



Science Arts & Métiers (SAM)

is an open access repository that collects the work of Arts et Métiers Institute of Technology researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in: <https://sam.ensam.eu>
Handle ID: <http://hdl.handle.net/10985/6620>

To cite this version :

Vincent SCHICK, Andrea CAPPELLA, Jean-Luc BATTAGLIA, Andrzej KUSIAK, Claudia WIEMER, Luca LAMAGNA - Mesures des propriétés thermiques d'un dépôt submicrométrique d'Al₂O₃ amorphe déposé par ALD - 2012

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository

Administrator : scienceouverte@ensam.eu



Mesures des propriétés thermiques d'un dépôt submicrométrique d' Al_2O_3 amorphe déposé par ALD

Andrea CAPPELLA², Vincent SCHICK^{1*}, Jean-Luc BATTAGLIA³, Andrzej KUSIAK³, Claudia WIEMER⁴, Luca LAMAGNA⁴

¹Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMTA/CNRS)
2 avenue de la Forêt de Haye – BP 160 – 54504 Vandoeuvre les Nancy Cedex

²Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE) – Pôle Photonique Énergétique
Avenue Roger Hennequin – 78197 Trappes Cedex

³Institut de Mécanique et d'Ingénierie de Bordeaux (I2M)
Esplanade des Arts et Métiers – 33405 Talence Cedex

⁴Laboratoire Materials and Devices for Microelectronics (MDM)

Via C. Olivetti, 2 – I-20864 Agrate Brianza (MB) Italy

* auteur correspondant : vincent.schick@ensem.inpl-nancy.fr

Résumé - L'oxyde d'aluminium Al_2O_3 amorphe, est un bon isolant thermique et électrique. L'industrie microélectronique s'intéresse à ce matériau pour développer de nouveaux diélectriques de haute pureté aux échelles submicrométriques. Elle cherche ainsi à déterminer précisément ses propriétés thermiques sur une large plage de température. Des mesures de conductivité sont donc réalisées ici sur des échantillons d' Al_2O_3 déposé par ALD de 150 à 400 nm d'épaisseur. Ces essais sont réalisés entre 20 et 600°C et sont complétés par des caractérisations physico-chimiques afin de vérifier l'évolution de la structure du matériau au cours de l'expérience.

Nomenclature

T	température, K	<i>Symboles grecs</i>	
a	Amorphe	α	diffusivité thermique, $m^2 \cdot s^{-1}$
k	Conductivité thermique, $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	ρ	Masse volumique $kg \cdot m^{-3}$
C_p	Capacité thermique massique, $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	κ	Coefficient d'extinction optique
e	Épaisseur, m	λ	Longueur d'onde m
E	Module d'Young, GPa	φ	Densité de flux, $W \cdot m^{-2}$
r	Résistivité électrique $ohm \cdot cm$	ω	Pulsation, s^{-1}
R	Résistance thermique, Km^2W^{-1}	$1/\beta$	Profondeur de pénétration optique m^{-1}
f	Fréquence, Hz	<i>Indices</i>	
K	Constante diélectrique statique	d	dépôt
		s	substrat

1. Introduction

Cette étude vient compléter [1] les travaux menés depuis quelques années aux TREFLE sur la caractérisation thermique des éléments constitutifs des mémoires informatiques de nouvelle génération dites « mémoires à changement de phase » (PRAM) ou mémoire ovonique. Il s'agit d'une technologie basée sur le changement de phase d'alliages semi-conducteurs. Ces matériaux présentent ainsi une importante variation de certaines propriétés physiques lors du passage de l'état amorphe (pas d'ordre atomique à longue distance) à un état cristallin (état organisé). Dans le cas des PRAM, on met en œuvre l'alliage $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST 225 en abrégé), la variation très importante de la résistivité électrique de ce dernier lors du changement de structure de la phase amorphe à cristalline constitue le passage du 0 au 1 du bit des PRAM. [2] Ces mémoires fonctionnent sur une large plage de température, de l'ambiante jusqu'au point de fusion du GST (environs 630°C). Nos précédents travaux ont

essentiellement porté sur la mesure des propriétés thermiques du GST. Ici nous nous intéressons aux propriétés thermiques de l'élément diélectrique qui joue le rôle d'isolant thermique et électrique entre les cellules de base d'une mémoire (voir figure 1). Dans les PRAM, on utilise généralement comme diélectrique des matériaux amorphes tel que les nitrures de silicium $a\text{-Si}_3\text{N}_4$, des silices $a\text{-SiO}_2$, ou depuis peu des alumines $a\text{-Al}_2\text{O}_3$ (voir tableau récapitulatif 1).

