Elaboration par PE-MOCVD à injection pulsée et caractérisation de matériaux à forte permittivité de type multicouches ou alliées pour des applications capacités MIM.

Maurice Kahn

▶ **To cite this version:**

Maurice Kahn. Elaboration par PE-MOCVD à injection pulsée et caractérisation de matériaux à forte permittivité de type multicouches ou alliées pour des applications capacités MIM.. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Français. NNT : . tel-00452477

HAL Id: tel-00452477
https://theses.hal.science/tel-00452477

Submitted on 2 Feb 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Joseph Fourier - Grenoble I
UFR de Physique

THESE

Pour obtenir le grade de

Docteur en Physique de l'Université Joseph Fourier

Spécialité: Micro et Nanoélectronique

Ecole Doctorale: EEATS

Élaboration par PE-MOCVD à injection pulsée et caractérisation de matériaux à forte permittivité de type multicouches ou alliées pour des applications capacités MIM

Maurice KAHN

Jean-Luc Autran	rapporteur
Mario Maglione	rapporteur
Rolly Gaboriaud	examinateur
Yvan Ségui	examinateur
C. Vallée	examinateur
T. Baron	Directeur de thèse
C. Dubourdieu	Co-Directrice de thèse
Serge Blonkowski	invité

TABLE DES MATIÈRES

Table des matières **3**

Introduction **7**

1 Les matériaux à forte permittivité pour les capacités MIM **11**
1.1 Historique - Evolution de la microélectronique 11
1.1.1 Avancée de la microélectronique : loi de Moore 11
1.1.2 Transistor MOS : remplacement de l'oxyde de grille 12
1.1.3 Le problème des composants passifs 13
1.2 La capacité MIM (Métal/Isolant/Métal) 14
1.2.1 Définitions 14
1.2.2 Avantages et contraintes de la capacité MIM 16
1.2.3 Propriétés physiques 16
1.2.4 Caractéristiques requises 18
1.2.5 Applications 23
1.3 Utilisation des matériaux à forte permittivité pour les applications MIM . . . 25
1.3.1 Remplacement de l'oxyde de silicium 25
1.3.2 Constante diélectrique 25
1.3.3 Hauteur de barrière vis à vis du métal 25
1.3.4 Stabilité thermodynamique 26
1.3.5 Morphologie du film 26
1.3.6 Choix du matériau 26
1.4 Etat de l'art sur la linéarité en tension - origines de α 27
1.4.1 Cas des structures pérovskyte de type $SrTiO_3$ ou $BaTiO_3$ 27
1.4.2 Cas du SiO_2 27
1.4.3 Cas du Si_3N_4 28
1.4.4 Cas des matériaux high κ 28
1.4.5 Conclusions 31

1.5 Stratégies envisagées pour améliorer les performances électriques des capacités MIM . . . 31
1.5.1 Etude de l'interface métal-oxyde et son optimisation . . . 31
1.5.2 Structures bicouches - Utilisation de deux matériaux avec des courbures $\Delta C/C_0$ opposées . . . 31
1.5.3 Multicouches et intermixées . . . 31
1.6 Conclusions . . . 32

2 Dispositif expérimental et outils de caractérisation 33
2.1 La MOCVD à injection pulsé . . . 33
2.1.1 Le Dépôt chimique en phase vapeur . . . 33
2.1.2 La MOCVD à injection . . . 37
2.2 La PE-MOCVD à injection pulsée . . . 39
2.2.1 L'assistance plasma . . . 39
2.2.2 Principe du dépôt CVD par assistance plasma . . . 45
2.2.3 Paramètres du dépôt PECVD . . . 46
2.3 Procédés de dépôt MOCVD utilisés au cours de cette thèse . . . 47
2.3.1 Le réacteur MOCVD à injection pulsée avec assistance plasma basse fréquence . . . 47
2.3.2 Le réacteur MOCVD à injection pulsée . . . 50
2.3.3 La MOCVD à injection pulsée avec assistance plasma radio fréquence - Mise en oeuvre . . . 55
2.4 Les méthodes de caractérisation . . . 58
2.4.1 Caractérisations des films par spectroscopie des photoélectrons (XPS) 58
2.4.2 Spectroscopie infrarouge (FTIR) . . . 68
2.4.3 Ellipsométrie spectroscopique . . . 70
2.4.4 La Microscopie électronique en transmission . . . 70
2.4.5 La technique de diffraction des rayons X (XRD) . . . 71
2.4.6 Spectrométrie de masse des ions secondaire (SIMS) . . . 72
2.4.7 Microscopie à force atomique (AFM) . . . 72
2.4.8 Les caractérisations électriques . . . 72

