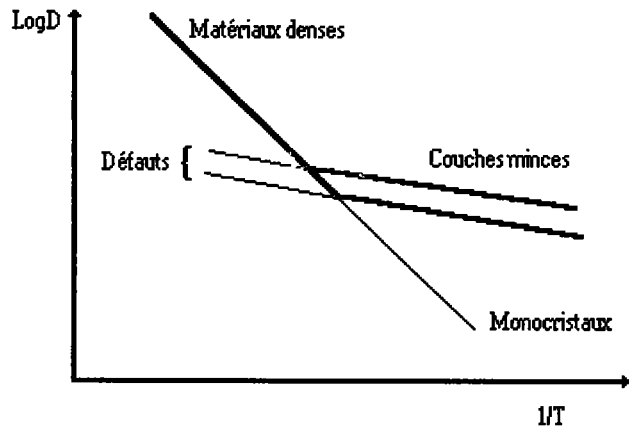
La relation de dépendance à la température est exprimée par la relation d'Arrhenius:

$$D=D_0.\exp(-E_a/kT), \quad (IV-3)$$

où E_a représente l'énergie d'activation, et D_0 le facteur de fréquence.

L'aspect énergétique de la migration atomique, abordé précédemment pour le cas de la diffusion le long des surfaces libres, traduit la prépondérance des procédés de diffusion existants. La dépendance à la température exprime l'évolution de l'équilibre énergétique entre les procédés de transfert atomique qui se comportent différemment sous activation thermique.

Il faut noter que la propriété de diffusion est évaluée par des tests à haute température^[14,15], et extrapolée pour les températures de fonctionnement des composants. L'incertitude est importante, et les erreurs proviennent de la nature des procédés de diffusion qui varient à haute ou faible température^[1]. Le facteur de diffusion D est représenté, dans le schéma ci-joint, fonction de la température.



A température élevée, le procédé de diffusion opère dans le matériau dense (énergie d'activation la plus importante pour le procédé en volume), et peut être extrapolé aux faibles températures pour les monocristaux. A faible température, les défauts de structure contrôlent le procédé de diffusion; c'est le phénomène prépondérant dans les couches minces. De ce fait, la logique place les matériaux monocristallins comme candidats idéaux aux barrières de diffusion^[3]. Leur réalisation laborieuse est malheureusement inhibitrice d'applications industrielles.

L'interposition de la barrière de diffusion garantit la prévention de la diffusion privilégiée le long des surfaces libres du métal et du semiconducteur. Dès lors, les défauts présents dans les couches minces, qui apparaissent en tant que défauts intragranulaires (dislocations, inclusions), ou aux joints de grains (pores, impuretés), deviennent les principaux facteurs de diffusion. La connaissance de la microstructure des couches est alors d'un grand intérêt. Elle est conditionnée par le procédé de déposition, qui doit assurer l'obtention de couches denses, de manière reproductible, et permettre de contrôler la présence d'éléments de contamination qui peuvent être désirés (matériaux dopés). Ainsi, la combinaison des informations sur les microstructures et les

matériaux considérés permet d'aboutir à une meilleure compréhension des réactions aux interfaces des couches minces[16].

En conclusion, le problème posé dans la conception des circuits intégrés de l'interface entre le matériau métallique et le semiconducteur a amené les chercheurs et industriels à développer un système opérationnel incluant le nitrure de titane comme barrière de diffusion, assisté d'une sous-couche de titane pour améliorer les propriétés mécaniques du système, dont l'efficacité sur le plan de la diffusion est confirmée par l'expérience. Les chercheurs[7,17] ont observé à la fois les meilleures caractéristiques électriques (résistivité minimale) et comportement vis à vis de la diffusion pour le composé stoechiométrique. La sous-couche de titane apporte sans aucun doute la cohésion au système multicouche, par une efficacité accrue en terme d'adhérence, et de contact ohmique. Elle influence certainement la morphologie et la nature cristallographique du nitrure de titane.

Les considérations sur les propriétés du matériau, appliquées au problème de la microélectronique, aboutissent aux spécifications regroupées dans le tableau IV-1.

Tableau IV-1: Caractéristiques souhaitables du Nitrure de Titane utilisé comme barrière de diffusion[17]

- Une composition stoechiométrique correcte assure un nitrure de titane chimiquement très stable, de faible résistivité.
- De faibles contraintes compressives évitent la formation de microfissures durant les cycles thermiques (déposition), préviennent des problèmes de contamination en production, assurent de bonnes conditions d'adhésion.
- Une forte densité améliore la stabilité thermique, réalise un matériau de faible résistance, réduit la diffusion aux joints de grain.
- Une bonne capacité à recouvrir les contacts ("step coverage"), sans formation de microfissures, garantit une barrière homogène.
- L'uniformité des couches, apportée par une technologie fiable, assure la reproductibilité des propriétés dans la réalisation des connexions et contacts.

IV.2 ELABORATION DES BARRIERES

Le choix du matériau ne saurait suffire entièrement à la définition et à la sélection de la barrière de diffusion. Nous avons vu que la microstructure du matériau joue un rôle au moins aussi important. Elle est conditionnée par le procédé de déposition employé. Dans cette étude, il est confirmé que la structure observée est caractéristique du procédé de déposition par pulvérisation cathodique. Selon les paramètres fixés, on constate l'influence du procédé sur la nature du polycristal, les défauts dans les grains et aux joints de grain [18,19].

Les procédés actuellement disponibles, dans le domaine de la fabrication ou de la recherche pour les applications aux ULSI, incluent les procédés de déposition physique en phase vapeur (PVD), jusqu'alors utilisés pour la fabrication. Les procédés de déposition chimique en phase vapeur (CVD), sont en développement sur la base de certaines propriétés privilégiées telles que le "step coverage", capacité à recouvrir du matériau déposé, les géométries compliquées des contacts[20]. Le type de procédé qui apparaît jusqu'à présent comme le plus efficace, et qui est de ce fait adopté dans l'industrie, est basé sur le principe de déposition par pulvérisation cathodique de titane pur en atmosphère réactive (mélange gazeux d'argon et d'azote) pour former le nitrure de titane.

La nature et les paramètres du procédé de déposition déterminent le matériau dont les propriétés ont été définies pour satisfaire les spécifications de l'utilisateur. Du fait du large domaine d'applications pour le composé de nitrure de titane, de nombreuses études ont été conduites pour en déterminer les propriétés.

Le procédé PVD actuellement adopté pour l'élaboration des couches tient compte des contraintes économiques imposées dans le contexte industriel, mais correspond surtout à une technique de déposition de mieux en mieux contrôlée. La déposition par pulvérisation cathodique réactive a suivi un développement constant qui permet aujourd'hui d'en assurer un contrôle industriel très satisfaisant.

IV.2.1 Procédé de déposition PVD

IV.2.1.1 Principe

Nous ne rappellerons pas ici en détail les caractéristiques du procédé de déposition par pulvérisation cathodique (cathode magnétron, pulvérisation en mode diode continu), mais les principes de base des procédés commerciaux mis à contribution dans la suite de l'étude.

a. Dispositif de pulvérisation cathodique magnétron :

Le dispositif comprend (figure IV.1):

- l'enceinte à vide (1), équipée du groupe de pompage permettant d'assurer une descente en vide rapide et de contrôler la pression dans l'enceinte.

- l'électrode porte substrat (2), en vis à vis de la cathode, qui est équipée d'un dispositif de chauffage (lampes halogènes ou flux de gaz) et peut être polarisée.

- la cathode (3) (cf. figure IV.2), formée par le matériau métallique à déposer (cible de titane de haute pureté) et polarisée négativement. Elle est refroidie par une circulation d'eau lors de la pulvérisation. et jointe à un dispositif magnétron.

- le dispositif d'introduction des gaz (4), qui se composent d'argon et d'azote, introduits séparément.

- le dispositif de pompage (5).

- le cache substrat (6) pour prépulvérisation du matériau cible.

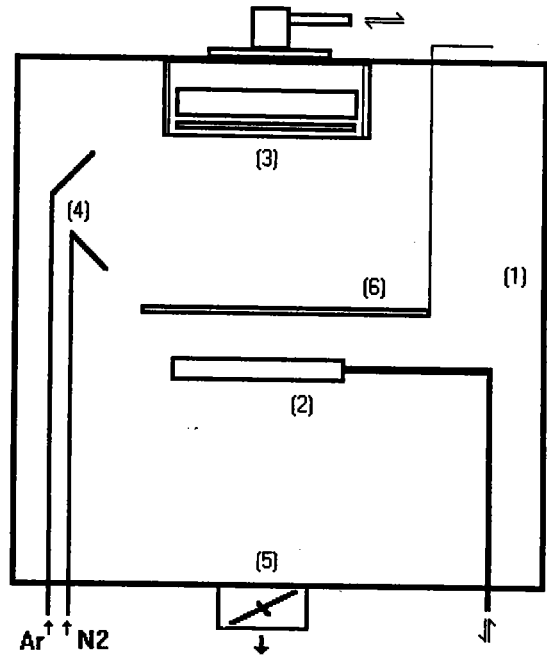


Figure IV-1: Dispositif de pulvérisation cathodique

La cathode magnétron (figure IV.2) favorise la densité d'espèces ionisées (Ar^+) au voisinage de la cible, par la création de lignes de champ magnétique. Elle augmente de

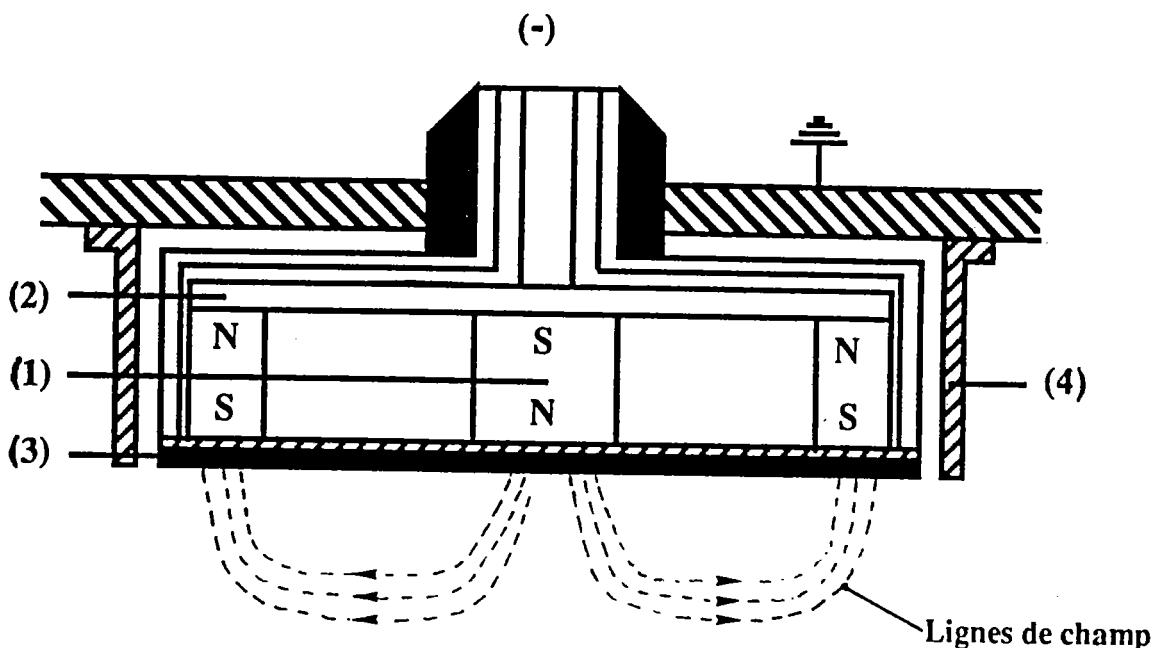


Figure IV.2: Détail de la cathode magnétron

ce fait le taux de pulvérisation et le rendement du procédé. La figure IV-2 visualise les lignes de champs créées par deux aimants de polarité inverse (1) (composants du circuit magnétique fermé par un disque de fer doux (2)), se refermant dans la phase gazeuse sur la cible amagnétique (3). L'écran métallique (4), relié à la masse, permet de localiser la décharge sur la cible.

L'argon, gaz support de décharge, est introduit de manière à favoriser le bombardement de la cible, et donc l'éjection d'atomes de titane. L'azote, gaz réactif, est introduit pour réagir avec les atomes métalliques qui se déposent au niveau du substrat pour former le composé TiN_x .

Le procédé de pulvérisation cathodique, dans sa réalisation industrielle, présente aussi l'intérêt de convenir pour toutes les étapes de la métallisation:

- nettoyage des contacts (par décapage chimique, ou érosion).
- déposition de titane pur.
- déposition du nitrure de titane.
- déposition de l'aluminium, qui peut être allié à du titane ou du cuivre pour améliorer les propriétés de résistance ou de contact.

b. Principe et paramètres pertinents:

Le processus consiste en un bombardement de la cible par les espèces ioniques positives, créées par la décharge entre cible et substrat. Les atomes de titane arrachés réagissent ensuite avec l'azote, contenu dans le mélange gazeux $Ar+N_2$. De nombreuses variantes sont possibles; le film peut être constitué sur un substrat chauffé ou polarisé, pour améliorer ses propriétés de densité et faire varier l'état de contrainte résultant[21]. Le contrôle du procédé peut être délicat. Par exemple, lors de la déposition, l'azote ne réagit pas seulement avec le titane arraché de la cible, mais aussi avec la surface de celle-ci, en modifiant sa nature et le débit de déposition.

Les études sur le sujet font apparaître les spécificités de chaque paramètre de déposition[21,22,23], ainsi que de la nature du substrat[24]. Les caractéristiques de la décharge (puissance cible, type de cathode, distance cible-substrat, polarisation du substrat) définissent les caractéristiques de la couche déposée, en fixant le niveau énergétique des espèces pulvérisées[13,25,26].

Les morphologies obtenues sont aussi dépendantes de la mise sous tension du substrat, dont l'intérêt apparaît particulièrement dans la densification des couches. La composition du nitrure de titane dans la phase TiN_δ stoechiométrique n'est par ailleurs pas sensible à ce paramètre. Pour des polarisations importantes (inférieures à -200V) le

phénomène de repulvérisation des adatoms et la génération de germes sont dominants pour le nitrure de titane qui se forme en cristallites de petites dimensions qui définissent des couches sans orientation préférentielle, souvent associées à de fortes contraintes résiduelles[21].

La température du substrat définit la mobilité des adatoms sur le film en croissance. Selon les références[21,24], une température de substrat T_s supérieure à $\approx 0.3T_m$ (T_m température de fusion du métal déposé) est nécessaire pour augmenter l'agitation thermique des atomes adsorbés et modifier la structure de la couche déposée. Les compositions obtenues, les morphologies, ainsi que les états de contraintes résultants sont très sensibles à ce paramètre de déposition. En particulier, les températures de croissance importantes favorisent la formation de cristallites de taille moyenne plus large (on passe de quelques dizaines de nanomètres à quelques dixièmes de micromètre).

Le contrôle du mélange gazeux s'opère dans le cadre industriel par le biais du paramètre de la pression totale dans l'enceinte au cours de la déposition, et des débits associés aux gaz support de décharge (Q_{Ar}) et réactif (Q_{N_2}). Le paramètre caractéristique noté par la suite r représente le rapport $Q_{N_2}/(Q_{Ar}+Q_{N_2})$. La composition de la couche déposée est particulièrement sensible à ce paramètre qui traduit la pression partielle de gaz réactif disponible pour la formation du composé nitruré[26,27]. Tout comme la température, la composition de gaz représente un paramètre caractéristique et influe de la phase dépôt.

Le procédé PVD, très propre en terme de contamination, est utilisé depuis plusieurs années avec succès. Il requiert un matériau brut sous forme massive, de niveau de pureté toujours plus élevé du fait de spécifications et de dimensionnements très contraignants[28]. Les films de nitrure de titane s'avèrent peu contraint, ce qui garantit la propreté du procédé. D'autres cas (films de PtSi) qui présentent des contraintes plus importantes, illustrent le phénomène de délamination des couches déposées sur les parois de la chambre de déposition qui aboutit au problème de contamination du procédé en cours[6].

IV.2.1.2 Procédés disponibles pour l'étude

La mise en oeuvre de la pulvérisation cathodique à travers une configuration industrielle performante représente un combat de tous les jours dans l'industrie, cadre de cette étude[29]. La cadence de production, la qualité des dépôts (contamination, reproductibilité des propriétés...), la souplesse d'utilisation des solutions proposées rendent la compétition vivante, et nécessitent de la part du producteur un choix basé sur la connaissance de ces solutions.

Ainsi, nous disposons dans cette étude de trois possibilités pour déposer les couches. Tout trois basés sur le principe de pulvérisation DC-Magnétron, les procédés dont la présentation suit, fournissent à l'industriel des solutions techniques séduisantes pour les différentes options proposées.

a. Procédé ENDURA

Le premier procédé de déposition disponible pour la caractérisation et la définition d'échantillons, est un procédé qui était en période d'essai chez Siemens, de la société Applied Materials (ENDURA 5500)[22,29]. Ce procédé automatisé permet de manipuler l'échantillon d'une chambre de traitement à une autre, en suivant le cycle complet de métallisation sans interruption. Un bras articulé déplace le substrat de la phase de décapage dans une première chambre de déposition spécifique au dépôt des barrières. Le titane et nitrure de titane sont déposés après descente de vide inférieure à 10^{-6} Pa (10^{-9} Torr) dans la chambre de déposition. L'échantillon est ensuite déplacé dans une deuxième chambre pour le dépôt de l'aluminium. Un traitement thermique rapide est alors possible dans une troisième chambre. Suivent les étapes de refroidissement et de dépressurisation (compartiments entrée/sortie à 10^{-5} Torr), pour aboutir à la sortie de l'échantillon et au traitement du substrat suivant.

Le principal intérêt de ce procédé réside dans les bonnes conditions de vide obtenues, et dans ses performances en cadence de production, paramètre décisif dans le milieu industriel.

La qualité des dépôts est fonction du matériau cible utilisé (titane pur à 99,99%), et des gaz support de décharge et réactif (argon et azote purs à 99,995%).

Les paramètres pour l'élaboration de barrières "standard" performantes (composé stoechiométrique, état de contrainte minimum, densité maximum, résistivité minimum) sont définis pour la déposition du nitrure de titane, sans polarisation du substrat[22]:

- La puissance de la source est fixée à 8 kW.
- La température du substrat de silicium est maintenue entre 25 et 500°C (valeur standard: 450°C).
- Vide de base dans la chambre de déposition $< 10^{-6}$ Pa (10^{-9} Torr).
- Pression totale dans la chambre de déposition au cours de la déposition TiN fixée à ≈ 0.52 Pa (3.9 mTorr).
- Flux de gaz, ajusté pour une composition stoechiométrique, $r > 0.5$; valeur standard de 0.65 (flux d'argon de 45 sccm, flux d'azote de 82 sccm; flux total: 127 sccm).
- Le temps de déposition est ajusté pour obtenir l'épaisseur désirée (pour les paramètres standard et une épaisseur de 150 nm de TiN: 59 s.).

Pour la déposition de la sous-couche de titane:

- Puissance cible de 1 kW.
- temps de déposition sans gaz réactif: 22s (pour une épaisseur de 30 nm).

b. Procédé BALZERS

Le procédé Balzers "Cluster Line" (aussi connu sous le nom de Galaxy 100) est toujours basé sur le même principe de fonctionnement par pulvérisation cathodique magnétron de titane pur en présence d'azote^[9,22]. Ce procédé récent est similaire au premier cité, ENDURA, mais permet dans sa conception plus de souplesse d'utilisation (structure modulaire). Son mode opératoire, ses performances, et les matériaux déposés sont comparables. Ce procédé a été plus largement exploité dans le cadre de cette étude pour s'intéresser à la caractérisation de la microstructure selon les paramètres de déposition fixés.

Les paramètres de déposition standard sont les suivants:

- Puissance de la source fixée à 5 kW.
- La température du substrat de silicium est maintenue entre 25 et 480°C.
- Vide de base dans la chambre de déposition inférieur à $3 \cdot 10^{-6}$ Pa.
- Pression dans la chambre de déposition au cours de la déposition TiN: ≈ 0.7 Pa.
- Flux de gaz, ajusté pour une composition stoechiométrique, $r > 0.5$ (standard: 0.78: flux total: 20sccm).

c. Procédé ELECTROTECH

Le troisième procédé disponible (ELECTROTECH MS6200^[22]) ne l'a été que pour l'élaboration d'un nombre limité d'échantillons. Il présente la particularité de fonctionner en mode groupé, avec un lot d'échantillons placés sur une table rotative qui place les différents échantillons successivement en vis à vis de la cible. La table tourne à une vitesse maximum de 10 tours par minutes. Les échantillons sont chauffés par induction à 300°C. Le vide avant déposition est voisin de 10^{-4} Pa, ce qui représente une garantie moindre vis à vis de la contamination des couches déposées par rapport aux autres procédés. Pour assurer la qualité de la déposition, la pulvérisation s'effectue à partir d'une cible de titane pur (99.99%), dans un flux dynamique d'argon et d'azote purs (99.995%), pour une puissance de la source de 3 kW. Le flux de gaz est adapté pour l'obtention d'un composé TiN stoechiométrique ($r=0.6$). Ces paramètres ont été testés pour assurer la production de films performants^[23], et doivent servir à l'élaboration d'échantillons standard de référence. Le tableau IV-2 regroupe les caractéristiques principales des trois procédés.

Paramètres pour déposition TiN	Procédé Endura	Procédé Balzers	Procédé Electrotech
Puissance de la source (kW)	8	5	3
Température substrat (°C)	25 à 500	25 à 480	300
Polarisation (V)	0	0	0
Vide de base (Pa)	$< 10^{-6}$	3.10^{-6}	10^{-4}
Pression totale (Pa)	0.52	0.7	0.7
rapport r standard	0.65	0.78	0.6
Spécificités	.échantillon unique .taux de déposition élevé	.échantillon unique .système modulaire	.plusieurs échantillons

Tableau IV-2: Caractéristiques des procédés de pulvérisation cathodique utilisés pour la déposition de la couche de nitrure de titane (valeurs courantes).

IV.2.2 Caractéristiques générales des couches déposées par pulvérisation cathodique.

Ce paragraphe regroupe des remarques générales portées dans la littérature abondante sur la caractérisation des couches de nitrure de titane pulvérisées. Les spécificités relatives aux couches étudiées dans ce travail sont détaillées dans les paragraphes suivants.

La technique de déposition est utilisée dans d'autres applications, en particulier dans l'usage de surfaces de haute résistance à l'usure. Le travail de thèse de L.Combadière^[26] présente une étude approfondie de ce procédé et de la nature des couches de nitrure de titane obtenues, et regroupe les nombreuses observations portées sur ce sujet. Tout comme dans cette étude, les paramètres principaux de la déposition du matériau seront considérés ici à travers la température du substrat, qui caractérise la température de croissance des couches lors de la déposition, et la pression partielle de gaz réactif dans la chambre de déposition, traduite ici par le paramètre r , qui contrôle la nature des espèces réactives agissant sur la cible de titane pour aboutir à la couche formée sur le substrat.

La connaissance directe de la pression partielle d'azote n'est pas possible dans le cadre industriel, et se limite au contrôle des débits de gaz introduits dans la chambre de déposition. La pression partielle d'argon est effectivement directement liée au débit de gaz inerte introduit, et à la vitesse de pompage de sortie. Pour l'azote, la relation de

proportionnalité est effective dans l'hypothèse où la pression partielle de gaz réactif n'est pas influencée par la nitruration de la cible, et où les effets secondaires sont écartés ("pollution" de la cible, effet getter sur les surfaces de la chambre de déposition)[25,26].

Malgré la diversité des résultats obtenus sur les couches de nitrure de titane, on retrouve néanmoins des caractéristiques systématiques, telles que leur morphologie qui est décrite dans le modèle proposé par J.Thornton[18,30], figure IV.3, liant pression du gaz et température de déposition (rapportée à la température de fusion du matériau déposé, toutes deux exprimées en kelvin). Le modèle, tout d'abord proposé par B.Mochan et A.Demchishin[31], ne prenait en compte que la température du substrat, et présentait trois zones:

- Zone 1: consistant en colonnes de grains fins terminées par des surfaces en dôme, est caractérisée en une région de faible mobilité des adatoms.
- Zone 2: structure colonnaire de grains plus gros, avec morphologie de surface plus régulière.
- Zone 3: structure cristalline de grains de taille plus importante équiaxes, similaire aux métaux recristallisés.

L'évolution de la morphologie décrite par Thornton introduit une quatrième zone (Zone T) intermédiaire à la Zone 1 et 2, similaire à la structure interne de la zone 1, plus régulière; la frontière entre ces deux zones évolue de manière non linéaire en fonction de la pression de gaz. Ce modèle met en évidence l'influence de la température du substrat et de la pression sur la morphologie de la couche déposée.

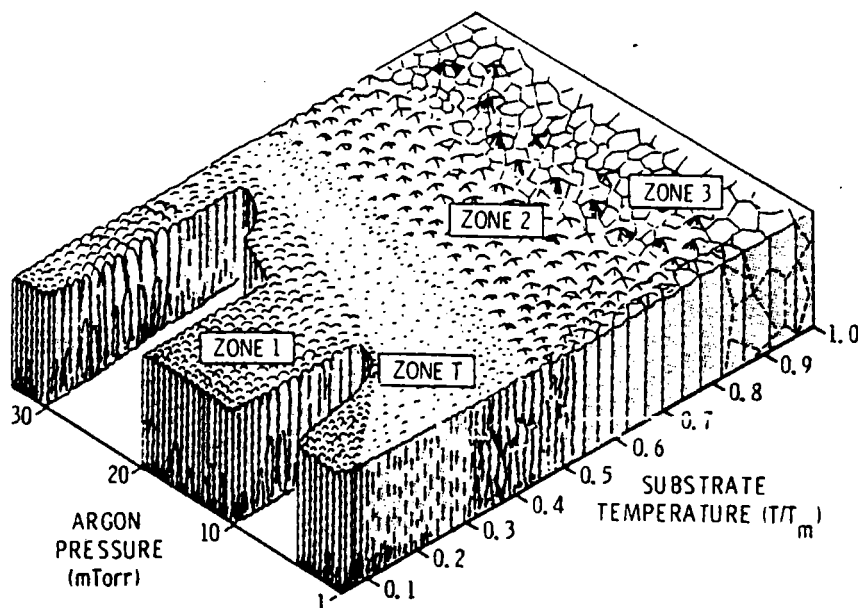


Figure IV.3: Diagramme des zones de microstructures pour un film métallique déposé par pulvérisation cathodique. T est la température du substrat, et T_m la température de fusion du matériau déposé.

Ce modèle présente l'avantage de convenir pour un large éventail de matériaux, amorphes ou polycristallins, et ne se limite pas au procédé de déposition par pulvérisation cathodique[32].

La limite $T_s/T_m > 0.3$ citée plus tôt dans ce paragraphe au sujet du paramètre de déposition fixé par la température du substrat, correspond à une zone de transition (zone T à zone 2) qui n'est pas définie de manière aussi abrupte; cette indication n'est pas à considérer littéralement, elle ne correspond pas à une transition structurale. Néanmoins, la transition dans la morphologie est importante dans l'implication sur les propriétés physiques du matériau. D'autre part, il est important de considérer la nature du substrat pour pondérer l'interprétation du modèle de structures. En effet, la qualité du substrat (structure et orientation) peut justifier une structure dense à grains fins réguliers en dessous de la température de $0.3T_m$ précédemment citée[24].

Les phases présentes dans la couche déposée relèvent plus particulièrement de la pression de gaz réactif. Le phénomène complexe de l'interaction des espèces réactives avec le matériau de la cible[26] définit et conditionne la formation des espèces adsorbées en surface de la couche déposée. Dans le cas du nitrure de titane, la carence en azote atomique ou moléculaire aboutit à l'obtention de couche de titane (cas extrême lors de la déposition sans gaz réactif), ou de composés (i.e. Ti_2N) définis dans le diagramme de phase (figure IV.4). La présence d'azote peut aussi favoriser la nitruration de la cible, et modifier la vitesse de déposition ainsi que la composition du

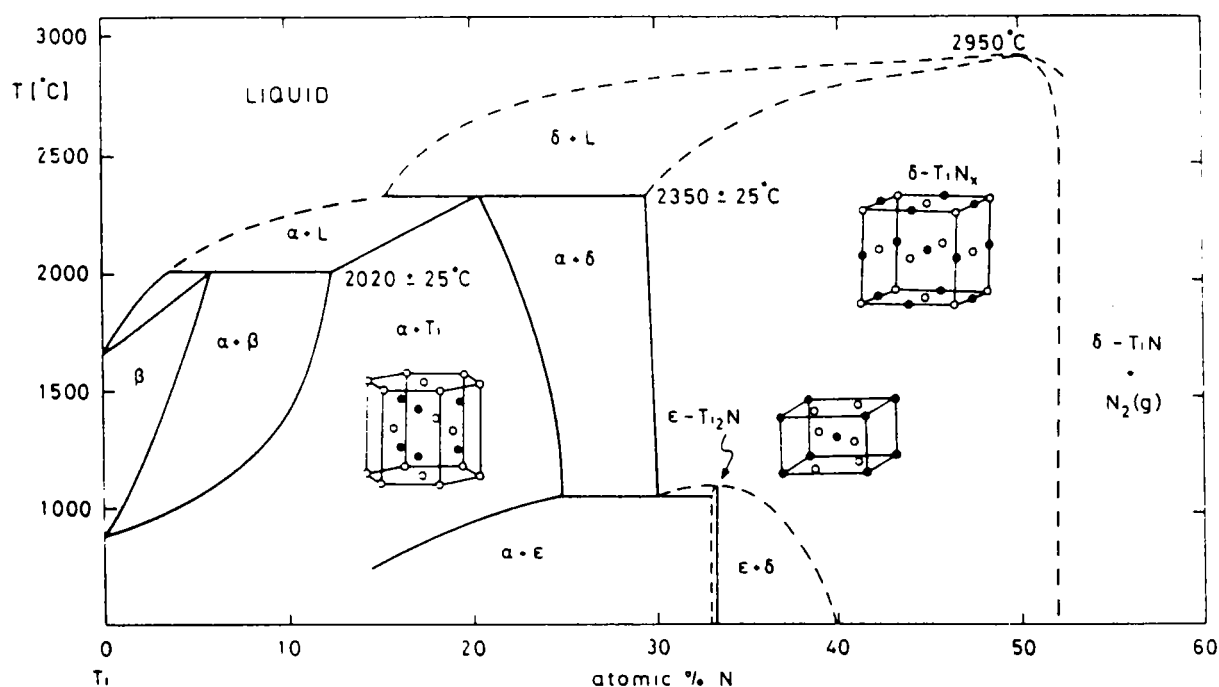


Figure IV.4: Diagramme de phase du nitrure de titane massif selon McClaine et Coppel[33].

nitru de titane. Les travaux ne reportent pas forcément la présence de phase Ti_2N pour une pression partielle d'azote variable correspondant aux phases $Ti\alpha$ puis $TiN\delta$, sans intermédiaire Ti_2Ne [27].

Le contrôle de la microstructure des couches n'est pas défini par des relations simples. La complexité du phénomène actif est basé sur la migration des adatoms, le déplacement des atomes par diffusion, la désorption moléculaire, l'activation des phénomènes par bombardement ionique, l'inclusion des espèces réactives dans le composé et la repulvérisation qui jouent un rôle décisif dans la définition structurale des couches[34,35].

A travers les références, il est possible de constater la variété des couches de nitru de titane obtenues, dans leurs compositions et orientations cristallographiques. Le choix des paramètres de déposition est critique en ce qui concerne la mise en jeu des processus cités qui définissent la nature du matériau déposé. Sundgren[2] reporte des résultats obtenus par plusieurs équipes de chercheurs pour des études faisant varier les températures, les intensités de courant ionique (puissance de la source), ou les tensions de polarisation du substrat. Les orientations préférentielles dans les couches ne sont pas toutes identiques, mais correspondent en majorité à la répartition des plans denses (111) du TiN en parallèle à la surface de la couche.

En parallèle, d'autres paramètres dans le choix de la configuration de déposition (ex: distance cible-substrat[36]) ont été étudiés et peuvent être déterminant dans les orientations préférentielles des couches déposées qui présentent une grande diversité dans la littérature[15,21,25,26,36,37,38].

Dans la comparaison de résultats obtenus sur des couches de nitru de titane directement déposées sur un monocristal de silicium (orienté 100), Hyatt & coll. reportent la disparité des orientations préférentielles observées. La conclusion tirée en est que la dépendance de l'orientation est relative aux conditions de déposition plutôt qu'à la nature et à l'orientation du substrat[39]. Dans cette étude, il apparaît pour la pulvérisation de couches sur un substrat en vis à vis de la cible (configuration classique) une orientation préférentielle des plans (111) parallèles à la surface de l'échantillon.

L'étude des textures est liée à la connaissance de la cristallographie des couches. La caractérisation du réseau cristallin du nitru de titane stoechiométrique par le paramètre de maille est effectuée par analyse des résultats de diffraction qui consiste en l'obtention de diagrammes θ - 2θ . Les valeurs observées sont supérieures dans le cas des couches minces à celle du TiN massif (jusqu'à 0.433 nm pour les films[25], 0.424 nm pour le matériau massif[40]). Les variations sont généralement justifiées par la présence

d'impuretés ou d'inclusions (i.e. atomes d'argon). Manory et coll. proposent une explication basée sur une structure différente du nitrure de titane du type CaF_2 , au lieu de la structure NaCl connue, qui favorise les orientations préférentielles $[111]$ constatées dans les couches aux paramètres de maille les plus importants^[37]. Cette interprétation des données cristallographiques n'apporte cependant pas plus de certitudes dans le contrôle des textures des couches.

L'approche commune dans ces études est basée sur l'interprétation des diffractogrammes θ - 2θ . Le diffractogramme permet effectivement de révéler qu'une proportion de cristallites est orientée telle que les plans $\{hkl\}$ considérés sont parallèles à la surface de la couche étudiée. Une dispersion autour de la normale à la surface, ou une légère désorientation ne sera pas appréciable. Dans quelques cas^[41], les diffractogrammes sont évalués en référence à un échantillon isotrope du matériau considéré, ce qui paraît indispensable pour conclure sur la présence d'orientations préférentielles.

Cette donnée de texture se révèle incomplète par rapport à la définition de la fonction de distribution des orientations cristallographiques qui englobe toute l'information de texture sur les couches polycristallines étudiées (cf. § II). La connaissance de l'ODF est basée sur l'acquisition des figures de pôles $[hkl]$, qui contiennent à la déclinaison nulle l'information de diffraction du diffractogramme à la position $2\theta_{hkl}$.

En définitive, le procédé de pulvérisation cathodique magnétron utilisé pour l'élaboration des couches de titane et de nitrure de titane garantit la production de matériaux de morphologies contrôlées pour des paramètres variables de température et de composition de gaz (en général, les autres paramètres sont fixés). Sur la base des études de microstructure, il semble que les textures observées pour le TiN résultent de l'influence combinée de tous les paramètres de la phase dépôt. Cependant, il n'existe pas jusqu'à présent d'étude complète aboutissant à la connaissance de l'ODF du TiN. En conséquence, aucun résultat n'est disponible à ce jour concernant l'influence de la texture du nitrure de titane dans le comportement des barrières de diffusion.

IV.2.3 Echantillons étudiés

Les barrières de diffusion observées dans le chapitre suivant ont été réalisées à partir des trois procédés détaillés précédemment, pour des paramètres de déposition variables ainsi que des systèmes de couches différents (épaisseurs variables). Elles correspondent aux échantillons présentés dans le tableau IV-2. Ils seront discutés dans la suite de ce travail, suivant les centres d'intérêt abordés.

Déposée sur un substrat de silicium monocristallin cfc orienté (100), recouvert d'une couche naturelle d'oxyde thermique SiO₂ amorphe d'environ 100 nm, la sous-couche de titane dans sa structure hexagonale présente une orientation préférentielle des plans denses de la structure compacte (00.2) parallèles à la surface. Le film est composé de grains très fins sur une épaisseur comprise entre 20 et 30 nanomètres[42].

Une interface amorphe à la surface du substrat a pu être caractérisée dans d'autres cas de déposition de couches de nitrure de titane[43]. Dans cette étude, l'interface avec le substrat se compose de titane, d'azote, de carbone et d'oxygène. L'analyse par spectroscopie Auger des couches qui nous concernent ne présentent pas de présence de carbone ou d'oxygène dans l'interface amorphe (cf mesures caractéristiques §IV3.2). Le phénomène n'est donc pas justifié par une croissance initiale d'un composé de titane de structure amorphe. La couche de SiO₂ est formée en pratique par activation thermique superficielle du substrat placé en atmosphère humide (H₂O).

Au cours de cette étude, l'information sur la composition des gaz dans la chambre de déposition est traduite par le paramètre r , représentant la proportion de gaz réactif dans les gaz introduits: $r = \frac{Q_{N_2}}{Q_{N_2} + Q_{Ar}}$. Les caractérisations effectuées au sein de l'industrie d'accueil[22] permettent d'assurer la composition stoechiométrique du TiN δ pour un rapport r supérieur à 0.5 (figure IV.5), ce qui représente l'un des principaux avantages de la déposition par pulvérisation cathodique magnétron[44]. Les paramètres de déposition correspondants à la fabrication des couches standards assurent un état de contrainte macroscopique résultant variant autour d'une position d'équilibre entre un état en compression et en tension des couches déposées.

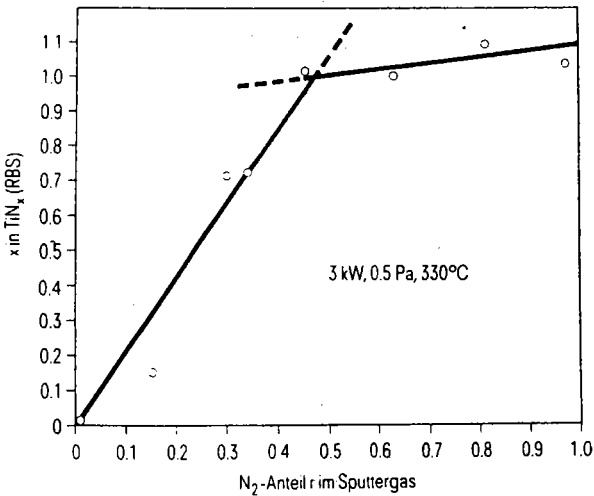


Figure IV.5: Composition du nitrure de titane en fonction de la nature des gaz dans la chambre de déposition, exprimée par le rapport r .

Les couches de nitrure de titane finales relativement denses correspondent toutes à la morphologie décrite par Thornton (Zone T), avec des grains en colonnes, de diamètres de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Les micrographies présentées figures IV.6, IV.7 ont été effectuées par microscopie à transmission sur un échantillon typique.