Propriétés	$a\text{-SiO}_2$	$a\text{-Si}_3\text{N}_4$	$a\text{-Al}_2\text{O}_3$
ρ (kg m^{-3})	2200-2650	2100-3770	3200
C_p ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)	787	795-880	400
k ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	0,5 - 1,46	0,7 - 3,3	0,8-13
E (GPa)	73	350	180-380
CTE (K^{-1})	0,55-0,6	6	3,5-7,7
r (ohm-cm)	$10^{14} - 10^{16}$	10^{14}	10^{14}
K	3,9	7 - 7,5	7 - 10

Tableau 1 propriétés physiques typiques de diélectrique amorphe à 20°C

Les propriétés des couches minces de SiO_2 et Si_3N_4 sont relativement bien décrites dans la littérature et ce, pour de nombreux procédés de déposition. Il reste cependant des lacunes sur les propriétés thermiques de l'alumine amorphe notamment au delà de 200°C. On s'intéresse ici plus particulièrement à $a\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenue par ALD (Atomic Layer Deposition), une technique qui permet d'obtenir des dépôts de grandes puretés avec une précision sur l'épaisseur de l'ordre de 1 Å. De plus la structure amorphe ne recristallise qu'à haute température (700-800°C) [3]. Enfin c'est un procédé de déposition à basse température qui ne nécessite pas de chauffer le substrat et n'entraîne donc pas de détérioration de ce dernier.

Dans cette étude nous réalisons la mesure de la conductivité thermique de l'alumine amorphe déposée sous forme de couche mince sur un substrat jusqu'à 600°C.

2. Dispositif expérimental

La mesure de conductivité thermique est effectuée à partir d'un banc de radiométrie photothermique modulée. Le principe de ce dispositif repose sur la mesure du déphasage entre un signal d'excitation et la réponse thermique à celui-ci. Elle est de type face avant étant donné qu'elle s'effectue sur la face excitée de l'échantillon. Le montage, déjà utilisé dans une étude similaire [4], est décrit figure 2 sur laquelle on note :

- Un laser Ar^+ (noté (1) sur la figure 2) qui fournit l'excitation photothermique. Il est utilisé à la longueur d'onde de 514 nm (puissance ~ 500 mW mesurée en continue sur l'échantillon à partir d'un radiomètre). Le faisceau laser de profil spatial gaussien (rayon de 1mm) est modulé en temps sous la forme de créneaux à l'aide d'un modulateur acousto-optique sur une plage de 1 à 100 kHz (2).
- L'échantillon, qui reçoit l'excitation laser, est placé à la focale d'un miroir parabolique « off axis » (6). Le signal infrarouge de réponse à l'excitation est ainsi collecté et focalisé vers un mono détecteur photoconducteur HgCdTe (2-12 μm) (5) [Jusdon J15D12].

- Un amplificateur à détection synchrone [Stanford SR 830] pour mesurer, à la fréquence d'excitation du laser, l'amplitude et la phase entre le signal d'excitation (référence photodiode Silicium (3)) et la mesure.
- Une platine chauffante LINKAM TS 1200 (4) couplée à un dispositif permettant de créer un vide poussé (10^{-5} mbar) ou de travailler sous atmosphère inerte (gaz neutre) est utilisé pour faire varier la température de l'échantillon de 20 à 600°C.

Les matériaux à étudier sont sous la forme de couche mince. Les échantillons d'alumine amorphe sont déposés par ALD à 100°C sur un Wafer de silicium (substrat monocristal [100]) préalablement oxydé thermiquement pour créer une couche d'adhésion de SiO₂ amorphe d'environ 80nm ($k_{\text{SiO}_2}=1,45 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$, mesuré par $3-\omega$). Les propriétés thermiques du substrat en fonction de la température sont les suivantes $k_{\text{Si}} = 982,98 T^{-0,4737} \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ et $\rho C_p = 2300(705 + 0,428T) \text{ J m}^{-3}\text{K}^{-1}$. On réalise 4 échantillons d'Al₂O₃ d'épaisseurs différentes de 150, 200, 300 et 400 nm. Ces empilements sont ensuite recouverts d'une couche transductrice métallique. En effet au vue de ces faibles dimensions, on ne peut négliger le terme source lié l'absorption de la source optique, celui-ci suivant une loi de Beer.