3 Optimisation du procédé 75
3.1 Dépôts par PE-MOCVD basse fréquence (Trikon 200 mm) . . . 75
3.1.1 Rôle du solvant . . . 75
3.1.2 Effets de traitements post dépôts . . . 83
3.1.3 Uniformité de l'épaisseur . . . 87
3.1.4 Conclusions . . . 87
3.2 Dépôt par MOCVD sans assisance plasma . . . 89
3.2.1 Loi d'Arhenius . . . 89
3.2.2 Influence de la température sur la nature des dépôts . . . 89
3.2.3 Dépôt sur nitrure de titane . . . 93
3.2.4 Dépôt sur siliciure de tungstène . . . 95
3.2.5 Analyses XRD . . . 96
3.2.6 Conclusions sur les dépôts par MOCVD . . . 96
3.3 Dépôt par PE-MOCVD radiofréquence . . . 97
3.3.1 Calibration de la température . . . 97

3.3.2 Influence de la puissance . . . 98
3.3.3 Influence de la distance inter - électrodes . . . 101
3.3.4 Influence du débit d'oxygène . . . 104
3.3.5 Conclusions . . . 107
3.4 Dépôt par PE-MOCVD radiofréquence avec un plasma pulsée . . . 107
3.4.1 Influence de la largeur du cycle plasma . . . 108
3.4.2 Conclusions . . . 113
3.5 Comparaisons des différentes techniques de dépôt . . . 113
3.6 Conclusions sur les dépôts par MOCVD assistés ou non par plasma . . . 115

4 Rôle du matériau d'électrode et de son interface sur les propriétés électriques 117
4.1 Caractérisation de l'interface . . . 118
4.1.1 Caractérisations physico chimiques sur nitrure de titane . . . 118
4.1.2 Caractérisations physico chimiques sur platine . . . 122
4.1.3 Caractérisations physico chimiques sur siliciure de tungstène . . . 125
4.1.4 Conclusions sur les analyses physico chimiques des différents substrats 130
4.2 Caractérisations électriques . . . 131
4.2.1 Caractérisations électriques sur nitrure de titane . . . 131
4.2.2 Caractérisations électriques sur platine . . . 134
4.2.3 Caractérisations électriques sur siliciure de tungstène . . . 136
4.2.4 Comparaison des différents métaux . . . 139
4.3 Conclusions sur l'étude du rôle de l'électrode inférieure . . . 148

5 Structures multicouches et alliées pour applications MIM 151
5.1 Capacités MIM La-Al-O / Y_2O_3 . . . 151
5.1.1 Introduction . . . 151
5.1.2 Capacités MIM à base de La-Al-O . . . 152
5.1.3 Caractérisation électriques des bicouches La-Al-O / Y_2O_3 . . . 153
5.1.4 Effet d'un recuit d'oxygène sur les caractéristiques électriques . . . 154
5.1.5 Conclusions . . . 156
5.2 Capacités MIM à base d'oxyde d'hafnium et d'aluminium sur des substrats de siliciure de tungstène . . . 157
5.2.1 Préparation des échantillons et description des structures . . . 157
5.2.2 Analyses ATR . . . 158
5.2.3 Analyses par ellipsométrie spectroscopique . . . 161
5.2.4 Caractérisations TEM . . . 165
5.2.5 Analyses XPS . . . 167
5.2.6 Analyses SIMS . . . 172
5.2.7 Conclusions sur les analyses physico-chimiques . . . 175
5.2.8 Caractéristiques électriques . . . 176
5.2.9 Conclusions sur les caractéristiques électriques . . . 185
5.2.10 Conclusions sur les structures à base de HfO_2 et Al_2O_3 . . . 186
5.3 Les capacités MIM titanate de strontium / oxyde d'yttrium . . . 187
5.3.1 Introduction . . . 187
5.3.2 Caractérisations physico-chimiques des structures oxyde d'yttrium / titanate de strontium . . . 188
5.3.3 Caractérisations électriques de $SrTiO_3$ seul . . . 191