Dénomination	Composition Ti/TiN (épaisseurs en nm)		Paramètres de Procédé Puissance, r=N ₂ /(N ₂ +Ar), ft (sccm), Temp.
ENDURA			
E	sous couche SiO ₂ 100;		P=8 kW, r=0.65, ft=127, T=450°C
A	0/300		"
B	30/150		"
C	30/300		"
D	30/600		P=8 kW, r=0.8, ft=125, T=450°C
24	30/300		P=6.5 kW, r=0.65, ft=127, T=450°C
22	sous couche SiO ₂ 400:	30/300	P=8 kW, r=0.8, ft=125, T=450°C
23	"		P=8 kW, r=0.65, ft=127, T=450°C
T21	"		P=8 kW, r=0.65, ft=127, T=200°C
T22	sous couche SiO ₂ 100;	20/100	P=8 kW, r=0.65, ft=127, T=300°C
T23	"		P=8 kW, r=0.65, ft=127, T=400°C
T24	"		P=8 kW, r=0.65, ft=127, T=500°C
	"		
ELECTROTECH			
11	sous couche SiO ₂ 100;	0/150	P=3 kW, r=0.6, T=300°C
14		0/300	"
10		30/150	"
13		30/300	"
BALZERS			
1		30/300	P=6 kW, r=0.78, ft=20, T=25°C
2		30/300	P=6 kW, r=0.78, ft=20, T=480°C
N1		20/100	P=5 kW, r=0.7, ft=20, T=25°C
N2		"	P=5 kW, r=0.8, ft=20, T=25°C
N3		0/100	"
N4		20/100	P=5 kW, r=0.9, ft=20, T=25°C
N7		"	P=5 kW, r=0.8, ft=20, T=240°C
N9		"	P=5 kW, r=0.7, ft=50, T=240°C
N10		"	P=5 kW, r=0.8, ft=20, T=240°C
N11		"	P=5 kW, r=0.9, ft=50, T=240°C
N12		"	P=5 kW, r=1., ft=50, T=240°C
N13		"	P=5 kW, r=0.8, ft=20, T=480°C
N15		"	P=5 kW, r=0.9, ft=20, T=480°C
N16		"	P=5 kW, r=0.7, ft=50, T=480°C
N17		"	P=5 kW, r=0.8, ft=50, T=480°C
N18		0/100	"
N20		20/100	P=5 kW, r=1., ft=50, T=480°C
N21		0/9	P=5 kW, r=0.8, ft=20, T=480°C
N22		0/300	"
C1		0/20	P=5 kW, r=0.8, ft=20, T=25°C
C2		0/50	"
C3		0/75	"
C4		0/300	"
C5		0/600	"
D11		100/0	titane seul , r=0, T=25°C
D16		20/100	N7 (échantillon reproduit)
D12	Echantillons pour analyse Auger recouverts d' alliage AlSiCu (800nm) déposé à 180°C, sur les barrières référéncées en parallèle.		N4+Al
D13			N9+Al
D15			N12+Al
D17			N15+Al
D18		alliage déposé après exposition à l'air ambiant	N15+AL (ex-situ)
E18		20/100	P=5 kW, r=0.8, ft=20, T=120°C
E19		"	P=5 kW, r=0.75, ft=20, T=240°C
E20		"	P=5 kW, r=0.85, ft=20, T=240°C
E21		"	P=5 kW, r=0.8, ft=20, T=360°C

Tableau IV-2: Liste des échantillons élaborés pour l'étude

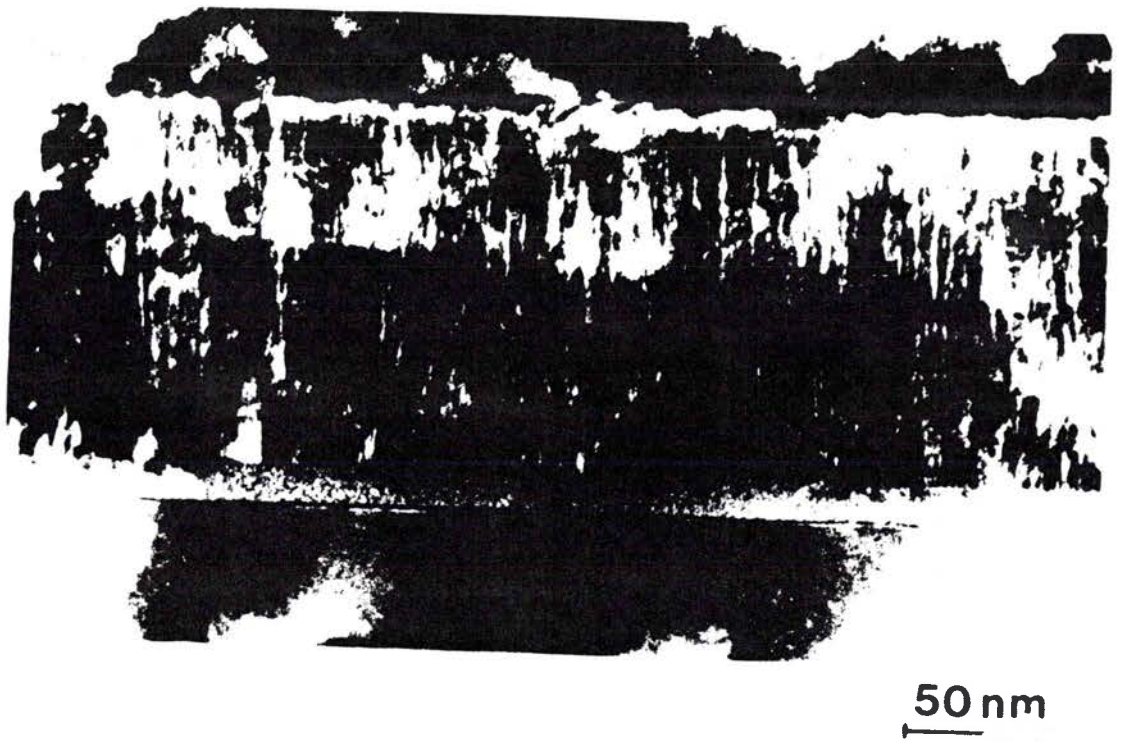


Figure IV-6: Section d'une barrière de diffusion de Ti(20nm)/TiN(100nm) déposée par pulvérisation cathodique sur un substrat monocristallin de silicium.

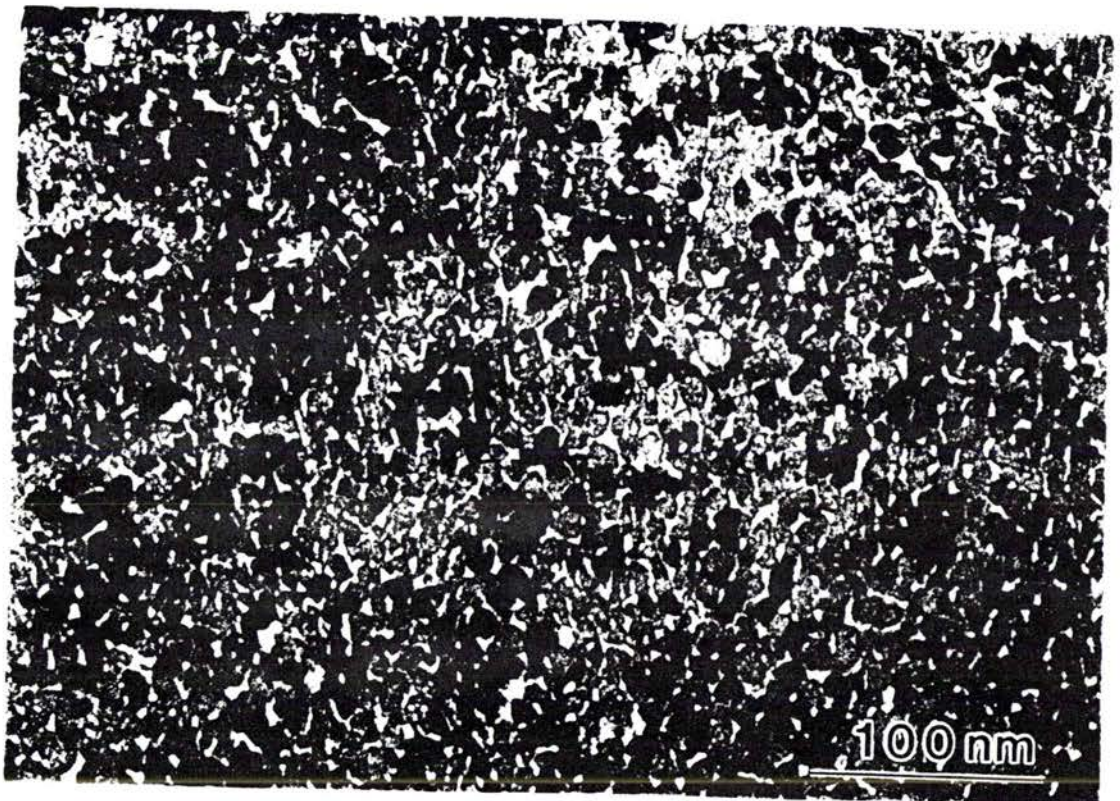


Figure IV-7: Vue plane d'une couche de nitrure de titane faisant apparaître la taille de grain (environ 10nm).

IV.2.4 Données structurales

IV.2.4.1 Structure des mailles de Ti et TiN

Maille du titane:

La maille de titane est une structure hexagonale compacte (figure IV.8) où les atomes occupent les sommets d'hexagones réguliers, de côté a . Ils forment des plans distants de la hauteur de la maille c . Chaque atome a dans son plan six voisins immédiats dont il est séparé par la distance a . Il a de plus 3 voisins dans chacun des plans situés dessus et dessous son propre plan. Il est séparé de ces six atomes par une distance $d = \sqrt{a^2/3 + c^2/4}$. Les paramètres ont pour valeur [jcpds]: $a = 0.295 \text{ nm}$, $c = 0.4686 \text{ nm}$; d'où le rapport c/a de 1.5885 très proche de la structure hexagonale idéale (1.633) où les atomes sont entourés de 12 voisins équidistants.

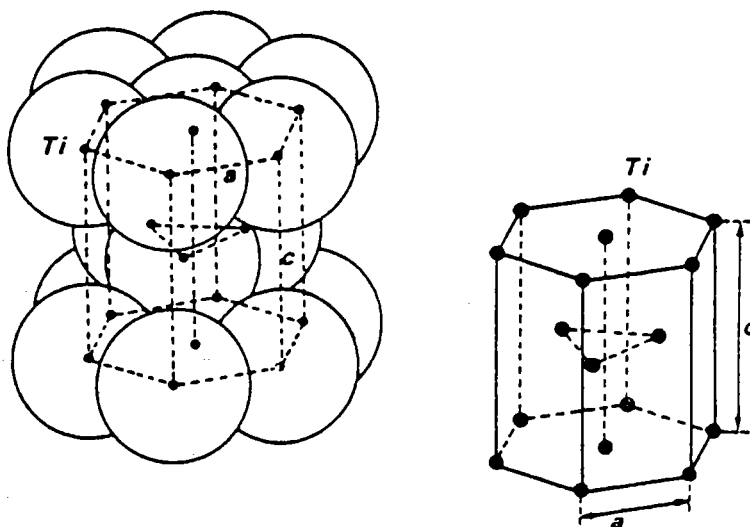


Figure IV-8: Structure hexagonale compacte

Maille du nitrure de titane:

Avant d'atteindre la structure du nitrure de titane TiN , le système titane-azote peut présenter des composés où l'azote forme avec le titane des solutions solides pour lesquelles les atomes d'azote sont distribués au hasard. La présence d'azote dans la maille du titane s'accompagne d'une augmentation des paramètres a et c . Pour un domaine étroit autour de la composition $\text{TiN}_{0.5}$, est définie la phase ϵ du composé Ti_2N de structure tétragonale. Cette phase peut être obtenue lors de la déposition par pulvérisation

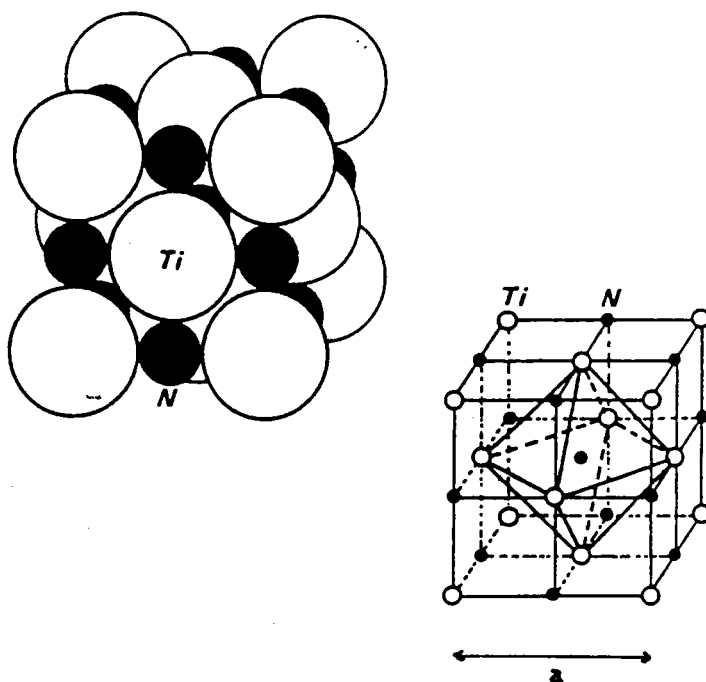


Figure IV-9: Structure cubique faces centrées (type NaCl).

cathodique lorsque la pression partielle d'azote croît progressivement[2], mais n'est pas recherchée dans les nitrures déposés pour l'élaboration des barrières de diffusion.

Le nitrure de titane stoechiométrique est de structure cubique faces centrées (figure IV-9). Il y a alternance régulière d'un atome Ti et d'un atome N. C'est une structure compacte du type NaCl. Cette phase nommée δ peut exister pour un TiN_x où x peut varier dans un domaine relativement large autour de 1[40]. Le paramètre de maille du composé stoechiométrique est donné dans cette référence à 0.424 nm.

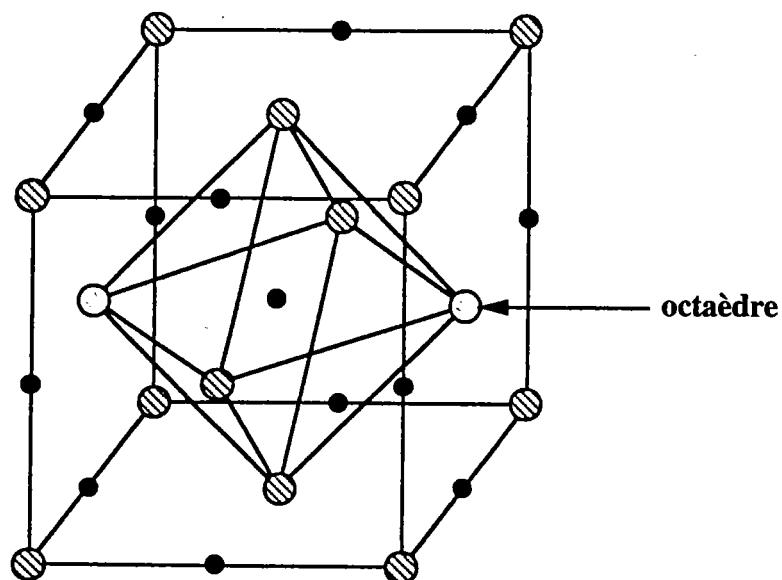
IV.2.4.2 Sites tétraédriques et octaédriques:

Les atomes sont considérés comme des sphères rigides, qui se touchent dans le cas de structures compactes. Ce modèle, dans le cas de la structure hexagonale compacte, permet de définir et de calculer la dimension des interstices tétraédriques ou octaédriques, qui correspondent aux sites inoccupés par les atomes du réseau qui sont situés au centre de 4 atomes voisins (formant un tétraèdre) ou au centre de 6 atomes voisins (formant un octaèdre). Dans le réseau du titane, on peut trouver à la fois des interstices tétraédriques ou octaédriques. Ces derniers représentent la plus grande dimension de site susceptible d'accueillir un atome de faible diamètre (N, ou O).

A partir du modèle de sphères rigides, on peut calculer l'espace vacant susceptible d'accueillir un atome interstitiel, après calcul du rayon atomique du titane ($r_{\text{Ti}}=0.1448$ nm). En comparaison avec le rayon de l'interstice octaédrique de plus grande dimension ($r_{\text{oct.}}=0.061$ nm), on constate que l'inclusion d'un atome d'oxygène ($r_{\text{O.}}=0.066$ nm) ou d'azote ($r_{\text{N.}}=0.067$ nm) ne se fera pas sans dilatation de la maille de titane, ce qui correspond à l'augmentation des paramètres de maille constatée en pratique dans les couches minces.

En ce qui concerne le réseau du nitrure de titane stoechiométrique, les sites octaédriques et tétraédriques sont définis figure IV-10. Les sites octaédriques sont occupés par les atomes d'azote. Le calcul pour les interstices tétraédriques est similaire et fournit pour une dimension fixée par les atomes les plus gros (Ti) un rayon de 0.0388 nm. Du fait de l'écart important par rapport aux rayons atomiques de l'oxygène ou de l'azote, l'éventualité d'une inclusion est très improbable. Lempérière suggère la possibilité d'inclusion d'ions Ar^+ neutralisés dans la maille ainsi déformée[25].

(a)



(b)

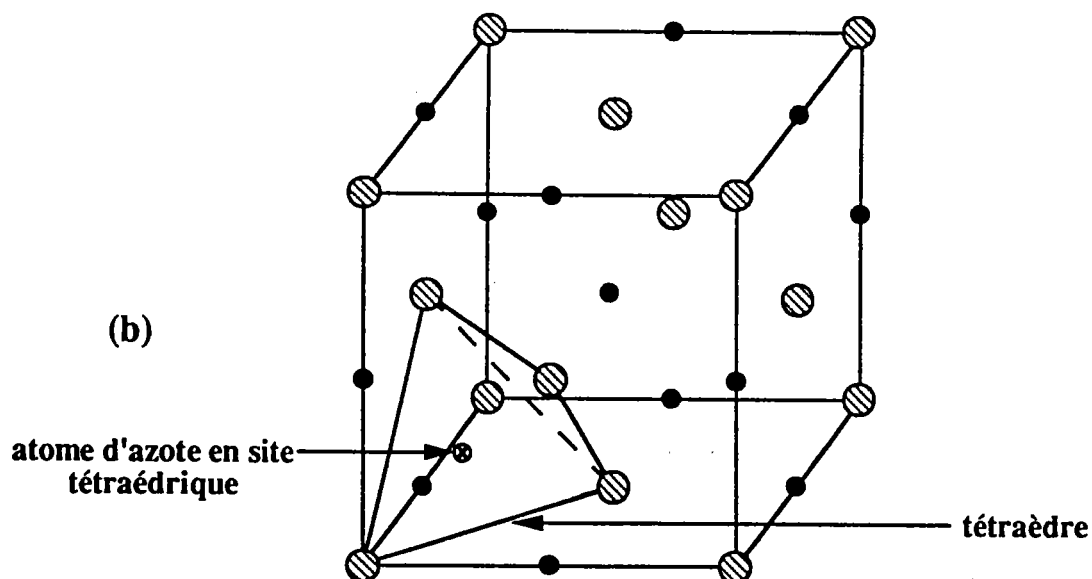


Figure IV-10 : Représentation de la structure TiN₅

(a) Insertion d'azote en site octaédrique

(b) Insertion d'azote en site tétraédrique

⊗ Site de titane occupé

○ Lacune de titane

● atome d'azote en site octaédrique

⊗ atome d'azote en site tétraédrique

IV.2.4.3 Relation entre Ti et TiN

Les structures du titane et du nitrure de titane sont très proches: les plans denses de la structure hexagonale compacte se présentent dans une séquence d'empilement AB AB AB..., alors que la séquence d'empilement du sous-réseau des atomes de titane du cubique faces centrées est ABC ABC ABC.... L'azote peut être incorporé dans les sites octaédriques des deux réseaux, pour former le composé TiN_x (pour le titane stoechiométrique, tous les sites octaédriques sont occupés).

La distance entre les plans denses de titane des deux réseaux sont aussi comparables. Pour la structure hcp, elle est de $c/2$ (0.2343 nm), et correspond pour le cfc à la distance interréticulaire des plans $\{111\}$ (0.2449 nm).

Selon les paramètres de maille des deux systèmes, l'écart relatif aux positions des atomes de titane dans les plans denses $\{00.1\}$ pour le réseau hcp et $\{111\}$ pour le cfc, est de 1.6% (le titane est seul présent dans les plans denses de TiN). C'est en fait la même maille de titane qui est déposée pour le titane ou le nitrure de titane.

Cette correspondance conditionne la relation d'épitaxie entre les deux couches déposées successivement dans le système Ti/TiN^[14].

IV.3 CONCLUSIONS

Les bonnes propriétés du composé stoechiométrique de nitrure de titane ne suffisent pas à garantir la fonction de barrière de diffusion dans les applications microélectroniques sans un contrôle effectif de la microstructure du matériau.

Les propriétés physiques dépendent de la nature structurale du matériau, et sont évaluées, en particulier dans l'application qui nous concerne, à travers la résistivité des couches minces, et la résistance à la diffusion des matériaux conducteur (Al) et semiconducteur (Si) pour lesquels la barrière représente l'interface.

La nature des films polycristallins déposés par pulvérisation cathodique est fortement dépendante du choix des paramètres caractéristiques du procédé de déposition. La température du substrat, ainsi que la composition du gaz support de décharge, mélange d'argon et d'azote requis pour la formation du nitrure de titane, sont les deux paramètres plus particulièrement considérés dans cette étude pour leur forte influence sur la nature des couches obtenues. La composition du gaz support de décharge est traduite ici par le

paramètre r (rapport de débits: $r=Q_{N_2}/(Q_{Ar}+Q_{N_2})$), qui correspond au paramètre de pression partielle de gaz réactif, p_{N_2} , souvent considéré dans les travaux de référence.

La morphologie des couches déposées correspond au modèle proposé par Thornton pour les matériaux pulvérisés. Les limites de zones définies dans ce modèle sont légèrement décalées pour les couches minces. Les couches de nitrure de titane étudiées dans ce travail (déposées à des températures de substrat $T_s < 0.24T_m$) sont caractérisées par des grains fins en colonnes denses sur toute l'épaisseur des couches (zone T du diagramme de Thornton).

Dans les références, on constate en particulier la grande diversité d'orientations cristallographiques reportées pour les couches de TiN élaborées en PVD, selon les paramètres de déposition fixés. Elles sont répertoriées jusqu'alors par les orientations présentes sur les diagrammes de diffraction (diffractogrammes θ - 2θ , mesures classiques en diffraction X). Cette information limitée ne permet pas de définir la texture des couches. Pour obtenir une information quantitative sur la texture, il apparaît nécessaire de mesurer des figures de pôles, et d'en déduire l'ODF caractéristique du TiN pulvérisé.

Les couches élaborées au sein de l'industrie d'accueil présentent néanmoins une microstructure considérée reproductible où les plans denses $\{111\}$ de la structure compacte cfc sont parallèles à la surface. Du fait de la cohérence entre les structures cristallines, la présence de la sous-couche de titane, dont l'orientation préférentielle est généralement reportée telle que les plans $\{00.2\}$ sont parallèles à la surface, peut conditionner la nature du nitrure de titane. Le but du chapitre suivant sera d'apporter une information plus complète sur la texture des couches minces de TiN, et d'exploiter cette information quantitative en parallèle avec les paramètres de procédé, et les propriétés physiques accessibles.

V. CORRELATIONS PARAMETRES DU PROCEDE- CARACTERISTIQUES STRUCTURALES-PROPRIETES DU MATERIAU

Cette étude est motivée par le besoin de caractérisation des barrières de diffusion. Afin d'améliorer la compréhension de leurs propriétés physiques et d'observer l'efficacité du système Ti/TiN en tant que barrière entre le conducteur métallique (alliage d'aluminium) et le semiconducteur (Silicium monocristallin), nous nous intéresserons aux grandeurs physiques caractéristiques de la microstructure des couches étudiées pour constater de l'influence des paramètres de la phase dépôt d'une part, et de l'évolution des propriétés physiques d'autre part.

Nous regrouperons différentes techniques de caractérisation physique fournies par les compétences techniques de l'industrie microélectronique, telles que les mesures sur site de production (mesures "on line") de résistance électrique et d'état de déformation, ou par les outils de laboratoire tels que microscopie électronique, profils de concentration en fonction de la profondeur des couches ("Auger depth profil"), ou diffraction des rayons X. L'outil des textures est vu comme un élément supplémentaire de caractérisation de la microstructure. L'analyse quantitative de la texture des couches est considérée en parallèle aux grandeurs courantes de caractérisation de ces barrières, afin de mettre en évidence les corrélations avec les caractéristiques jusqu'alors disponibles.

Dans un premier temps, nous exposerons le cheminement qui a permis de définir l'ensemble des échantillons traités dans ce travail. Le choix des procédés, des paramètres de déposition, définit des lots d'échantillons qui se sont justifiés dans la chronologie de l'étude par les problèmes traités sous l'aspect des textures. Nous détaillerons ensuite les techniques utilisées pour définir les grandeurs physiques associées aux différentes couches déposées.

Dans une deuxième partie, les résultats caractéristiques de structure sont discutés en fonction de la nature du système de couches considéré (présence de sous-couche de titane ou épaisseurs du nitrure de titane variables), et des paramètres de déposition (température du substrat ou composition du gaz dans la chambre de déposition qui définit la pression partielle d'azote p_{N_2}).

Enfin, à la vue de ces diverses évaluations, il sera possible dans une troisième partie de juger de la pertinence d'une corrélation texture-propriétés physiques, et de la capacité de l'outil de texture à détecter un comportement privilégié des barrières de diffusion.

V.1 DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES STRUCTURALES

Ce paragraphe présente les techniques utilisées pour la détermination des caractéristiques structurales (dimension des cristallites, état de contrainte résiduelle, texture), sur un échantillonnage décrit selon la chronologie de sa définition, conditionnée par l'étude des textures des couches de nitrure de titane.

V.1.1 Choix des Echantillons

L'étude est conduite sur deux lots d'échantillons qui ont été définis dans l'optique industrielle de caractérisation des barrières de diffusion, et la mise en oeuvre des mesures sur couches minces.

Les premières évaluations de texture ont été conduites sur des couches de nitrure de titane telles qu'elles sont définies dans le système multicouche décrit dans le chapitre précédent. Les échantillons sont composés de la sous-couche de titane (20-30nm) et de la couche de nitrure de titane (150 à 600 nm).

La référence aux échantillons est faite selon les dénominations du tableau IV-2. Les premiers échantillons (E-D, ENDURA) ont permis d'optimiser les conditions de mesure adaptées à ces couches fines, en testant les différents montages disponibles, et en définissant le montage final adopté (cf. §III.2), ainsi que d'observer le type de textures rencontrées par la suite sur l'ensemble des couches mesurées.

Les échantillons ont été conçus avec et sans présence de sous-couche de titane, et avec des épaisseurs variables de nitrure de titane pour évaluer la sensibilité de la mesure dans ces différents cas. Par exemple, le problème posé par la diffraction du substrat monocristallin (pics artefacts, cf fig. III-7) a tout d'abord nécessité l'élaboration des échantillons Endura 22, 23, 24, avec une épaisseur d'oxyde importante, pour éviter la diffraction du silicium. Par la suite, l'utilisation du monochromateur s'est avérée la solution efficace au problème.

Après ces essais préliminaires effectués sur les huit premiers échantillons, les essais ont concerné des échantillons provenant des différents procédés de déposition disponibles sur le site de production, afin de constater de différences éventuelles sur les textures des

couches obtenues. Les échantillons Electrotech, et Balzers 1 et 2 complètent ainsi le **premier lot** d'échantillon dans l'étude conduite sur les textures du nitrure de titane.

Après cette évaluation, il est décidé de poursuivre l'étude en concentrant l'analyse sur un procédé uniquement, et de définir des variations plus fines sur les paramètres de déposition, tout en se rapprochant de la définition industrielle des barrières de diffusion (paramètres standards, épaisseurs de couches: Ti 20 nm, TiN 100 nm).

Dans ce **deuxième lot** d'échantillons en provenance du procédé Balzers sont regroupés tous les échantillons qui ont été élaborés en considérant les remarques précédentes, ainsi que les motivations industrielles de caractérisation de procédé. Le procédé concerné était, lors de l'étude, en période de tests chez SIEMENS, et ses performances pour la réalisation de barrières de diffusion le définit comme procédé caractéristique dans les applications industrielles.

Dans cette même optique, quatre échantillons d'une étude préliminaire sur le procédé Endura (avec un lot d'information sur la microstructure: tailles de grain et contraintes) seront considérés: série T (T21 à T24). Ces échantillons ont été précédemment étudiés^[45] pour observer l'influence de la température de déposition sur les caractéristiques des barrières de diffusion.

La disponibilité du procédé a permis d'obtenir, en quatre temps, les séries d'échantillons regroupées dans le tableau IV-2, commençant par les lettres N, C, D, et E. La composition retenue Ti(20nm)/TiN(100nm) correspond au système de couches standard défini pour la barrière de diffusion.

L'intérêt de ces groupes d'échantillons apparaît comme suit:

- le groupe d'échantillons N1-N22 a été défini pour caractériser les paramètres de déposition à travers les variations de la température du substrat T_s et du rapport r des gaz dans la chambre de déposition. Certains échantillons sont déposés sans sous-couche de titane, afin de confirmer les conclusions tirées des premières mesures.
- le groupe d'échantillons C1-C5 a permis de conduire l'étude sur les couches minces et les conditions de mesure en incidence réduite (cf. §II): échantillons sans sous-couche de titane, d'épaisseur TiN variable.
- le groupe d'échantillons D16-D18 a été élaboré pour des mesures ultérieures sur la diffusion (cf. §V.3), sur la base d'échantillons sélectionnés dans le groupe N pour leur particularité de texture. L'échantillon D16 est équivalent à l'échantillon N7 afin de confirmer le comportement particulier de ce dernier vis à vis de la texture. L'échantillon D11 a été élaboré pour vérifier la texture du titane déposé à température ambiante.

- le dernier groupe d'échantillon E18-E21, a été conçu pour des paramètres de déposition très voisins de ceux fixés pour la déposition de l'échantillon N7, afin d'observer une continuité dans les caractéristiques de texture obtenues.

V.1.2 Détermination des tailles de grain

La taille moyenne des grains peut être évaluée par microscopie électronique en transmission de manière fiable, mais le coût et la préparation d'échantillons, fastidieuse pour un grand nombre de mesures, n'était pas envisageable pour l'étude sur l'ensemble des barrières étudiées.

L'information recueillie en diffraction, par le biais de la largeur du pic caractéristique des plans {111}, permet de définir une échelle relative pour une comparaison des échantillons considérés. La procédure courante utilise la formule de Scherrer qui définit une bonne approximation de la dimension K des grains ("taille apparente" des grains, en nanomètres) à partir de la largeur à mi-hauteur L (en radians) du pic de diffraction observé à 2θ , pour une longueur d'onde λ (exprimée en nm):

$$K = A \frac{\lambda}{L \cdot \cos\theta} \quad (V-1)$$

La constante A représente un facteur relatif aux conditions expérimentales de mesure qui fait correspondre l'élargissement du pic considéré (fonction du rayonnement utilisé, de l'élargissement instrumental, de la définition admise pour la largeur de pic) à la taille moyenne des cristallites évaluée dans la direction perpendiculaire aux plans de diffraction. La détermination de l'élargissement réelle du pic est effectuée par étalonnage sur un échantillon de référence pour la position de diffraction donnée (pour le même matériau).

Cette évaluation basée sur la largeur des pics de diffraction présente l'inconvénient d'intégrer l'information relative aux contraintes microscopiques. Les déformations microscopiques peuvent représenter une part importante des effets résultants dans l'élargissement du pic. Valvoda et coll.[46,47] ont mis en évidence ces effets concurrents: l'élargissement de la raie de diffraction est principalement conditionnée par la déformation microscopique dans le cas de couches déposées sur substrat polarisé. Rickerby[48] exprime la contribution relative à la déformation microscopique ϵ de la structure cristalline par la relation:

$$\beta_{\epsilon} = 4 \cdot \epsilon \cdot \tan\theta \quad (V-2)$$

L'élargissement de la raie de diffraction se compose alors des deux termes:

$$\beta = A \frac{\lambda}{L \cdot \cos\theta} + 4 \cdot \epsilon \cdot \tan\theta \quad (V-3)$$

Dans la relation V-1, la déformation microscopique est négligée. Il est donc important de manipuler ces données avec prudence, même dans l'optique de la définition d'une échelle relative, surtout dans le cas de petites variations de K.

Dans cette étude, l'intérêt porté sur les diffractogrammes pour déterminer les orientations préférentielles, ou la localisation des positions de mesure des figures de pôles, n'a pas justifié l'évaluation très précise des raies de diffraction caractéristiques pour chaque échantillon. En particulier, l'étalonnage nécessaire pour la correction des tailles de cristallites évaluées par cette méthode n'a pas été jugée indispensable dans l'optique d'observer l'évolution, et les valeurs relatives du paramètre K. En définitive, les valeurs absolues de la dimension des cristallites sont obtenues pour un coefficient $A=1$. L'estimation est raisonnable en comparaison aux valeurs de références obtenues par microscopie électronique (cf. §V.2.1).

En pratique, les diffractogrammes ont été effectués sur un appareillage spécifique équipé d'un monochromateur avant et d'un compteur linéaire (Position Sensitive Detector) permettant l'obtention rapide du diagramme de diffraction.

V.1.3 Détermination des contraintes résiduelles

L'évaluation standard de l'état de contrainte résiduelle dans la couche superficielle est effectuée à partir de la mesure (sur la chaîne de production) de la courbure des échantillons. Le calcul, aboutissant à la valeur de la contrainte interne dans la couche de nitrure de titane, considère le système global composé du substrat Si, de la sous-couche Ti et de la couche superficielle TiN, ayant pour déformation globale la déflection mesurée. Elle est déterminée par différence des mesures de déflection avant et après déposition des couches pulvérisées, la position centrale de l'échantillon servant de référence.

Basé sur un modèle de déformation dans le domaine linéaire élastique, relatif au substrat monocristallin considéré homogène et d'épaisseur faible par rapport au rayon de l'échantillon, le calcul est conduit en admettant les hypothèses pour un modèle de contraintes biaxiales: la contrainte normale σ_{zz} est nulle. L'hypothèse de la symétrie axiale permet décrire $\sigma = \sigma_{xx} = \sigma_{yy}$, et $\sigma_{xy} = \sigma_{yx} = 0^1$. Les déformations ϵ_{xx} et ϵ_{yy} équivalentes, s'expriment en fonction des contraintes dans le plan selon l'expression:

$$\epsilon = \frac{1-\nu}{E} \sigma \quad (V-4)$$

avec E et ν , Module d'Young et coefficient de Poisson, respectivement.

¹selon un système de coordonnées cartésiennes choisi tel que les directions x et y sont dans le plan des couches, z est perpendiculaire à la surface

Dans cette approche, où l'influence du dépôt dans le comportement mécanique est négligée par rapport à celle du substrat monocristallin, le calcul (voir note de calcul: annexe C) lie la contrainte aux dimensions du système^[49]:

$$\sigma = \frac{1}{3[(1-\nu)/E]} \frac{t_s^2}{t_f} \frac{\delta}{\zeta^2} \quad (V-5)$$

avec: ν : coefficient de poisson pour le matériau substrat.

E : module d'élasticité pour le matériau substrat.

t_s (μm): épaisseur du substrat de silicium.

t_f (μm): épaisseur du film en surface (hypothèse: $t_f \ll t_s$).

δ (μm): déflexion de l'échantillon (écart de déflexion avant et après dépôt).

ζ (μm): distance de l'évaluation en déflexion au centre de l'échantillon.

La formulation est utilisée pour évaluer l'état de contrainte résiduelle sur tout l'échantillon par la relation simplifiée, fonction de l'épaisseur du film et de la déformation de l'échantillon² :

$$\sigma = K \frac{\delta}{t_f} \quad (V-6)$$

avec: K (MPa): coefficient standard pour une configuration donnée,

indépendant de l'épaisseur de la couche de TiN: $K=4.8\text{MPa}$.

Evaluation en diffraction:

La détermination des contraintes internes par observation des pics de diffraction est une technique connue qui présente la difficulté de travailler sur des pics associés à des familles de plans de haute multiplicité, et de pouvoir réflecteur faible. L'étude en diffraction fournit l'information sur les contraintes macroscopiques (décalage du pic de diffraction caractéristique de la déformation liée aux variations de distances interréticulaires) ou microscopiques (traduites en diffraction par la variation des largeur de pics). En général, les analyses conduites sur le nitrure de titane ne prennent pas en compte la texture des couches^[50]. Un calcul rigoureux des contraintes résiduelles considère les constantes élastiques radiocristallographiques du matériau, et la fonction de distribution des orientations^[51]. Dans le cas de couches minces, la technique d'incidence réduite a été adoptée et développée pour l'analyse des contraintes résiduelles prenant en compte la texture du matériau par les chercheurs de Louvain^[52,53].

² Selon les dimensions concernées (épaisseurs de couche de l'ordre de la centaine de nanomètre), et les contraintes calculées (maximales de l'ordre de 2 GPa), les déflexions maximales sont de l'ordre de quelques centièmes de millimètres pour un diamètre d'échantillon de 15cm.

Les essais effectués au cours de cette étude, dans le cas du nitrure de titane étudié avec une source de radiation de cuivre dans les conditions classiques de diffraction, sur les familles de plans cristallographiques (333), $2\theta=141.34^\circ$, ne révèlent aucun pic diffractant. L'étude des plans (422), $2\theta=125.66^\circ$, ne permet pas d'aboutir à une mesure fiable des déformations (80% d'erreur). Le succès dans cette démarche nécessiterait l'utilisation d'une source de radiation moins dure (i.e. source au Cobalt $\lambda=1.7889 \text{ \AA}$) permettant d'observer un pic de diffraction à une valeur 2θ plus importante (valeur maximum limitée par l'appareillage: couramment autour de 170°). L'utilisation d'un rayonnement de ce type présente aussi l'avantage, dans le cas de mesures sur couches minces, d'interroger un volume de matière limité dans la profondeur de l'échantillon.

Contraintes par effet thermique:

La forte dépendance à la température du substrat des contraintes résultantes, après déposition, introduit la notion de l'effet généré par dilatation thermique des couches à travers le cycle de température qui se traduit par un palier à température de déposition, suivi par le retour à température ambiante pour laquelle la déformation est observée.

Le comportement d'une couche soumise à un écart en température ΔT est traduite en terme de contrainte thermique en surface par la relation[50]:

$$\sigma = \frac{E \cdot \Delta\alpha \cdot \Delta T}{1-\nu} \cdot F \quad (V-7)$$

avec: ν : coefficient de poisson de la couche.

E: module d'élasticité de la couche.

ΔT : écart en température au cours du cycle de déposition.

$\Delta\alpha$: écart entre les coefficients de dilatation thermique du substrat et de la couche.

F: fonction de la géométrie (dimensions caractéristiques, nature de l'interface...) et du temps (échange de chaleur).

La contrainte résiduelle thermique participe certainement à la déformation finale du système de couche, mais une évaluation rigoureuse des états de contrainte nécessiterait une analyse plus détaillée sur l'évolution du paramètre de maille pour chacune des couches considérées.

V.1.4 Détermination des textures cristallographiques

L'objectif est de définir la fonction des orientations cristallines selon les définitions présentées dans le chapitre II. L'ODF contient toute l'information sur la texture des couches étudiées, et se traduit par des données quantitatives détaillées dans ce paragraphe. Elles seront prises en compte dans la suite de la discussion en parallèle aux caractéristiques de taille de grain et de contraintes.

La description de texture fait apparaître les spécificités observées pour certains échantillons qui révéleront un intérêt dans la suite de ce travail, lors des corrélations entre paramètres de déposition et caractéristiques de structure (§V.2) ou à travers l'étude des propriétés physiques prises en considération dans le paragraphe V.3.

Les mesures de texture sont définies à partir des données précisées chapitre III (§III.1, III.2); les trois figures de pôles caractéristiques [111], [200], et [220] sont mesurées pour le nitrure de titane dans les conditions normales de mesure (géométrie symétrique: Bragg-Brentano). En effet, les résultats présentés dans le chapitre III confirment que l'évaluation de texture sur l'épaisseur minimum considérée (couche TiN de 100 nanomètres), est satisfaisante dans les conditions classiques de mesure de figures de pôles.

V.1.4.1 Premier lot d'échantillons: premières références et procédés de déposition

Les échantillons concernés par les premières séries de mesures ont permis dans les premiers temps de confirmer les informations qualitatives de textures connues pour les couches TiN déposées par pulvérisation cathodique. Après la mise au point de la méthodologie de mesure, l'obtention de figures de pôles exploitables en terme d'analyse de texture ont permis de définir les premières ODF représentatives, et le type de textures rencontrées. L'étude est précédée de mesures de diffractogrammes pour chaque échantillon. Ils nous renseignent sur l'orientation préférentielle de la sous-couche de titane.

Les considérations générales permettant de définir les paramètres caractéristiques de texture sont décrites ci-dessous et illustrées sur les échantillons du premier lot les plus représentatifs.

Nature de la sous-couche de titane:

Les diffractogrammes nous permettent de relever une information importante sur la couche de titane, jusqu'alors répertoriée d'orientation préférentielle parallèle à la surface de l'échantillon selon les plans {00.2}.

En effet, cette couche très fine sur laquelle il n'a pas été possible d'évaluer la texture par mesure de figures de pôles, présente néanmoins à travers les pics de diffraction apparaissant sur les diffractogrammes une variation sur son orientation principale. Les plans {10.1} sont présents, de manière parfois prépondérante, par rapport aux plans de base de la structure hexagonale. La figure V-1 présente deux diffractogrammes caractéristiques obtenus pour deux échantillons du premier lot: Balzers 1 et 2.