La profondeur d'absorption d'un rayonnement optique par un matériau dépend de son coefficient d'extinction optique κ (partie imaginaire du coefficient réfraction complexe) et de la longueur d'onde du rayonnement incident λ . Cette profondeur de pénétration est alors $1/\beta = \lambda/4\pi\kappa$. L'alumine amorphe a un coefficient d'extinction optique très faible dans le visible. Nous avons alors décidé de déposer une couche de platine (coefficient κ du platine égal à 3,5 à 514 nm), un calcul précis nous montre alors que 30 nm de Pt sont suffisant pour réaliser une absorption du flux à la surface du dépôt d'alumine (la couche de Pt, de faible épaisseur est supposée parfaitement isotherme pour toutes les fréquences balayées).

Le détecteur HgCdTe ne mesure pas directement la température à la surface de l'empilement Si//SiO₂/Al₂O₃/Pt, mais l'émittance hémisphérique totale. Aussi, on se place dans des conditions d'excitation particulière de manière à ce que le signal mesuré soit linéairement proportionnel à ces variations. En effet, l'émittance hémisphérique totale étant : $M = \varepsilon\sigma T^4$, elle peut s'écrire $\varepsilon\sigma T^3 \Delta T$, en prenant ΔT , variation de température à la surface de notre échantillon, faible (1K). Cette hypothèse de linéarité est fondamentale pour l'utilisation des mesures dans le modèle du transfert de chaleur dans l'échantillon décrit juste après. Cette hypothèse est validée sur un échantillon de tungstène dont les propriétés sont parfaitement connues en fonction de la température (on trace les valeurs de l'amplitude et de la phase pour différentes valeurs du flux d'excitation à quelques fréquences et on vérifie la linéarité).

3. Modélisation des phénomènes et estimation des propriétés thermiques

La modélisation du transfert de chaleur au sein de l'échantillon dans la configuration expérimentale est simple si le transfert est linéaire et si le régime de conduction de Fourier est vérifié. La première hypothèse a été vérifiée comme nous l'avons signalé précédemment. La deuxième hypothèse de travail a été validée au travers d'une expérience de thermorélectrométrie picoseconde sur un échantillon similaire (Si//Si₃N₄/Al) et d'une modélisation basée sur le modèle à deux températures [5]. Il a ainsi été montré qu'à partir d'un temps de 100 ps, après excitation, on a établissement d'un régime de Fourier. Ainsi au vue des fréquences caractéristiques de l'expérience, on peut résoudre l'équation de du transfert de la chaleur dans le multicouche Si//SiO₂/a-Al₂O₃/Pt. Lors des mesures en radiométrie photothermique, la gamme de fréquence f balayée par la source d'excitation est

comprise entre 1 et 100 kHz. La profondeur caractéristique de pénétration de l'onde de chaleur dans le dépôt est $\sqrt{\alpha_d/\pi f}$. Dans notre cas ; la pénétration de l'onde de chaleur est très grande devant l'épaisseur e_d du dépôt (mais reste petite devant e_s même aux basses fréquences du domaine exploré), plusieurs hypothèses peuvent donc être formulées :

- Le substrat est considéré comme ayant un comportement semi-infini vis-à-vis de l'onde thermique
- L'absorption de la source optique se fait sur toute l'épaisseur du transducteur et celle-ci est négligeable. Cela nous amène à négliger l'épaisseur du transducteur optique (de l'ordre de 30 nm) et à considérer l'absorption de la source optique comme un phénomène surfacique de flux se produisant à l'interface entre la couche métallique et le dépôt à analyser.
- Le dépôt à analyser peut être assimilé à une résistance thermique de valeur e_d/k_d .

