

## Investigation de films minces d'HfO<sub>2</sub> par HRTEM et spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS).

Marie Cheynet <sup>a,\*</sup>, Simone Pokrant <sup>b</sup>, Frans Tichelaar <sup>c</sup>, Jean-Luc Rouvière <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire des Sciences et Ingénierie des Matériaux et Procédés (SIMAP), ENSEEG BP 75 - 38402 Saint Martin d'Hères

<sup>b</sup> INXP, 860 rue Jean Monnet F-38926 Crolles, France

<sup>c</sup> Delft University, Kavli Institute of Nanoscience, National Centre for HREM, 2628 CJ, Delft, Netherlands.

<sup>d</sup> Jean-Luc Rouvière, DRFMC, CEA Grenoble, Avenue des Martyrs 38041 Grenoble Cedex France

---

**Résumé :** Ce travail illustre la pertinence de la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons couplée à la Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution (HRTEM) pour suivre simultanément des variations de composition chimique et des variations de gap à travers des couches nanométriques de dioxyde d'hafnium élaborée par ALD (Atomic Layer Deposition) ou CVD (Chemical Vapor Deposition).

---

Crystal Structure and Band Gap determination of HfO<sub>2</sub> thin films.

M. Cheynet, S. Pokrant, F. Tichelaar, J.L. Rouvière.

Journal of Applied Physics **101**, 054101 (2007).

### 1. Introduction

Le dioxyde d'hafnium est un matériau à grand gap ( $E_g = 5.25$  eV à  $5.95$  eV) qui se caractérise par une constante diélectrique élevée ( $\epsilon = 25$  to  $29$ ). Il se place par conséquent parmi les matériaux susceptibles de remplacer SiO<sub>2</sub> dans les futurs dispositifs de la microélectronique [1]. Bien que des travaux théoriques et expérimentaux [2][3] aient montré qu'il suffisait de deux à trois monocouches pour reproduire les propriétés du SiO<sub>2</sub> massif, de nombreux papiers rapportent, qu'à l'échelle de quelques nanomètres, l'état structural, le degré de cristallinité et à la qualité chimique des films minces peuvent notablement s'écarter des caractéristiques du «bulk» et peuvent ainsi conférer au matériau des propriétés physiques très différentes. Dans le contexte des films minces d'oxyde de grille pour la microélectronique, les techniques de dépôt et les traitements post-dépôt peuvent conduire à piéger des espèces chimiques indésirables via les précurseurs, à faire diffuser des éléments comme l'oxygène, à stabiliser des structures métastables ou bien encore à introduire des contraintes et des défauts structuraux. Il est évident que chacun de ces phénomènes est susceptible de modifier les propriétés des films. Afin d'interpréter les propriétés électroniques obtenues en fonction des paramètres de dépôt, pour les films minces, il est par conséquent indispensable d'étudier en parallèle la chimie et la structure afin de les corréliser.

### 2. L'expérience

Trois structures contenant un film mince (~ 4 nm) de dioxyde d'hafnium i.e. a) Si-SiO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>-poly-Si b) Si-SiO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>-poly-Ge et c) Si-SiO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été élaborées soit par Atomic Layer Deposition (structure a et b) soit par Chemical Vapor Deposition (structure c). Des échantillons en section transverse ont été amincis soit par tripode soit par FIB (Focussed Ion Beam). Ils ont été observés par microscopie électronique en Transmission à Haute Résolution (Jeol 400EX) et analysés par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons de valence (FEI TECNAI F20 et FEI TECNAI F20ST). Les images HRTEM ont été interprétées par différentes méthodes en terme de microstructure (cristallinité, taille de grains) et en terme de structure cristalline de la couche HfO<sub>2</sub>. Les spectres EELS enregistrés en mode line-scan à travers les trois structures ont été dépouillés et interprétés en terme d'épaisseur « vrai » d'oxyde HfO<sub>2</sub>. Pour chaque type de couche l'énergie de gap et la constante diélectrique électronique ont été calculées.