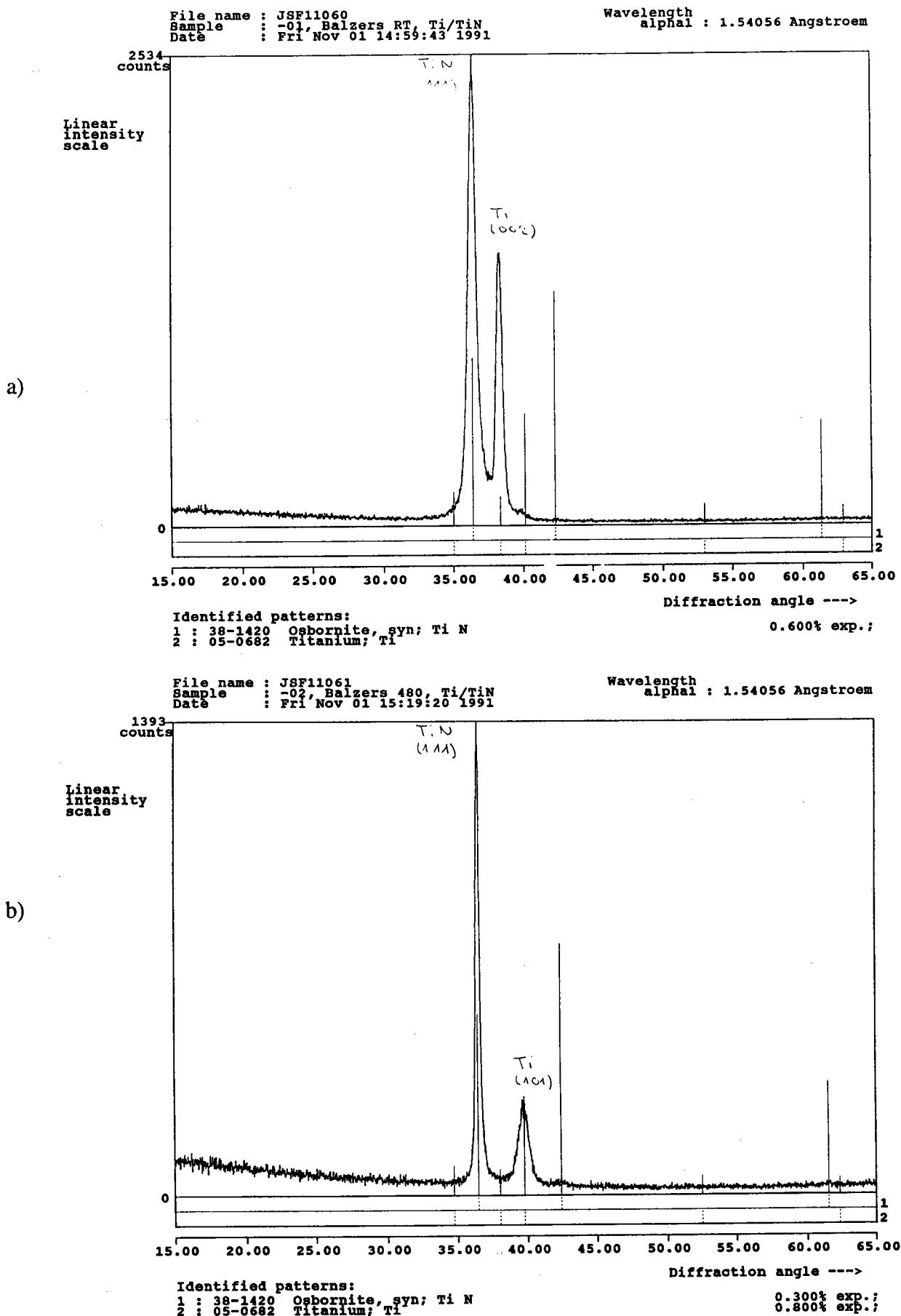


Figure V-1: Diffractogrammes caractéristiques: échantillons Balzers du deuxième lot.
a) Echantillon 1 déposé à température ambiante, b) échantillon 2 déposé à 480°C.

La couche de titane de l'échantillon 1 (déposition à température ambiante) est caractérisée par un pic de diffraction correspondant aux plans {00.2}, alors que l'échantillon 2 ($T_S = 480^\circ\text{C}$) ne comporte que la raie correspondante aux plans {10.1}.

Les observations reportées dans le tableau V.1 concernant la sous-couche de titane sont déduites des diffractogrammes; les orientations sont citées par ordre de prépondérance. Elles font correspondre aux couches déposées aux températures de substrat les plus basses une orientation préférentielle des plans de base {00.2}. Pour les températures les plus élevées, les traces des plans {00.2} disparaissent, au bénéfice des plans {10.1}.

Texture de la couche TiN:

Les diffractogrammes effectués sur la série d'échantillon révèlent la direction cristallographique [111] du nitrure de titane comme orientation préférentielle. On note aussi pour quelques cas la présence d'une très faible intensité de diffraction correspondant aux plans {200} du nitrure de titane parallèles à la surface de l'échantillon (cf fig. III-3).

Les figures de pôles nous informent sur les caractéristiques générales:

- Les couches de nitrure de titane sont orientées de manière préférentielle selon la direction [111] parallèle à la normale à la surface de l'échantillon: la figure [111] est représentative de la texture à symétrie de fibre orientée dans la direction [111] parallèle à la direction normale de l'échantillon (DN). En effet, elle présente un pic central d'intensité importante correspondant à l'information relevée sur les diffractogrammes, et une couronne d'intensité régulière en azimut à une déclinaison de 70.53° .
- Les figures de pôles mesurées sont de même nature que celles présentées précédemment (par exemple figure III-8, III-9). La figure V-2 présente les figures de pôles obtenues pour l'échantillon Balzers 1, et illustre la similitude aux cas rencontrés dans le chapitre III. Il est cependant possible de constater que certaines mesures font apparaître des composantes de diffraction supplémentaires, qui se traduisent par des couronnes supplémentaires, non justifiées par la fibre [111]. La figure V-3 présente les mesures pour l'échantillon Balzers 2, où l'on constate des couronnes supplémentaires.

Le calcul de l'ODF aboutit à la définition de la fonction des orientations représentée par une section à ϕ constant (spécificité de la texture de fibre, illustrée par exemple dans la figure III-12). La figure V-4 illustre les résultats d'analyse des figures de pôles, et de synthèse de la fonction de distribution des orientations, pour les deux échantillons considérés ci-dessus.

La définition de l'ODF confirme que la composante principale de texture est la fibre [111] parallèle la direction DN, pour toutes les couches mesurées. La fonction de

figure [111]

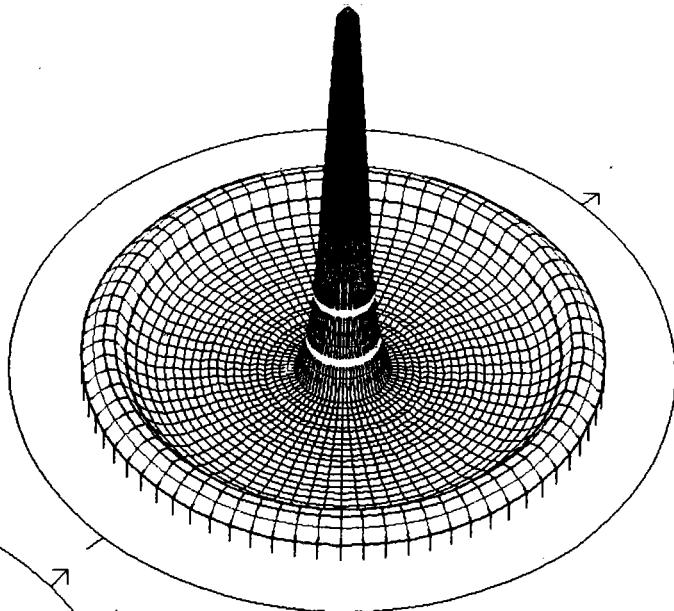


figure [200]

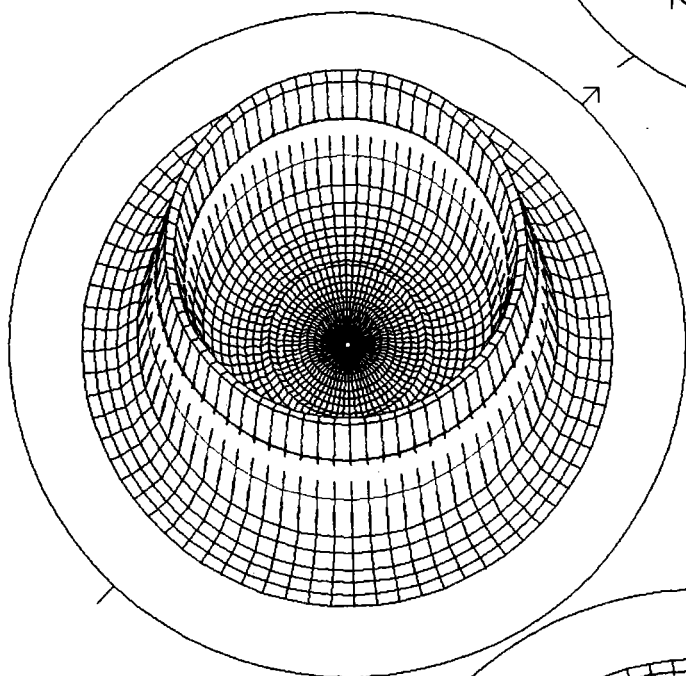


figure [220]

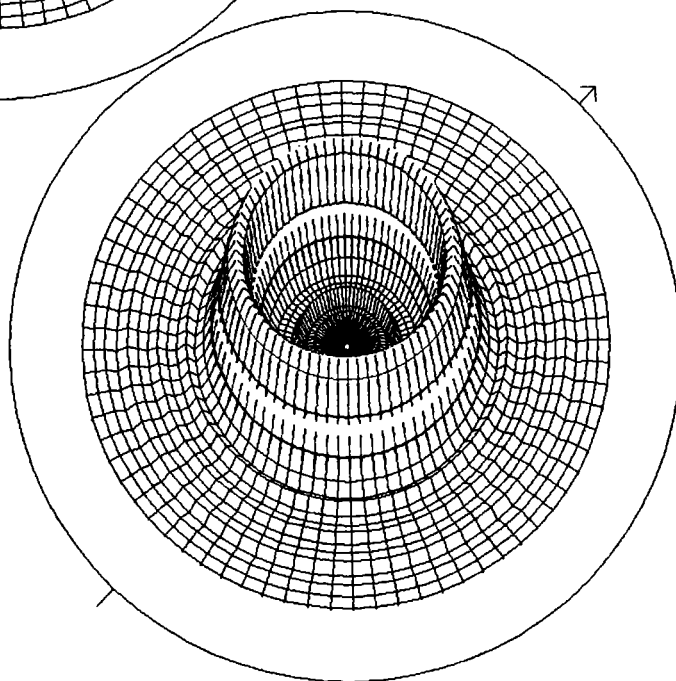


Figure V-2: Figures de pôles mesurées en condition symétrique pour l'échantillon 1 (Balzers) déposé à température ambiante. Fibre [111] du nitrure de titane.

figure [111]

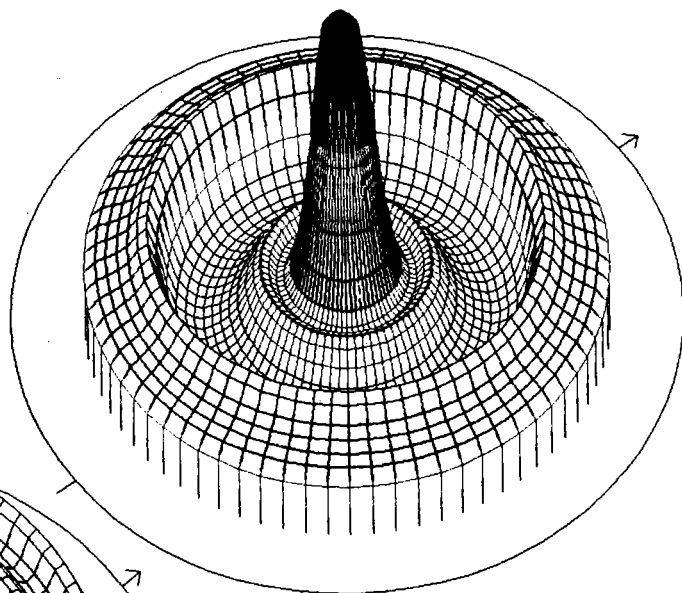


figure [200]

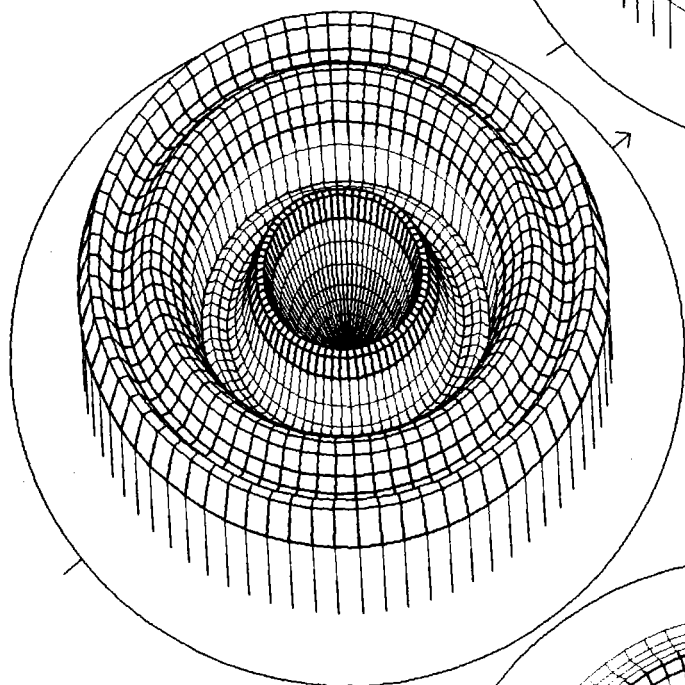


figure [220]

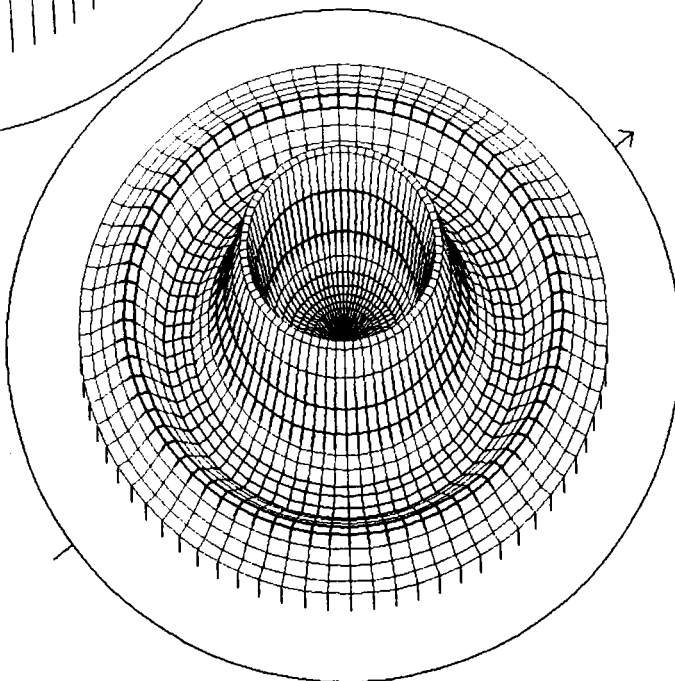


Figure V-3: Figures de pôles mesurées en condition symétrique pour l'échantillon 2 (Balzers) déposé à 480°C. Fibre [111] du nitrure de titane et couronnes supplémentaires.

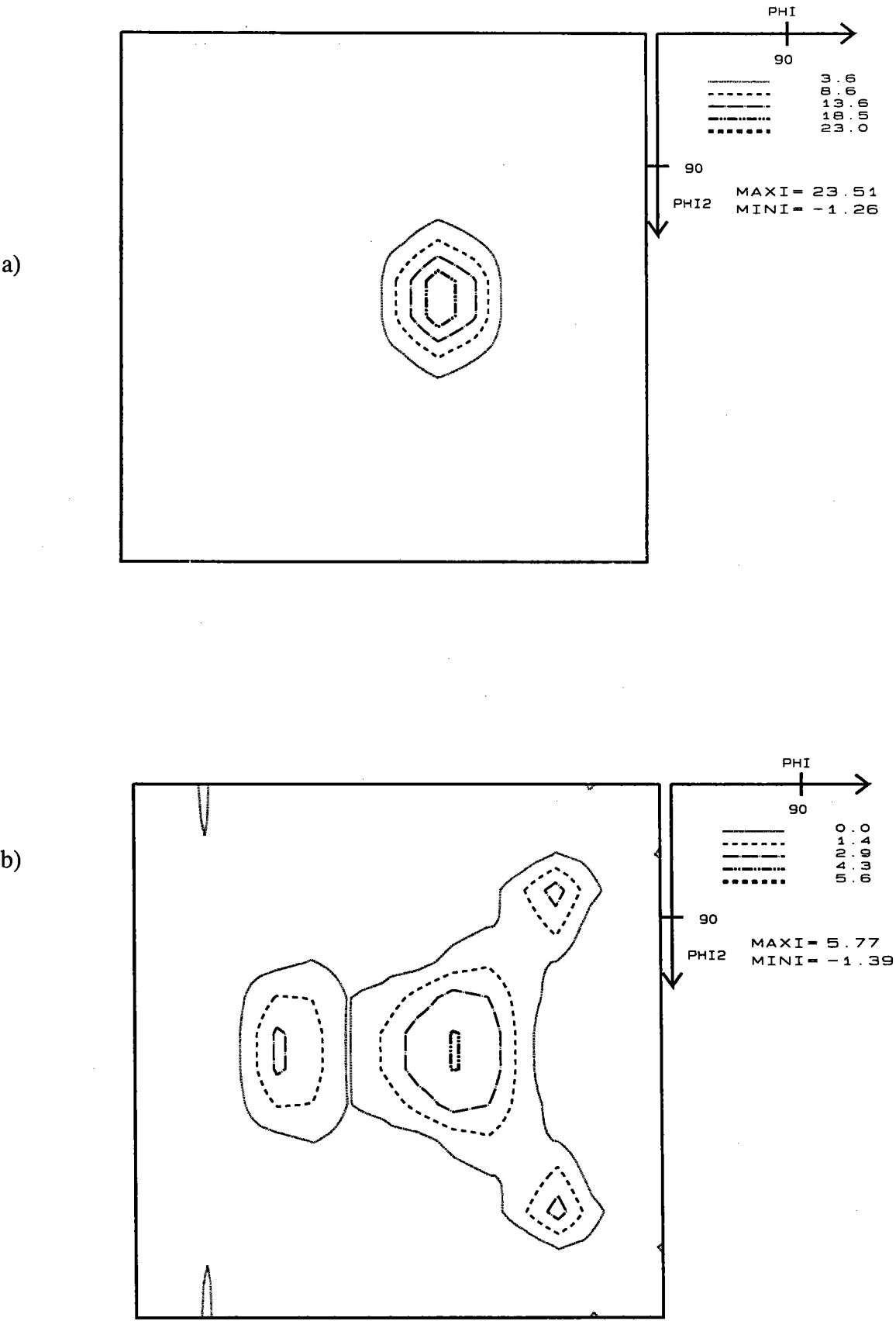


Figure V-4: Fonction de distribution des orientations pour a) échantillon 1, b) échantillon 2.

distribution des orientations est caractérisée par un maximum de densité dans la position $(\phi_1, \phi, \phi_2) = (\phi_1 \text{ quelconque}, \phi=54.73^\circ, \phi_2=45^\circ)$, correspondant à la direction cristallographique $[111]^3$. Le tableau V-1 regroupe l'information relative à l'étape d'"analyse" à travers l'indication de l'indice de texture, des coefficients d'erreur, et de "synthèse" à travers les densités relevées pour l'orientation principale $[111]$.

Présence d'une fibre secondaire:

En accord avec la remarque du paragraphe précédent, les figures de pôles présentent dans certains cas des composantes supplémentaires non justifiées par l'orientation principale $[111]$ parallèle à DN.

L'ODF, illustrée figure V-4 (b) pour le deuxième cas caractéristique, Balzers 2, permet de définir l'origine des couronnes supplémentaires. Elle est caractérisée par un maximum de densité dans la position $(\phi_1, \phi, \phi_2) = (-, 54.73^\circ, 45^\circ)$ correspondant aux plans cristallographiques $\{111\}$. Les trois autres orientations équivalentes $(-, 72.45^\circ, 18.43^\circ)$; $(-, 25.23^\circ, 45^\circ)$; $(-, 72.45^\circ, 71.56^\circ)$ sont relatives à la famille de plans $\{311\}$. La figure V-5 illustre les positions respectives sur la section de l'ODF des directions cristallographiques rencontrées.

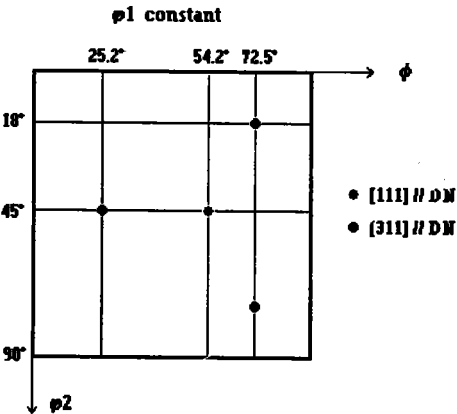


Figure V-5 : Positionnement sur l'ODF des directions $[111]$, $[311]$.

L'ODF ne révèle en aucun cas de densité d'orientation relative à la direction $[100]$. Les mesures effectuées pour les couches de nitrure de titane d'épaisseurs variables (§III.3) présentaient aussi des traces de pics de diffraction pour cette orientation dans les diffractogrammes, sans faire preuve d'une telle orientation dans l'ODF. Cette information n'est pas reproduite dans les figures de pôles recalculées, et ne représente pas une caractéristique de texture des couches TiN.

Les informations contenues dans les figures de pôles correspondent en définitive à la fibre $[311]$ qui représente une densité de distribution toujours inférieure à la fibre $[111]$. Cette dernière représente la composante principale de texture, alors que la fibre $[311]$ ne constitue qu'une fibre secondaire. Elle est quantifiée dans le tableau V-1 en proportion de la densité maximale relevée pour l'orientation principale.

³ Par la suite, on parlera d'orientation $[hkl]$, ou de fibre $[hkl]$, étant entendu que la direction de référence est la direction normale (DN) à l'échantillon.

Echantillon	Epaisseurs couches Ti/TiN (nm)	orientation principale du titane (par ordre)	Indice de texture	Coefficients d'erreur RP0/RP1						Densité 111 (u.r.)	Prés. fibre 311 %
				RP0- 111	RP1- 111	RP0- 200	RP1- 200	RP0- 220	RP1- 220		
E	-/300	-	3,7	84,6	17,5	55,1	9,6	56,5	9,1	6,4	0
A	30/150	10.1+00.2	2,5	9,3	10,3	20	8,8	58,2	9,8	6,8	56
B	30/300	10.1	8	18,4	11,1	43,4	9,6	52,5	13,7	25,8	20
C	30/600	"	10,4	22,4	16,7	54,2	7,2	15,8	7	19,5	10
D	30/300	"	3,2	41,1	2,6	36,8	6,6	44,4	7,6	6,3	50
24	30/300	"	6,4	60,1	18,7	32	9,3	29,1	10,9	13,1	21
22	"	"	2,7	15,1	11,7	16,1	10,8	33,3	18,4	5,3	77
23	"	"	5,2	45,7	19,5	18,9	13,4	26,5	8,7	10,2	37
T21	20/100	00.2+10.1	9	77,1	25,7	41,6	31	97,6	42,3	20,8	0
T22	"	10.1+00.2	1,5	47,1	28,5	40,4	34,8	78,4	27,4	5,3	30
T23	"	10.1	3,2	18,6	15	32,9	24,4	44,6	29,6	7,8	55
T24	"	10.1	3,5	19,8	19,7	22,6	21,7	43	30,5	7,9	56
11	-/150	-	2,7	13,9	5,9	19,7	8,9	73,4	24	5,4	0
14	-/300	-	3,7	39,1	13,3	32,8	13,3	48,1	10	7,7	0
10	30/150	00.2+10.1	17	66,3	17,2	42,2	14,4	128,2	33,1	26,8	0
13	30/300	00.2+10.1	15	61,8	14,6	43,6	7,1	85,3	14	24,4	0
1	30/300	00.2	13,8	54	26,6	78,1	8,4	65,3	20,1	23,5	0
2	"	10.1	3,3	20,4	13,5	15,9	12,8	19,7	18,5	5,6	80

Tableau V-1: Résultats d'analyse de texture sur premier lot d'échantillon (les densités de fibre [311] lues sur l'ODF sont exprimées par rapport aux densités de fibre [111]).

En fait, la fibre secondaire [311] n'est pas caractérisable par simple diffractogramme car la distance interréticulaire de ces plans est de l'ordre de celle des plans {00.1} du substrat de silicium: $d_{\text{TiN-311}}=0.128$ nm, $d_{\text{Si-001}}=0.136$ nm (cf §III.1.2). Le pic de diffraction de l'orientation [311] du nitrure de titane peut être rendu invisible par le pic du substrat monocristallin (pic très intense), si la résolution en 2θ n'est pas suffisante.

Il faut noter que la considération de l'indice de texture est incomplète dans le cas d'une présence de fibre secondaire pour évaluer l'acuité de l'une ou l'autre des deux composantes. En effet, l'indice de texture englobe toute l'information représentée dans la fonction de distribution des orientations, et caractérise le degré d'orientation du polycristal. Il est donc nécessaire de considérer en parallèle les trois paramètres d'indice de texture, et de densités de fibres [111] et [311] pour caractériser la texture des couches TiN.

Ainsi, la caractéristique originale apparaît pour certains échantillons à travers la présence d'une fibre secondaire [311]. L'évaluation est immédiate à partir de l'ODF, et présente l'avantage d'être intégrée sur les données constituées par les figures de pôles.

V.1.4.2 Deuxième lot d'échantillons: Paramètres de déposition

Les mesures concernent les échantillons en provenance du procédé Balzers. Les résultats d'analyse sur les séries N, et E sont globalisés dans le tableau V-2.

Echantillon	Epaisseur couches Ti/TiN	orientation principale du titane	Indice de texture	Coefficients d'erreur RP0/RP1						Dens. 111	Prés. fibre 311
	(nm)	+faible		RP0- 111	RP1- 111	RP0- 200	RP1- 200	RP0- 220	RP1- 220	(u.r.)	% 111
N1	20/100	00.2+10.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N2	"	00.2+10.1	6,1	42,1	11,5	66,8	5,8	53	34,1	14,9	0
N3	-/100	-	3	13,6	3,1	52,9	4,6	43,6	28,6	9,9	0
N4	20/100	00.2+10.1	5	31,9	11,9	155	7,6	46,2	12,8	19,8	0
N7 - (D16)	"	00.2+10.1	14,5	73,4	27,2	71,7	12,6	62,5	31,1	30,7	0
N9	"	10.1+00.2	4,7	18,9	6,8	28,4	3,4	40,4	12,4	12,4	0
N10	"	10.1+00.2	3,7	27,5	7,8	26,5	4,7	37,1	23,5	9,9	0
N11	"	10.1+00.2	3,1	9,6	5,3	18,2	4,7	41,2	18,8	10,9	30
N12	"	10.1+00.2	3,1	13,3	6,1	24,8	2,3	34,5	12,6	5,5	47
N13	"	10.1	3,7	27,3	12,8	32,9	6,5	78,4	17,9	7,9	65
N15	"	10.1	2,9	19,1	10,7	21,2	12,2	36,6	6,9	5,9	80
N16	"	10.1	4,8	23,5	13,1	17,1	5,3	29,9	10,8	19,8	25
N17	"	10.1	3,4	11,6	6,5	21,1	6,1	36,5	6,6	9,4	50
N18	-/100	-	1,7	11,2	6,8	16,4	12,3	33,7	27,9	3	0
N20	20/100	10.1	3,1	13,4	7,7	25,4	8,2	38,5	13,2	6,4	62
N21	-/9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N22	-/300	-	3,3	17,2	8,5	35	6,4	23,4	4,6	16,5	0
E18	20/100	00.2	17,3	52,2	9,9	44,9	4,9	62,7	10	35,7	0
E19	"	00.2 et 10.1	6,6	19,3	3,5	21,8	3,7	43,9	16	17,8	10
E20	"	10.1 et 00.2	3,7	14,4	5,1	15	3,6	36,5	16	10,8	28
E21	"	10.1	2,3	7,1	4,5	17,6	4,9	36,8	10,5	5,9	48

Tableau V-2: Résultats d'analyse de texture sur le deuxième lot d'échantillon (l'orientation du titane est indiquée par ordre de prépondérance, une valeur en italique indique une faible présence).

La figure V-6 présente les figures de pôles [00.2] et [10.1] effectuées sur l'échantillon D11, caractéristiques de la texture de fibre [00.1] très marquée du titane déposé à température ambiante.

Les conclusions du paragraphe précédent se confirment à travers les résultats du tableau V-2, et seront discutées de manière détaillée dans le paragraphe V.2. La remarque sur l'utilisation de l'indice de texture faite précédemment reste vraie: il n'est plus caractéristique de la fibre principale dans le cas d'une présence de fibre secondaire.

Dans la section de l'ODF, il apparaît pour l'échantillon E20 une assez large dispersion autour des orientations secondaires. Les maxima d'intensité sur ces orientations équivalentes ne correspondent plus exactement aux positions relatives à la direction [311], mais tendent vers une orientation [211]. La figure V-7 illustre les positions des orientations équivalentes telles qu'on les retrouve dans l'ODF. Par la suite, nous ne singulariserons pas ce cas isolé, et continuerons à parler de la fibre secondaire [311]. Mais il faudra considérer cette déviation dans la suite de la discussion. Une caractérisation plus fine pourrait intégrer un paramètre supplémentaire représentatif de la dispersion autour de l'orientation dans la section de l'ODF. Le cas singulier de cet échantillon n'a pas justifié cette caractérisation supplémentaire.

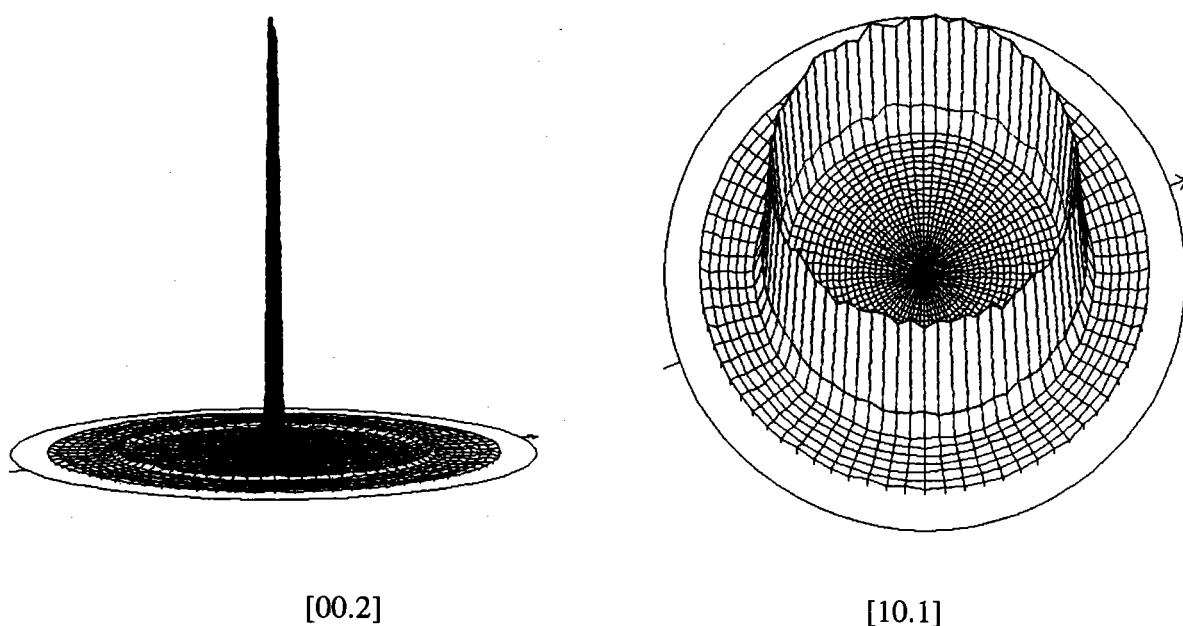


Figure V-6: Figures de pôles [002] et [101] du titane (100nm: D7) déposé sur Si(001).

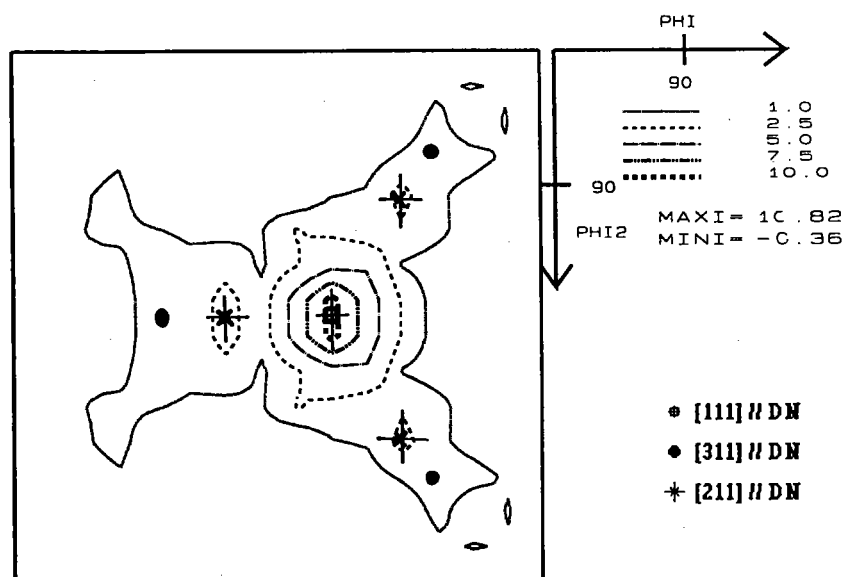


Figure V-7 : Section de l'ODF à ϕ_1 constant pour l'échantillon E20, avec positionnement des différentes fibres: [111], [311], [211].

V.1.4.3 Conclusion

L'étude fournit une information qualitative très importante sur la nature des orientations cristallographiques préférentielles des sous-couches de titane, et permet de définir complètement, par l'analyse quantitative de texture, la fonction de distribution des orientations des couches de nitrure de titane.

La première remarque concerne le titane dont l'orientation préférentielle n'est pas systématiquement telle que les plans denses de la structure hexagonale compacte sont parallèles à la surface. Le paramètre décisif sur l'orientation de la sous-couche de titane semble être la température du substrat lors de la déposition. Pour une température suffisante, qui semble se situer au dessus de 240°C, l'orientation préférentielle constatée sur les diffractogrammes correspond aux plans {10.1} du titane parallèles à la surface.

La définition de la fonction de distribution des orientations pour le nitrure de titane est possible par des mesures et traitements classiques de figures de pôles (dans la configuration symétrique de mesure).

L'ODF fournit une information quantitative qui permet de caractériser directement la densité de fibre principale connue pour le nitrure de titane, selon la direction [111]. On relève la densité d'orientation [111] sur la position $\phi=54.73^\circ$, $\phi_2=45^\circ$ de l'ODF. L'information originale sur le nitrure de titane réside dans la présence d'une fibre secondaire du type [311]; elle est caractérisée en proportion de la fibre principale.

V.2 CORRELATIONS PROCEDE DE DEPOSITION-CARACTERISTIQUES STRUCTURALES DU MATERIAU

La définition complète du matériau en termes de morphologie, de composition, de structure cristallographique nécessite de nombreuses évaluations par des techniques de microscopie électronique, de microanalyse ionique, de spectroscopie d'électrons, ou de diffraction X. Ces domaines de micro-investigation sont relativement lourds tant au niveau économique que de mise en oeuvre, et se justifient à travers un réel apport sur l'identité chimique ou structurale du matériau. En pratique, nous ne pouvons espérer disposer d'une information réellement exhaustive.

Cette partie exploite l'évaluation des caractéristiques de structure des matériaux dans le cadre industriel, qui conduit aux définitions adoptées dans le paragraphe précédent, de tailles de grains et de contraintes résiduelles. Elles sont complétées par la détermination des textures, qui est rarement complètement définie dans les études de référence (l'information se limite à une indication de l'orientation préférentielle). Nous nous intéresserons aux corrélations de ces propriétés avec les paramètres de la phase dépôt, principalement à travers les deux paramètres de température de substrat et de composition de gaz dans la chambre de déposition, mais aussi en fonction des configurations choisies pour l'épaisseur des couches, afin de conclure sur l'influence des conditions de déposition sur les caractéristiques structurales des barrières de diffusion.

V.2.1 Caractéristiques de structure

Ce paragraphe présente les résultats de caractérisation de structure: taille de grain, état de contrainte, et texture, mesurés sur quasiment tous les échantillons; ainsi que les informations disponibles sur quelques échantillons, caractérisant la morphologie (densités de couches, rugosités et épaisseurs réelles).

V.2.1.1 Morphologie

Nous avons pu évaluer par réflectométrie, pour des échantillons ne comportant que la couche de nitrure de titane, d'épaisseur variable et limitée à 100 nm, les densités, rugosités et épaisseurs réelles (cf. §III.1.2, série d'échantillon C).

Ces mesures, bien que restreintes, permettent de qualifier l'homogénéité des morphologies des couches étudiées, et en particulier d'affirmer la nature spécifique du nitrure de titane en couche mince (par rapport au matériau massif) à travers la présence de défauts de structure.

Ainsi, la densité évaluée par réflectométrie est homogène pour les différentes couches et nettement inférieure à la densité du matériau massif "théorique". La densité D_m déduite des mesures de réflectométrie, pour les couches minces TiN est de $\approx 4.9 \text{ g/cm}^3$; la densité D_x , déduite du calcul basé sur l'évaluation du paramètre de maille, pour le TiN massif est de 5.36 g/cm^3 [54]⁴.

Selon ces valeurs, la présence de porosité dans les couches déposées pour cette étude correspond à un écart sur la densité D_x de l'ordre de 10%. Ces porosités se situent aux joints de grain, elles apparaissent sur la vue plane d'une couche de nitrure de titane (cf. zones blanches dans la figure IV-7).

En définitive, nous constatons une bonne homogénéité des morphologies rencontrées. Les couches obtenues sont considérées denses, ce qui correspond à une caractéristique importante du procédé de déposition PVD utilisé.

1.2 Mesures des caractéristiques structurales

Les résultats disponibles sont regroupés dans les tableaux V-3 (échantillons du premier lot) et V-4 (échantillons du deuxième lot). Les tailles de grain en italique sont des valeurs de référence évaluées par microscopie électronique en transmission[42], ou par diffraction avec corrections dans le cas du lot d'échantillon T21-T24[45].

La présentation restitue l'organisation adoptée dans le paragraphe précédent, pour respecter la logique de la démarche qui a permis, à la suite de l'étude des textures, de définir les paramètres pertinents caractéristiques des familles d'échantillons comparables.

Les résultats concernant contraintes et tailles de grain ne sont pas complets sur l'ensemble des échantillons (premier lot d'échantillons). Ils ont été regroupés en fin d'étude, et certaines données se sont révélées difficiles d'accès (i.e. échantillons découpés pour l'évaluation en texture impossibles à évaluer pour la déflexion).

Les tailles de grain déterminées pour les échantillons 13, 1, ou 2 permettent d'évaluer l'écart relatifs aux deux méthodes, qui est de l'ordre de 10%. Les résultats de références sont de toute façon trop limités pour estimer une participation de la déformation microscopique dans les évaluations par diffraction. Ils n'en sont pas moins représentatifs

⁴ La densité théorique est calculée par la formule qui exprime la masse des atomes présents dans la maille élémentaire, rapportée à son volume. Elle représente une référence où aucun défauts de structure inter- ou intra-granulaire ne sont considérés.

d'une échelle relative qui permettra de conduire la comparaison entre les échantillons dans la suite de l'étude.

Les contraintes, estimées à partir de la relation V-6 où l'influence de la sous-couche de titane a été négligée et où l'épaisseur du film correspond à l'épaisseur nominale fournie à la fabrication, fourniront elles aussi une échelle relative pour la comparaison ultérieure.

Ech.	Comp.	T _s (°C)	r	débit (sccm)	σ (10²MPa)	K (nm)	Textures		
							[111] (dens.)	[311] (%111)	IT
ENDURA									
E	-/300	450	0,65	127		40	6,4	-	3,7
A	30/150	450	0,65	127		38	6,8	56	2,5
B	30/300	450	0,65	127		44	25,8	20	8
C	30/600	450	0,65	127			19,5	10	10,4
D	30/300	450	0,8	125			6,3	50	3,2
24	"	450	0,65	127			13,1	21	6,4
22	"	450	0,8	127			5,3	77	2,7
23	"	450	0,65	127			10,2	37	5,2
T21	20/100	200	0,65	127	-6,92	17	20,8	0	9
T22	"	300	0,65	127	-5,64	19	5,3	30	1,5
T23	"	400	0,65	127	-2,04	25	7,8	55	3,2
T24	"	500	0,65	127	3,76	29	7,9	56	3,5
ELECTROTECH									
11	-/150	300	0,6			30	5,4	0	2,7
14	-/300	300	0,6			30	7,7	0	3,7
10	30/150	300	0,6			24	26,8	0	17
13	30/300	300	0,6			24/20	24,4	0	15
BALZERS									
1	30/300	25	0,78	20		22/20	23,5	0	13,8
2	30/300	480	0,78	20		33/40	5,6	80	3,3

Tableau V-3: Résultats de mesures des caractéristiques de structure sur le premier lot d'échantillons.