La prise en compte de ces trois points nous permet d'écrire en utilisant le formalisme des quadripôles thermique le schéma équivalent pour les transferts en figure 3. A fréquence élevée (>1kHz), le rayon de la zone excitée (diamètre du spot laser ~2 mm) étant grande devant l'épaisseur des couches, le transfert de chaleur est supposé unidirectionnel. Ceci conduit à exprimer la température sur la face avant en fonction du flux dans l'espace des fréquences sous la forme :

$$\theta_p(j\omega) = (Z_s^\infty(j\omega) + R_{th})\varphi_0(j\omega) \tag{1}$$

Avec :

$$Z_s^\infty(j\omega) = \frac{1}{k_s} \sqrt{\frac{\alpha_s}{j\omega}} \tag{2}$$

Et :

$$R_{th} = \frac{e_d}{k_d} + \frac{e_{SiO2}}{k_{SiO2}} + R_{ds} + R_{td} = \frac{e_d}{k_d} + \frac{e_{SiO2}}{k_{SiO2}} + RTC \tag{3}$$

Notons qu'en régime modulé il n'est pas nécessaire de calculer la transformée inverse de Laplace de la relation (1). Il suffit de calculer le module et l'argument de la fonction de transfert $(Z_s^\infty(j\omega) + R_{th})$ pour différentes fréquences sachant que $\omega = 2\pi f$. Ainsi à partir des mesures de l'amplitude et de la phase obtenues au niveau de la détection synchrone lors du balayage en fréquence, on identifie R_{th} en utilisant l'algorithme de Levenberg-Marquardt. En répétant l'opération pour différentes épaisseurs de dépôts et en calculant la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite ainsi obtenue, on obtient respectivement la conductivité thermique du dépôt et la somme des résistances thermiques de contact de l'empilement (RTC). A noter que cette méthode d'estimation ne nécessite pas la connaissance préalable de $\rho.Cp$ du dépôt.

4. Résultat et discussions

Les mesures sont effectuées sous atmosphère contrôlée (Argon) de 20 à 600°C, avec une montée en température de 10°C/ minute. Un délai de 5 minutes minimum est respecté pour stabiliser la température dans le four.

Les premiers essais ont été menés sur des échantillons d'alumines amorphes surmontés d'un transducteur de platine déposé par dépôt physique en phase gazeuse à faisceau

d'électron. Lors de ces essais, des déformations de la surface de platine apparaissent sous formes de bulles (voir figure 4). Des mesures effectuées par réflexion des rayons X (XRR) ont cependant montré que la structure du dépôt n'est pas altérée par la mesure à 600°C, comme le montre la figure 5 (mesure avant et après recuit à 600°C). Il en est de même pour les mesures faites par diffraction des rayons X (DRX). En effet sur les diffractogrammes avant et après recuit à 600°C, seul les pics caractéristiques du platine apparaissent, ce qui signifie que Al₂O₃ n'a pas cristallisé lors de l'expérience. Ces bulles sont probablement le fait d'un dégazage de l'échantillon à partir de 200°C au niveau de l'interface Al₂O₃/Pt. En effet le gonflement de la surface de platine suite à une formation que nous supposons d'hydrogène ou d'eau moléculaire. La surface de l'alumine déposée par ALD, une fois en contact avec l'humidité de l'air, peut souvent se terminer par une mono-couche d'anions hydroxydes OH [6], et la condensation engendrée par la température de deux groupes hydroxydes peut mener à la formation d'une molécule « libre » de H₂O à la surface de l'alumine et entraîner la formation de bulle. Pour palier ce problème, on effectue un recuit rapide pendant 1 minutes à 400°C avant de déposer la couche de platine. Cette dernière est, quant à elle, déposée par pulvérisation cathodique, car ce procédé permet une meilleure adhésion de ce métal. On parle alors d'alumine amorphe thermiquement stabilisée.

Les essais sont effectués sur 4 échantillons d'épaisseurs différentes, respectivement 150, 200, 300 et 400nm. Les estimations de R_{th} en fonction de l'épaisseur réalisée dans un premier temps montre que les valeurs de résistance thermique pour la couche de 300 nm sont quasiment le double de celle de 400 nm entre 20 et 200°C, au-delà, la relation entre R_{th} et l'épaisseur est linéaire. Ceci s'explique par le fait que le dépôt d'alumine de 300 nm, contrairement aux autres est déposé en deux fois. Ainsi, un phénomène similaire à celui se produisant à l'interface Al₂O₃/Pt lors du dépôt métallique se produit entre les deux phases du procédé de déposition, rajoutant une interface, et donc une résistance thermique supplémentaire. Cette irrégularité disparaît avec le recuit. C'est pourquoi, avant d'effectuer une mesure sur l'échantillon de 300 nm on effectue un recuit de 2 heures à 200°C pour faire disparaître l'irrégularité de la couche d'alumine.