5.3.4 Caractérisations électriques titanate de strontium / oxyde d'yttrium . 193
5.3.5 Discussions sur l'étude des bicouches $SrTiO_3$ / Y_2O_3 195
5.3.6 Conclusions générales sur les bicouches à base de $SrTiO_3$ 197
5.4 Conclusions 198

Conclusions **201**

A Fiche d'identité du précurseur Y(tmhd)$_3$ **205**

B Electronégativité **207**

Bibliographie **209**

Introduction

Les technologies silicium ont connu un essor très important depuis quelques décennies avec des applications de plus en plus variées et de complexité croissante. En effet, ces dernières années, l'explosion de l'internet, de la téléphonie mobile, des communications par satellite, des télécommunications de manière générale ont accru le nombre d'applications. Dans les décennies à venir, de nouvelles naîtront et d'autres devront être améliorées.

Dans ce contexte, les critères de sélection pour les composants classiques seront de plus en plus drastiques. La miniaturisation "imposée" par la loi de Moore et l'intégration accrue de nouvelles fonctionnalités sur la puce augmentent grandement la complexité des systèmes. Les composants passifs et notamment les capacités sont de plus en plus présents dans les circuits des applications nomades car ils permettent le développement de nombreuses fonctions. Cependant, toutes ces applications exigent à la fois de fortes valeurs de capacité, de très faibles courants de fuite et une très bonne stabilité de la capacité surfacique avec la tension (appelée linéarité en tension dans ce manuscrit).

Les exigences en terme de densité de courant, capacité surfacique et linéarité en tension varient suivant le type d'applications. Pour atteindre de fortes valeurs de capacité surfacique, le recours à un matériau à forte permittivité ou high κ est obligatoire. Cependant, la communauté scientifique a beaucoup de mal à satisfaire les trois critères en même temps. En effet, les capacités MIM sont implantées directement au-dessus du circuit intégré ("Above IC"). La conséquence est l'utilisation de faibles températures de dépôt ($< 450\ ^\circ$ C) pour l'élaboration des matériaux d'oxyde et d'électrode, ce qui constitue une contrainte d'intégration forte. Pour un oxyde donné, à une température d'élaboration donnée, la seule façon d'augmenter la valeur de capacité surfacique est de diminuer son épaisseur dans une approche planaire. Cependant la réduction d'épaisseur implique bien souvent une dégradation des performances électriques (courants de fuite, stabilité en tension, pertes diélectriques,...).

De nombreux oxydes high κ ont été expérimentés et aucun n'a permis de satisfaire les critères exigés. Christophe Durand dans sa thèse a étudié l'oxyde d'yttrium élaboré par PE-

MOCVD pour les applications MIM [1]. De bons résultats ont été obtenus, en particulier en terme de courants de fuite et de champs de claquage. Cependant, comme pour les autres oxydes, le compromis exigé entre la capacité surfacique, les courants de fuite et la linéarité en tension n'a pas pu être atteint.

Au cours de cette thèse, nous avons testé différentes stratégies afin d'améliorer les performances électriques de la capacité MIM. Le premier objectif de début de thèse a été de comprendre les phénomènes de non-linéarité et le rôle des matériaux d'électrode sur la stabilité de la capacité avec la tension. Ainsi, nous avons collaboré avec le CEA-LETI afin de pouvoir déposer de l'oxyde d'yttrium sur plusieurs matériaux d'électrode et de les comparer.