Ech.	Comp.	T	r	débit	σ	K	Textures		
		(°C)		(sccm)	(10²MPa)	(nm)	[111]	[311]	IT
BALZERS							(dens.)	(%111)	
N1	20/100	25	0,7	20	-9,3	-	-	-	-
N2	"	25	0,8	20	-9,6	11	14,9	0	6,1
N3	-/100	25	0,8	20	-9,6	13	9,9	0	3
N4	20/100	25	0,9	20	-10,6	12	19,8	0	5
N7	"	240	0,8	20	-8,4	14	30,7	0	14,5
N9	"	240	0,7	50	-2,5	16	12,4	0	4,7
N10	"	240	0,8	50	-2,7	15	9,9	0	3,7
N11	"	240	0,9	50	-2,8	15	10,9	30	3,1
N12	"	240	1	50	-3,2	15	5,5	47	3,1
N13	"	480	0,8	20	2,2	20	7,9	65	3,7
N15	"	480	0,9	20	0,2	19	5,9	80	2,9
N16	"	480	0,7	50	3,5	24	19,8	25	4,8
N17	"	480	0,8	50	4,4	21	9,4	50	3,4
N18	-/100	480	0,8	50	-0,6	23	3	0	1,7
N20	20/100	480	1	50	4,7	20	6,4	62	3,1
N21	-/9	480	0,8	20	-16,5	-	-	-	-
N22	-/300	480	0,8	20	2,7	25	16,5	0	3,3
C1	-/20	25	0,8	20	-21,4	<6	-	-	-
C2	-/50	25	0,8	20	-14,6	11	2,8	0	1,5
C3	-/75	25	0,8	20	-12,4	11	4,6	0	2,2
C4	-/300	25	0,8	20	-4,8	15	18,1	0	8,4
C5	-/600	25	0,8	20	-2,6	17	26,7	0	14,4
E18	20/100	120	0,8	20	-9,9	14	35,7	0	17,3
E19	"	240	0,75	20	-7,9	15	17,8	10	6,6
E20	"	240	0,85	20	-6,84	15	10,8	28	3,7
E21	"	360	0,8	20	-6	16	5,9	48	2,3

Tableau V-4: Résultats de mesures sur le deuxième lot d'échantillons (Balzers).

V.2.2 Influence des paramètres de la phase dépôt

Pour étudier l'influence des paramètres de dépôt sur les caractéristiques des couches déposées, nous considérons isolément un seul paramètre du procédé variable, les autres étant fixés.

Les différents échantillons élaborés nous permettent de définir quatre groupes de systèmes comparables caractéristiques d'un paramètre du procédé, sur les deux lots d'échantillons confondus.

La première série de comparaison concerne la présence de la sous-couche de titane. Nous disposons d'échantillons déposés avec ou sans couche de titane, pour des paramètres de déposition identiques.

La seconde série concerne des échantillons déposés dans des conditions identiques, pour des épaisseurs de couche de nitrure de titane variable. Les échantillons utilisés dans l'étude des mesures de figures de pôles en incidence réduite (§ III) en font partie.

Les deux séries d'échantillons suivantes concernent les paramètres de déposition à proprement parler, en terme de température de substrat (T_s), et de composition du gaz ($r = \frac{Q_{N_2}}{Q_{N_2} + Q_{Ar}}$), qui correspond à la pression partielle d'azote (qui n'est pas contrôlée directement dans cette étude). Les autres paramètres du procédé de la phase dépôt sont considérés constant (puissance de la cible, pression totale dans la chambre de déposition...). Les résultats sont regroupés et discutés dans cet ordre dans les quatre paragraphes qui suivent.

V.2.2.1 Influence de la présence de sous-couche de titane

Nous disposons dans ce cas des cinq couples d'échantillon suivants:

	1	2	3	4	5
Sans Ti	11	14	E	N3	N18
Avec Ti (nm)	10 (Ti:30)	13 (Ti:30)	B (Ti:30)	N2 (Ti:20)	N17 (Ti:20)
procédé	Electrotech	Electrotech	Endura	Balzars	Balzars

Pour plus de facilité dans la comparaison des caractéristiques des couches, nous regroupons dans le tableau V-5 les grandeurs présentées globalement dans les tableaux V-3 et V-4, ainsi que l'indication sur l'orientation préférentielle du titane présentée dans les tableaux V-1 et V-2.

Ech.	Comp.	T _s (°C)	r	débit (sccm)	σ (10 ² MPa)	K (nm)	orienta- tion préf. du titane	Textures		
								[111] (dens.)	[311] (%111)	IT
11	-/150	300	0,6			30	-	5,4	0	2,7
10	30/150	300	0,6			24	00.2	26,8	0	17
14	-/300	300	0,6			30	-	7,7	0	3,7
13	30/300	300	0,6			24/20	00.2	24,4	0	15
E	-/300	450	0,65	127		40	-	6,4	0	3,7
B	30/300	450	0,65	127		44	10.1	25,8	20	8
N3	-/100	25	0,8	20	-9,6	13	-	9,9	0	3
N2	20/100	25	0,8	20	-9,6	11	00.2	14,9	0	6,1
N18	-/100	480	0,8	50	-0,6	23	-	3	0	1,7
N17	20/100	480	0,8	50	4,4	21	10.1	9,4	50	3,4

Tableau V-5: Résultats sur les échantillons caractéristiques de la présence de la sous-couche de titane.

Contraintes:

Une première remarque concerne les échantillons du lot C, sans présence de sous-couche de titane, dont les épaisseurs de TiN sont variables, pour lesquels il faut noter les valeurs les plus importantes de contrainte résiduelle en compression. L'état de contrainte le plus important (-2.1 GPa) est obtenu pour l'échantillon le plus fin (20 nm). Nous discuterons l'influence de l'épaisseur de la couche de nitrure de titane dans le paragraphe suivant.

Dans les deux derniers cas considérés dans ce paragraphe, où nous connaissons l'état des contraintes, les tendances observées ne permettent pas de dégager de comportement systématique. Il faut tout de même noter que le cas 4 (N3, N2: température T_s ambiante) présente des contraintes identiques alors que pour le cas 5 (N17, N18: température T_s de 480°C) les contraintes passent d'un état de compression faible (-60 MPa) à un état de tension (440 MPa). Le comportement vis à vis des contraintes semble donc plus sensible à la température de déposition qu'à la présence de la sous-couche dans la système Ti/TiN, nous reviendrons sur ce point dans un paragraphe ultérieur.

Tailles de grain:

En ce qui concerne la taille de grain moyenne dans les couches de nitrure de titane, et son évolution par rapport à la présence de la sous-couche de titane, l'information est limitée à des couples de valeurs proches qui ne permettent pas d'affirmer l'observation d'une tendance relative. En fait, la taille des cristallites s'avère indépendante de la présence de sous-couche de titane.

Textures:

De manière générale, les textures sont plus marquées en présence de la sous-couche de titane, qui favorise l'acuité de la fibre [111]. Le degré d'orientation traduit par l'indice de texture est toujours supérieur dans le cas du système Ti/TiN, ainsi que la densité de l'orientation [111]. La présence de la fibre [311] n'est pas en rapport avec l'acuité de la fibre [111] dont le niveau de densité est très variable.

Une question se pose quant à l'acuité de la fibre [111], et la présence de la sous-couche. En effet, nous pouvons constater que quelque soit la nature de la sous-couche de titane, la fibre [111] du nitrure est toujours plus marquée en sa présence. Il faut rappeler que dans le système multicouche ne comprenant pas la couche Ti, TiN est déposé sur une couche SiO₂ amorphe (≈ 100 nm). Le degré d'orientation de la couche déposée est donc d'autant plus important que son substrat est texturé.

Pour les échantillons Endura ou Balzers, la présence de la sous-couche est la condition nécessaire à la croissance de la fibre secondaire, mais non suffisante puisque l'échantillon N2 ne se compose que de la fibre principale. La remarque est identique pour les échantillons 10 et 13 issus du procédé Electrotech qui ne présentent pas de fibre secondaire.

Selon les références, l'orientation préférentielle de la sous-couche de titane est telle que les plans {00.1} sont parallèles à la surface de l'échantillon[13,55].

Cependant, dans le paragraphe V.1, nous avons pu constater que la texture de la sous-couche de titane est sensible à la température de déposition. Pour une température du substrat de 240°C (supérieure pour le procédé Electrotech), on constate l'évolution de l'orientation préférentielle des couches minces selon les plans {10.1} parallèles à la surface. La raison pour laquelle ces plans sont favorisés lors de la germination et de la croissance de la sous-couche, déposée en présence du gaz support de décharge uniquement, n'est pas évidente. L'augmentation de la température du substrat lors de la déposition favorise la mobilité des adatoms en surface de la couche en croissance, et devrait aboutir à une organisation des atomes de titane dans des positions énergétiques minimum.

Il faut donc considérer l'information relative à la texture du titane (§ V.1) pour constater que la fibre secondaire est présente uniquement dans le cas où la sous-couche de titane est orientée telle qu'une proportion de ses plans {10.1} sont parallèles à l'interface Ti/TiN.

Épitaxie Ti/TiN

Il est possible à ce stade d'envisager une relation d'épitaxie entre la sous-couche de titane et la couche superficielle de nitrure de titane. La relation d'orientation qui conditionne la texture du nitrure de titane naît de la similitude des réseaux hcp et cfc. Les plans denses composés d'atomes de titane des deux structures coïncident.

Nous avons vu que les réseaux de titane et de nitrure de titane sont proches dans la répartition des atomes de titane qui composent leurs plans denses. Les dimensions respectives des réseaux cristallins font correspondre les sites du titane dans les plans denses de la structure hcp $\{00.1\}$ à la structure cfc $\{111\}$ à 1.6% près. En effet, un atome de titane est équidistant de ses six proches voisins de 0.299 nm dans les plans $\{111\}$, contre 0.295 nm dans les plans $\{00.1\}$, pour les paramètres de maille référencés (voir figures V-8,a et V-9,a). Le réseau de nitrure de titane en épitaxie est donc en compression, ce qui est en accord avec les observations générales qui font correspondre aux couches déposées des contraintes en compression (en particulier pour un dépôt à température ambiante, où l'on ne considère pas l'effet des contraintes thermiques).

L'information nouvelle qui se révèle lors de l'étude des textures des couches déposées concerne à la fois la texture de la sous-couche de titane qui ne semble pas correspondre au standard attendu, et la présence d'une fibre secondaire dans la texture de TiN.

La question de la relation d'épitaxie, qui semble naturelle pour une texture de la sous-couche de titane définie par les plans denses $\{00.2\}$ en correspondance avec les plans denses $\{111\}$ du nitrure de titane, se pose lorsque l'orientation préférentielle du titane évolue vers une orientation des plans $\{10.1\}$. L'exemple de l'échantillon déposé à 480°C (Balzers 2), où la trace des plans $\{00.2\}$ a totalement disparu, est d'autant plus intéressant que la texture du nitrure de titane, si elle s'en trouve marquée, n'a pas perdu sa caractéristique principale de fibre $[111]$.

La relation d'épitaxie n'explique donc pas à elle seule la croissance des cristallites de la couche nitrurée dans la direction $[111]$. Cette direction est favorisée quelles que soient les conditions de la phase dépôt, avec ou sans sous-couche de titane.

La logique qui fait correspondre les deux systèmes cristallins permet néanmoins d'aborder la relation d'épitaxie qui peut conditionner la nature de la couche de TiN lors de l'évolution de la texture du titane. En effet, en considérant la répartition des atomes de titane dans les plans $\{10.1\}$, on constate que les sites occupés correspondent assez bien avec les sites occupés par les atomes de titane des plans $\{311\}$ de TiN (voir figures V-8,b et V-9,b).

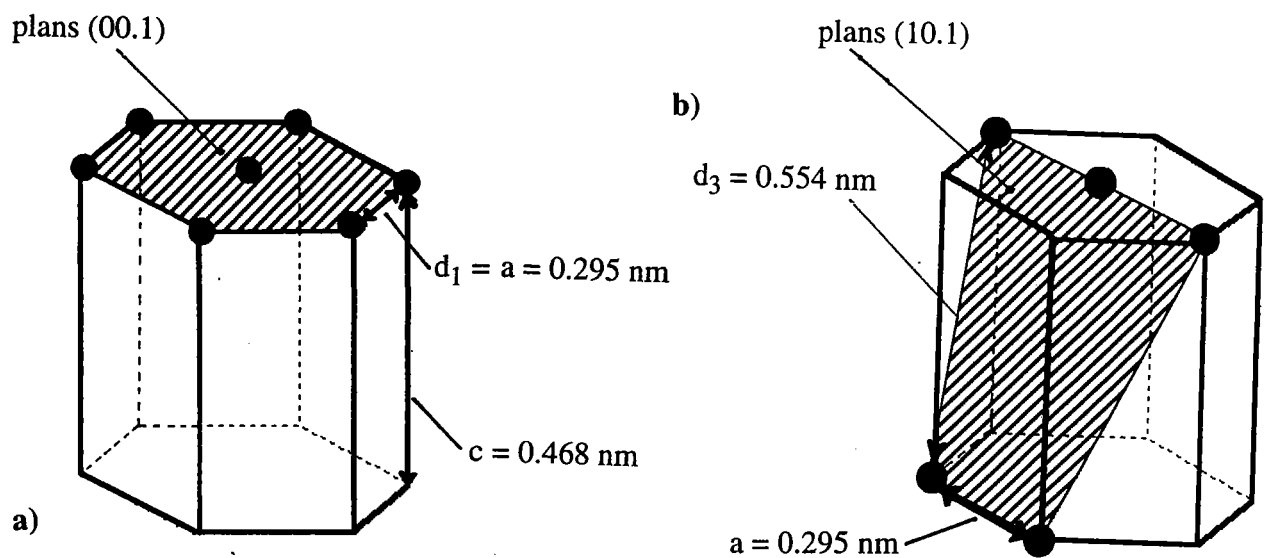


Figure V-8: Distances entre les atomes de titane⁵ dans la maille hcp: a) dans les plans (00.1), b) dans les plans (10.1).

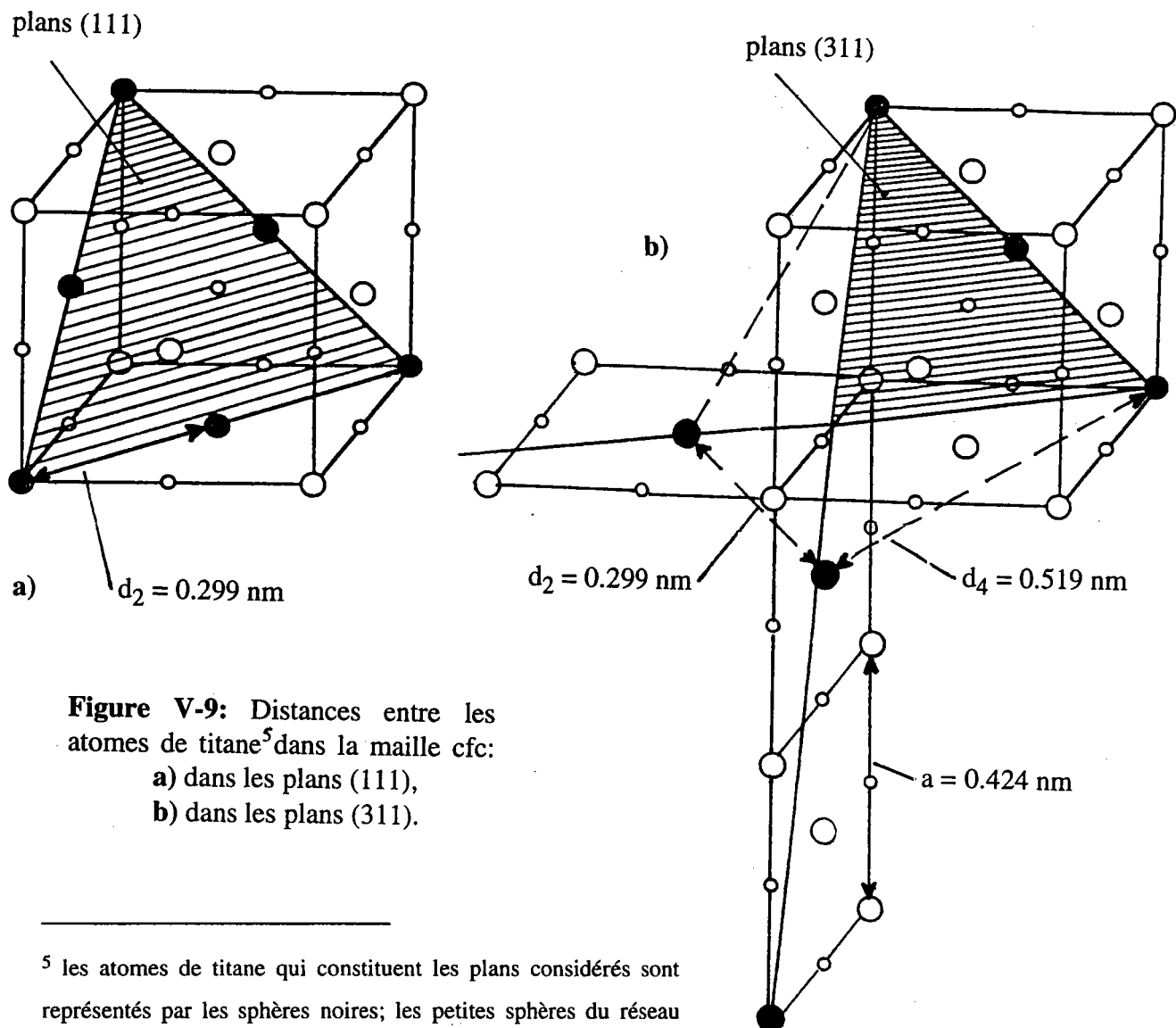


Figure V-9: Distances entre les atomes de titane⁵ dans la maille cfc: a) dans les plans (111), b) dans les plans (311).

⁵ les atomes de titane qui constituent les plans considérés sont représentés par les sphères noires; les petites sphères du réseau cfc représentent les atomes d'azote

Les plans {311} de TiN ne se composent que d'atomes de titane, tout comme les plans {111}. L'écart est plus important que dans le cas précédent, mais reste admissible avec une valeur de 6.3% qui correspond aux paramètres de maille connus pour les deux matériaux. Il y a donc correspondance satisfaisante entre les deux nouvelles familles de plans caractérisées dans les textures des couches du système Ti/TiN, qui définissent partiellement une nouvelle relation d'épitaxie entre les couches de titane et nitrure de titane. Pour être complètement définie, la relation d'épitaxie doit spécifier l'indication de l'orientation relative des réseaux cristallins. Nous ne pouvons accéder à cette information complémentaire du fait de la symétrie de fibre rencontrée dans les couches.

Un paramètre de maille plus important pour le TiN déposé justifierait une meilleure adéquation dans cette relation entre les plans d'atomes de titane, ce qui semble raisonnable selon les références qui reportent des valeurs maximales de 0.433 nm pour les films déposés^[10], au lieu de la valeur de 0.424 nm pour le TiN massif.

Ainsi, les premières couches atomiques de TiN forment des îlots de croissance qui sont sensibles à la relation d'épitaxie. Une proportion des cristallites peuvent alors s'orienter pour former la composante de texture secondaire constatée lorsque la sous-couche Ti est composée de plans {10.1}, mais le nitrure de titane garde néanmoins son orientation préférentielle selon la direction [111] quelque soit la texture du titane. Cette direction de croissance est donc privilégiée.

V.2.2.2 Influence de l'épaisseur du dépôt TiN

Les échantillons disponibles sont les suivants:

- A, B, C (avec Ti, 30 nm)
- 11, 14 (sans Ti)/ 10, 13 (avec Ti, 30 nm)
- lot C (sans Ti, série complétée par N3)
- N21, N18, N22 (sans Ti)

Nous regroupons les caractéristiques des échantillons concernés dans le tableau V-6.

Contraintes:

Pour des épaisseurs croissantes, les contraintes diminuent tout en restant dans un état de compression (lot C). Pour les échantillons N21, N18, N22 (déposition à 480°C), l'évolution est identique: les contraintes passent en tension pour l'échantillon le plus épais. Sans présence de sous-couche de titane, la déformation du système polycristallin de nitrure de titane dépend de l'épaisseur de la couche déposée .

L'évolution qui fait passer d'un état de contraintes microscopiques en compression à un état de contraintes en tension traduit la contraction de la maille cfc ($\Delta\sigma=E.\Delta\epsilon$, $\Delta\epsilon<0$);

Ech.	Comp.	T _s (°C)	r	débit (sccm)	σ (10 ² MPa)	K (nm)	Textures		
							[111]	[311]	IT
A	30/150	450	0,65	127		38	6,8	56	2,5
B	30/300	450	0,65	127		44	25,8	20	8
C	30/600	450	0,65	127			19,5	10	10,4
11	-/150	300	0,6			30	5,4	0	2,7
14	-/300	300	0,6			30	7,7	0	3,7
10	30/150	300	0,6			24	26,8	0	17
13	30/300	300	0,6			24/20	24,4	0	15
C1	-/20	25	0,8	20	-21,4	<6	-	-	-
C2	-/50	25	0,8	20	-14,6	11	2,8	0	1,5
C3	-/75	25	0,8	20	-12,4	11	4,6	0	2,2
N3	-/100	25	0,8	20	-9,6	13	9,9	0	3
C4	-/300	25	0,8	20	-4,8	15	18,1	0	8,4
C5	-/600	25	0,8	20	-2,6	17	26,7	0	14,4
N21	-/9	480	0,8	20	-16,5	-	-	-	-
N18	-/100	480	0,8	50	-0,6	23	3	0	1,7
N22	-/300	480	0,8	20	2,7	25	16,5	0	3,3

Tableau V-6: Résultats sur les échantillons caractéristiques pour l'épaisseur de TiN.

elle est observée par ailleurs lors de l'augmentation des tailles de cristallite[26,48]. Dans l'étude conduite par Rickerby, lors d'une réduction des contraintes en compression, associée à une augmentation de la taille des grains, le paramètre de maille des couches déposées se rapproche de la valeur caractéristique du matériau massif.

Textures et taille de grain:

Les échantillons concernés du lot C (sans sous-couche de titane) sont particulièrement caractéristiques dans l'évolution de leur texture, composée uniquement de fibre 111, d'acuité croissante pour des épaisseurs croissantes. Ces couches, qui sont déposées sur l'oxyde amorphe, se composent de grains de taille moyenne croissante pour des épaisseurs croissantes, phénomène en accord avec la logique de croissance des couches. Les grains forment des colonnes de dimensions croissantes qui finissent par se rejoindre pour former un système plus organisé, d'orientation plus marquée. Les échantillons de la série N nous fournissent des résultats similaires. Dans le cas du couple 10-13, les textures sont très marquées et varient très peu.

Les échantillons A, B, C, sont les seuls dans ce groupe à présenter une fibre secondaire. Il est intéressant de noter que la présence de la fibre secondaire s'atténue avec une épaisseur croissante, qui s'accompagne d'un degré d'orientation croissant. Le

phénomène d'épitaixie est ici caractéristique d'une influence plus marquée à l'interface, qui s'estompe en s'éloignant de la sous-couche de titane.

Ainsi, l'apparition de la fibre secondaire se justifie par la nature de la sous-couche de titane qui conditionne la formation d'ilôts de croissance d'orientation préférentielle conditionnée par la relation d'épitaixie qui fait correspondre les plans $\{10.1\}$ du titane aux plans $\{311\}$ du nitrure de titane. La croissance des cristallites de TiN est néanmoins privilégiée pour une orientation préférentielle correspondant à l'organisation des atomes de titane dans les plans $\{111\}$, les plus denses du sous réseau cfc.

En effet, lors de la croissance, les différentes espèces tombant sur la couche s'organisent sous l'effet de l'énergie dont elles disposent, de façon à minimiser l'énergie de surface. Le plan formé n'est pas forcément le plan le plus dense du TiN stoechiométrique, car il peut avoir de nombreuses lacunes, notamment au niveau des sites octaédriques qui devraient être occupés par l'azote, de même qu'au niveau des sites du titane. Pour les solides ioniques tel que TiN, il y a d'abord empilement le plus compact de l'espèce la plus volumineuse, les sites octaédriques (ou tétraédriques) sont ensuite occupés par l'autre espèce. Ainsi, les plans les plus denses correspondent dans le cas du composé TiN, aux plans $\{111\}$ composés des atomes de titane; ils se forment naturellement dans la couche en croissance parallèle à la surface du substrat.

Cette observation est en accord avec le modèle de Van Der Drift^[56] qui exprime le principe de sélection naturelle des plans les plus denses, privilégiés au cours de la croissance des couches. La perfection du système TiN s'opère par sélection naturelle et aboutit à la disparition des orientations secondaires. L'orientation des grains se trouve aussi renforcée par l'influence des grains voisins.

Ces résultats cohérents nous permettent de mieux comprendre le procédé de croissance des couches de nitrure de titane qui se résume en une homogénéisation de la texture lors de la croissance des couches qui se traduit par le renforcement des orientations des cristallites dans la direction $[111]$, avec une dispersion de plus en plus faible autour de la position définie dans l'ODF (§V.1.4).

V.2.2.3 Influence de la température du substrat

Les échantillons représentatifs du paramètre de température sont plus nombreux que dans les deux cas précédents. Ils font partie d'une deuxième série d'expériences conduites sur les barrières Ti/TiN (lot N, C, D, E).

Les sept groupes d'échantillons concernés sont donc déposés pour une configuration d'épaisseurs, et des conditions de dépôt fixées, excepté la température du substrat T_s .

Température (°C)	1 <-- End.	2 Balz. -->	3	4	5	6	7
ambiante (25)		1		N2		N4	
120				E18			
200	T21						
240			N9	N7	N10		N12
300	T22						
360				E21			
400	T23						
480		2	N16	N13	N17	N15	N20
500	T24						

Nous regroupons les grandeurs discutées par la suite dans le tableau suivant:

Ech.	Comp.	T _s (°C)	r	débit (sccm)	σ (10 ² MPa)	K (nm)	orienta- tion préf. du titane	Textures		
								[111] (dens.)	[311] (%111)	IT
T21	20/100	200	0,65	127	-6,92	17	00.2	20,8	0	9
T22	"	300	0,65	127	-5,64	19	10.1	5,3	30	1,5
T23	"	400	0,65	127	-2,04	25	10.1	7,8	55	3,2
T24	"	500	0,65	127	3,76	29	10.1	7,9	56	3,5
1	30/300	25	0,78	20		22/20	00.2	23,5	0	13,8
2	"	480	0,78	20		33/40	10.1	5,6	80	3,3
N9	20/100	240	0,7	50	-2,5	16	10.1	12,4	0	4,7
N16	"	480	0,7	50	3,5	24	10.1	19,8	25	4,8
N2	20/100	25	0,8	20	-9,6	11	00.2	14,9	0	6,1
E18	"	120	0,8	20	-9,9	14	00.2	35,7	0	17,3
N7	"	240	0,8	20	-8,4	14	00.2	30,7	0	14,5
E21	"	360	0,8	20	-6	16	10.1	5,9	48	2,3
N13	"	480	0,8	20	2,2	20	10.1	7,9	65	3,7
N10	20/100	240	0,8	50	-2,7	15	10.1	9,9	0	3,7
N17	"	480	0,8	50	4,4	21	10.1	9,4	50	3,4
N4	20/100	25	0,9	20	-10,6	12	00.2	19,8	0	5
N15	"	480	0,9	20	0,2	19	10.1	5,9	80	2,9
C4	-/300	25	0,8	20	-4,8	15	-	18,1	0	8,4
N22	-/300	480	0,8	20	2,7	25	-	16,5	0	3,3
N12	20/100	240	1	50	-3,2	15	10.1	5,5	47	3,1
N20	"	480	1	50	4,7	20	10.1	6,4	62	3,1

Tableau V-7: Résultats sur les échantillons caractéristiques de la température de déposition Ts.

Contraintes:

La configuration globale du système de couche est très sensible aux températures de croissance des couches. La contrainte résiduelle traduit pour chaque système la résultante des contraintes réparties dans les couches. Elles dépendent notamment du cycle de température subi au cours de la déposition.

Dans tous les groupes d'échantillons discutés dans ce paragraphe, l'évolution des contraintes résiduelles en fonction de la température dans le nitrure de titane est systématique. Pour des températures de déposition croissantes, nous observons une atténuation des contraintes en compression, pour passer en tension aux hautes températures (i.e. $\sigma_{T21} = -692 \text{ MPa}$; $\sigma_{T24} = 376 \text{ MPa}$).

La relation V-7 (§ V.1.3) permet de justifier cette évolution en fonction de la température. Selon les valeurs connues des modules d'Young et coefficient de Poisson pour le nitrure de titane, $E=640 \text{ GPa}$ et $\nu=0.2$ ^[57] respectivement, nous pouvons proposer une estimation de la contrainte thermique en surface de la couche de nitrure de titane. L'estimation est considérée sans prendre en compte la présence du film de titane, dont l'épaisseur est faible, et pour lequel le coefficient de dilatation thermique est assez proche de celui du nitrure de titane ($\alpha_{Ti} = 8,5.10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{TiN} = 9,35.10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Pour l'équilibre du système, cette contrainte doit se retrouver (signe opposé) à l'interface entre la couche et son substrat ($\alpha_{Si} = 2,35.10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Les valeurs suivantes sont évaluées pour un passage de la température de T_s à température ambiante, pour les groupes d'échantillons 1 et 4 considérés:

Contraintes

(100 MPa)	T21	T22	T23	T24	N2	E18	N7	E21	N13
$\sigma_{rés.}$	-6.9	-5.6	2	3.8	-9.6	-9.9	-8.4	-6	2.2
$\sigma_{therm.}$	9.5	15	20.4	25.8	0	5.2	11.7	18.2	24.7

La figure V-10 présente ces valeurs, où les pentes des courbes représentées pour les contraintes résiduelles, sont similaires pour les températures élevées, à la pente définie par l'évolution des contraintes thermiques de surface. A ce stade, la justification de l'évolution des contraintes par l'effet des contraintes thermiques semble plausible.

Taille de grain:

Tout comme pour l'état des contraintes résiduelles, l'évolution de la taille de grain en fonction de la température suit un comportement systématique où les tailles de grain augmentent avec la température de déposition. L'évolution de la taille de grain représente une fonction croissante de la température (figure V-11).

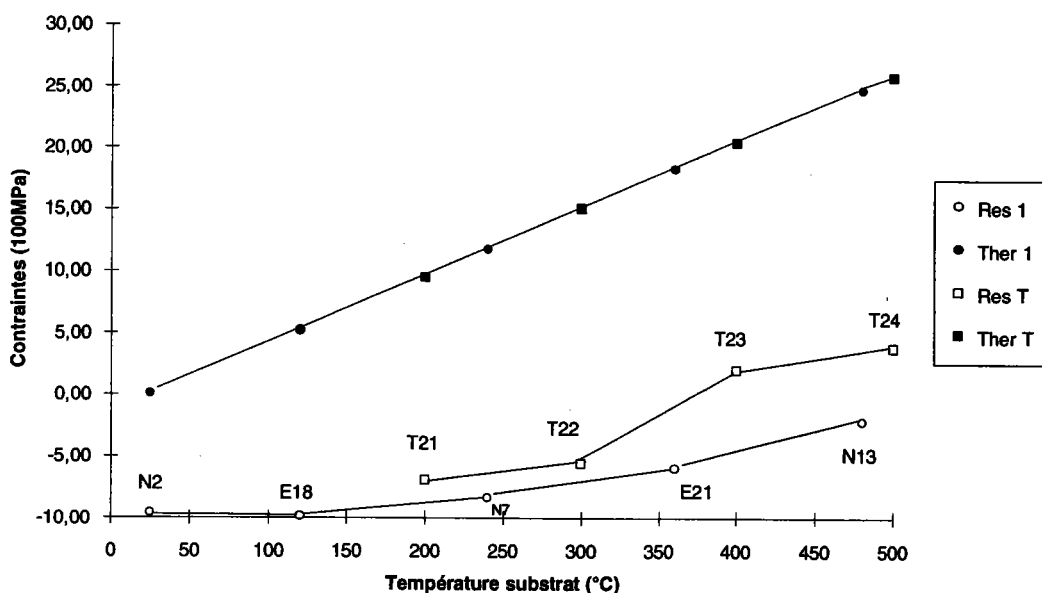


Figure V-10: Evolution des contraintes résiduelles (notées Res) et thermiques (calculées: Ther) pour le nitrure de titane, en fonction de la température du substrat T_s .

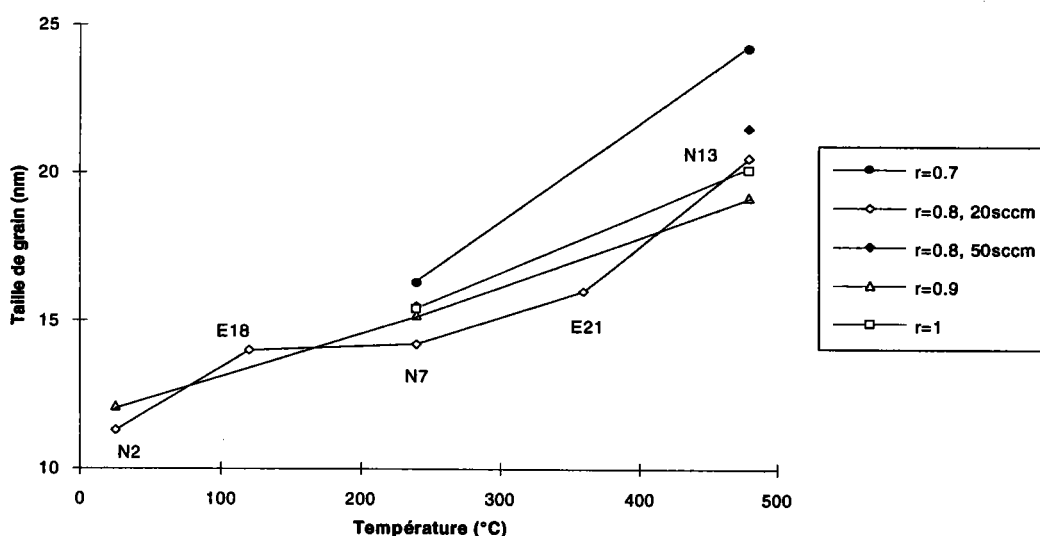


Figure V-11: Taille de grain du TiN vs Température T_s pour les échantillons du lot N (Ti:30nm/TiN:100nm), pour différentes composition de gaz dans la chambre de déposition.

Textures:

L'évolution des textures n'est pas aussi systématique que dans les deux cas précédents. Globalement, l'indice de texture est décroissant pour des températures croissantes. Ainsi, le degré d'orientation diminue lorsque l'énergie d'activation thermique due au chauffage des substrat croît, favorisant la mobilité des atomes déposés sur la couche en croissance.

En ce qui concerne la présence de fibre secondaire, c'est ici le seul paramètre de texture qui présente une évolution systématique en fonction de la température. Pour les différents groupes d'échantillons, nous constatons l'apparition, puis l'augmentation de la présence de fibre secondaire, quelque soit le procédé ou la composition de gaz considérée (tous les systèmes concernés comportent une sous-couche de titane). Dans la mesure où la sous-couche présente une orientation préférentielle qui évolue avec la température pour favoriser la présence des plans $\{10.1\}$, la fibre secondaire apparaît d'autant plus que la température T_s lors de la croissance des couches de titane et de nitrure de titane est importante.

La fibre $[111]$ ne présente pas un comportement aussi systématique. L'évolution des densités de fibre $[111]$ permet néanmoins de constater une croissance moins favorable de la fibre principale pour des températures élevées. Le lot T, par exemple, fait correspondre une forte densité (20.8) de la fibre principale à la température de 200°C , puis une valeur plateau (≈ 8) aux hautes températures. Le couple C4, N22 ne comportant pas de sous-couche de titane confirme la texture moins marquée pour une augmentation de la température, et permet de dissocier ce phénomène de la présence de fibre secondaire. Cependant, dans le cas du couple d'échantillons N9, N16, déposés avec la plus faible présence d'azote, la tendance est inversée (densité de 12.4 à 240°C , et de 19.8 à 480°C). Il ne semble donc pas possible de conclure sur une dépendance de la densité de fibre $[111]$ à la température uniquement.

Le cas singulier des échantillons E18, N7 qui présentent de très fortes densités selon la fibre principale (35.7 à 120°C et 30.7 à 240°C respectivement), et aucune fibre secondaire (ce qui définit de forts indices de texture), est sans doute à rattacher à la présence de l'orientation préférentielle du titane selon les plans de base $\{00.2\}$, qui s'estompe à cette température (240°C) pour laisser place à une orientation préférentielle selon les plans $\{10.1\}$. Il faut noter la même inversion de tendance entre les échantillons T21 et T22, qui correspond au même phénomène d'une forte et unique texture de fibre $[111]$ (densité 20.8) pour T21, et de l'apparition de la fibre secondaire $[311]$ avec une texture moins marquée pour T22. La tendance s'affirme ensuite pour T23 et T24.

Le paramètre de température apparaît donc jouer un rôle important dans la nature de la sous-couche de titane, qui représente ensuite un facteur déterminant pour définir la texture du nitrure de titane par l'influence de la relation d'épitaxie. Ainsi, la température de croissance des couches agit de manière directe (densité $[111]$) et indirecte (présence $[311]$) sur la texture de TiN , mais il semble nécessaire de considérer en parallèle la présence d'azote dans la chambre de déposition.

V.2.2.4 Influence de la proportion d'azote dans la chambre de dépôt

Les groupes d'échantillons concernés sont déposés pour une configuration d'épaisseurs, et une température de substrat lors du dépôt, fixées:

r (N ₂ /Ar+N ₂)	1	2	3	4	5	6	7
		<-- End.	Bal. -->				
0.65	B	23					
0.7			N1		N9	N16	
0.75				E19			
0.8	D	22	N2	N7	N10	N17	N13
0.85				E20			
0.9			N4		N11		N15
1					N12	N20	

Nous regroupons les grandeurs concernées dans le tableau suivant:

Ech.	Comp.	T _s (°C)	r	débit (sccm)	σ (10 ² MPa)	K (nm)	orienta- tion préf. du titane	Textures		
								[111] (dens.)	[311] (%111)	IT
B	30/300	450	0,65	127		44	10.1	25,8	20	8
D	30/300	450	0,8	125			10.1	6,3	50	3,2
23	"	450	0,65	127			10.1	10,2	37	5,2
22	"	450	0,8	127			10.1	5,3	77	2,7
N1	20/100	25	0,7	20	-9,3	-	00.2	-	-	-
N2	"	25	0,8	20	-9,6	11	00.2	14,9	0	6,1
N4	20/100	25	0,9	20	-10,6	12	00.2	19,8	0	5
E19	"	240	0,75	20	-7,9	15	00.2+	17,8	10	6,6
N7	"	240	0,8	20	-8,4	14	00.2	30,7	0	14,5
E20	"	240	0,85	20	-6,84	15	10.1	10,8	28	3,7
N9	"	240	0,7	50	-2,5	16	10.1	12,4	0	4,7
N10	"	240	0,8	50	-2,7	15	10.1	9,9	0	3,7
N11	"	240	0,9	50	-2,8	15	10.1	10,9	30	3,1
N12	"	240	1	50	-3,2	15	10.1	5,5	47	3,1
N16	"	480	0,7	50	3,5	24	10.1	19,8	25	4,8
N17	"	480	0,8	50	4,4	21	10.1	9,4	50	3,4
N20	20/100	480	1	50	4,7	20	10.1	6,4	62	3,1
N13	"	480	0,8	20	2,2	20	10.1	7,9	65	3,7
N15	"	480	0,9	20	0,2	19	10.1	5,9	80	2,9

Tableau V-8: Résultats sur les échantillons caractéristiques de la composition de gaz dans la chambre de dépôt.

On note la particularité de l'échantillon N1, déposé à température ambiante, et pour une faible proportion de gaz réactif au cours de la déposition, à ne pas présenter de nitrure de titane stoechiométrique dans la couche déposée. Une analyse Auger de composition en profondeur confirme une très faible présence d'azote dans la couche superficielle d'apparence argentée. Le rapport N/Ti déterminé par analyse de composition Auger est égal à 0.18[58].

Dans ce cas limite, la proportion de gaz réactif dans la phase gazeuse associée à la température de croissance des couches la plus basse, ne fournissent pas les conditions requises pour la formation du TiN stoechiométrique. Nous pouvons constater qu'une augmentation de la température, ou du ratio r suffit à assurer une composition satisfaisante des couches.

Contraintes:

Nous constatons une tendance des contraintes résiduelles à évoluer selon des états de compression diminuant pour des compositions de gaz de plus en plus riche en N_2 , pour des températures inférieures à 240°C (par exemple, de -930 à -1060 MPa à température ambiante: groupe 3), alors qu'à des températures supérieures, l'évolution n'est plus systématique. On observe un état de tension diminuant pour les mêmes conditions sur r , à 480°C et à un débit total de gaz de 20 sccm (de 220 à 20 MPa pour le groupe 7), et un état de tension augmentant pour la même température et un débit de gaz total de 50sccm (de 350 MPa à 470 MPa pour le groupe 6). Les variations à température constante ne sont donc pas similaires selon le débit total considéré. Cette inversion de tendance est difficile à interpréter dans la limite de nos investigations.