Les estimations de R_{th} en fonction de la température réalisées pour ces quatre épaisseurs entre 20 et 600°C avec un recuit à 99°C sont présentées en figure 6. A partir des droites sur cette figure on peut calculer la conductivité thermique du dépôt d'alumine k_d (figure 7) ainsi que la résistance thermique aux interfaces R_i (figure 8). Nous avons comparé les valeurs estimées de conductivité thermique à des valeurs bibliographiques obtenues jusqu'à 200°C. La figure 7 montre que, à partir de 200°C, l'estimation obtenue pour l'alumine amorphe déposée par ALD s'écarte de la tendance trouvée dans la bibliographie [7,8]. Cette écart provient certainement du phénomène de dégazage qui, bien que mieux maîtrisé, reste toujours présent. Les plus grosses incertitudes sont observées entre 200°C et 400°C, le phénomène de dégazage étant probablement encore présent, ce qui conduit une mauvaise optimisation. En conclusion une conductivité thermique initiale de 1,8 Wm⁻¹K⁻¹ à ±40% peut ainsi être attribuée à l'alumine amorphe à 50°C, conductivité qui augmente linéairement jusqu'à une valeur de 3,4 Wm⁻¹K⁻¹ à ± 5% à la température de 600°C. Cette évolution quasi linéaire de la conductivité thermique avec la température est bien caractéristique d'un matériau amorphe.

Concernant les valeurs de la somme des résistances thermiques aux interfaces en figure 8, elle varie faiblement sur la plage de températures explorée. La valeur à 50°C est estimée à 8 x 10⁻⁸ Km²W⁻¹ à ± 30% et décroît jusqu'à la valeur de 5 x 10⁻⁸ Km²W⁻¹ à ± 10% à la température de 600°C. Même si les mesures de phase montrent une divergence avec le modèle sur la plage de températures comprises entre 200 et 400°C, la valeur estimée est en moyenne proche de celle proposée par la littérature de 2,6–2,8 x 10⁻⁸ Km²W⁻¹ [9]. A noter

que la valeur de R_{th} totale estimée pour le dépôt d'alumine une fois recuite à 99°C n'est plus supérieure à la valeur estimée à 100°C. Il faut rappeler ici que la contrainte thermique imposée à ce échantillon (2 heures de dégazage à 200°C plus 5 heures de mesure PTR) est important et un endommagement de la couche métallique ne peut être exclu.

5. Conclusions et perspectives

Ce travail a permis d'estimer les propriétés thermiques d'un matériau nouveau obtenu par un procédé novateur et mis en œuvre dans des conditions particulières (faibles dimensions et hautes températures). La mesure et l'identification ont été réalisées à l'aide d'un modèle et d'une expérience relativement simple basé sur la loi de Fourier valable à l'échelle submicrométrique. Les mesures thermiques sont complétées par une vérification de l'intégrité et de la structure du matériau. La connaissance de ces données sera ainsi utile pour les micro-électroniciens qui réalisent le dimensionnement des cellules mémoires.

Ce travail s'inscrit aussi dans la problématique de mesure de couche mince liquide GST à haute température. Les dépôts d'alumine amorphe par ALD sont adaptés aux géométries complexes. Or l'étude des GST 225 à l'état liquide nécessite d'emprisonner des structure aux volumes de l'ordre du μ litre de GST (voir figure 9) dans une matrice d'oxydes résistantes aux contraintes à haute températures. Ainsi les connaissances acquises ici doivent permettre à moyen terme d'effectuer ces mesures des liquides.