### 3. Résultats

3-1 HREM : tableau 1

3-2 Spectroscopie de pertes d'énergie (EELS): tableau 2 et tableau 3

---

\* Auteur à contacter : marie.cheynet@ltpcm.inpg.fr – Tel : 04 76 82 66 08

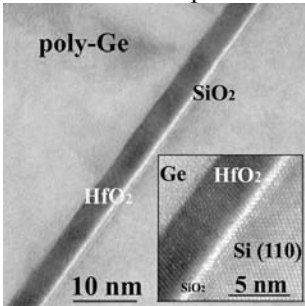
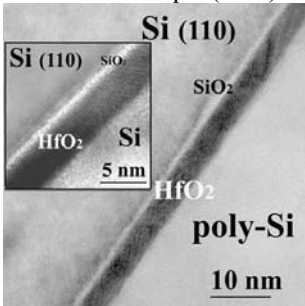
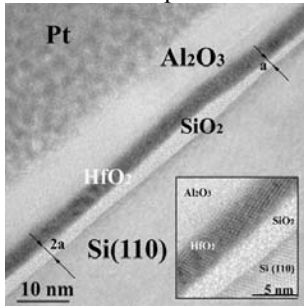
Si-SiO <sub>2</sub> -HfO <sub>2</sub> -polySi	Si-SiO <sub>2</sub> -HfO <sub>2</sub> -polyGe	Si-SiO <sub>2</sub> -HfO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Gros grains : orthorhombique ( $\geq 20$ nm), localement : petits grains et zone amorphe	Petits grains ( $\leq 10$ nm) monoclinique (80%) et orthorhombique (20%)	Grains 5 à 20 nm : orthorhombique, localement enveloppés de phase amorphe
		

Tableau 1 – Microstructure et structure cristalline des trois films d'HfO<sub>2</sub> élaborés par ALD et CVD

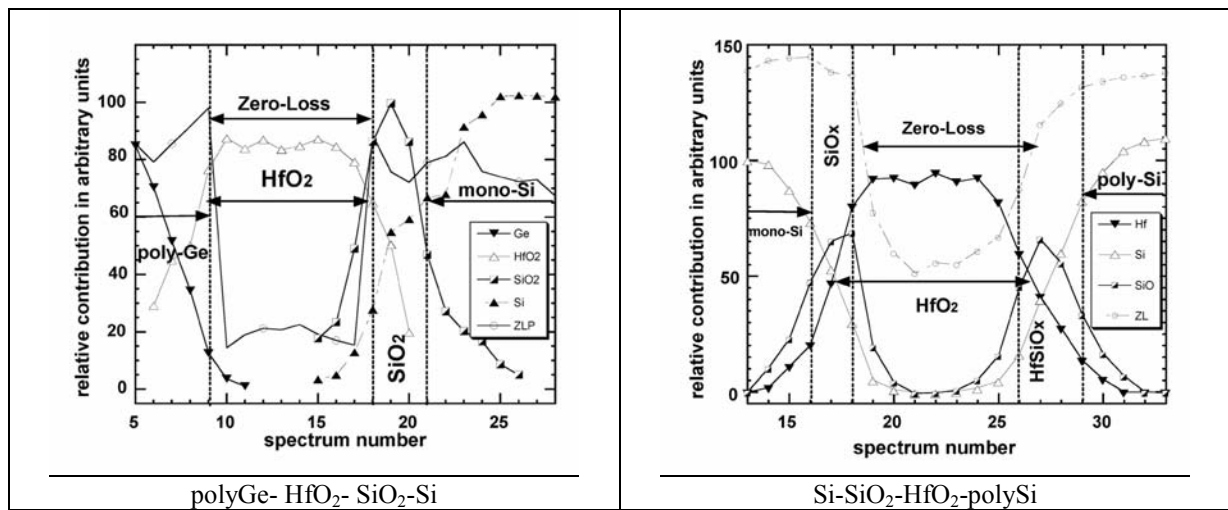


Tableau 2 – Profils chimiques établis à travers les films d'HfO<sub>2</sub> élaborés par ALD

	Si-SiO <sub>2</sub> -HfO <sub>2</sub> -polySi	Si-SiO <sub>2</sub> -HfO <sub>2</sub> -polyGe	Si-SiO <sub>2</sub> -HfO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ce travail : $(E-E_g)^{1/2}$	$5.8 \pm 0.5$ eV	$5.3 \pm 0.5$ eV	$4.6 \pm 0.7$ eV
Ce travail Rafferty Brown	$5.9 \pm 0.85$ eV	$5.3 \pm 0.8$ eV	
Littérature expérience		5.25 eV à 5.65 eV	
Littérature théorie	5.8 eV	5.65 eV	

Tableau 3 – Energies de gap déterminées pour les trois films d'HfO<sub>2</sub> après analyse des spectres EELS. Comparaison avec les résultats expérimentaux et théoriques de la littérature.

#### 4. Conclusion

Les variations d'énergie de gap déterminées à partir des spectres de pertes d'énergie associés à chacun des films de dioxyde d'hafnium sont corrélées à des effets de taille de grains et à des effets de structure cristallographique dans le cas des films ALD. Dans le cas du film élaboré par CVD elles sont attribuées à des effets de contamination de la couche par le carbone provenant des précurseurs utilisés pour le dépôt.

#### 5. Références

- [1] Wilk G.D., Wallace M., and Antony J. M. *Journal of Applied Physics*, 89 (2001) 5343-5275.
- [2] Muller D., Sorsch T., Moccio S., Baumann F., Evans-Lutterrodt K. and Timp G., *Nature*, 399 (1999) 758.
- [3] Beaton J. B., Muller D. A., and Ascroft, *Phys. Rev. Lett.*, 85 (2000) 1298.