L'augmentation de la proportion d'azote correspond à une pression partielle du gaz réactif plus élevée lors de la déposition, ce qui traduit une présence plus importante d'atome d'azote dans le processus de pulvérisation. La présence, et l'énergie des atomes d'azote dans la phase gazeuse influence fortement la nature de la couche en croissance (collisions avec les atomes de titane, insertion de l'azote dans la maille ou aux joints de grains...). Les déformations microscopiques du nitrure de titane sont sensibles à la proportion d'azote atomique ou moléculaire susceptible d'occuper le réseau cfc (sites octaédriques), ou de se placer aux joints de grain lors de la déposition. Suivant la température du procédé qui favorise la mobilité des adatoms, et donc la perfection du système cristallin en croissance, des travaux de référence[26] montrent que l'état de contrainte en compression passe par un maximum à une température du substrat dépendant de la pression partielle considérée.

L'étude dans notre cas nécessiterait une information plus précise sur la valeur de la pression partielle d'azote lors de la déposition, ainsi qu'une évaluation des contraintes

microscopiques relatives à la variation du paramètre de maille du réseau cfc lors de la variation de la pression partielle.

Taille de grain:

Les variations constatées sur les tailles de grain sont très faibles (de l'ordre du dixième de nanomètre, 6% d'écart relatif) et disparates, ce qui nous amène à conclure sur le peu de sensibilité de cette caractéristique de la couche de TiN au paramètre r .

Textures:

La tendance intéressante observée pour le cas précédent du paramètre de température est vraie dans le cas présent. Nous constatons de la même manière l'apparition et l'augmentation de la proportion de fibre secondaire lors de l'enrichissement en azote du gaz dans la chambre de déposition. En parallèle, nous pouvons noter la diminution de l'indice de texture.

Cette tendance est favorisée par des températures de déposition supérieures à la température ambiante. Les échantillons N1, N2, N4 déposés à cette température ne comportent pas de fibre secondaire. Selon les conclusions précédentes, la texture est conditionnée par l'orientation du titane en sous-couche, qui reste la condition nécessaire à la présence de la fibre secondaire.

On constate en considérant en particulier le cas de l'échantillons N7 un comportement qui n'est pas homogène avec les autres échantillons de ce groupe pour lequel les conditions de dépositions ont été choisies proches. N7 est déposé à la même température que E20 et E19, où les fibres principales [111] sont beaucoup plus faibles en densité, et où nous pouvons caractériser la présence non négligeable de la fibre secondaire.

Ce dernier lot d'échantillon (lot E) a été défini la vue des premiers résultats de texture obtenus sur l'échantillon N7, qui a lui aussi été reproduit pour vérifier l'observation étonnante d'une forte densité de fibre 111. Les résultats se sont révélés reproductibles et ont écarté les doutes sur la qualité du système de couche évalué.

La rupture de comportement que nous observons par rapport aux deux échantillons E19 et E20 n'est pas justifiée par les paramètres de déposition de TiN. C'est la nature de la sous-couche de titane qui présente une singularité pour l'échantillon N7. L'orientation préférentielle est dans ce cas {00.2}, bien que les plans {10.1} soient présents sur le diffractogramme, alors que pour les deux autres échantillons la proportion de plans {10.1} est plus importante, et dominante pour l'échantillon E20 (voir tableau V-3). C'est donc à la déposition du titane, pour une température de substrat de 240°C,

qu'apparaît une légère variation sur les orientations préférentielles de ces échantillons, et c'est à partir de cette propriété de la sous-couche de titane que proviennent les différentes textures observées pour les trois échantillons.

La température $T_s=240^\circ\text{C}$ est donc critique, et met en évidence la prépondérance de l'influence de la texture de la sous-couche de titane par rapport à la composition des gaz r pour définir la texture finale du nitrure de titane, et en particulier la présence de la fibre secondaire.

La remarque du paragraphe V.1.1.3 concernant la déviation observée sur la définition de la fibre secondaire de l'échantillon E20 souligne la particularité du cas traité. La définition de l'ODF révèle une dispersion autour de la position des maxima secondaires, qui correspondent aux orientations telles que la direction [211] est parallèle à DN. Cette orientation non attendue peut-être la conséquence de l'influence combinée de cette zone critique où la texture du titane est mal définie (intensité des pics {10.1} et {00.2} concurrente) et des paramètres de déposition à travers la composition du gaz r .

En ce qui concerne la fibre principale [111], tout comme dans le cas précédent, son évolution n'est pas systématique. Dans la majeure partie des cas, nous constatons la décroissance de densité de fibre principale, ainsi que de l'indice de texture, pour des valeurs de r croissantes. Néanmoins, dans le cas des échantillons N2, N4, ou du groupe E19, N7, E20, la tendance n'est pas vérifiée. La logique est tout de même respectée puisque les densités de fibre [111] sont les plus importantes dans le cas de l'absence de fibre secondaire.

Influence combinée température/ proportion d'azote:

Nous avons pu constater au cours de la discussion sur l'influence des paramètres de température et de composition de la phase gazeuse que certains comportements associent ces deux paramètres. D'autres associations sont possibles, comme par exemple la présence de la sous-couche de titane et la température de déposition pour obtenir la présence de la fibre secondaire. Dans le paragraphe précédent, il apparaît que les contraintes dans les couches évoluent différemment pour des compositions de gaz variables selon la température de substrat considérée. De la même manière, les textures peuvent être étudiées en considérant ces deux paramètres du procédé de déposition conjointement. Ce paragraphe regroupe les données relatives aux textures sur les échantillons déjà étudiés représentant des barrières de diffusion standards (séries N et E: Ti 20nm/ TiN 100 nm).

Les résultats caractéristiques des fibres principale et secondaire sont présentés dans les figures V-12 et V-13 pour la série d'échantillons N, en fonction des conditions de

déposition traduites par les paramètres de température et de composition de gaz. La figure V-12 traduit la tendance des couches de nitrure de titane à présenter une fibre secondaire d'autant plus présente que les températures de déposition sont importantes. La richesse en azote du gaz dans la chambre de déposition, conduit à la même évolution. On définit ainsi une zone favorable à la présence de fibre secondaire pour les températures T_s importantes et les compositions de gaz riches en azote.

La figure V-13 est révélatrice du peu d'influence de la température sur la densité de la fibre principale, sauf en ce qui concerne le comportement singulier de l'échantillon N7, qui présente une forte densité d'orientation dans la direction [111], caractérisée par un fort indice de texture représentatif de l'acuité de cette fibre (densité pour N7=30.7, N4 et N16 ont une même densité <20).

La série d'échantillon E a été définie afin d'apporter une confirmation au comportement constaté pour l'échantillon N7. Les figures V-14 et V-15 présentent les résultats caractéristiques de texture obtenus pour ce groupe d'échantillons pour lesquels les couples de paramètres variables (T_s, r) sont très proches. L'échantillon N18 présente une très forte orientation de fibre [111], associée à l'indice de texture le plus important rencontré sur les couches de nitrure de titane considérées dans cette étude. Tout comme l'échantillon N7 il ne comporte pas de fibre secondaire. Les trois autres échantillons de la série E ne correspondent plus à des textures aussi marquées et sont caractérisés par la présence de fibre secondaire.

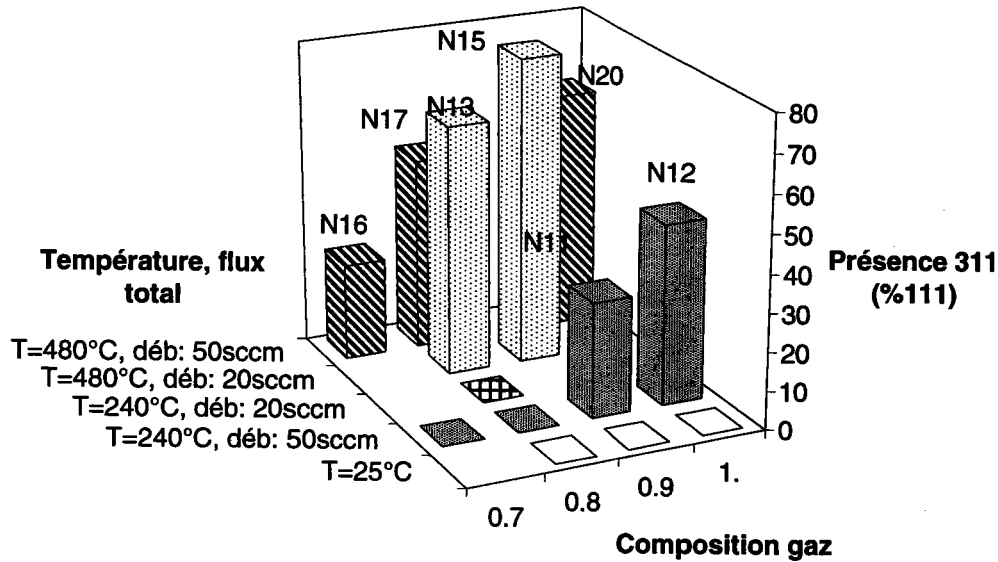


Figure V-12: Diagramme de présence de fibre secondaire [311], exprimé en pourcentage de fibre [111], pour les échantillons BALZERS, série N.

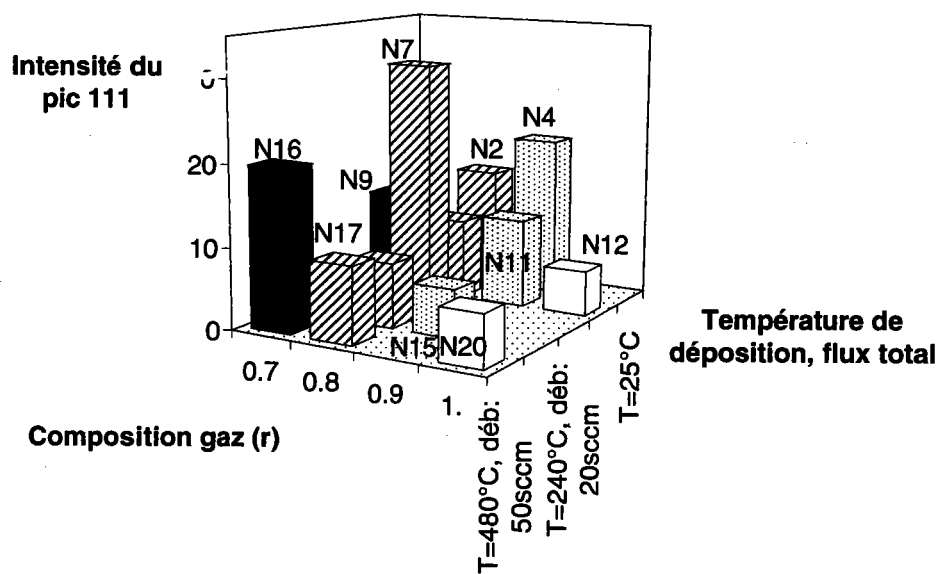


Figure V-13: Diagramme des intensités de fibre [111], pour les échantillons BALZERS, série N.

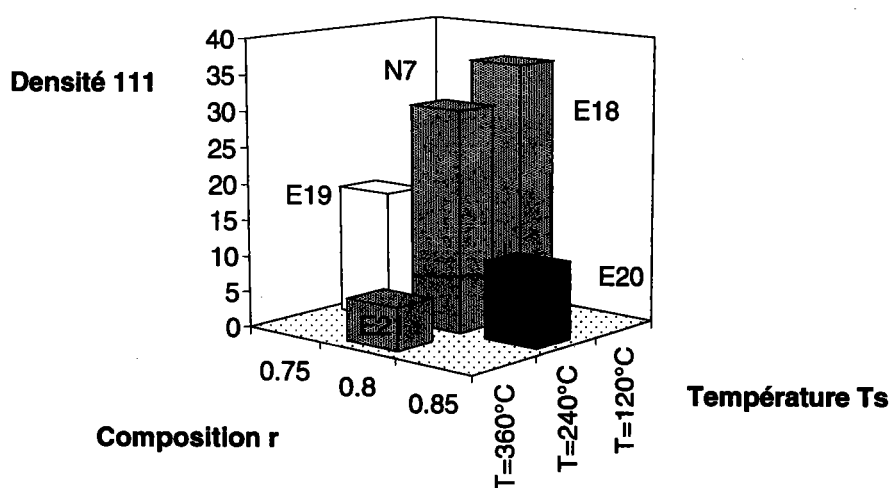


Figure V-14: Diagramme des intensités de fibre [111], pour les échantillons BALZERS, série E.

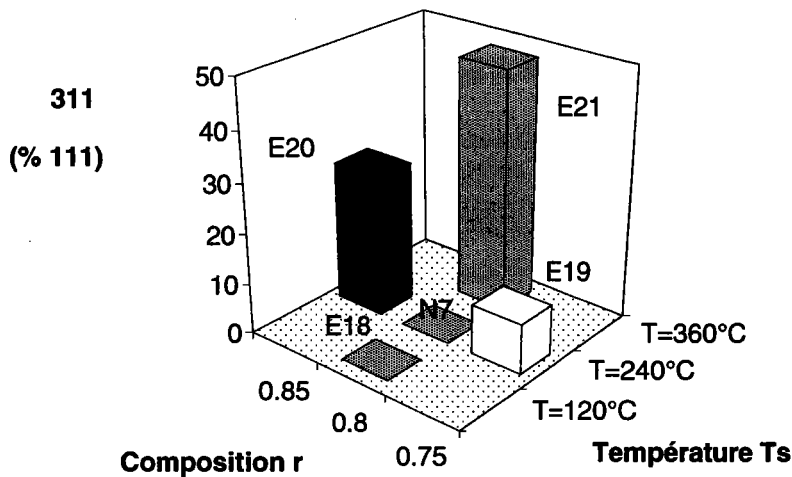


Figure V-15: Diagramme de présence de fibre secondaire [311], exprimé en pourcentage de fibre [111], pour les échantillons BALZERS, série E.

En définitive, l'influence combinée des paramètres de température et composition de gaz apparaît principalement sur la fibre secondaire (figure V-12), mais aussi "localement" sur les densités de fibre principale (figure V-14).

V.2.3 Conclusions

Cette première étape dans la recherche de corrélations entre les paramètres du procédé et les caractéristiques de structure du matériau déposé nous permet de confirmer l'influence des conditions de déposition et d'appréhender les phénomènes physiques déterminant la morphologie et la microstructure de la couche en croissance.

Les contraintes résiduelles mesurées dans les couches déposées sont variables et passent d'un état de compression (valeur extrême de 2140 MPa pour l'échantillon C1: couche TiN de 20 nm sans sous couche de titane, déposée à température ambiante), à un état de tension (470 MPa pour le système standard N20: Ti(20)/TiN(100) déposé à $T_s=480^\circ\text{C}$, $r=1$).

Les deux points importants déterminant la contrainte résultante semblent se résumer dans les épaisseurs caractéristiques du système, qui définissent la présence de la sous-couche de titane sans laquelle les couches de nitrure de titane présentent les plus importantes contraintes en compression, et dans la température de croissance des couches. En particulier avec présence de sous-couche de titane, la température favorise un état de contrainte en compression qui se relaxe pour des températures croissantes. L'effet de la température de croissance des couches sur les contraintes est interprété par

le biais des contraintes thermiques de surface mises en jeu par la différence des coefficients de dilatation caractéristiques des couches considérées lors du cycle en température (température de déposition T_s → retour à la température ambiante).

En définitive, l'état de contrainte résiduelle n'est pas une caractérisation propre à la couche superficielle de nitrure de titane, mais relative au système multicouche Si/Ti/TiN. Il représente un intérêt pour le concepteur de composantes électroniques comme critère de fabrication pour définir des systèmes aux propriétés mécaniques stables à travers une déformation macroscopique minimale, mais n'apporte pas d'information précise sur la nature des couches de nitrure de titane déposées.

Les tailles de grain sont particulièrement sensibles aux températures de déposition qui favorisent la mobilité des adatoms, et permettent l'augmentation de la taille moyenne des cristallites. L'énergie de surface est minimisée pour des températures de croissance de couches importantes par une diffusion des espèces en surface plus importante.

La taille des cristallites est d'autant plus importante que l'épaisseur de la couche déposée croît. Les sites de germination voisins produisent des colonnes (de "diamètre" croissant) qui poursuivent leur croissance jusqu'à ce qu'elles se rejoignent et combler les lacunes de structure. Lorsque les colonnes forment une structure compacte, la désorientation entre les grains est minimisée, et les textures observées pour les épaisseurs les plus importantes correspondent aux degrés d'orientation les plus marqués.

La texture caractéristique des couches de nitrure de titane est en tout cas une fibre principale selon la direction [111] parallèle à la normale à la surface de l'échantillon. Elle correspond aux plans denses du sous-réseau de titane dans la structure cubique faces centrées du nitrure de titane stoechiométrique orientés parallèle à la surface des couches. La sélection naturelle de croissance des cristallites selon les plans denses de titane assure cette caractéristique de base pour tous les échantillons étudiés.

Le cas singulier des échantillons (E19, N7, E20), semble mettre en évidence une configuration particulière des conditions de déposition pour la croissance de couche de titane de propriété microstructurale instable, où la température de déposition en particulier, conduit à des orientations préférentielles non systématiques.

En définitive, la texture des couches de nitrure de titane résulte d'une dualité entre la croissance selon la sélection naturelle des orientations cristallines et l'influence de la relation d'orientation liée à la présence et à la nature cristallographique de la sous-couche de titane. L'orientation préférentielle de la sous-couche est directement dépendante de la température de déposition du titane. Pour les températures les plus

basses, le titane est orienté tel que les plans denses $\{00.2\}$ sont parallèles à la surface. Pour les températures plus importantes (température critique: 240°C) le titane présente une orientation préférentielle selon les plans $\{10.1\}$.

L'apparition et l'augmentation de la fibre secondaire $[311]$ est justifiée par la relation d'épitaxie entre les réseaux hexagonal du titane et cubique faces centrées du nitrure de titane, et donc relative à la présence des plans $\{10.1\}$ parallèles la surface de la sous-couche de titane. Elle est favorisée par les températures de substrat les plus importantes lors de la déposition, et par les compositions de gaz dans la chambre de déposition les plus riches en azote. La fibre secondaire $[311]$ est donc une conséquence de la nature de la sous-couche de titane plutôt que des autres paramètres de la phase dépôt lors de la déposition du nitrure de titane.

V.3 CORRELATION CARACTERISTIQUES STRUCTURALES- PROPRIETES PHYSIQUES DU MATERIAU

Dans cette partie, l'intérêt est porté sur certaines propriétés physiques du matériau. Le système de couches Ti/TiN qui compose la barrière de diffusion est jugé sur ses performances à l'usage dans les composantes électroniques. Les fonctions principales de la barrière sont traduites par les propriétés de résistivité électrique et d'obstacle à la diffusion des matériaux métallique (Al) et semiconducteur (Si) séparés par le système de couches.

La propriété de résistivité est mise en avant du fait de son caractère d'importance dans la définition du contact électrique à réaliser. Nous considérons l'influence des caractéristiques structurales des dépôts, pour conclure sur la possibilité d'une influence indirecte de la texture sur le transfert électronique dans les matériaux polycristallins obtenus au cours de cette étude.

La diffusion est le centre d'intérêt principal du concepteur de barrières. Elle définit la durée de vie des contacts électriques. C'est une propriété difficile d'accès, qui est évaluée à partir de systèmes opérationnels (i.e. diodes...), qui sont testés dans des conditions qui révèlent leur temps de fonctionnement efficace.

Le phénomène complexe de la diffusion à travers la barrière nous a amené à adopter une procédure de caractérisation simple qui favorise les processus de diffusion à haute température. Nous concluons ce chapitre sur la capacité à identifier une barrière au comportement privilégié vis à vis de la diffusion par le biais des caractéristiques de structure, avec une attention particulière pour les textures.

V.3.1 Résistivité

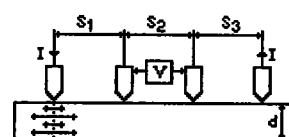
Dans le système Ti/TiN, la propriété de résistivité relative à la couche de nitrure de titane n'est pas accessible isolément. Toute mesure met en jeu le système de couches déposées, ainsi que le substrat, et la nature des interfaces.

Afin de caractériser la couche TiN, la couche de titane est considérée de résistivité électrique connue et reproductible. Pour les échantillons dont nous connaissons la texture, le substrat monocristallin Si est isolé par le film d'oxyde amorphe. Ces hypothèses permettront de déterminer la propriété électrique relative à la couche de nitrure de titane, dont l'épaisseur, la morphologie, la microstructure peuvent varier, selon les remarques du paragraphe précédent.

V.3.1.1 Caractérisation par la résistance de surface

La résistivité des couches de nitrure de titane est évaluée à partir de la résistance de surface des échantillons, mesurée en cours de production, après élaboration des couches. La résistivité ρ (en $\mu\Omega\text{cm}$) est liée à la résistance de surface R (exprimée en Ohms par unité de surface) et à l'épaisseur e (en nm) de la couche par la relation: $\rho = a \cdot R \cdot e$ (avec $a=0.1$, selon les unités adoptées). La résistance de surface est déterminée par mesure en quatre points sur appareillage Prometrix Omnimap RS 20[22]. Elle est effectuée de manière fiable sur des échantillons de surface suffisamment importante pour éviter tout effet de bord.

Quatre contacts identiques, alignés et équidistants, appuient avec une force égale sur la surface de l'échantillon testé, selon le schéma ci-joint. Les deux contacts extérieurs servent à l'arrivée et au retour du courant I . La différence de potentiel V est mesurée entre les deux contacts intérieurs. Le calcul de la résistivité (formule V-8) est effectué en supposant que le courant se répartit uniformément au travers de cylindres coaxiaux aux contacts "courant"[13].



$$R = \frac{V}{I} \frac{2\pi d}{\ln \frac{(S_1 + S_2)(S_2 + S_3)}{S_1 S_3}}$$

$$S_1 = S_2 = S_3 \Rightarrow R = \frac{2\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} \quad (\text{V-8})$$

La précision sur la résistivité dépend principalement de la précision de détermination de l'épaisseur. L'erreur relative s'exprime par la somme des erreurs sur la résistance de surface et sur l'épaisseur. La précision sur la résistance de surface est très bonne comparée à l'erreur sur l'évaluation de l'épaisseur. Les mesures en réflectométrie nous permettent d'estimer cette erreur, pour des couches inférieures à 100 nanomètres (§III), où l'on constate que les épaisseurs nominales (fixées par le temps et le taux de pulvérisation) sont déterminées avec une précision de l'ordre de 10% par rapport aux valeurs réelles.

Mais la qualité de l'évaluation peut aussi être mise en cause par le calcul qui conduit à la résistivité de la couche TiN, qui relève d'une définition plus délicate en raison du système conducteur constitué. La superposition des deux couches Ti et TiN est considérée comme un modèle de deux résistances en parallèle, bien que l'évaluation de la résistance de surface favorise le comportement conducteur de la couche supérieure de TiN. La résistivité de la couche de nitrure de titane est donc déduite de la valeur mesurée en admettant connue la résistance de surface du titane[22]. Elle est donnée à vingt ohms par unité de surface (résistivité de $20 \mu\Omega\text{cm}$ pour une couche de Ti de 10 nm). Pour la résistance globale du système mesurée, et la résistance du titane connue, on déduit la résistance relative à la couche TiN par la relation:

$$\frac{1}{R_{Ti/TiN}} = \frac{1}{R_{Ti}} + \frac{1}{R_{TiN}} \quad (V-9)$$

avec $\rho_{TiN} = e_{TiN} R_{TiN} / 10$

Cette procédure adoptée dans l'industrie caractérise le flux de courant parallèle à la surface de la couche, et donc perpendiculaire à la direction de croissance des cristallites, et aux joints de grain. Elle est donc particulièrement sensible à la présence de joints de grain (i.e. taille des cristallites).

Dans cette étude, les valeurs de résistivité ne présentent pas les écarts importants reportés pour les films de nitrure de titane selon la littérature^[2,13] (de 30 à plus de 10000 $\mu\Omega\text{cm}$). Les tableaux V-9 et V-10 reportent les valeurs de résistivité électrique et rappellent les grandeurs caractéristiques de la structure des couches TiN considérées.

Ech.	Comp.	σ (10 ² MPa)	K (nm)	Textures			Résistivité ($\mu\Omega\text{cm}$)
				[111] (dens.)	[311] (%111)	IT	
ENDURA							
E	-/300		40	6,4	-	3,7	79,8
A	30/150		38	6,8	56	2,5	59,4
B	30/300		44	25,8	20	8	60,7
C	30/600			19,5	10	10,4	68
D	30/300			6,3	50	3,2	62
24	"			13,1	21	6,4	56,4
22	"			5,3	77	2,7	61,1
23	"			10,2	37	5,2	63
T21	20/100	-6,92	17	20,8	0	9	126
T22	"	-5,64	19	5,3	30	1,5	93,4
T23	"	-2,04	25	7,8	55	3,2	76,4
T24	"	3,76	29	7,9	56	3,5	62,2
ELECTROTECH							
11	-/150		30	5,4	0	2,7	267
14	-/300		30	7,7	0	3,7	300
10	30/150		24	26,8	0	17	180
13	30/300		24/20	24,4	0	15	231
BALZERS							
1	30/300		22/20	23,5	0	13,8	109
2	30/300		33/40	5,6	80	3,3	52,8

Tableau V-9: Résultats de mesures de résistivité sur le premier lot d'échantillons.

Ech.	Comp.	σ	K	Textures			Résistivité ($\mu\Omega\text{cm}$)
		(10 ² MPa)	(nm)	[111]	[311]	IT	
BALZERS				(dens.)	(%111)		
N1	20/100	-9,3	-	-	-	-	74
N2	"	-9,6	11	14,9	0	6,1	225,5
N3	-/100	-9,6	13	9,9	0	3	142
N4	20/100	-10,6	12	19,8	0	5	397
N7	"	-8,4	14	30,7	0	14,5	150,9
N9	"	-2,5	16	12,4	0	4,7	371,4
N10	"	-2,7	15	9,9	0	3,7	363,4
N11	"	-2,8	15	10,9	30	3,1	406
N12	"	-3,2	15	5,5	47	3,1	478
N13	"	2,2	20	7,9	65	3,7	65
N15	"	0,2	19	5,9	80	2,9	77,8
N16	"	3,5	24	19,8	25	4,8	163,6
N17	"	4,4	21	9,4	50	3,4	147,8
N18	-/100	-0,6	23	3	0	1,7	116
N20	20/100	4,7	20	6,4	62	3,1	160,4
N21	-/9	-16,5	-	-	-	-	124,6
N22	-/300	2,7	25	16,5	0	3,3	57
C1	-/20	-21,4	<6	-	-	-	220,4
C2	-/50	-14,6	11	2,8	0	1,5	202,5
C3	-/75	-12,4	11	4,6	0	2,2	183,7
C4	-/300	-4,8	15	18,1	0	8,4	129
C5	-/600	-2,6	17	26,7	0	14,4	104,4
E18	20/100	-9,9	14	35,7	0	17,3	173,7
E19	"	-7,9	15	17,8	10	6,6	138,6
E20	"	-6,84	15	10,8	28	3,7	164,9
E21	"	-6	16	5,9	48	2,3	119,3

Tableau V-10: Résultats de mesures sur le deuxième lots d'échantillons (Balzers).

V.3.1.2 Influence de la taille de grain

La modélisation des procédés de migration électronique dans les matériaux polycristallins comprend trois effets combinés: la diffusion électronique au sein du matériau dense, qui dépend de la composition chimique, de la structure, et des défauts intragranulaires (impuretés, dislocations), la diffusion aux surfaces externes, et la diffusion dans les joints de grain, qui sont aussi sensibles aux défauts (état de surface, inclusions).

Dans un conducteur, il est communément admis que les joints de grain participent peu à la résistivité globale du matériau. Cependant, le cas des couches minces est différent puisque la taille des grains est généralement plus petite que le libre parcours moyen des électrons ($\lambda_0=30\text{nm}$ [13]). Dans ce cas, la contribution des joints de grain à la migration électronique n'est plus négligeable[62]. D'après la théorie de Mayadas et coll.[11], la résistivité augmente lorsque le diamètre des grains diminue ou lorsque le coefficient de réflexion aux limites de grains croît, selon l'expression:

$$\rho = \frac{\rho_0}{3(1/3 - \alpha/2 + \alpha^2 - \alpha^3 \text{Log}(1+1/\alpha))} \quad (\text{V-10})$$

avec ρ_0 : résistivité du matériau massif, $\alpha = \frac{\lambda_0}{K} \frac{R}{1-R}$;

où K est la dimension moyenne des grains,

λ_0 le libre parcours moyen des électrons dans le matériau massif,

et R le coefficient de réflexion des électrons aux limites de grains.

Les études de référence sur les couches minces[11,12,13,63] confirment l'influence de la composition, de la morphologie, de la microstructure, et surtout de la nature de joints de grain et de la présence de défauts (inclusions d'oxygène ou d'azote pour les dépôts TiN) sur la résistivité totale mesurée.

L'analyse des résultats de résistivité n'apporte pas de corrélation évidente avec les caractéristiques de structure du matériau. Seule la grandeur relative aux tailles de grain semble influencer la résistivité des couches. La variation de la résistivité en fonction de la taille moyenne des cristallites est illustrée figure V-10. La proportionnalité des deux grandeur ρ et K est respectée pour des échantillons dont la variation sur K est justifiée par l'effet de la température de déposition T_s (lot Endura: T21-T24 et Balzers: 1-2), ou de l'épaisseur des couches (lot Balzers: C1-C5).

L'équivalence entre les conditions d'élaboration des couches, par l'effet de température de déposition ou de l'épaisseur des dépôts, pour définir une variation de la microstructure du matériau à travers la taille moyenne des cristallites est observée par De Vries sur des films d'or[12]. Dans cette étude, la dépendance de la résistivité aux paramètres de structure se traduit par la prépondérance du mécanisme de diffusion électronique aux joints de grain.

Les variations de résistivité selon la pression partielle d'azote a été étudiée par Poitevin[13] et les observations mettent en évidence l'influence de la présence d'azote ou d'oxygène aux joints de grain sur la résistivité des couches de nitrure de titane déposées sur des substrats portés à différentes tensions de polarisation. Les couches obtenues sans polarisation présentent dans ce cas une forte proportion d'oxygène qui justifie l'augmentation de la résistivité du composé stoechiométrique (valeur plateau de

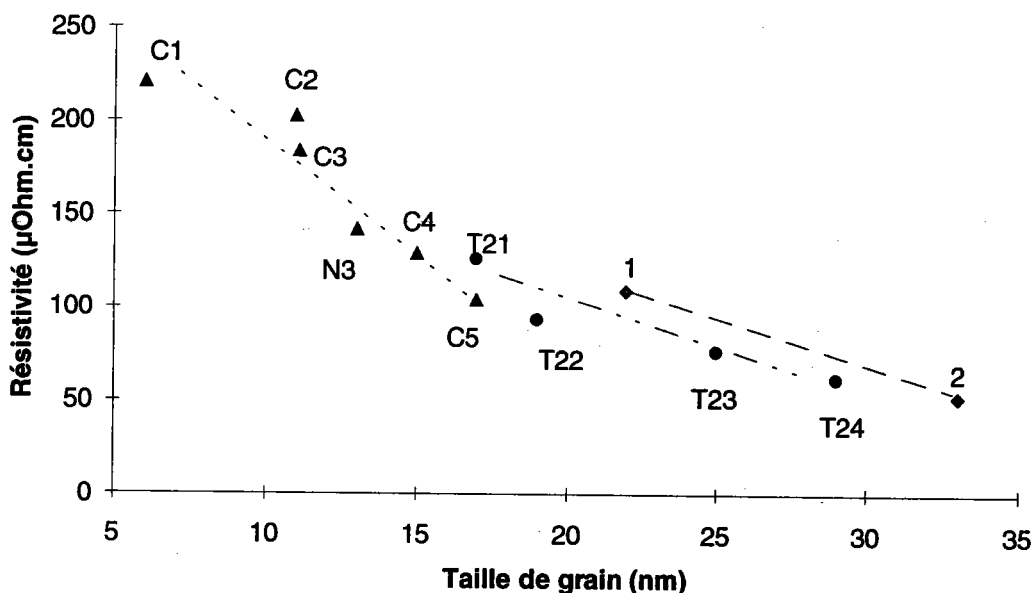


Figure V-10: Résistivité versus taille de grain, pour plusieurs groupes d'échantillons dont les systèmes de couches sont comparables (épaisseurs Ti/TiN, cf. tableau IV-2).

≈3000 μΩcm). La proportion d'argon pour les couches déposées sur substrat non polarisé est nulle.

Dans notre cas, le procédé assure l'élaboration de couches où la présence d'oxygène reste faible (rapport O/Ti inférieur à 7%^[61]). La proportion de gaz réactif lors de la pulvérisation favorise néanmoins la présence d'azote aux joints de grains qui aboutit à la même influence sur la résistivité.

Les dispersions constatées sur les valeurs obtenues peuvent être dues en partie à ce phénomène d'absorption de l'azote atomique ou moléculaire, mais un comportement systématique relatif à un paramètre de structure du matériau autre que la taille des grains n'a pas été mis en évidence. C'est notamment le cas de la texture; les échantillons T23 et T24, par exemple, présentent des caractéristiques de texture identiques pour des valeurs de résistivité différentes.

V.3.1.3 Conclusion

La résistivité est une grandeur caractéristique du matériau qu'il n'est pas possible de rattacher directement à la texture des couches déposées. Ce résultat connu pour les matériaux de structure cubique (propriété isotrope) est confirmé par le fait que le phénomène de diffusion électronique intragranulaire, qui peut justifier la prise en compte de la distribution des orientations cristallines, n'est pas prépondérant dans une structure dont la dimension moyenne des grains est de l'ordre ou inférieur au libre parcours moyen des électrons.

La résistivité de la couche mince de nitrure de titane est en définitive une propriété conditionnée par la migration des électrons aux joints de grains, qui se traduit par une évolution de la résistivité proportionnelle à la taille des cristallites pour des films déposés dans des conditions comparables. La nature des joints de grain est très sensible aux paramètres de déposition qui définissent la proportion de défauts (inclusions, vides), mais ne montre pas de dépendance à la texture à travers la définition d'un degré de désorientation.

V.3.2 Diffusion

La connaissance des performances de la barrière de diffusion dans sa fonction de frein à la réaction entre le semiconducteur et le métal correspond à une évaluation de tous les mécanismes de diffusion susceptibles de conduire à la détérioration du système multicouche dans la configuration opérationnelle d'un composant microélectronique.

Les tests qui sont conduits d'ordinaire dans ce but, consistent à contrôler les caractéristiques électriques de composants tels qu'une diode Schottky (contrôle de la hauteur de barrière), ou qu'une jonction p-n (courant de fuite). Ces propriétés sont très sensibles aux défauts d'interface, interactions chimiques, qui peuvent être accélérés par activation thermique des processus de diffusion atomique[3,60]. Ces tests sont révélateurs de la durée de vie des composants et fournissent une évaluation quantitative du MTF (Mean Time to Failure).

Une démarche moins contraignante dans la définition de la diffusion entre semiconducteur et conducteur métallique est adoptée dans l'industrie par la procédure dite de "Spiking Test". Sur un système de couches composé des films en présence dans l'application électronique (i.e. Al/ TiN/ Ti/ Si), marqué d'empreintes pyramidales sur la face externe du matériau métallique, la procédure consiste à observer le nombre de sites où il y a eu diffusion. La figure V-11 présente un test où une proportion de sites sont dégradés par la diffusion. On évalue la qualité de la barrière à la proportion des sites dégradés.

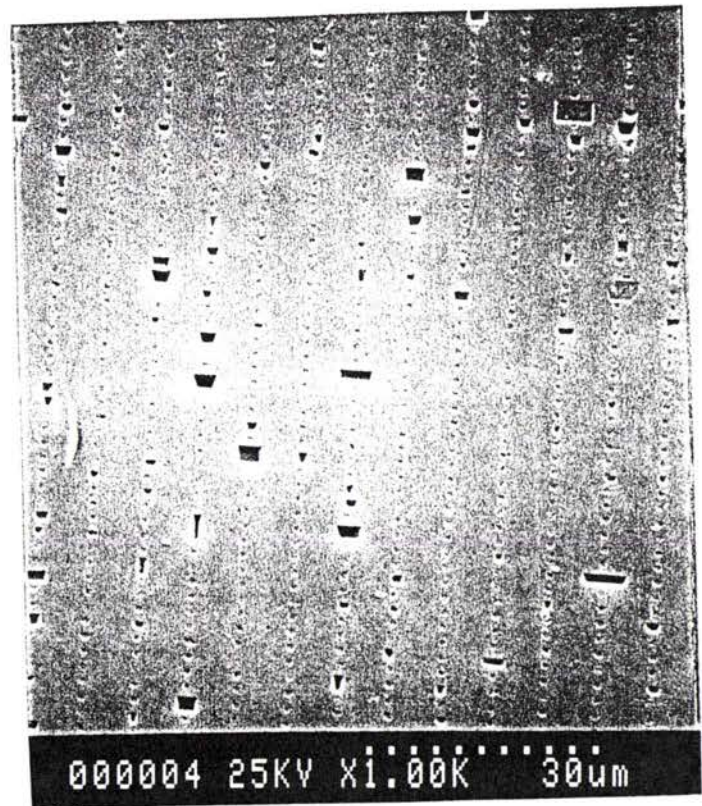


Figure V-11: Résultat du Spiking test (avec dégradation des sites) sur barrière Ti/TiN conventionnelle.

La propriété de diffusion mise en évidence à travers un test de ce type est stimulée par un traitement thermique qui met en jeu les énergies d'activation des procédés de diffusion. L'opération de chauffage favorise de la sorte le procédé associé à l'énergie d'activation la plus importante.

La procédure d'évaluation adoptée dans la suite de l'étude consiste en un traitement thermique à une température élevée limitée par la température de fusion de l'aluminium (650°C). Des études conduites sur le nitrure de titane ou les systèmes multicouches similaires aux nôtres ont été effectuées à des températures inférieures à 500°C [7,14,38,60] (soit environ $1/6^{\text{e}}$ de la température de fusion du TiN). La température choisie pour nos expériences est supérieure ($>600^{\circ}\text{C}$) et doit favoriser la diffusion intragranulaire sur le système de couches standard: Al (800 nm)/ TiN (100 nm)/ Ti (20 nm) déposé sur une sous-couche amorphe d'oxyde de silicium en surface du substrat monocristallin de silicium. Ces systèmes multicouches sont ensuite évalués par définition du profil de concentration en profondeur par spectrométrie Auger.

V.3.2.1 Sélection des barrières étudiées

Les barrières présentées à travers leurs caractéristiques de texture (§V.1), et morphologiques (§V.2), ont fait l'objet d'une sélection pour une évaluation simple du phénomène de diffusion. La mesure et l'analyse des échantillons est lourde et onéreuse (technique de détection Auger, voir paragraphe suivant); l'investigation est de ce fait limitée à un nombre restreint d'échantillons qui sont élaborés pour subir un traitement thermique.

A travers l'étude de texture, la notion de fibre secondaire paraît être l'information originale différenciant les échantillons. Le choix des quatre barrières retenues est basé sur la présence ou non de cet élément de texture. Les échantillons N15 et N4 ($r=0.9$, températures de substrat de 480°C et 25°C resp.), représentent deux cas opposés de présence de fibre secondaire. Ils sont recouverts d'un film d'aluminium de 800 nanomètres et nommés D17 et D12. Les échantillons N9 et N12 présentent la même particularité (température: 240°C , composition de gaz r dans la chambre de déposition de 0.7 et 1); ils subissent le même traitement et sont nommés D13 et D15. Pour plus de clarté, nous continuerons par la suite à identifier les échantillons par le premier label donné aux barrières de diffusion (ici, les échantillons sont tirés du lot N).

La barrière N15 qui présente la plus forte proportion de fibre secondaire a subi un traitement supplémentaire particulier qui consiste à exposer l'échantillon à l'air ambiant avant la déposition de la couche supérieure d'aluminium. Cet échantillon dénommé D18, doit présenter l'avantage d'une barrière dopée par l'oxygène emprisonné dans la couche de TiN.

V.3.2.2 Caractérisation par spectroscopie Auger

La caractérisation se fait après traitement thermique des échantillons du lot D, effectué en un passage commun dans un four. Le cycle de chauffage est donc identique pour tous les échantillons, et se décompose en trois phases:

- Montée en température à $40^{\circ}/\text{mn}$, jusqu'à $\approx 615^{\circ}\text{C}$.
- Palier de température à $\approx 615^{\circ}\text{C}$, pendant 16 mn.
- Descente en température à $40^{\circ}/\text{mn}$.