Références

- [1] V. Schick, Caractérisation d'une mémoire à changement de phase, mesure de propriétés thermiques de couches minces à haute température, *Université de Bordeaux* (2011)
- [2] M. Wuttig, Towards a universal memory? *Nature Materials*, 4, (2005), 265–266
- [3] V. Afanas'ev, A. Stesmans, B. Mrstik et C. Zhao, Impact of annealing-induced compaction on electronic properties of atomic layer-deposited Al₂O₃. *Applied Physics Letters*, 81- 9, (2002), 1678,
- [4] J-L. Battaglia, A. Kusiak, V. Schick, A. Cappella, C. Wiemer, M. Longo et E. Varesi, Thermal characterization of the SiO₂-Ge₂Sb₂Te₅ interface from room temperature up to 400 °C, *Journal of Applied Physics*, 107-4, (2010), art. no. 044314
- [5] J.L Battaglia, A. Kusiak, C. Rossignol, et N. Chigarev, Thermal diffusivity and effusivity of thin layers using time-domain thermoreflectance, *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics*, 76, 2007, 184110.
- [6] S. Sankara Raman, V. Nampoore, C. Vallabhan, G. Ambadas et S. Sugunan. Photoacoustic study of the effect of degassing temperature on thermal diffusivity of hydroxyl loaded alumina. *Applied Physics Letters*, 67-20, (1995), 2939.
- [7] A. Cai, L. Yang, J.Chen, T. Xi, S. Xin et W. Wu, Thermal Conductivity of Anodic Alumina Film at (220 to 480) K by Laser Flash Technique. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55-11, (2010), 4840–4843
- [8] I. Stark, M. Stordeur et F. Syrowatka, Thermal conductivity of thin amorphous alumina films, *Thin Solid Films*, 226-1, (1993), 185–190.
- [9] B. Su-Yuan, T. Zhen-An, H. Zheng-Xing, Y. Jun et W. Jia-Qi, Thermal Conductivity Measurement of Submicron-Thick Aluminium Oxide Thin Films by a Transient Thermo-Reflectance Technique, *Chinese Physics Letters*, 25- 2, (2008), 593–596

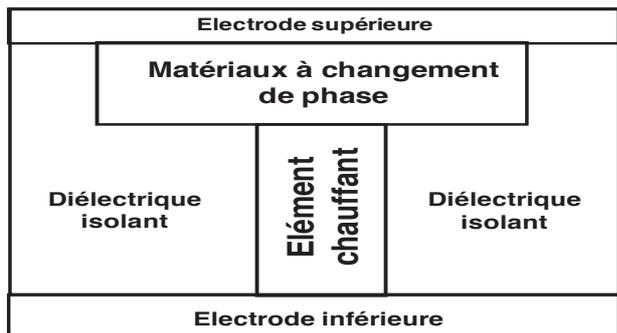


Figure 1 : Structure typique d'une cellule constituante de base d'une mémoire à changement de phase

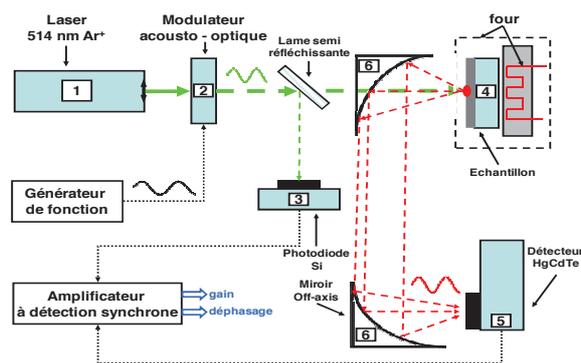


Figure 2 : Schéma du montage expérimental de radiométrie photothermique utilisé pour la caractérisation des couches minces Al_2O_3 .

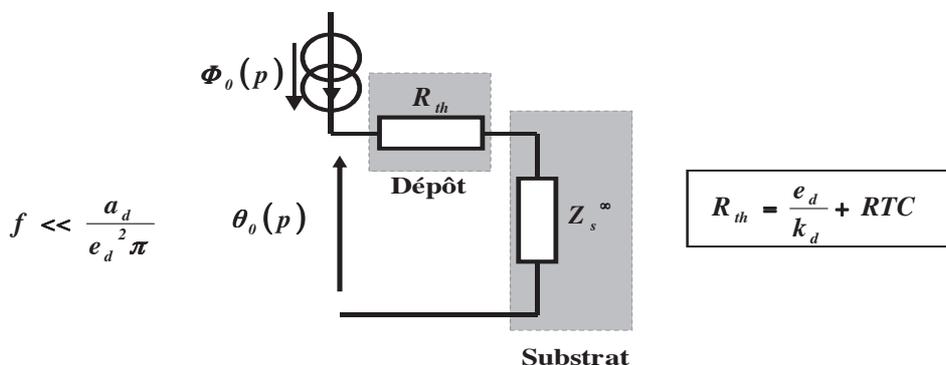


Figure 3 : Modélisation du problème thermique par analogie électrique pour la configuration étudiée