Après traitement thermique, la couche supérieure d'aluminium est éliminée par décapage chimique dans un bain d'acide chlorydrique, pour ne laisser à l'analyse Auger que le soin de déterminer la composition des couches de la barrière caractérisée.

Bien sûr, l'expérience n'est pas caractéristique des ruptures de contact réalistes qui s'opèrent de manière très ponctuelles, et ne sont pas décelables par une observation, du type analyse Auger, qui n'est pas localisée sur une zone remarquée pour sa dégradation. Selon la remarque précédente, une évaluation sur un modèle plus complexe de contacts (i.e. diodes...) est nécessitée dans cette optique[60]. Néanmoins, l'expérience doit permettre de comparer les performances des différentes barrières dans ces conditions d'utilisation particulières, et d'appréhender le phénomène de diffusion suivant la nature des couches définies.

Spectroscopie Auger:

La spectroscopie Auger permet de déterminer la composition chimique superficielle, ponctuelle (précision des dosages proche de 30%), ou selon un profil de concentration en épaisseur (l'équipement doit comporter un dispositif d'abrasion ionique in situ). Avec un microscope Auger à balayage, il est possible d'enregistrer des profils et des images de répartition élémentaire ayant une très bonne répartition spatiale. Enfin, l'emploi d'analyseur à haute résolution énergétique permet parfois d'obtenir des informations sur la structure chimique et électronique des éléments[59].

Le principe de fonctionnement est basé sur l'ionisation des atomes de surface, sous l'impact d'un faisceau électronique monocinétique de faible énergie (3 à 30kV). La désexcitation des atomes de surface s'accompagne d'une émission d'électrons Auger, dont le spectre énergétique est lié aux trois orbitales impliquées dans les transitions. L'émission Auger est donc caractéristique de l'atome émetteur et de son état chimique et permet d'identifier les atomes superficiels.

L'appareillage est constitué d'un canon à électrons, d'un discriminateur en énergie des électrons Auger secondaires fonctionnant par filtrage des vitesses, d'un multiplicateur d'électrons, et d'une chaîne de comptage.

Les performances en localisation spatiale permettent d'analyser de 2 à 10 monocouches superficielles, soit 2 nm en moyenne, avec une résolution en profondeur proche de 0.1 nm. La surface analysée est typiquement de 1 μm^2 , avec une résolution latérale de 50 nm. Le seuil de détection est de 10^{13} atomes par cm^2 , soit 0.1 at%, tous les éléments dont $Z > 2$ étant détectables. La méthode est réservée aux matériaux conducteurs.

V.3.2.3 Résultats

Les figures V-16 et V-17 présentent le tracé du profil de concentration en profondeur (résultat type de spectroscopie Auger) pour deux échantillons du lot D, après décapage de la surface d'aluminium. La figure V-16 correspond à la barrière N4 avant traitement thermique. Le diagramme est caractéristique des autres systèmes de couches étudiés. La figure V-17 correspond à la barrière N15 (avant traitement thermique), exposée à l'air avant déposition de la couche d'aluminium. Le signal relatif à la concentration d'oxygène est uniformément réparti sur la profondeur de la barrière. La texture correspondante de la barrière N4 ne présente que la fibre [111], alors que la barrière N15 présente la fibre principale et la fibre secondaire [311].

Les diffractogrammes des échantillons, effectués après traitement thermique et décapage de l'aluminium, permettent de suggérer l'identification du composé $\text{Ti}_9\text{Al}_{23}$ sur tous les échantillons; de manière nettement marquée sur N9 (D13) et N12 (D15) qui présentent des diffractogrammes similaires, et peu marquée pour les échantillons N4 (D12) et N15 (D17-D18). D'autre part, il est possible de localiser sur le diffractogramme de très faibles diffractions en des positions correspondantes à un composé Ti-Si. La figure V-18 présente le diffractogramme de l'échantillon D18, où sont situés les pics de diffraction des composés (mis en parallèle avec les composés disponibles dans la banque de données JCPDS).

Les figures suivantes (V-19 à V-23) représentent les résultats de spectroscopie sur les échantillons cités ci-dessus. Ils génèrent deux commentaires communs:

- pour tous les échantillons après traitement thermique, la couche de titane a réagi avec le substrat de silicium pour former un composé (le pic initial de Ti a disparu sur les profils de concentration en profondeur).
- à l'interface TiN/Al s'est formé un composé résistant au décapage.

Pour les barrières N4, N9, N12 (figures V-19, V-20, V-21, respectivement), les échantillons font apparaître sur leur profil Auger la diffusion de l'aluminium au travers de la barrière. L'aire délimitée par le signal de l'aluminium est non nulle sur l'épaisseur de TiN. Pour l'échantillon D12, le silicium apparaît aussi sur toute l'épaisseur sondée, le phénomène de diffusion est le plus marqué; on notera aussi la présence d'oxygène en surface de la barrière qui n'est pas constaté pour les deux autres échantillons.

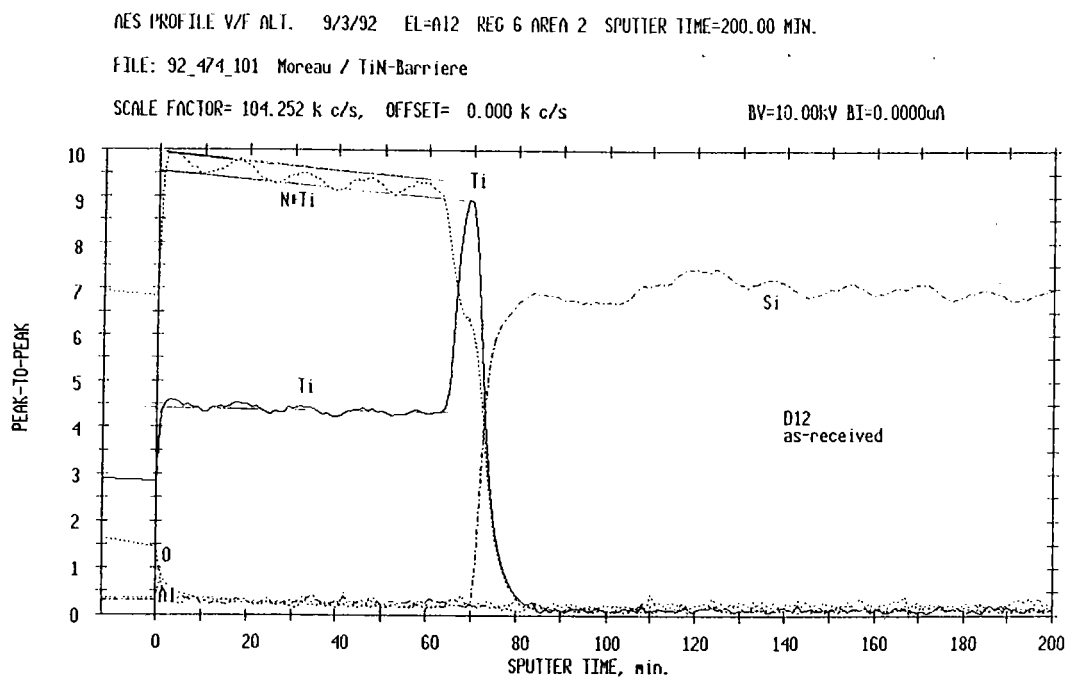


Figure V-16: Profil Auger, effectué avant traitement thermique, pour l'échantillon D12 (barrière N4): Ti/TiN déposé à température ambiante, $r=0.9$.

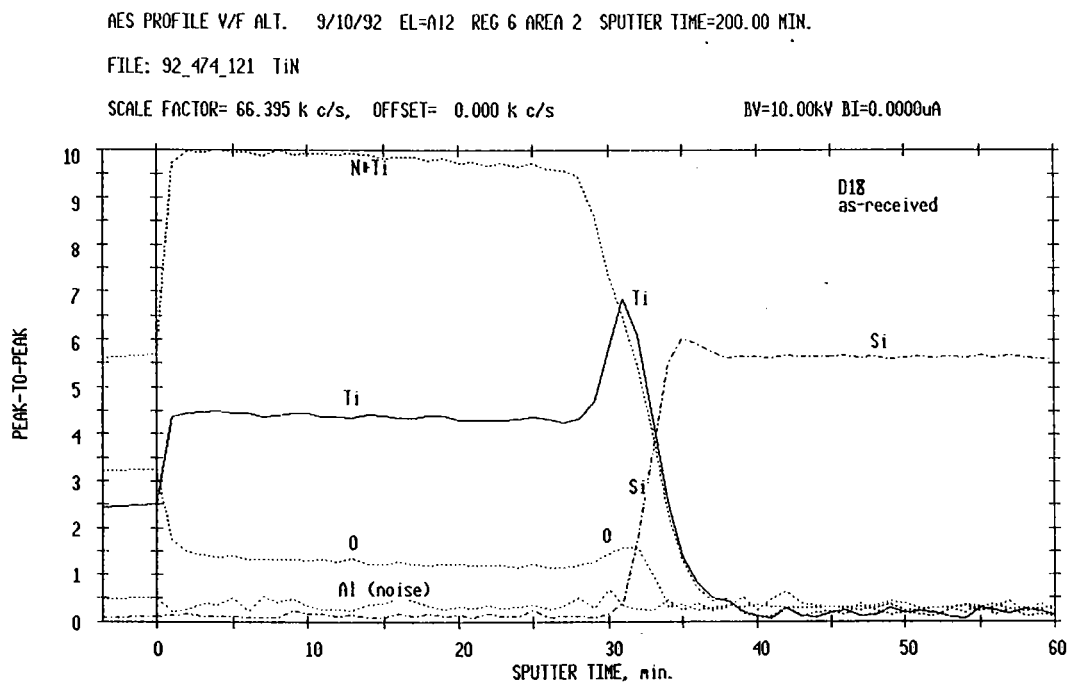


Figure V-17: Profil Auger effectué avant traitement thermique pour l'échantillon D18 (barrière N15 exposée à l'air): Ti/TiN déposé à 480°C, $r=0.9$.

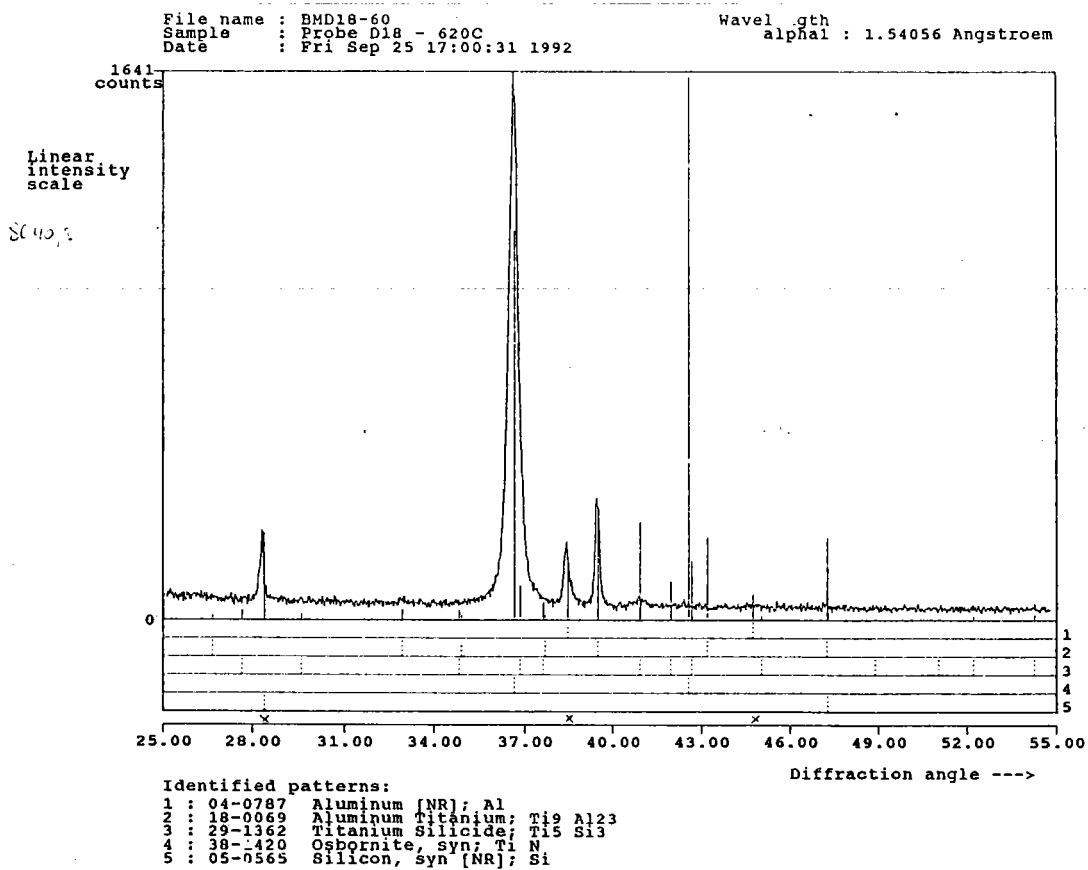


Figure V-18: Diffractogramme de l'échantillon D18 (sans couche d'aluminium), après traitement thermique à 615°C.

AES PROFILE V/F ALI. 11/10/92 EL=Al1 REG 7 AREA 1 SPUTTER TIME=93.00 MIN.

FILE: 93_015_15 Dr. Joswig/Moreau TiN-Barriere

SCALE FACTOR= 393.622 k c/s, OFFSET= 0.000 k c/s

BV=10.00kV BI=0.0000uA

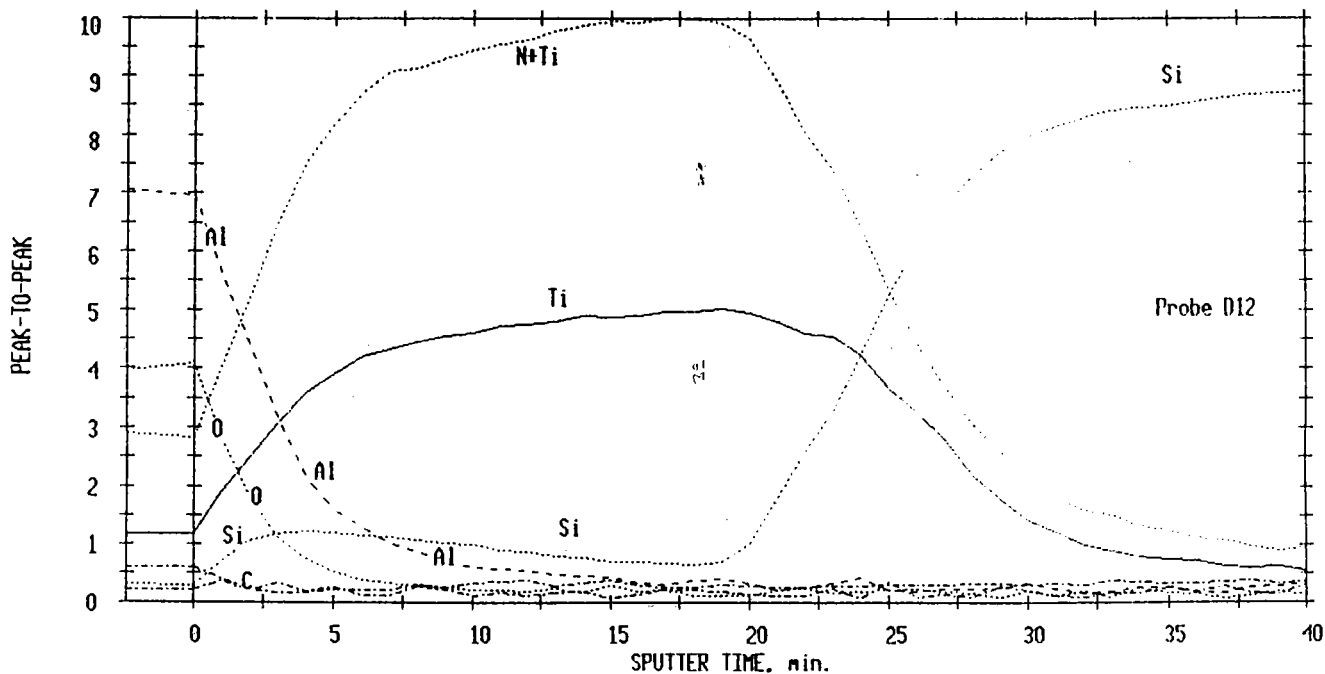


Figure V-19: Profil Auger pour l'échantillon D12: Ti/TiN déposé à température ambiante, $r=0.9$ (N4).

AES PROFILE V/F ALT. 11/27/92 EL=A12 REG 6 AREA 1 SPUTTER TIME=50.00 MIN.

FILE: 93_015_203 Moreau/Dr.Joswig: TiN-Barriere

SCALE FACTOR= 193.470 k c/s, OFFSET= 0.000 k c/s

BV=10.00kV BI=0.0000uA

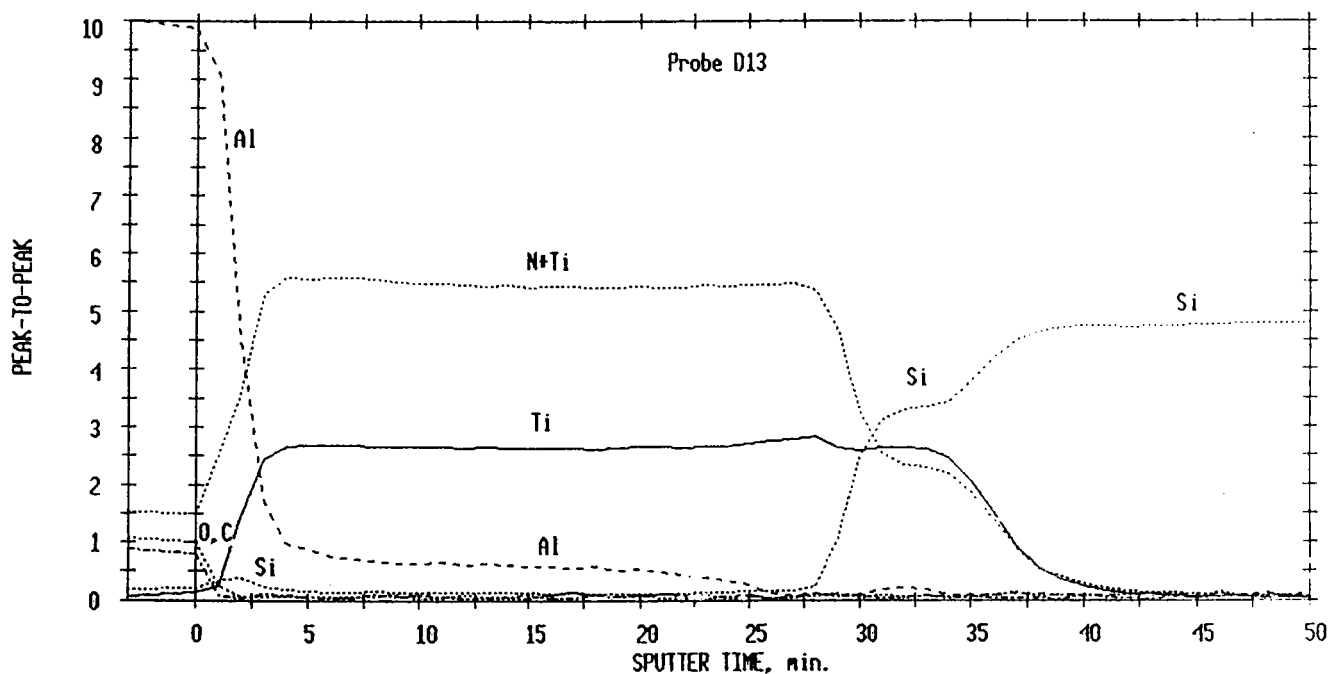


Figure V-20: Profil Auger pour l'échantillon D13: Ti/TiN déposé à 240°C, $r=0.7$ (N9).

AES PROFILE V/F ALT. 11/25/92 EL=A12 REG 6 AREA 1 SPUTTER TIME=50.00 MIN.

FILE: 93_015_201 Moreau/Dr.Joswig: TiN-Barriere

SCALE FACTOR= 166.561 k c/s, OFFSET= 0.000 k c/s

BV=10.00kV BI=0.0000uA

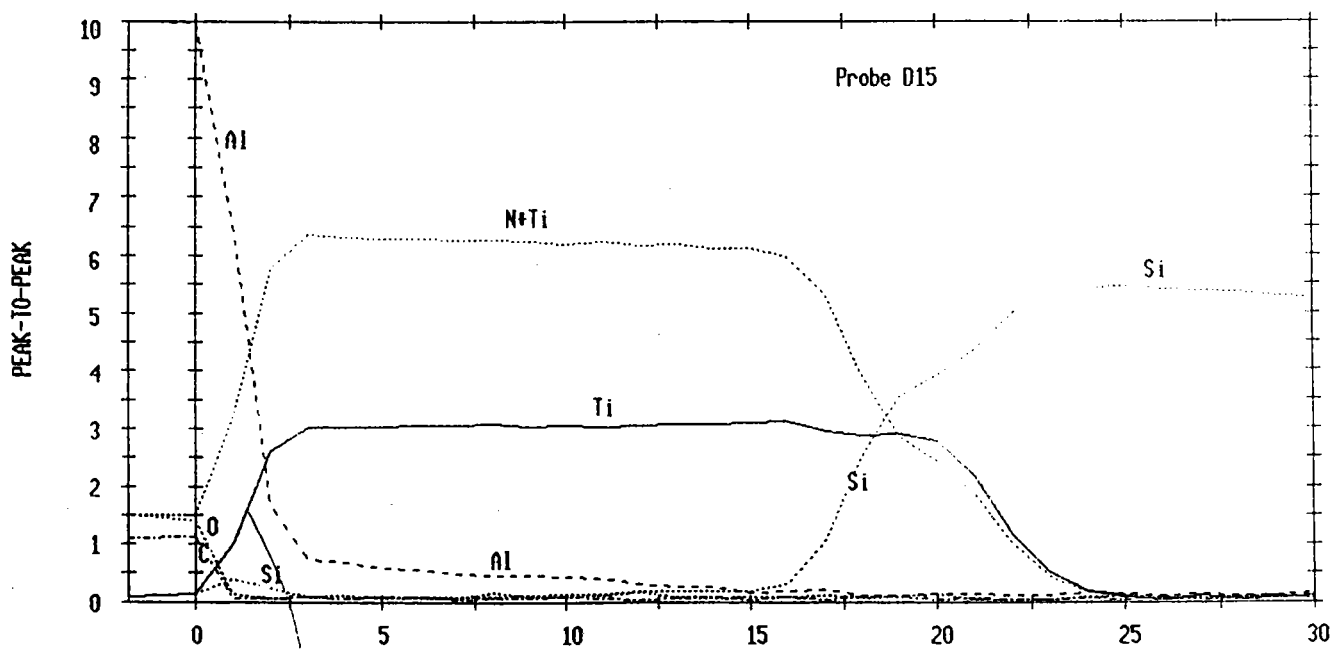


Figure V-21: Profil Auger pour l'échantillon D15: Ti/TiN déposé à 240°C, $r=1$ (N12).

AES PROFILE V/F ALT. 11/30/92 EL=A12 REG 6 AREA 1 SPUTTER TIME=38.00 MIN.

FILE: 93_015_209 Moreau/Dr.Joswig: TiN-Barriere

SCALE FACTOR= 201.312 k c/s, OFFSET= 0.000 k c/s

BV=10.00kV BI=0.0000uA

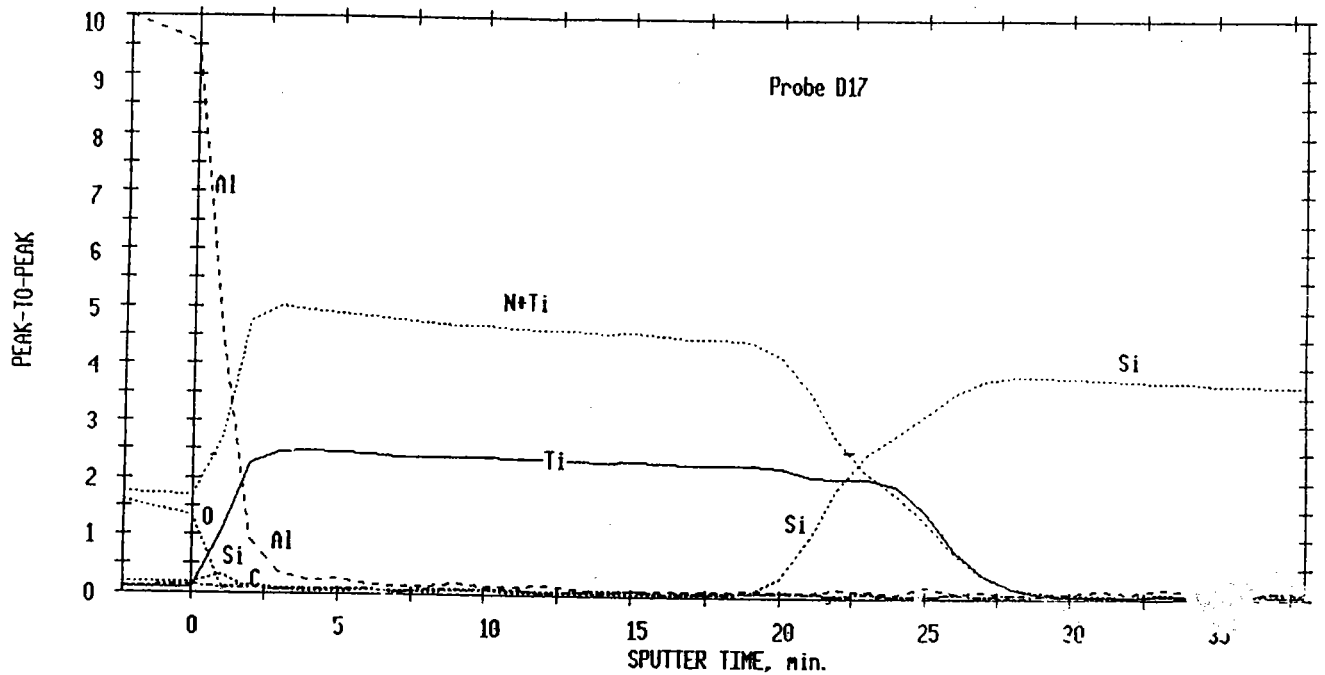


Figure V-22: Profil Auger pour l'échantillon D17: Ti/TiN déposé à 480°C, $r=0.9$ (N15).

AES PROFILE V/F ALT. 11/30/92 EL=A12 REG 6 AREA 1 SPUTTER TIME=38.00 MIN.

FILE: 93_015_210 Moreau/Dr.Joswig: TiN-Barriere

SCALE FACTOR= 139.126 k c/s, OFFSET= 0.000 k c/s

BV=10.00kV BI=0.0000uA

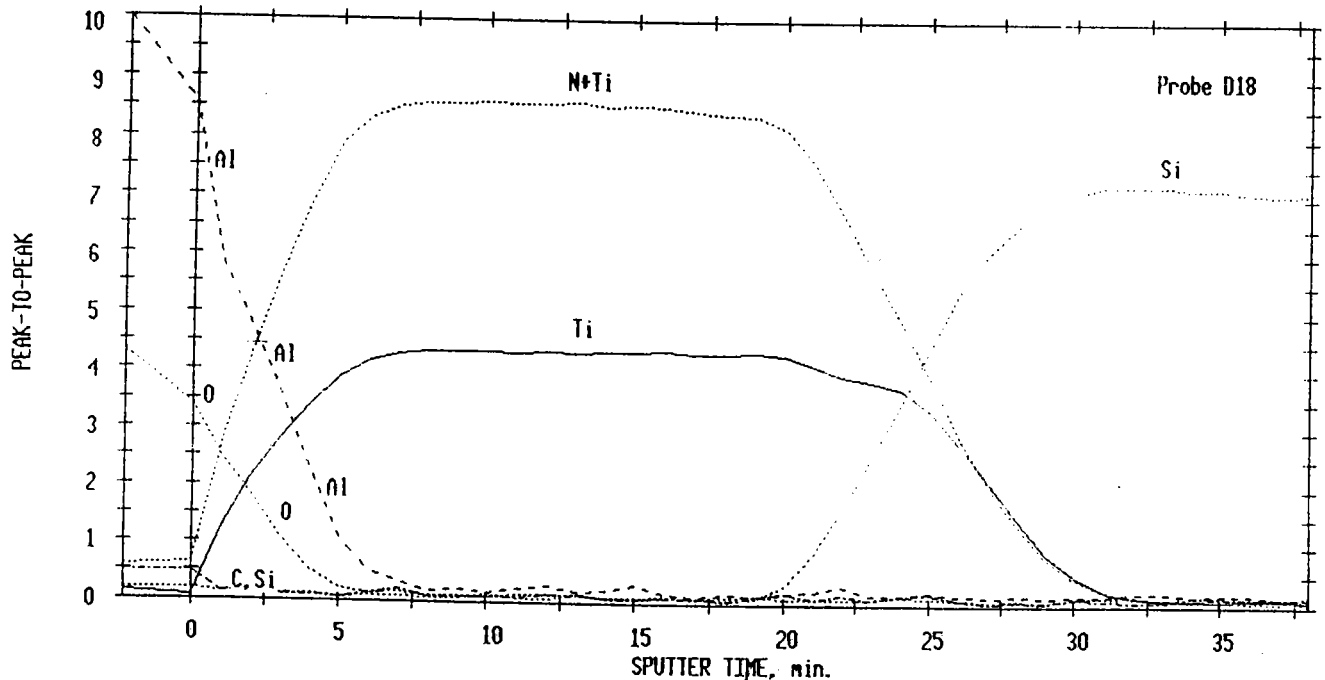


Figure V-23: Profil Auger pour l'échantillon D18: identique à D17, Aluminium déposé après exposition à l'air.

Les échantillons D17 et D18 (barrière N15) ont subi le traitement thermique sans diffusion importante; le signal du silicium n'est pas présent dans la région de la barrière. L'aluminium n'apparaît qu'à l'interface Al/TiN, à une faible profondeur dans la barrière. Il est difficile de visualiser une distinction entre ces deux échantillons dans la limite de cette caractérisation. On peut noter pour l'échantillon D18 une présence plus marquée d'oxygène en surface de la barrière, ce qui correspond naturellement au traitement subi (exposition à l'air avant dépôt Al).

Pour la discussion qui suit, nous rappelons dans le tableau suivant les caractéristiques de structure des barrières considérées:

Ech.	Comp.	T _s (°C)	r	débit (sccm)	σ (10 ² MPa)	K (nm)	orienta- tion préf. du titane	Textures		
								[111] (dens.)	[311] (%111)	IT
N9	"	240	0,7	50	-2,5	16	10.1	12,4	0	4,7
N12	"	240	1	50	-3,2	15	10.1	5,5	47	3,1
N4	20/100	25	0,9	20	-10,6	12	00.2	19,8	0	5
N15	"	480	0,9	20	0,2	19	10.1	5,9	80	2,9

Tableau V-11: Caractéristiques de structure des barrières évaluées en diffusion.

V.3.2.4 Discussion

En définissant un critère de caractérisation quantitatif à partir des profils de profondeur par spectroscopie Auger, nous avons tenté de quantifier les performances des différentes barrières testées pour la diffusion.

Le critère adopté est déduit de la lecture des diagrammes précédents en considérant l'épaisseur connue des couches de nitrure de titane de 100 nm. La lecture du temps nécessaire au décapage de cette épaisseur nous fournit la valeur de la vitesse de pulvérisation supposée constante au cours de la mesure. Connaissant cette vitesse de pulvérisation et la valeur lue du temps correspondant au signal de l'aluminium présent dans la couche de nitrure de titane, il est possible d'estimer la profondeur correspondante à la présence de l'aluminium dans la couche de nitrure de titane⁶.

Le profil correspondant à l'aluminium présent dans la barrière se compose d'un plateau incliné (ou de plusieurs plateaux, avec différentes pentes) dont le début est marqué par un point d'inflexion sur le profil de concentration (cf. figure V-24), qui est considéré comme une première indication sur de la présence de métal dans la céramique. On relève sur les différents diagrammes le temps correspondant pour définir la profondeur

⁶ La barrière est définie par le plateau du signal Ti ou N+Ti sur les profils Auger. L'indication est donnée sur N+Ti, car l'émission Auger caractéristique de l'azote coïncide avec une des raies du titane.

significative. La deuxième caractéristique est déduite de la surface délimitée par le profil d'aluminium, qui traduit la proportion de métal présent dans la barrière. L'intégrale est rapportée à des échelles compatibles pour les différents diagrammes; pour ce faire, on considère la profondeur de pénétration (plutôt que le temps de pulvérisation), et l'intensité du signal Al rapporté à l'intensité du signal N+Ti (référence), cf. figure ci-contre. Le tableau V-12 regroupe les valeurs caractéristiques obtenues pour les barrières sélectionnées.

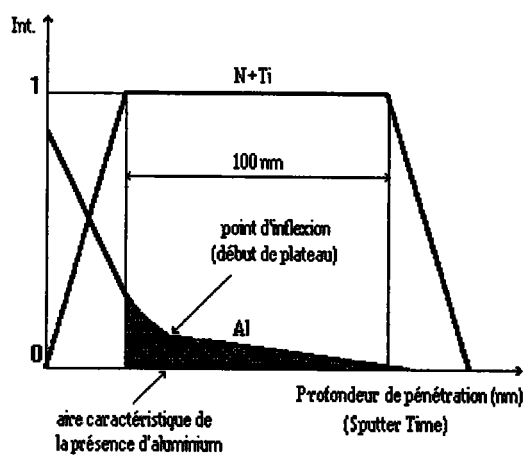


Figure V-24: Schématisation pour l'exploitation des profils de concentration en profondeur.

Cette quantification met en évidence l'importance de la dégradation de l'interface AL₂O₃/N dans la barrière N4, et la performance de la barrière N15 (dopée ou non) à bloquer le transfert atomique du métal dans le test effectué. On évalue aussi la stoechiométrie des couches, et l'absence de contamination (C, O: sauf pour D18).

L'interprétation des études de diffusion à haute température invoque la stimulation du procédé de diffusion privilégié par l'énergie d'activation la plus importante. Une étude en diffraction de la barrière de diffusion Ti/TiN^[14] qui nous concerne, effectuée à 450-500°C, propose une interprétation précise de la nature du transfert atomique de l'azote (contenu dans le nitrure de titane) au sein de la barrière, puis dans la couche de titane. Ce transfert s'opère de manière uniforme sur l'épaisseur de la fine couche de titane. L'hypothèse de l'équilibre recherché dans la distribution de l'azote au cours du traitement thermique se traduit par le mouvement rapide des atomes d'azote le long des joints de grains, qui diffusent ensuite dans les cristaux de titane pour former le nitrure de titane.

	rapport N/Ti	durée de pulvérisation pour TiN (mn)	vitesse de pulvérisation (nm/mn)	pénétration Al dans TiN	
				début plateau	Aire
N9	1	26	4	5.7 nm	9.9
N12	1.04	15	20/3	6.9 nm	7.6
N4	0.97	19	5	20.8 nm	5.2
N15, N15 dopée O ₂	1	19	5	6.7nm, 5.2nm	1.8, 1.5

Tableau V-12: Profondeur de pénétration de l'aluminium dans les barrières de diffusion testées pour la diffusion à 615°C pendant 16 mn (pour une épaisseur nominale de TiN de 100 nm).

A cette température, le mécanisme de diffusion se compose du transfert atomique inter-granulaire ainsi qu'intra-granulaire.

Dans le cas de nos essais, la température du traitement thermique, plus importante d'au minimum 25% par rapport aux études de référence, doit favoriser le procédé de diffusion qui met à contribution la propriété anisotrope de diffusion intra-granulaire dans le nitrure de titane par rapport au procédé de diffusion inter-granulaire privilégié à basse température.

Pour le premier couple (N4-N15), les caractéristiques de structure se distinguent, particulièrement en ce qui concerne les textures rencontrées. Les performances vis à vis de la diffusion sont très différentes, et l'on constate un comportement privilégié de la barrière N15. La faible variation sur les tailles de grains ne semble pas justifier la différence de comportement, et nous serions tentés de conclure sur l'effet de la texture, et de la présence de fibre secondaire, pour identifier une barrière performante prévenant du transfert de l'aluminium.

Le deuxième couple d'échantillons semble confirmer cette corrélation. Les deux types de texture rencontrés dans le cas précédent, reproduits dans ce cas, correspondent à une même tendance constatée sur la proportion d'aluminium dans la couche TiN après traitement thermique. La barrière N12 paraît plus performante que la barrière N9 dans la profondeur de pénétration et la proportion d'aluminium calculée à partir des profils de concentration. Mis à part les textures, les deux échantillons présentent des caractéristiques de structure semblables; la compacité des couches (estimée équivalente pour tous les échantillons), les tailles de grain et déformations macroscopiques sont ici comparables, et la seule variation notable de la microstructure concerne la texture des couches qui présente la fibre secondaire [311] pour l'échantillon le plus performant. La différence de comportement qui ne peut être corrélée, dans la limite de nos investigations, qu'à la variation de texture, est néanmoins plus discrète que dans le cas précédent.

D'autre part, les échantillons D17 et D18 font apparaître une légère différence vis à vis de la diffusion dans le cas où la barrière N15 a été exposée à l'air (avant déposition Al). La présence d'oxygène constatée sur le profil, figure V-17, conduit à un meilleur comportement du système multicouche lors du traitement thermique. Le comportement attendu de la barrière dopée est effectif par le biais d'impuretés situées aux joints de grain, qui bloque les passages privilégiés de diffusion.

En conclusion, les essais effectués positionnent l'une des barrières sélectionnées en candidat privilégié pour le rôle de barrière de diffusion. Le critère de sélection retenu n'est pas suffisant pour identifier l'ensemble des paramètres de structure influençant la propriété de diffusion (compacité des couches, par exemple), pourtant la texture semble bien influencer le comportement du système multicouche, en traduisant le caractère anisotrope de la migration atomique intra-granulaire, et l'effet indirect sur la désorientation des grains.

Le mécanisme de transfert atomique au joint de grain reste certainement un procédé de diffusion important, mais les essais effectués à température élevée mettent en évidence le meilleur comportement de barrières caractérisées par des textures composées de deux fibres (principale [111], et secondaire [311]). Du fait de la plus grande désorientation entre les grains dans ce type de texture, les joints de grains constituent des passages d'autant plus favorables à la diffusion (présence de dislocations, de défauts...). Ainsi, en considérant la diffusion inter-granulaire, la logique conduirait à conclure que ce type de texture ne devrait pas favoriser à un bon comportement de la barrière vis à vis de la diffusion. Cependant, l'évaluation des performances aboutit à la conclusion inverse. Elle peut être justifiée que par le fait que dans ces tests, la température est suffisamment importante pour favoriser lors de la diffusion le procédé de diffusion intra-granulaire.

Bibliographie du chapitre IV et V

- [1] M.A.Nicolet
Diffusion Barriers in thin films, Thin Solid Films, 52, p.415, 1978.
- [2] J.E. Sundgren
Review paper: Structure and properties of TiN coatings, Thin Solid Films, 128, p.21-44, 1985.
- [3] M.Wittmer
Barrier layers, principles and application in microelectronics, J. Vac. Sci. Tech., A2, p.273, 1984.
- [4] P.S.Ho
General Aspect of Barrier Layers for VLSI Application: I Concepts, Thin Solid Films, 96, p.301, 1982.
- [5] M.A.Nicolet, R.S. Nowicki
General Aspect of Barrier Layers for VLSI Application: II Practices, Thin Solid Films, 96, p.317, 1982.
- [6] H.P.Kattelus, M.A.Nicolet
Diffusion phenomena in thin films and microelectronic materials, eds G.Gupta et P.S.Ho, Park Ridge, New Jersey, Noyes Publication.
- [7] Y.Ting, M.Wittmer
The use of titanium based contact barrier layers in Silicon Technology, Thin Solid Films, 96, p.327, 1982.
- [8] Shi Qing Wang, I.Raaijmakers, B.J.Burrow, S.Suthar, S.Redkar, K-B. Kim
Reactively sputtered TiN as a diffusion barrier between Cu and Si, J. Appl. Phys., 68-10, p.5176, 1990.
- [9] R.C.Ellwanger, J.M.Towner
The deposition and film properties of reactively sputtered Titanium Nitride, Thin Solid Films, 161, p.289-304, 1988.
- [10] J.M.Poitevin, G.Lempérière, J.Tardy
Thin Solid Films, 97, p.69, 1982.
- [11] A.F.Mayadas, M.Shatzkes
Electrical-Resistivity model for polycrystalline films, Phys. Review B1, 1(4), 1970.
- [12] J.W.C. de Vries
Resistivity of thin Au films, J. Phys. F: Met. Phys. 17, p.1945-1952, 1987.