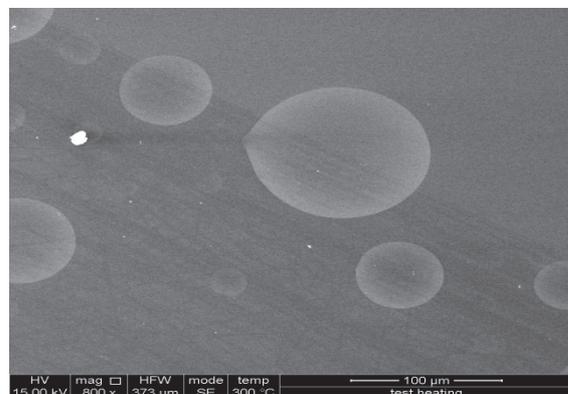
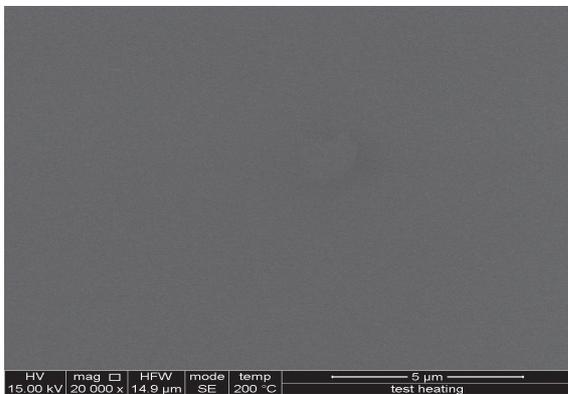


Figure 4 : Images MEB d'un échantillon d'alumine amorphe avant (à gauche) et après recuit (à droite) à 300°C

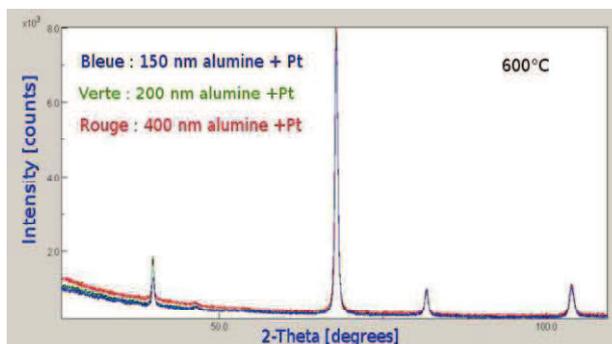
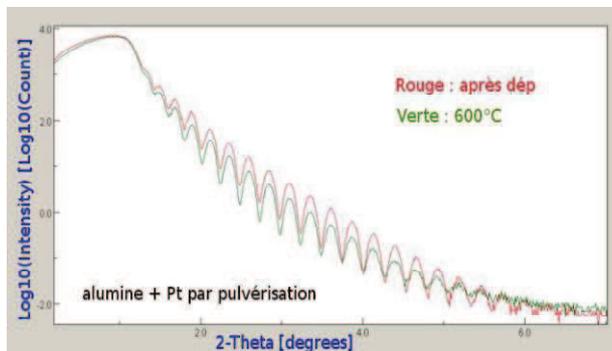


Figure 5 : Analyses XRR (en haut) et XRD (en bas) sur un échantillon d'alumine amorphe avant et après recuit à 600°C