[13] J.M.Poitevin

Pulvérisation réactive diode continue polarisée. Effets de la polarisation et de la pression d'azote sur la décharge et les propriétés de couches résistives de Ti et TiN. Thèse d'état de l'université de Nantes, 1985.

[14] G.Zorn, H.Joswig

Observation of annealing effects in Ti/TiN diffusion barriers, Proc. of the 1st European Powder Diffraction Conference, München, 1991.

[15] V.Valvoda, R.Cerny, R.Kuzel, J.R. and L.Dobiasova...

X-Ray analysis of heat treated TiN films, Thin Solid Films, 170, p.201, 1989.

[16] M.Wittmer

Interfacial reactions between Al and transition metal nitride and carbide films, J. Appl. Phys., 53, p.1107, 1982.

[17] J.Hems

Barrier Layers: The advantage of titanium nitride, Semiconductor Int., p.100, Nov. 1990.

[18] J.A.Thornton

The microstructure of sputter deposited coatings, J. Vac. Sci. Tech., A4(6), p.3059, 1986.

[19] D.Pramanik, V.Jain

Barrier metal for ULSI: Processing and Reliability, Solid State Tech., p.97, May 1991.

[20] A.Intemann

Thèse de doctorat, Université Technique de Munich, Mai 1991.

[21] J.E.Sundgren, B.O.Johanson, H.T.G.Hentzell, S.E.Karlson

Mechanism of reactive sputtering of TiN and TiC, Part I, II & III, Thin Solid Films, 105, p.353-366, 367-384 & 385-393, 1983.

[22] H.Wendt, J.Willer

Ti/TiN-Barrierentwicklung auf der Applied Materials ENDURA 5500, SIEMENS Bericht.

[23] N.Circelli, G.Queirolo

A stable TiN Reactive Sputtering Deposition Process.

[24] U.Helmersson, J.E.Sundgren, J.E.Greene

Microstructure evolution in TiN films reactively sputter deposited on multiphase substrates, J.Vac. Sci. Technol. A4(3), p.500-503, May/Jun 1986.

[25] G.Lempérière

Influence des paramètres d'une décharge de pulvérisation diode continue sur la cinétique de formation et la structure de couches minces de titane et nitrure de titane. Thèse d'état de l'université de Nantes, 1985.

[26] L.Combadière

Pulvérisation cathodique, Thèse de l'université de Limoges, 1992.

- [27] G.Lemperière, J.M.Poitevin
Influence of the nitrogen partial pressure on the properties of DC sputtered Titanium nitride films, *Thin Solid Films*, 111, p.339-349, 1984.
- [28] D.R.Marx, R.G.Murphy
Sputtering Targets: Challenges for the 1990s, *Solid State Technology*, S11, March 1990.
- [29] P.Kücher
Clustertools, ein neues Anlagenkonzept für die Schichtherstellung in der Mikroelektronik, *Vakuum in der Praxis*, 4, p.255-262, 1992.
- [30] J.A.Thornton
Ann. Rev. Mater. Sci., 7, p.239, 1977.
- [31] B.A.Movchan, A.V.Demchishin
Phys. metals Metallogr. 28, p.83, 1969.
- [32] J.E.Yehoda, R.Messier
Applic. of Surf. Sci., 22/23, p.590-595, 1984.
- [33] L.A.McClaine, C.P.Coppel
Equilibrium studies of refractory nitrides, Part I. *Techn. Rep. N° AFML-TR-65-299*, 1965.
- [34] J.Musil, S.Kadlec
Reactive sputtering of TiN films at large substrate to target distances, *Vacuum*, 40(5), p.435-444, 1990.
- [35] N.Savvides, B.Window
Electrical transport, optical properties, and structure of TiN films synthesized by low-energy ion assisted deposition, *J. Appl. Phys.* 64(1), p.225-234, July 1988.
- [36] H.Michel, P.Jacquot, R.Fillit, M.Gantois
Analyse de la texture de couches minces de titane et de nitrure de titane obtenues par P.V.D., *Le vide -Les couches minces*, 41, p.65, 1986.
- [37] R.R.Manory, G.Kimmel
X-Ray characterization of TiN_x films with CaF₂-type structure, *Thin Solid Films*, 150, p.277-282, 1987.
- [38] N.Fujimura, N.Nishida, T.Ito, Y.Nakayama
Effect of texture in the titanium layer on solid state reactions for Al/Ti/Si and Al/TiN/Ti/Si systems, *Mat. Sci. and Eng.*, A108, p.153-157, 1989.
- [39] S.O.Hyatt, B.S.Chao, H.Yamauchi
Effect of an increase in the nitrogen content of the working gas on the microstructure of reactive sputtered TiN thin films, *J. of Mat. Sci.: Materials in electronics* 3, p. 41-47, 1992.
- [40] L.E.Toth
Transition metal carbides and nitrides, Academic Press, New York 1971.

[41] C.V.Cooper, R.A.Wagner

The deposition and microstructure of broad beam, ion sputtered TiN coatings, Thin Solid Films, 197, p.293-302, 1990.

[42] Analysenmitteilung 89/108, Dr. Mitwalski;

Analysenmitteilung 90/11/35, Fr. Huber;

Analysenmitteilung 91/11/131, Fr. Huber.

[43] K.Anoun, H.Michel, M.Gantois

12^e Congrès Mondial des Traitements de Surface, Interfinish 88, Paris 1988.

[44] J.Musil, S.Kadlec, J.Vyskocil, V.Poulek

Reactive deposition of hard coatings, Surface and coatings Technology, 39/40, p.301-314, 1989.

[45] Analysenmitteilung 91/122/109, Fr. Jobst.

[46] V.Valvoda, J.Musil

Thin Solid Films, 149, p.49, 1987.

[47] V.Valvoda

Glory and Misery of the structure analysis of thin polycrystalline films, Mat. Sci. Forum, 79-82, p.503-512, 1991.

[48] P.S.Rickerby

Internal stress and adherence of TiN coatings, J. Vac. Sci. Tech. A4(6), p.2809-2814, 1986.

[49] R.Glang, R.A.Holmwood, R.L.Rosenfeld

Determination of stress in films on single crystalline silicon substrates, The Review of Scientific Instruments, 36(1), p.7-10, 1964.

[50] R.Wiedemann, H.Oettel, G.Hötzsch

Macroscopic and microscopic residual stresses in nitride hard coatings, European Conference on Residual stresses, Frankfurt/M, Nov. 1992.

[51] H.Behnken, V.Hauk

Berechnung der röntgenographischen Spannungsfaktoren texturierter Werkstoffe - Vergleich mit experimentellen Ergebnissen, Z. Metallkde. 82(2), p.151-158, 1991.

[52] L. De Buyser, P. Van Houtte, E.Aernoudt

X-ray measurement of residual stresses in textured thin coatings, Proceedings ICOTOM9, Avignon, Septembre 1990.

[53] K. Van Acker, L. De Buyser, J.P. Celis, P. Van Houtte

Characterisation of thin Nickel Electrocoatings by means of the low incidence beam angle diffraction method, submitted to Journal of Applied Crystallography, 1992.

[54] P.Ehrlich

Z. anorg. Ch., 259, p.29, 1949.

[55] M.Mändl

Eigenschaften von TiN und TiW als Diffusionsbarrieren für die hochintegrierte Mikroelektronik, Thèse de l'université de Regensburg, 1992.

[56] A. Van Der Drift

R620 Philips Res. Reports 22, p.267-288, 1967.

[57] M.K.Hibbs, B.O.Johanson, J.E.Sundgren, U.Helmerson

Thin Solid Films, 122, p.115-129, 1984.

[58] Analysenmitteilung 92/74/470, Dr. Scheithauser.

[59] "microcaractérisation des solides", méthode d'observation et d'analyse, CRAM, CNRS, p.534,1989.

[60] C.Caprile, G.Specchiulli, D.Sala, F.Fantini

The Al(1%Si)/TiN/Ti interconnection scheme: Electromigration and reliability extrapolations, Qual. and Reliab. Engineering International, 7, p.275-279, 1991.

[61] H.Joswig

Communication interne.

[62] K.Fuchs

Proc. Cambridge Phil. Soc., 34, p.100, 1938.

[63] J.Y. Laval, M.H.Pinet-Berger, C.Canabel

Journal de Physique, Colloque C5 10(49), 1988.

VI. CONCLUSION

La possibilité de mettre en oeuvre une technique de caractérisation de la microstructure d'un matériau en couche mince, et de corréler ensuite les spécificités des couches à leurs propriétés, séduit l'industriel à la recherche de procédures de contrôle. C'est le procédé qui conditionne initialement la nature du matériau, c'est donc le procédé qu'il convient d'asservir. L'identification des paramètres pertinents de la phase dépôt, de leur influence sur les caractéristiques structurales du matériau, est une première étape dans la compréhension finale de la capacité du matériau à remplir les spécifications de son application. Elle ne peut suffire sans une démarche parallèle qui vise à rattacher les propriétés physiques du matériau, relatives aux fonctions à réaliser, à la microstructure des couches déposées.

A travers l'étude de couches polycristallines de nitrure de titane de faibles épaisseurs, obtenues par déposition physique en phase vapeur, nous proposons une méthodologie de détermination des textures adaptée au problème des couches minces.

Les films qui ont été étudiés sont utilisés dans les applications microélectroniques où les épaisseurs considérées dans les systèmes multicouches sont inférieures au micron. Ces dimensions ne sont pas courantes dans le domaine de l'étude des textures par mesure de figures de pôles en diffraction X, et justifient l'usage d'une technique de mesure qui favorise l'augmentation du volume diffractant du matériau.

La technique d'incidence réduite qui aboutit à la mesure d'intensités diffractées plus importantes définit un rapport signal/bruit plus important, significatif d'un gain en qualité des figures de pôles mesurées.

Les corrections du bruit de fond, de la variation du volume diffractant au cours de la mesure, et de la défocalisation prennent en compte la géométrie particulière de la mesure réalisée hors conditions de Bragg. Elles sont effectuées sur les intensités diffractées après redistribution des pôles de la figure mesurée sur une grille de mesure conventionnelle qui fait apparaître la zone masquée, au centre de la figure de pôles, non accessible au cours de la mesure en incidence réduite. Cette conséquence représente la limitation de la méthode où le nombre de points de mesure est réduit.

Le compromis à trouver entre le gain en qualité et la perte de points de mesure a été étudié sur des couches de nitrure de titane d'épaisseurs comprises entre 10 et 600 nanomètres. Les mesures ont été effectuées pour plusieurs tailles de zone masquée.

L'analyse quantitative de la texture par le calcul de la fonction de distribution des orientations (ODF), fournit des coefficients d'erreur (CE), paramètres qui permettent de déterminer la capacité de la méthode à reproduire les figures de pôles, en testant la qualité et la compatibilité des données (figures de pôles mesurées et recalculées).

Les CE ont été utilisés comme critère de qualité et ont permis d'évaluer la configuration optimum de mesure pour une épaisseur donnée. L'étude nous a permis de caractériser une épaisseur critique, pour les mesures classiques de figures de pôles, d'environ 100 nanomètres pour les couches de TiN (mesures en condition symétrique, où la zone masquée est nulle). Cette épaisseur représente une limite en dessous de laquelle la mesure en incidence réduite s'avère plus intéressante pour déterminer l'ODF de manière satisfaisante.

Les résultats de mesure ont été analysés au travers des coefficients d'erreur qui suivent une évolution logique favorisant les faibles incidences pour les faibles épaisseurs, et l'incidence normale pour les épaisseurs plus importantes.

Les mesures de texture sont toutes caractéristiques d'une orientation préférentielle avec symétrie de fibre dans la direction [111] perpendiculaire à la surface des couches, pour le nitrure de titane déposé sur le substrat monocristallin de silicium (recouvert d'une couche amorphe SiO_2).

L'indice de texture représente le degré d'orientation du matériau polycristallin. Dans ce cas particulier, il traduit l'acuité de la fibre qui est liée à l'épaisseur de la couche. Elle croît avec des épaisseurs de couches croissantes.

Les simulations à partir de données théoriques reproduisent la texture de fibre [111], et prennent en compte les principes qui conduisent à l'évolution des intensités diffractées au cours de la mesure et qui sont impliqués lors des opérations de correction. La simulation permet de fournir des coefficients d'erreur relatifs aux valeurs théoriques initiales. Ces coefficients d'erreur "vrais" ne sont pas accessibles sur des données réelles.

Les résultats de simulation ont confirmé l'inversion de tendance constatée sur les CE, qui traduit le compromis, fonction des caractéristiques du matériau et de l'épaisseur considérée. Il s'avère que les conditions de mesure sont délicates à reproduire, et les essais successifs permettent d'approcher la notion d'épaisseur critique déterminée par la mesure. Les résultats ne sont pas parfaitement identiques en ce qui concerne l'épaisseur critique simulée et réelle, mais les tendances sont reproduites.

Pour les faibles épaisseurs considérées, il est donc possible et avantageux de mesurer des figures de pôles en incidence réduite pour déterminer la fonction de distribution des orientations.

La deuxième partie de ce travail a porté sur les corrélations possibles entre:

- caractéristiques de structure et paramètres de déposition, à travers les deux paramètres principaux de la pulvérisation cathodique magnétron: température de substrat et composition du gaz dans la chambre de déposition, et
- caractéristiques de structure et propriétés, pour les deux propriétés considérées de résistivité et de diffusion.

L'effort de caractérisation s'est porté sur les textures qui ont été déterminées pour les couches TiN considérées (100nm minimum). Les mesures ont été complétées par l'évaluation de la taille des cristallites, et des contraintes résiduelles pour chaque échantillon.

Les textures caractérisées pour les couches de nitrure de titane sont composées de la fibre principale [111], et parfois de la fibre secondaire [311]. La fibre principale est obtenue quelque soit les paramètres de la phase dépôt. La croissance des couches favorise l'empilement des plans denses {111} de la structure cfc parallèle à la surface du dépôt.

La présence de la fibre secondaire du nitrure de titane correspond à l'apparition des plans {10.1} orientés parallèles à l'interface dans la sous-couche de titane. La présence de la sous-couche de titane apparaît comme la condition nécessaire à la formation de la fibre secondaire. Cette orientation est favorisée par des températures de croissance de dépôt élevées.

L'apparition de la fibre secondaire dans la couche de TiN est sans doute liée à la relation d'épitaxie avec la sous-couche de Ti, qui fait coïncider les plans denses {00.1} de la structure hcp avec les plans {111} de la structure cfc. La relation d'orientation est favorisée par une température de croissance, induite par la température du substrat, élevée, et par une pression partielle d'azote, induite par une proportion de gaz réactif, élevée. La présence de fibre secondaire s'atténue pour des épaisseurs de dépôts croissantes.

Les propriétés physiques du système de couches ont été évaluées à travers la résistivité électrique, déduite de la résistance de surface du dépôt de TiN, et l'interaction des matériaux métalliques et semiconducteurs séparés par la barrière de diffusion. Pour la propriété de diffusion, les systèmes de couches Ti/TiN, qui ont été sélectionnés pour

leurs textures caractéristiques (avec ou sans fibre secondaire), ont été caractérisés par profil de concentration par spectrométrie Auger, après traitement thermique des systèmes multicouches Si/Ti/TiN/Al à une température supérieure à 615°C, pendant environ 15 minutes.

L'analyse des observations concernant la résistivité des couches conduit à une conclusion sur l'influence des paramètres de structure en accord avec les références sur le sujet. La résistivité semble en définitive principalement gouvernée par le mécanisme de transfert électronique au joint de grain. Le paramètre pertinent de la microstructure se traduit par la taille des cristallites.

Concernant la diffusion, une évaluation de la proportion d'aluminium dans la couche de nitrure de titane nous a permis de différencier le comportement des barrières prises en considération. Ainsi, nous vérifions la performance accrue d'une barrière dopée à l'oxygène.

En définitive, la texture apparaît être l'un des facteurs déterminant la propriété de diffusion. La présence de la fibre secondaire [311] est associée à un meilleur comportement des barrières lors du traitement thermique, et nous pouvons conclure que l'orientation des cristallites (qui conditionne le degré de désorientation des joints de grains) définie par la fonction de distribution des orientations, détermine la migration atomique au sein du matériau polycristallin par le biais du procédé de diffusion intra-granulaire, et indirectement par la diffusion inter-granulaire.

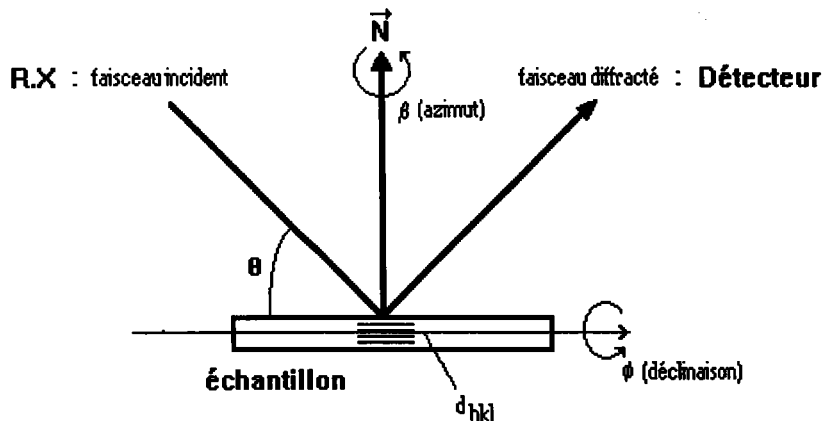
ANNEXE A

A. CORRECTIONS POUR LE VOLUME DIFFRACTANT

Les principes de correction utilisés dans les chapitres II et IV pour le traitement des figures de pôles mesurées en condition de mesure normale (CN: configuration de Bragg-Brentano) ou d'incidence réduite (IR: angles d'incidence définis pour une taille de zone masquée ω -fixée) sont détaillées dans cette annexe et la suivante. Elles traitent respectivement du problème du volume diffractant et de la défocalisation pour les différentes conditions de mesure lors de l'acquisition des figures de pôles par diffraction, en réflexion, des rayons X.

A.1 Géométrie classique

La configuration de diffraction de la couche mince est symétrique. Le faisceau incident (considéré parallèle de section circulaire, selon les hypothèses §II.1.2.1.1) atteint la surface (considérée plane) selon l'angle d'incidence θ .



Pour cette configuration, l'expression du coefficient de correction pour l'évolution de l'intensité diffractée par le film (dont les dimensions permettent à la source de rayon X d'éclairer une profondeur de matériaux plus importante que l'épaisseur mise en jeu) est fonction de la position du compteur (i.e. plans hkl considérés), de la déclinaison de l'échantillon ϕ , de l'épaisseur du film a , et de la source de radiation utilisée qui définit le coefficient d'absorption linéaire $\mu\rho$.

Le coefficient de correction exprime le rapport de l'intensité diffractée par un film d'épaisseur a , à l'intensité diffractée par l'échantillon massif, pour une géométrie définie:

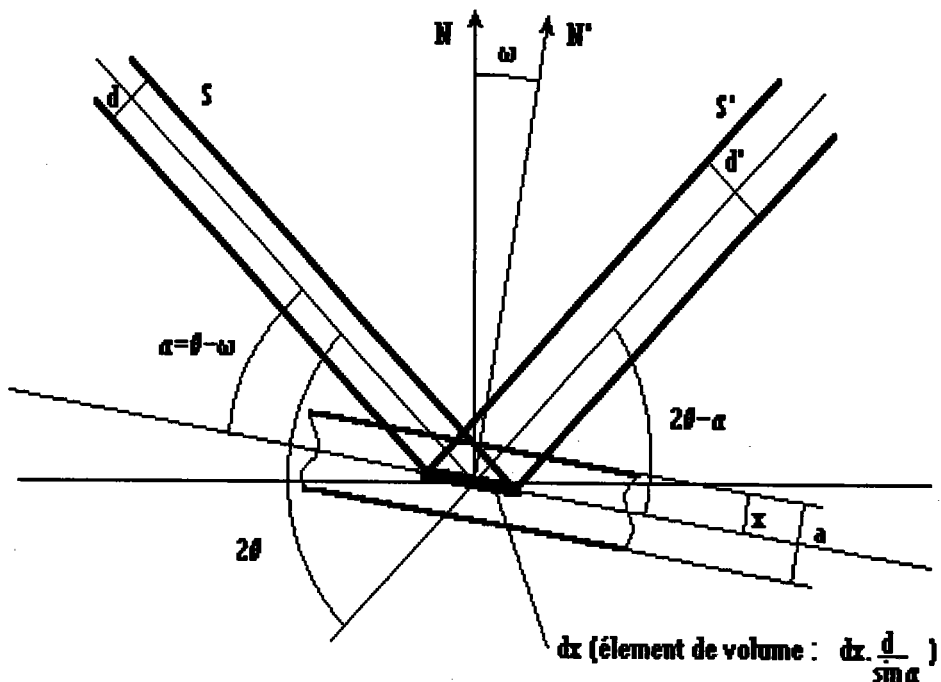
$$\frac{I_a}{I_0} = 1 - \text{EXP} \left(- \frac{2\mu\rho a}{\sin\theta \cos\phi} \right) \quad (\text{A-1})$$

Le calcul, par intégration de l'intensité diffractée par un élément de volume au sein du matériau sur l'épaisseur de la couche, prend en compte les deux phénomènes physiques impliqués dans le matériau. Il s'agit du volume de matériau participant à la diffraction (volume diffractant), et de l'atténuation de l'information provenant de ce volume par absorption des ondes incidentes et diffractées.

A.2 Géométrie en Incidence Réduite

Dans les applications sur les couches minces, il est intéressant de considérer cette géométrie de mesure, détaillée paragraphe II, pour optimiser la diffraction au sein du matériau. Le schéma suivant visualise l'apport sur le volume diffractant d'une part, qui augmente à épaisseur a fixée pour un angle d'incidence α du faisceau de rayons X diminué. D'autre part, l'efficacité de la méthode apparaît aussi dans une atténuation diminuée de l'intensité diffractée qui voit son "chemin de sortie" raccourci: la direction du faisceau diffracté s'approche de la normale à la surface.

Schéma de diffraction d'une couche mince en incidence réduite:



L'intégration est conduite sur l'élément de volume diffractant à une distance x de la surface; les chemins parcourus par les faisceaux incident et diffracté ne sont plus identiques:

$$dI = i \frac{Sdx}{\cos\phi \sin(\theta-\omega)} \text{EXP}\left(-\frac{\mu\rho x}{\cos\phi \sin(\theta-\omega)}\right) \text{EXP}\left(-\frac{\mu\rho x}{\cos\phi \sin(\theta+\omega)}\right) \quad (\text{A-2})$$

L'intégration aboutit à l'expression du coefficient de correction pour l'intensité diffractée par une couche d'épaisseur a :

$$\frac{I_a}{I_0} = \left(1 + \frac{\tan\omega}{\tan\theta}\right) \left(1 - \text{EXP}\left(-\frac{\mu\rho a}{\cos\phi} \left(\frac{1}{\sin(\theta+\omega)} + \frac{1}{\sin(\theta-\omega)}\right)\right)\right) \quad (\text{A-3})$$

Note: Ce coefficient correspond à l'expression de $[\text{Vol}(h_i)]^{-1}$ utilisée dans la relation (III-2) pour la falsification des données théoriques lors des simulations.

Dans le cas d'un matériau massif ($a \rightarrow \infty$), le second terme de cette expression est égal à 1. Le premier terme ne dépend que de la position de diffraction (angle de Bragg), et de l'incidence (en $\theta-\alpha$). La correction de l'intensité diffractée s'exprime donc:

$$\frac{I_a}{I_0} = \left(1 + \frac{\tan\omega}{\tan\theta}\right) \quad (\text{A-4})$$

L'augmentation de l'intensité diffractée en condition d'incidence réduite est imputable à l'augmentation du volume diffractant dans l'épaisseur faible vis à vis de la pénétration des rayons X.

ANNEXE B

B. CORRECTIONS POUR LA DEFOCALISATION

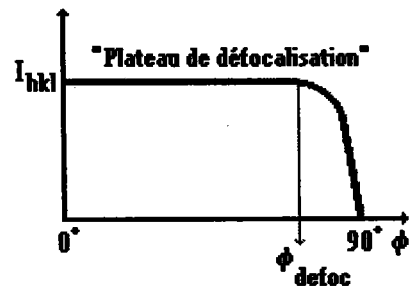
L'évaluation de la défocalisation dans cette configuration de mesure en réflexion, peut être abordée de manière analytique par considération de la géométrie expérimentale, ou de manière plus pragmatique par la mesure d'un échantillon isotrope du matériau à évaluer.

Les hypothèses sur les géométries ont été énoncées paragraphe II.1.2.1.1:

- le faisceau incident est parallèle (divergence négligeable)
- la surface de l'échantillon est plane
- l'ouverture du détecteur est définie par deux fentes: horizontales de hauteur H (relation II-15: $H = 2D\sin\theta\Delta\phi$), et verticales de largeur L (au plus large, selon l'écart angulaire entre les différents pics de diffraction).

La défocalisation est caractérisée par l'angle de déclinaison ϕ_{defoc} de l'échantillon à partir duquel l'intensité diffractée décroît. La section du faisceau diffracté s'élargit pour des valeurs croissantes de l'angle de déclinaison et sort des dimensions de la fenêtre du compteur dont la position est définie par l'angle de Bragg considéré. A partir de cet angle critique, une partie de l'intensité diffractée est perdue, pour aboutir au cas extrême ($\phi = 90^\circ$) où l'intensité diffractée est répartie sur une tache elliptique dont l'un des axes est infini: l'intensité recueillie est négligeable (bruit de fond mis à part).

Jusqu'à ϕ_{defoc} , l'intensité diffractée est constante et définit le "plateau de défocalisation". Ces intensités I_{hkl} sont relatives aux plans cristallographiques (hkl) considérés, qui se différencient par leurs pouvoirs réflecteurs, et en pratique par les conditions de diffraction (source X, position et type du détecteur, ouverture des fenêtres...). Ces valeurs relatives sont répertoriées dans les références cristallographiques (fichiers JCPDS).



B.1 Corrections Analytiques

Elles ne sont pas utilisées dans ce travail et sont citées ici à titre indicatif pour illustrer les outils disponibles dans la méthodologie d'analyse de texture.

B.1.1 Géométrie classique

Ces corrections sont utilisées couramment dans le traitement des mesures de figure de pôles en condition symétrique (CN). L'atténuation de l'intensité diffractée dépend de la déclinaison ϕ de l'échantillon, de la position du compteur (angle de Bragg θ), du diamètre du faisceau d et de la largeur des fenêtres L . A partir de l'angle critique, le coefficient d'atténuation qu'il convient d'utiliser dans les corrections s'exprime:

$$\frac{I(\phi)}{I(\phi = 0)} = 1 - \frac{2}{\pi} \arccos \frac{L}{x} + \frac{L}{\pi x} \sqrt{1 - \frac{L^2}{x^2}} \quad (B-1)$$

$$\text{avec} \left\{ \begin{array}{l} x = d \sqrt{1 + y^2}, \\ y = 2 \cos \theta \tan \phi, \\ \text{et } \frac{L}{x} \leq 1 \end{array} \right.$$

L'angle de début de défocalisation ϕ_{defoc} est défini lorsque la défocalisation est effective, ce qui se traduit par la condition $x \geq L$. A partir de la relation B-1, on peut déduire la valeur de l'angle critique tel que:

$$\tan \phi_{\text{defoc}} = \frac{1}{2 \cos \theta} \sqrt{\frac{L^2}{d^2} - 1} \quad (B-2)$$

B.1.2 Géométrie en Incidence Réduite

Le cas du traitement pour l'incidence réduite n'a fait l'objet d'aucune application jusqu'à présent. Selon les notations introduites dans le chapitre II, le paramètre supplémentaire α ($\alpha = \theta - \omega$) définit l'angle d'incidence réduite. Pour cette géométrie, les expressions précédentes se traduisent comme suit:

$$\frac{I(\phi)}{I(\phi = 0)} = 1 - \frac{2}{\pi} \arccos \frac{L}{x'} + \frac{L}{\pi x'} \sqrt{1 - \frac{L^2}{x'^2}} \quad (B-3)$$

$$\text{avec} \left\{ \begin{array}{l} x' = d \sqrt{z^2 + y'^2}, \\ z = \cot \alpha \sin 2\theta - \cos 2\theta, \\ \text{et } y' = 2 \frac{\sin \theta}{\sin \alpha} \cos \theta \tan \phi \end{array} \right.$$

L'angle de début de défocalisation ϕ_{defoc} correspond à la même définition que précédemment: $x' \geq L$. A partir de la relation B-3, on peut déduire la valeur de l'angle critique tel que:

$$\tan\phi_{\text{defoc}} = \frac{1}{2 \frac{\sin\theta}{\sin\alpha} \cos\theta} \sqrt{\frac{L^2}{d^2} - z^2} \quad (\text{B-4})$$

Exemple numérique:

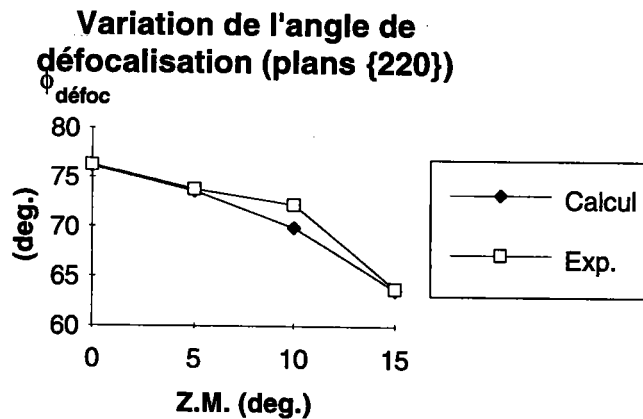
On considère - une position de diffraction $2\theta = 61.8^\circ$ (plans {220} du TiN)

- un diamètre de faisceau $d = 1 \text{ mm}$

- une largeur de fenêtre $L = 7 \text{ mm}$

(valeurs expérimentales obtenues sur poudre TiN, collimateur céramique, cf. § suivant)

ω (deg.)	α_{220} (deg.)	$\phi_{220. \text{ defoc}}$ calc.	$\phi_{220. \text{ defoc}}$ exp.
0	30.9	76.1	76.25
5	25.9	73.6	73.75
10	20.9	69.9	71.25
15	15.9	63.6	63.75



B.2 Mesures de poudre

Ces mesures de courbes de défocalisation sont effectuées dans les conditions expérimentales jugées optimales (décrites chapitre III) sur une poudre TiN compactée:

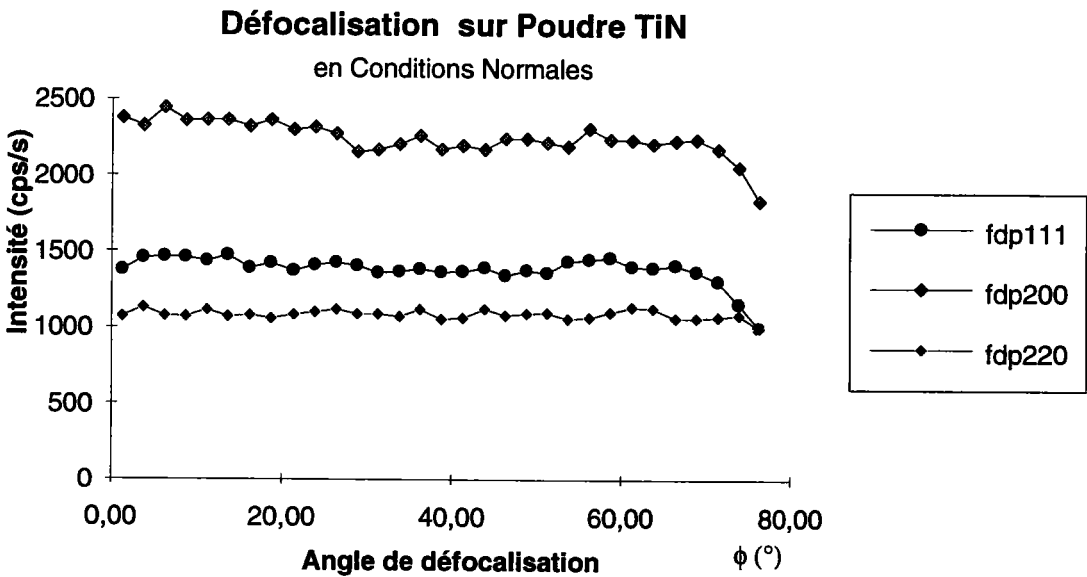
- le faisceau incident est défini en sortie du monochromateur par un collimateur cylindrique (diamètres interchangeables, longueur 55 mm; diamètre utilisé = 1 mm).
- le faisceau diffracté est recueilli par un compteur à scintillation après avoir été filtré par un collimateur céramique, de grande ouverture, composé de canaux de sections carrées de 1 mm^2 , et de 55 mm de longueur (divergence du faisceau diffracté 1°).

Les courbes sont mesurées pour chaque figures de pôles ([111], [200], [220]), et dans toutes les configurations utilisées (CN, IR5, IR10, IR12.5, IR15). Les mesures et résultats relatifs sont regroupés dans les deux paragraphes qui suivent.

B.2.1 Courbes de défocalisation mesurées

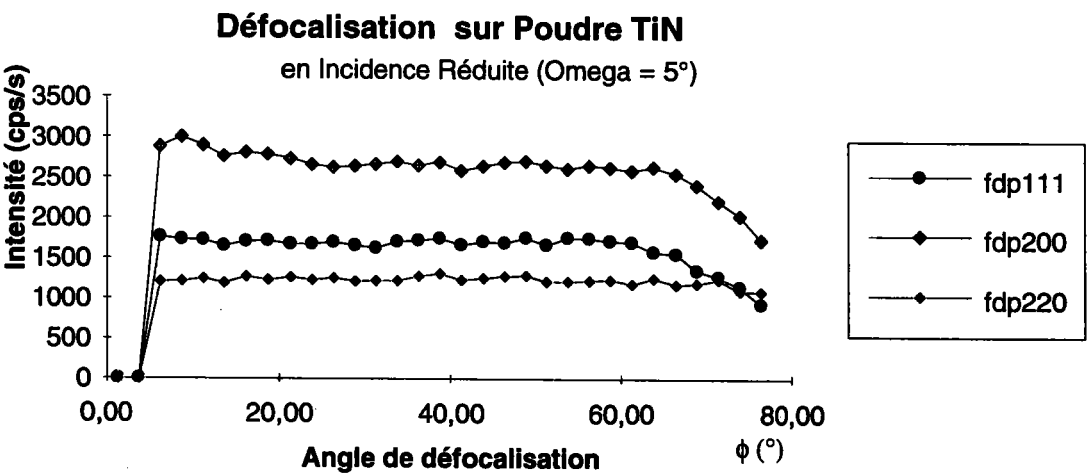
Les courbes sont mesurées pour une seule valeur azimutale ($\varphi = 0^\circ$) de l'échantillon car la nature isotrope de la poudre garantit la répartition uniforme des intensités pour tout azimuth, aux fluctuations statistiques près.

Conditions symétriques de mesure:

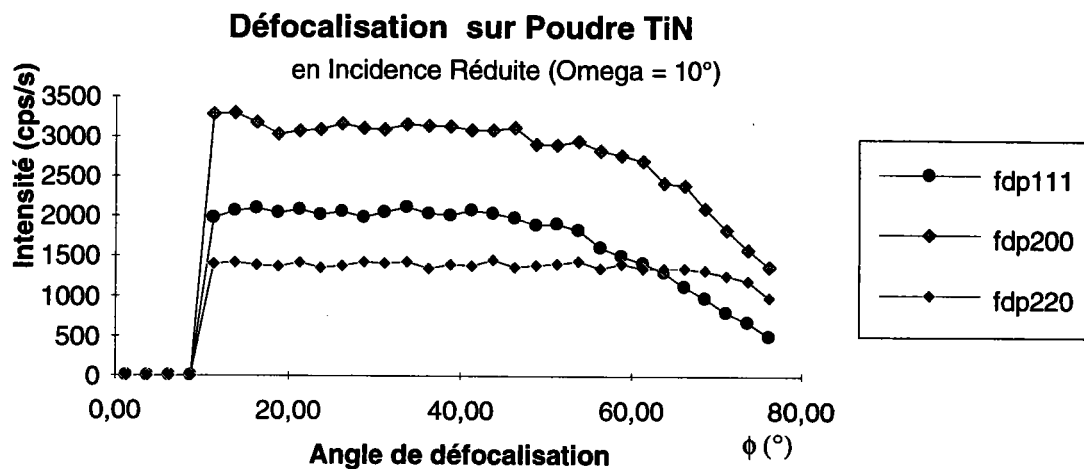


Le plateau de défocalisation est défini pour la valeur critique de la défocalisation à partir de laquelle l'intensité diffractée chute. Dans le cas de la figure de pôle 220, en CN, il est possible de considérer que la défocalisation n'est pas observée avant le dernier pas de déclinaison: $\phi = 76.25^\circ$. L'intensité du plateau peut être moyennée sur toutes les valeurs mesurées. On procède de la sorte pour toutes les courbes traitées.

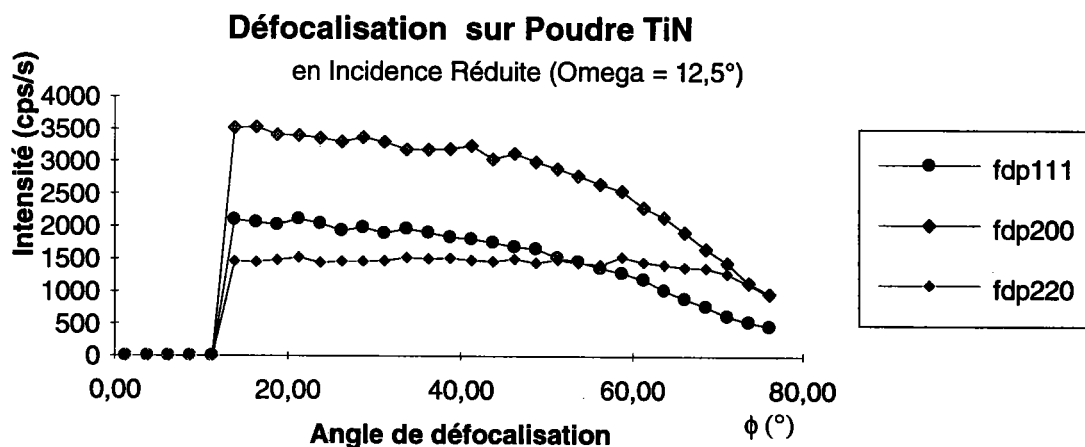
Incidence réduite: IR5



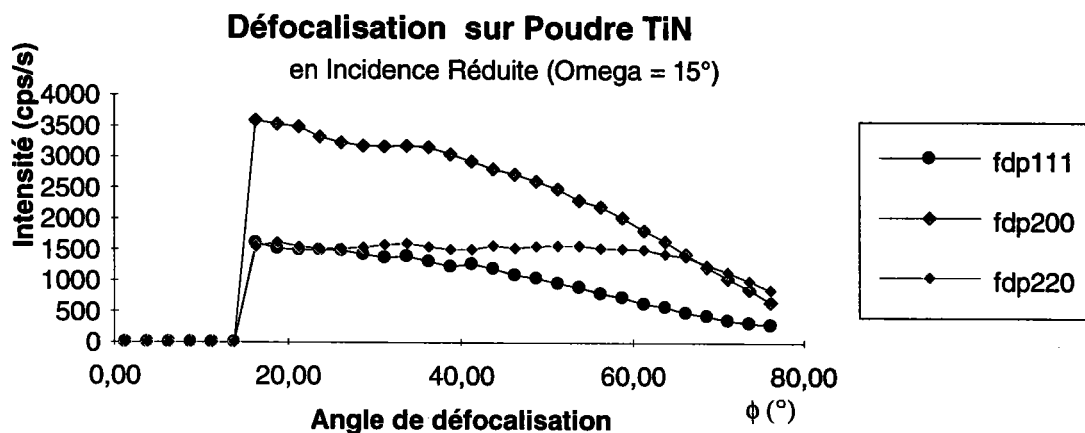
Incidence réduite: IR10



Incidence réduite: IR12.5

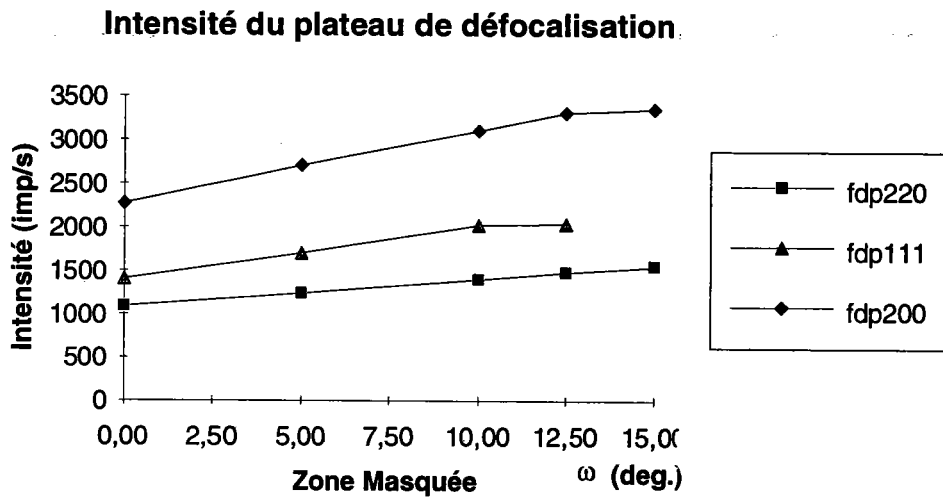


Incidence réduite: IR15



B.2.2 Caractéristiques de la configuration optimale

Variation de l'intensité du plateau de défocalisation pour les différents plans cristallographiques considérés:

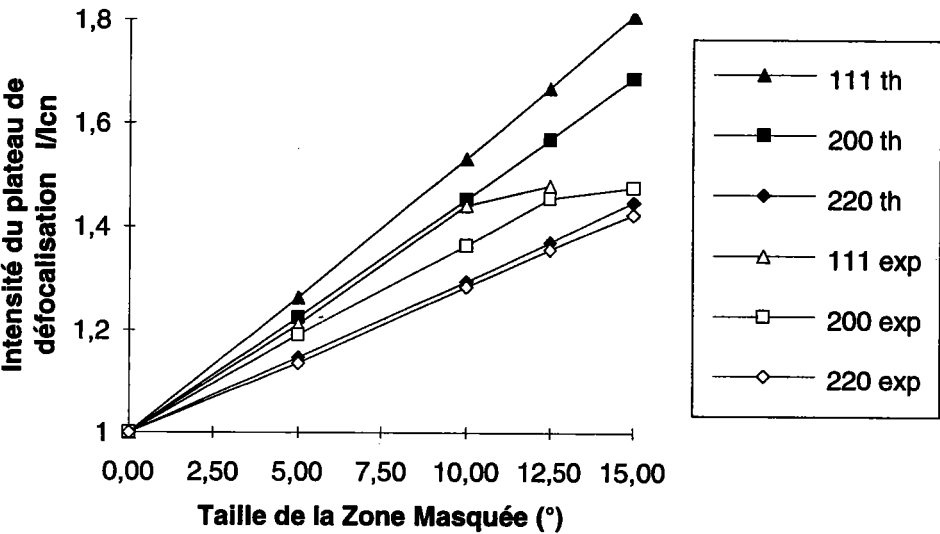


Les valeurs d'intensité des plateaux de défocalisation dans chaque cas mesuré peuvent être reportées en valeur relatives par rapport à l'intensité de référence correspondant à la mesure en condition symétrique (CN). On évalue ainsi le gain en intensité diffractée pour les mesures en incidence réduite. Les valeurs calculées et expérimentales sont reportées dans le graphe suivant.