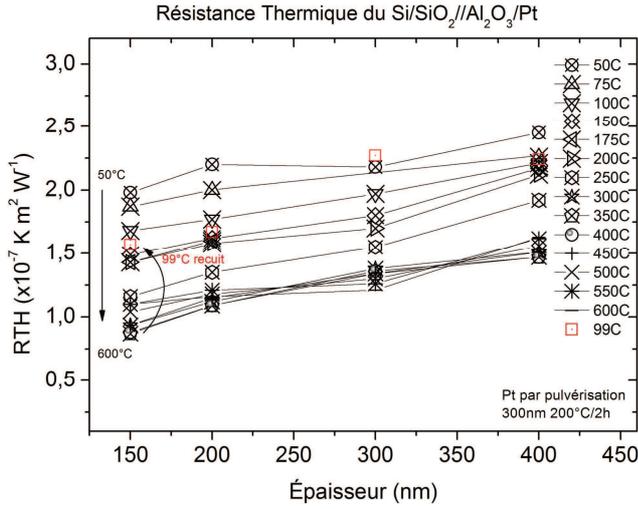


Figure 6 : Résistance thermique de dépôts d'alumines amorphes en fonction de l'épaisseur des couches pour différentes températures

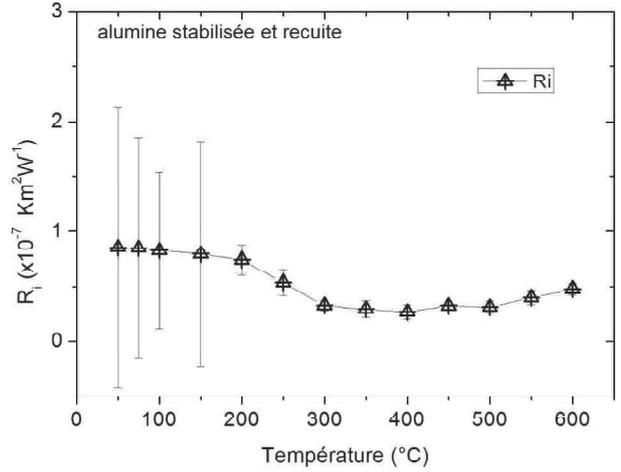


Figure 7 : Résistance thermique de contact globale aux interface du dépôt d'alumine en fonction de la température

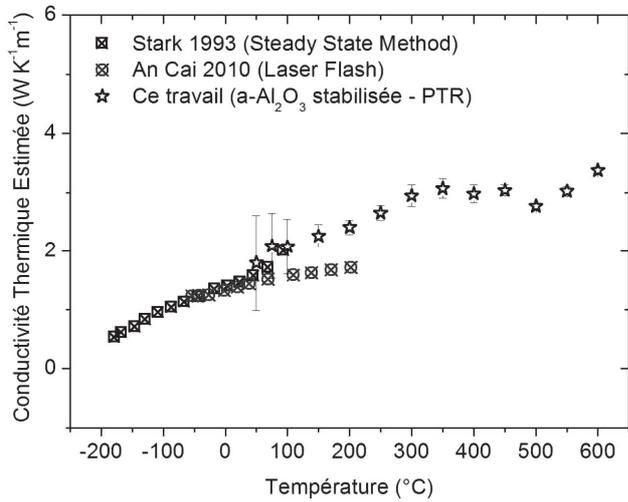


Figure 8 : Courbe de tendance des conductivités thermiques estimées pour l'alumine stabilisée en comparaison avec les données bibliographiques

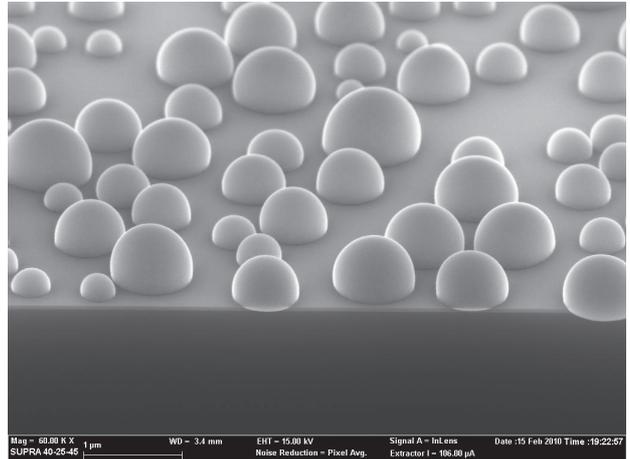


Figure 9 : image MEB d'échantillon de GST hémisphérique pour l'étude des couches minces liquides