Les valeurs calculées ("hkl th") sont évaluée à partir de l'expression A-4. Les valeurs relatives à la mesure ("hkl exp") sont à considérer avec précaution dans les cas de courbes de défocalisation ne présentant pas de plateau bien défini (i.e. courbes pour (111) à IR15).

Le tableau B-1 est caractéristique des grandeurs correspondantes à une poudre de nitrure de titane dans les conditions expérimentales choisies pour cette étude. On remarque en particulier que les intensités relatives pour le plan 111 sont différentes des données de référence ($\approx 65\%$ au lieu de 72%). La poudre considérée dans ces mesures ne traduit pas le caractère isotrope idéal du matériau. Il faut considérer les fluctuations possibles autour des valeurs de référence dues à l'état de surface de l'échantillon, aux porosités, et éventuellement à une anisotropie induite par l'opération de compactage, que l'on ne constate cependant pas sur les courbes de défocalisation mesurées.

Intensité diffractée selon la configuration de mesure: gain en intensité fonction de la taille de la zone masquée (intensité rapportée à l'intensité en CN)



ω (deg.)	α_{111} (deg.)	α_{200} (deg.)	α_{220} (deg.)	$\phi_{\text{défoc}}$ 111	$\phi_{\text{défoc}}$ 200	$\phi_{\text{défoc}}$ 220	I_{111}/I_{200} (th: 72%)	I_{220}/I_{200} (th: 45%)
0,0	18,3	21,3	30,9	68,75	71,25	76,25	0,62	0,48
5,0	13,3	16,3	25,9	61,25	63,75	73,75	0,63	0,46
10,0	8,3	11,3	20,9	48,75	53,75	71,25	0,65	0,45
12,5	5,8	8,8	18,4	33,75	43,75	68,75	0,62	0,45
15,0	3,3	6,3	15,9	<16	31,75	63,75	-	0,46

Tableau B-1: récapitulatif, selon la configuration de mesure (ω), des angles d'incidence, des angles de défocalisation, et des intensités diffractées, pour la configuration de mesure optimale (faisceau incident: collimateur cylindrique de diamètre 1mm, faisceau diffracté: collimateur céramique).

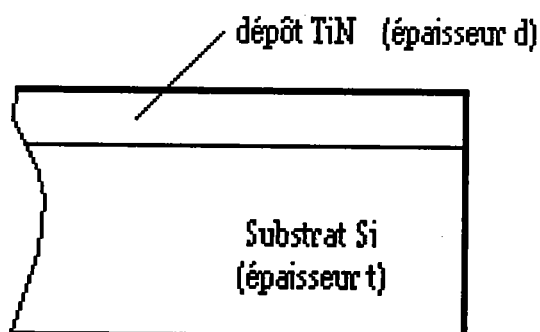
ANNEXE C

C. CALCUL DE LA CONTRAINTE RESIDUELLE DANS UNE COUCHE DEPOSEE SUR UN SUBSTRAT MONOCRISTALLIN

(réf.: A.Brenner, S.Senderoff, J.Research NBS, RP1954, 42, pp.105-123, 1949).

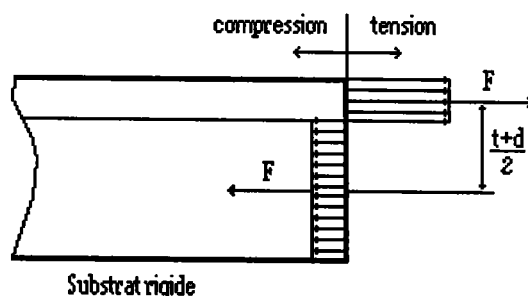
Cette note de calcul propose une approche simplifiée définissant la contrainte résiduelle dans la couche mince (TiN) déposée sur un substrat épais (Si) monocristallin. Les proportions en épaisseur (épaisseur d du dépôt très petite par rapport à l'épaisseur t du substrat: $d \ll t$) permettent de poser des hypothèses sur le mécanisme de déformation du système bi-couche:

- la déformation du disque est rapportée aux caractéristiques élastiques du substrat monocristallin uniquement (caractéristiques connues).



Le calcul est conduit selon l'hypothèse que la déformation permanente du disque est générée par la contrainte résiduelle dans le dépôt, qui se traduit par la flexion du disque.

a. Dans un premier temps, on considère le substrat maintenu rigide lors de la déposition. La couche déposée est soumise à une contrainte S . Lors de la relaxation du substrat, les contraintes sont réparties en tension et en compression. La résultante a pour norme la contrainte initiale S . La force F s'exerce à une distance $t/2$ de la fibre neutre.

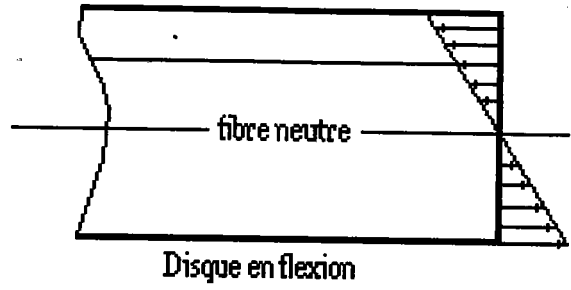


Le moment de flexion sur la facette du substrat s'exprime : $M_1 = S \cdot \frac{t}{2} \cdot d$

b. Dans un deuxième temps, lorsque le substrat est libre en flexion, le disque est déformé, et caractérisé par son rayon de courbure r . Il peut être exprimé en fonction des notations utilisées dans le chapitre V.1:

$$r = \frac{\zeta^2 + \delta^2}{2\delta}$$

avec ζ : distance de l'évaluation en déflexion au centre du disque, δ : déflexion de l'échantillon (écart avant et après dépôt)

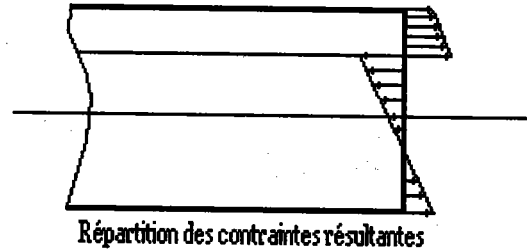


Le moment de flexion correspondant s'exprime: $M_2 = \frac{EI}{r}(1+\nu)$

avec E : module d'élasticité du substrat S_i , I : moment d'inertie rapporté à la fibre neutre, calculé comme dans le cas d'une poutre du fait de la symétrie du problème: $\frac{(t+d)^3}{12(1-\nu^2)}$,

avec ν coefficient de poisson. La quantité EI correspond à la **rigidité de flexion**.

c. Le système bi-couche est en fait soumis au système de forces schématisées en a. et b., résultant dans la déformation du disque. La contrainte initiale S (a.), combinée à la contrainte due à la flexion (b.), résultent en des contraintes dans le système en équilibre (schéma ci-joint).



L'équilibre du système se traduit par l'égalité des moments de flexion M_1 et M_2 ; on en déduit l'expression de la contrainte S initiale, contrainte résiduelle dans la couche déposée:

$$S = \frac{E(t+d)^3}{6(1-\nu)tdr}$$

après simplification (hypothèse $d \ll t$), la relation obtenue est du type de celle rencontrée dans la littérature, et utilisée pour l'évaluation des contraintes résiduelles dans les dépôts de TiN:

$$S = \frac{Et^2\delta}{3(1-\nu)d\rho^2}$$

Remarques:

1. Une modélisation plus fine consiste à considérer cette même approche intégrée au cours de la déposition. Pour chaque élément d'épaisseur déposé dx , l'incrément de dépôt

génère un incrément de moment de flexion interne $dm = S \cdot \frac{(t+x)}{2} \cdot dx$ à égaliser au moment de flexion dû à la courbure du disque $dm = \frac{E(t+x)^3}{12(1-\nu)} \cdot d\left(\frac{1}{r}\right)$

2. Les caractéristiques élastiques du dépôt n'ont pas été prises en compte. Le calcul rigoureux conduit à des formulations compliquées, qui aboutissent néanmoins à la formulation proposée ci-dessus pour les simplifications courantes (sur les épaisseurs), et dans le cas où le rapport des modules d'élasticité sont proches.

OPTIMIZATION OF THE TEXTURE DETERMINATION OF THIN FILMS FROM X-RAY DIFFRACTION MEASUREMENTS

B.Moreau*, F.Wagner*, H.Göbel**

***LM2P/ ISGMP, Université de Metz, France.**

****SIEMENS AG, Corp. Research & Development, München, Germany.**

KEYWORDS:Thin Films, Reduced Incidence, X-Ray Diffraction, Texture Analysis

ABSTRACT

Standard pole figure measurements become difficult in the case of thin films due to the small diffracting volume of material. The diffracted intensity/background ratio can be improved by measuring pole figures with an asymmetric beam path defining a low incidence angle $\alpha = \theta - \omega$ (with θ the Bragg's angle and α the incidence angle). The drawback is that the pole figures become incomplete in the center, leaving a 'dead zone' with the radius ω .

In view of O.D.F determination, an optimum compromise has to be found between the increase in data quality and the decrease in number of available measurements related to the size of the missing zone.

The question is investigated on a set of titanium nitride layers with thicknesses ranging from 9 to 600 nanometers, sputter-deposited on monocrystalline silicon substrates. Modelling is also carried out, defining a tool which intends to find the optimum measurement conditions for any kind of polycrystalline material (thickness and texture). Results obtained from this modelling in the case of TiN are compared with the experimental ones.

1. AIM OF THE STUDY.

The need for characterization of microstructural features of reduced dimensions products increases in many industrial fields[1] (microelectronic, surface treatments...). X-Ray techniques follow the evolution and improved their surface sensitivity using low incidence angles[2], even down to total reflexion[3] of the primary beam.

Pole figure measurements are of poor quality in case of a thin polycrystalline films due to the limited diffracting volume in the classical Bragg-Brentano geometry. The problem is mainly concerned with the low Intensity/ Background ratio, and the statistical fluctuation during measurement. Of course, an O.D.F. calculated from such pole figures will also be of poor quality.

In order to improve measurements quality, the principle of reduced incidence has been adapted to texture determination leading to pole figures incomplete both at the outskirts and at the center[4].

Hence, the methodology of texture determination in thin film based on low incidence ends up with a compromise to be found between an increase in data quality and a decrease in the number of available data for further analysis, related to the size of the missing zone.

In this work, we study the optimal configuration for measurement and analysis for a given thickness of a given material:

- pole figure measurements are performed on a set of thin titanium nitride films, sputter deposited on silicon substrates, measured under different geometrical conditions. Texture analysis provides the so-called error coefficients which can be used to estimate the quality of the results.

- in addition to the experimental data, simulated data are also investigated. On the basis of a known O.D.F., pole figures are calculated and modified with increasing statistical noise according to the thickness decrease. They can then be used as 'experimental' data and the calculated O.D.F. can be compared to the true one.

2. ASYMMETRIC BEAM PATH DEFINING A LOW INCIDENCE $\alpha = \theta - \omega$ ($0 < \omega < \theta$).

- The procedure for pole figure measurement at reduced angle of incidence consists in positioning the sample as shown in figure 1, and involves:

- a change in coordinate systems, corresponding to the rotation ω , to bring the measured pole figure ($\beta_{\text{gonio}}, \phi_{\text{gonio}}$, the azimuthal and tilt angles in the Eulerian cradle) in the conventional grid used for pole figure plots ($\beta_{\text{pf}}, \phi_{\text{pf}}$), according to the relations :

$$\cos \phi_{\text{pf}} = \cos \phi_{\text{gonio}} \cdot \cos \omega$$

$$\beta_{\text{pf}} = \beta_{\text{gonio}} + \frac{\sin \omega}{\sin \phi_{\text{pf}}}$$

- an incomplete area in the center of the pole figure defined by the minimum value $\phi_{\text{pf}, \text{min}}$, corresponding to the minimum value of the tilt angle in the goniometer i.e. $\phi_{\text{gonio}, \text{min}} = 0^\circ$:

$$\cos \phi_{\text{pf}} = \cos \phi_{\text{gonio}} \cdot \cos \omega \quad \Leftrightarrow \quad \phi_{\text{pf}, \text{min}} = \omega$$

- a suitable set of corrections including the characteristic parameters ($\alpha = \theta - \omega$) for low angle of incidence geometry according to the hypothesis of a parallel X-Ray beam irradiating the thin

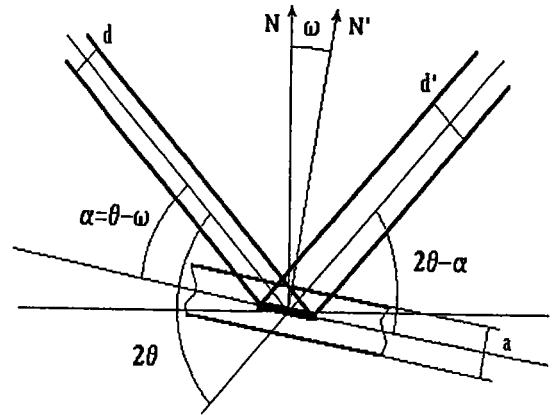
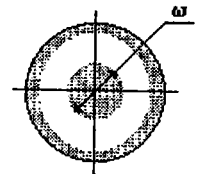


Figure 1: Angular positions in the reduced incidence geometry.



film. Table 1 presents the classical analytical formula for the Bragg-Brentano geometry as well as the corrections used below in the study.

Classical Geometry (Bragg-Brentano)	Reduced Incidence ($\omega = \theta_{\mathbf{hkl}} - \alpha_{\mathbf{hkl}}$)
background $\mathbf{BF}_{\mathbf{hi}}$, measured for each tilt angle ϕ , right and left of the Bragg angle.	
absorption volume $\mathbf{Vol}_{\mathbf{hi}}(\phi, \omega)$: $\frac{I_a}{I_0} = 1 - \text{EXP}\left(-\frac{2\mu_p a}{\sin\theta \cos\chi}\right)$	
defocalisation $\mathbf{Def}_{\mathbf{hi}}(\phi, \omega)$: $\frac{I(\phi)}{I(\phi=0)} = 1 - \frac{2}{\pi} \arccos\frac{L}{x} + \frac{L}{\pi x} \sqrt{1 - \frac{L^2}{x^2}}$	
with $\begin{cases} x = d \sqrt{1 + y^2}, \\ y = 2 \cos\theta \tan\phi, \\ \text{with } \frac{L}{x} \geq 1 \end{cases}$	with $\begin{cases} x' = d \sqrt{z^2 + y'^2}, \\ z = \cotan\alpha \sin 2\theta - \cos 2\theta, \\ \text{and } y' = 2 \frac{\sin\theta}{\sin\alpha} \cos\theta \tan\phi \end{cases}$
with $\tan\phi_{\text{defoc}}$: $\frac{1}{2\cos\theta} \sqrt{\frac{L^2}{d^2} - 1}$	$\frac{1}{2 \frac{\sin\theta}{\sin\alpha} \cos\theta} \sqrt{\frac{L^2}{d^2} - z^2}$

Table 1: Corrections in Bragg-Brentano geometry and in reduced incidence geometry for a parallel X-Ray beam. L represents the width of the detector window, d the incident beam diameter, a the layer thickness, I_0 the diffracted intensity from an infinite volume in the Bragg-Brentano geometry, ϕ the goniometer tilt angle.

• Texture determination after Pole Figure Measurement:

In this work the O.D.F.'s have been calculated by using the harmonic method with positivity techniques for the calculation of the even parts [5] as well as for the calculation of the complete functions [6,7]. This allows to determine:

→ the degree of orientation which is characterized with the **texture index**.

→ **error coefficients** which are calculated from the difference between measured pole densities, and recalculated ones:

$$\mathbf{RP} = \frac{100}{N_k} \sum_{k=1}^{N_k} \frac{|P_{\mathbf{hi}}^{\text{exp}}(y_k) - P_{\mathbf{hi}}^{\text{rec}}(y_k)|}{P_{\mathbf{hi}}^{\text{exp}}(y_k)} \quad (1)$$

with N_k number of experimental values ($\mathbf{RP0}$), or experimental values greater than 1 ($\mathbf{RP1}$).

Coefficients used for quality evaluation.

The conventionnal programs for O.D.F. calculation have been adapted to take into consideration pole figures incomplete in the center, characterized with the parameter ω (fixed for all measured pole figures). In this case, the normalisation procedure is carried out according to the 'chinese criterium' [8,9].

3. POLE FIGURE MEASUREMENTS ON A SET OF TiN LAYERS.

• **Specimen studied:** Titanium Nitride layers were deposited by reactive magnetron sputtering on monocrystalline silicon in the following layer sequences:

TiN(9-600nm)/SiO₂(≈100nm)/Si(monocrystal)

The layer thicknesses were of 9, 20, 50, 75, 100, 300 and 600 nanometers. Reflectometry measurements were carried out to check the density, thickness and interface roughness on some of the samples. The 9 nm layer did not lead to further texture determination due to the very weak diffraction peaks obtained [10].

• **Equipment used:** The texture goniometer Siemens D500 equipped with an open Eulerian cradle and a DACO-MP interface allows a monitored measurement procedure to insure measured pole figures fitting with the conventionnal grid. The diffractometer equipment includes a monochromator to get rid of the substrate influence, and collimators for an optimal use of the detector surface insuring hypothesis for analytical corrections (figure 2). Defocalisation corrections were evaluated by measuring a TiN powder, for each pole figure.

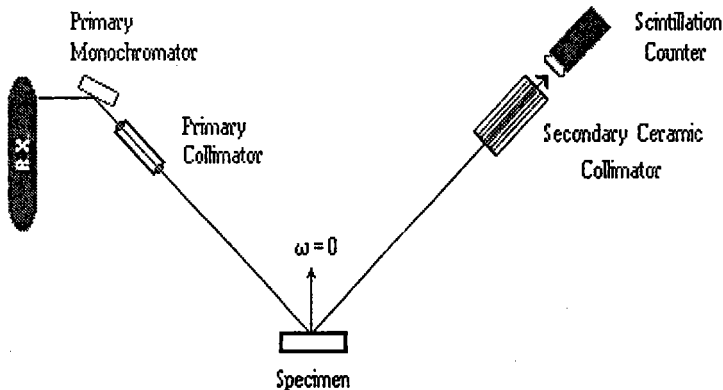


Figure 2: diffractometer features for pole figure measurements.

• **Measurements** have been carried out under various ω values (ranging from 0° to 15°) defining different incident angles for different pole figures, according to the relation: $\alpha_{hkl} = \theta_{hkl} - \omega$. Table 2 gives the corresponding incidence angles defined for each pole figure considered for quantitative texture analysis.

Dead Zone: ω	0°	5°	10°	15°
$\alpha_{111} = \theta_{111} - \omega$	18.3°	13.3°	8.3°	3.3°
$\alpha_{200} = \theta_{200} - \omega$	21.3°	16.3°	11.3°	6.3°
$\alpha_{220} = \theta_{220} - \omega$	30.9°	25.9°	20.9°	15.9°

Table 2: Incidence angles for (111), (200), (220) TiN pole figures for fixed ω values.

• **Texture type** of TiN is characteristic of a fibre symmetry. Figure 3 shows the (111) pole figure of the 600 nm TiN film measured in the classical Bragg-Brentano geometry, after corrections. Figure 4 presents the (111) pole figure for the same sample measured in reduced incidence geometry, with a central dead zone $\omega=15^\circ$. The fibre symetry allows to restrict the pole figure measurements to a limited number of measured data along a pole figure radius,

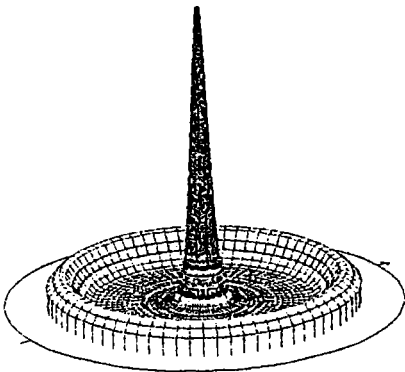


Figure 3: (111) pole figure on 600 nm TiN (Bragg-Brentano, $\omega=0^\circ$)

followed by a symetrization operation to complete the pole figure.

Characteristic O.D.F.'s calculated from previous measurement geometries ($\omega=0^\circ$, $\omega=15^\circ$) are displayed on figure 5. The high negative value found for the O.D.F. calculated from reduced incidence measurement corresponds to a low quality analysis which appears through the error coefficients presented in figure 6. They are plotted for various ω values and for each TiN layer.

In all cases the texture consists in a $\langle 111 \rangle$ // ND fiber texture. Only the maximum and therefore the spread around this ideal position vary.

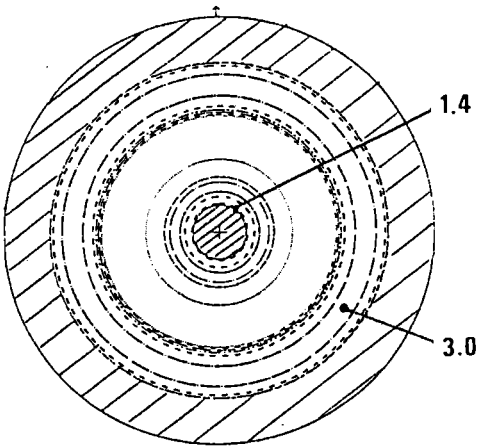
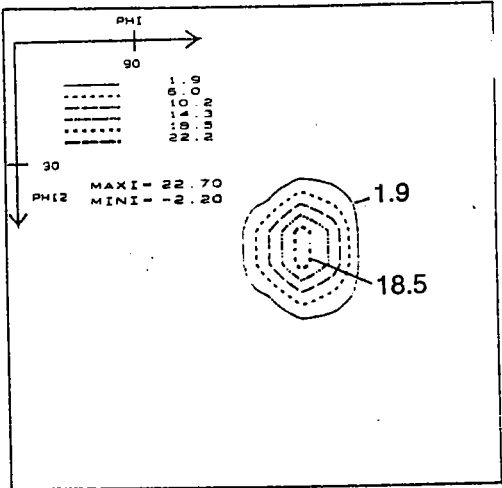
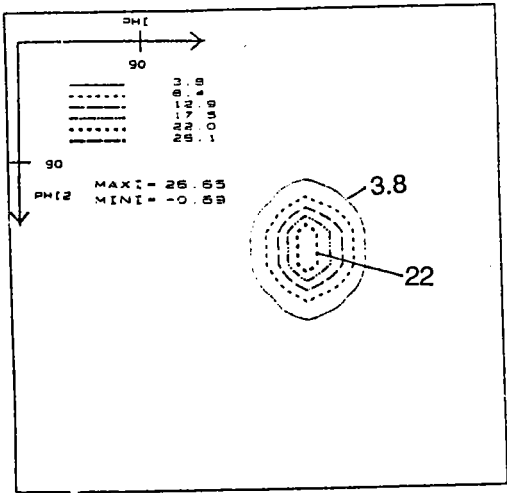


Figure 4: (111) pole figure ($\omega=15^\circ$) on 600 nm TiN



a) b)
Figure 5: O.D.F. (section $\phi_1=0^\circ$) of the 600nm TiN layer calculated from measurement carried out with a) $\omega=0^\circ$, b) $\omega=15^\circ$

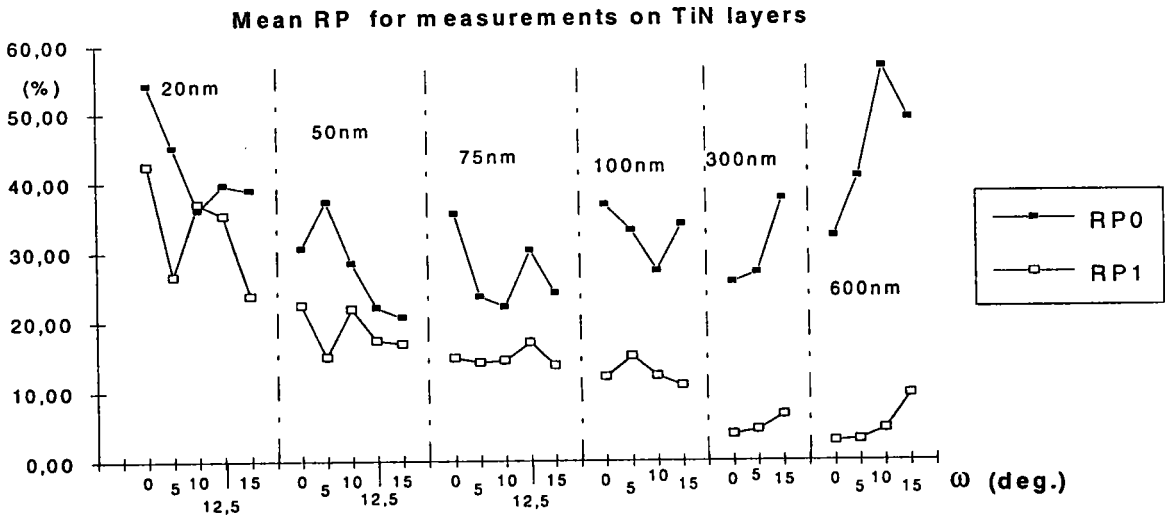


Figure 6: RP diagram: error coefficients plotted for each TiN thickness, and various ω values.

RP diagrams characterize the ability of the quantitative texture analysis to reproduce the measured pole figures. The evolution of the RP coefficients versus ω , the dead zone size, should be considered through its general tendency. Hence, it can be seen that the 20 nm layer leads to a better analysis when measured in reduced incidence (with minimum incidence angles) than in the classical Bragg-Brentano configuration (RP coefficients are decreasing with an increasing ω). On the other hand, considering the 600 nm layer, an opposite result is found when measuring in the reduced incidence configuration. The size of the dead zone corresponding to a lack of measured data leads directly to a reduction in analysis quality. For thicknesses ranging in between those extrema, the evolution of RP coefficients is approximatively continuous. For 100 nm, it is difficult to find a dead zone size leading to an optimum analysis. However, a thinner layer (75 nm) will take advantage of a reduced incidence geometry.

• **Conclusion on optimum conditions:** the previous results show that there is a 'critical' thickness under which the reduced incidence measurements lead to a better determination of the O.D.F. For TiN with the $\langle 111 \rangle$ fiber texture this 'critical' thickness is about 100 nm.

4. SIMULATIONS

The previous results are restricted to a given material exhibiting a given texture type. For an other material and/or an other texture type similar experiments must then be repeated. It is therefore quite useful to model the problem in order to have a tool which allows to search the optimum conditions for any

kind of material (thickness, absorption coefficient, texture). The main ideas of the modeling are explained below and the results obtained in the case of a $\langle 111 \rangle$ fiber texture in TiN are presented.

The scheme of the calculation is shown on figure 7. Diffracted intensities are 'produced' on the basis of a known O.D.F.. It is therefore possible to calculate the true error coefficients (with reference to theoretical values).

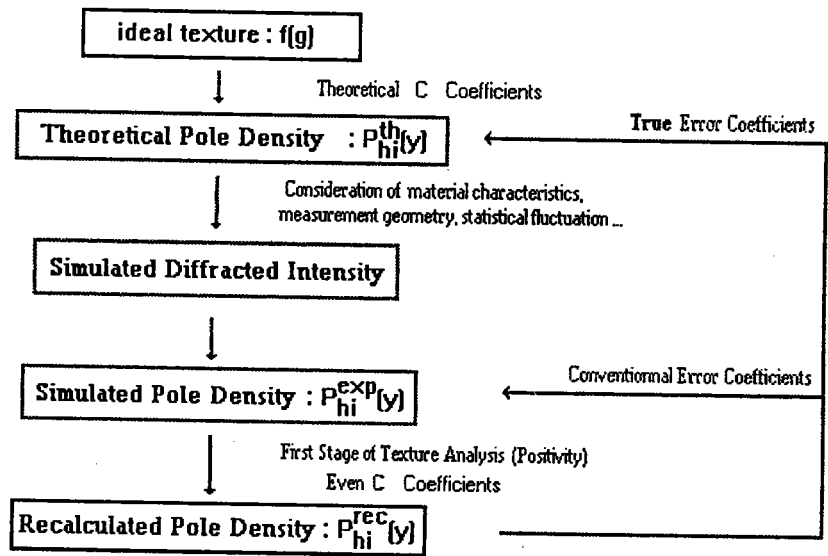


Figure 7: sketch for simulations, and definition of error coefficients

• The diffracted intensity is proportionnal to the true pole density $P_{hi}(y)$. Data falsification is achieved by adding to the true intensity (the first term of eq.(2)) a random fluctuation (the square term with r a random value between 0 and 1) and by considering that a systematic error occurs in the background correction (term ΔBF_{hi}):

$$I_{hi}^{exp}(y) = \frac{P_{hi}^{th}(y) \cdot X_{hi} \cdot Vol_{hi}(\phi, \omega)}{Def_{hi}(\phi, \omega)} + BF_{hi} + \Delta BF_{hi} \pm \epsilon \cdot r \sqrt{\frac{P_{hi}^{th}(y) \cdot X_{hi} \cdot Vol_{hi}(\phi, \omega)}{Def_{hi}(\phi, \omega)} + BF_{hi} + \Delta BF_{hi}} \quad (2)$$

X_{hi} is proportionnal to the reflectivity of the hi planes and Vol_{hi} and Def_{hi} are the volume variation and the defocalisation coefficient (see Table1). The two empirical parameters ϵ and ΔBF_{hi} allow therefore to control the 'level' of the falsification (typically ϵ is set to 1 and ΔBF_{hi} is a tenth of the background BF_{hi}).

• Simulation results:

Figure 8 presents RP diagrams obtained for a set of representative thicknesses. The simulation for the 100nm thickness shows clearly the advantage of the configuration with reduced incidence (RP decreasing with an ω increase). On the other side, for 10 μ m which can be considered as an infinite thickness, the standard configuration ($\omega=0^\circ$) gives the better results.

Once again there are in between thicknesses for which the analysis under various conditions i.e. for various ω values do not lead to significant variations of the error coefficients. From our calculations it was found that the 'critical' thickness for TiN with a marked $\langle 111 \rangle$ fiber texture is around 600 nm.

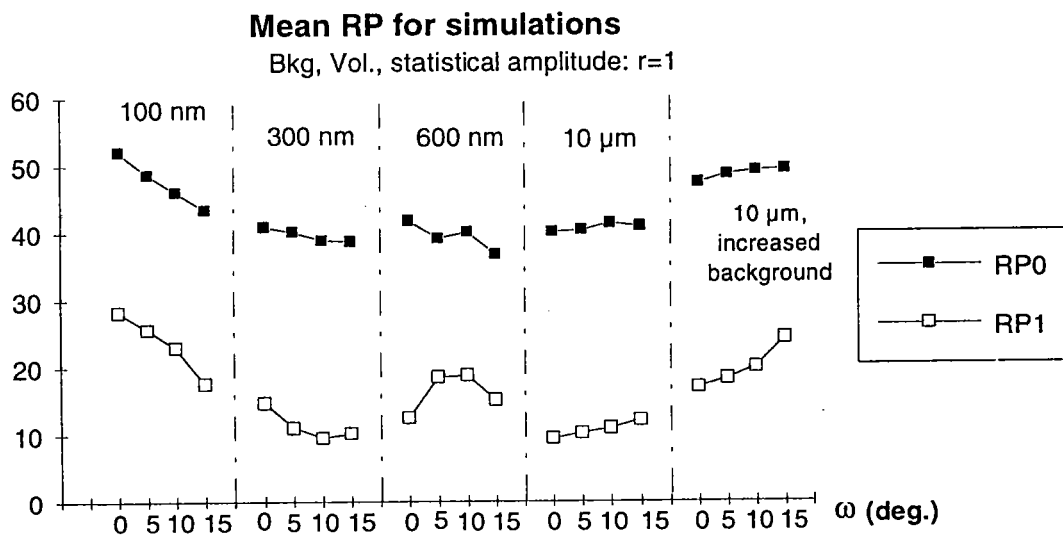


Figure 8: RP diagram: true error coefficients plotted for various TiN thicknesses, and various ω values.

5. CONCLUSION

RP diagrams appear to be an efficient tool in the research of optimum measurement conditions for thin films when using either experimental data or simulated ones. They allow to determine approximatively the 'critical' thickness under which the reduced incidence is more suitable for measurements which will be used further for O.D.F. calculation.

The value itself of this 'critical' thickness was found to be somewhat different when comparing RP diagrams obtained from experimental and simulated data. This is due to a lot of reasons. When experimental data are used, RP coefficients are not really error coefficients but some kind of compatibility coefficients. Moreover the texture is not constant from one specimen to the other, which leads to some uncertainty in the determination of the 'critical' thickness (in our case, the $\langle 111 \rangle$ fiber texture becomes sharper with increasing thicknesses of TiN specimens).

The generation of 'diffracted intensities' in computer simulations requires of course drastic simplifications in comparison with physical phenomena which perturbate the diffraction of a thin film. This induces also an uncertainty on the so-determined 'critical' thickness. The present

program which leads to a rough estimate of the 'critical' thickness can be very likely improved in order to answer the question of optimal measurement conditions for any kind of polycrystalline thin film.

REFERENCES

- 1) V.Valvoda,*Glory and Misery of the Structure Analysis of Thin Polycrystalline Films*, Mat. Science Forum, Trans Tech Pub., 79-82, 503-512, 1991.
- 2) W.C.Marra, P.Eisenberger, A.Y.C. o, J.Appl. Phys., 50, 6927, 1979.
- 3) H.Kiessig, Ann. Phys.[5], 10, 769-788,1931.
- 4) J.J.Heizman, A.Vadon, Schlatter, J.Bessière Adv. in X-Ray Anal., 32, 285, 1989.
- 5) M.Dahms, H.J.Bunge, J. Appl. Cryst., 22, 439,1989.
- 6) M.Dahms, H.J.Bunge, Textures and Microstructures, 10, 21,1988.
- 7) F.Wagner, M.Dahms, Advances and Applications of Quantitative Texture Analysis, ed. H.J.Bunge and C.Esling ed., DGM Oberursel, p.101, 1991.
- 8) Z.Liang, J.Xu, F.Wang, Proceedings of ICOTOM 6 in Tokyo, ed. II, 1259, 1981.
- 9) F.Wagner, M.Humbert, Textures and Microstructures, 7,115-129, 1987.
- 10) B.Moreau, PhD Thesis, University of Metz, 1993.

255 58925
S/112
93/13

RESUME:

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES TEXTURES DANS LES COUCHES MINCES CARACTERISATION DE BARRIERES DE DIFFUSION DE NITRURE DE TITANE

La première partie de l'étude traite de la caractérisation des textures des matériaux polycristallins en couches minces, présentant une faible épaisseur de matériau analysé. Les techniques de diffraction X en incidence rasante sont d'usage courant, et le principe est repris dans l'acquisition des figures de pôles afin d'améliorer le rapport signal/ bruit, et de réduire l'influence de la fluctuation statistique. L'inconvénient de la technique apparaît dans la zone centrale manquante des figures de pôles mesurées en incidence réduite. Afin de définir au mieux la fonction de distribution des orientations cristallines, un compromis doit être trouvé entre le gain en qualité de mesure des intensités diffractées et la perte d'information relative à la zone centrale non mesurée. Le problème est traité sur un lot de couches de nitrure de titane d'épaisseurs variant entre 20 et 600 nanomètres, déposées par pulvérisation cathodique sur un substrat monocristallin de silicium. Par la suite, les simulations fournissent un outil permettant d'évaluer ce compromis quels que soient le matériau (épaisseur, absorption) et les textures étudiés.

Le couple de couches minces Ti(20nm)/TiN(100nm) remplit les spécifications requises par l'industrie microélectronique pour les barrières de diffusion entre métal (Al) et semiconducteur (Si). Dans la suite de l'étude, les caractéristiques microstructurales (textures, contraintes, tailles de grain ...) des couches de nitrure de titane sont corrélées aux paramètres de déposition (température du substrat T_s et composition du gaz dans la chambre de déposition), et aux propriétés physiques de résistivité et de diffusion. Pour toutes les couches étudiées, la composante de texture principale du TiN est une fibre [111] dans la direction normale à la surface de la couche. La conclusion porte sur la particularité de certaines barrières de diffusion à présenter une fibre secondaire [311], générée par une relation d'épitaxie avec les plans {10.1} de la sous-couche de titane. Cette caractéristique de texture est mise en parallèle avec la propriété de diffusion pour dégager une problématique originale sur la nature anisotrope du coefficient de diffusion.

MOTS CLES: Couches minces, Incidence réduite, Diffraction X, Analyse de Texture, Nitrure de Titane, Barrières de diffusion, Epitaxie réseaux hcp-cfc.

ABSTRACT:

CONTRIBUTION TO TEXTURE DETERMINATION IN THIN FILMS CARACTERISATION OF TITANIUM NITRIDE DIFFUSION BARRIERS

(see details: end of the document)

The first part of the study is concerned with the ability of the reduced incidence X-ray diffraction technique to measure pole figures for thin films. In order to improve the statistical noise and the ratio diffracted intensity/ background, the volume of irradiated material is increased by measuring pole figures with an asymmetric beam path. However, the drawback is that the pole figures become incomplete in the center. To define the orientation distribution function, an optimum compromise has to be found between the increase in data quality and the decrease in number of available measurements related to the size of the missing zone. The question is investigated on a set of titanium nitride layers with thicknesses ranging from 20 to 600 nanometers, sputter-deposited on monocrystalline silicon substrates. Modelling is also carried out, defining a tool which allows to find the optimal measurement conditions for a given material (thickness and texture).

Titanium nitride is used in the microelectronic industry as diffusion barriers between aluminum and silicon in the following layer configuration: Si/Ti(20nm)/TiN(100nm)/Al. In the second part of the study, TiN microstructural features (textures, grain sizes, residual stresses ...) are correlated to deposition parameters (substrate temperature, gas composition), and physical properties (resistivity, diffusion). The main texture component of TiN is a [111] fiber normal to the layer surface for all specimen investigated. The study points out the specificity of some diffusion barriers to grow with a secondary [311] fiber texture. It generates from the epitaxial relationship with the {10.1} planes of the titanium underlayer. This texture feature, linked to the diffusion behaviour of the layer system, leads to an original consideration of the anisotropic nature of the diffusion coefficient.

KEY WORDS: Thin Films, Reduced Incidence, X-Ray Diffraction, Texture Analysis, Titanium Nitride, Diffusion Barriers, Epitaxy hcp-fcc lattices.