Le deuxième objectif que nous nous sommes fixés a été d'obtenir conjointement une forte valeur de capacité surfacique et une faible non-linéarité. Nous avons pour cela testé des structures multicouches afin d'essayer de tirer profit des qualités de chaque oxyde.
Ainsi, des structures bicouches, multi-couches et alliées ont été réalisées au cours de cette thèse. Tout d'abord, Emmanuel Defay du DRT/DIHS/LCR/CEA et Christophe Dubarry (du LITEN/CEA) ont élaboré du titanate de strontium afin de réaliser des bicouches $SrTiO_3$ $/Y_2O_3$. Ensuite, une collaboration a été mise en place avec B. Agius du LPGP pour la réalisation de bicouches La-Al-O $/Y_2O_3$. Helen Grempeix (CEA-LETI) a réalisé les structures à base de HfO_2 et de Al_2O_3 . Les dépôts d'oxyde d'yttrium ont été réalisés, tout d'abord dans un réacteur PE-MOCVD 200 mm de chez Trikon, puis dans un réacteur MOCVD petit échantillon, suite à des problèmes de maintenance. Enfin, pour satifaire les exigences en terme de budget thermique, une assistance plasma a été mise en oeuvre sur ce réacteur.

Le chapitre 1 pose la problématique liée aux capacités MIM et détaille l'intégration des matériaux high κ . Les contraintes en terme de performances électriques ainsi qu'un état de l'art sur les matériaux high κ sont décrites. Des stratégies pour améliorer les propriétés électriques sont proposées.

Le chapitre 2 présente les principes généraux du dépôt chimique en phase vapeur, ainsi que les spécificités de la MOCVD à injection et du dépôt PECVD. Puis sont décrits les équipements de dépôt et les principales techniques de caractérisation que j'ai utilisés.

Le chapitre 3 est consacré à l'optimisation des dépôts PE-MOCVD basse fréquence sur le réacteur de chez Trikon, puis sur le réacteur MOCVD petit échantillon. Puis, la fin du chapitre traite de la mise en oeuvre d'une assistance plasma directement sur ce réacteur et de l'optimisation des dépôts.

Le chapitre 4 a pour objet l'étude du rôle de l'électrode inférieure et de son interface formée avec le matériau high κ sur les propriétés électriques des capacités MIM. Ainsi, de l'oxyde d'yttrium a été déposé sur plusieurs matériaux d'électrode (platine, nitrure de titane, siliciure de tungstène). Des études physico-chimiques ont été effectuées pour caractériser la couche d'interface entre le matériau d'électrode et l'oxyde d'yttrium. Ensuite, les propriétés électriques des capacités MIM ont été comparées.

Nous discutons alors l'effet du travail de sortie du matériau d'électrode et de la couche d'interface sur les courants de fuite et la stabilité de la capacité avec la tension (paramètre α).

Le chapitre 5 traite des structures bicouches, multicouches et alliées. Les bicouches La-Al-O /Y_2O_3 , différents systèmes à base de HfO_2 et Al_2O_3 ainsi que les bicouches $SrTiO_3$ /Y_2O_3 sont présentées. L'objectif est d'associer plusieurs oxydes entre eux afin d'améliorer le compromis entre la non-linéarité et la capacité surfacique. L'étude de structures bicouches d'aluminate de lanthane et d'oxyde d'yttrium a permis de montrer l'intérêt des structures bicouches pour l'amélioration des caractéristiques électriques. Ensuite, des empilements à base d'oxyde d'hafnium et d'aluminium en structures multicouches et intermixées ont été étudiés d'un point de vue physico-chimique et électrique. Enfin, nous avons associé de l'oxyde d'yttrium et du titanate de strontium, matériau de structure pérovskyte, qui possède une grande valeur de permittivité (ϵ=70) pour obtenir une forte valeur de capacité surfacique. Ce dernier a également une courbure $\Delta C/C_0(V)$ inversée (courbure dite « négative ») par rapport à Y_2O_3 (courbure dite « positive ») ce qui permet d'obtenir une bonne stabilité de la capacité normalisée avec la tension.

CHAPITRE

1

Les matériaux à forte permittivité pour les capacités MIM

DANS ce premier chapitre nous présentons tout d'abord le contexte scientifique et technologique dans lequel les recherches sur les matériaux à forte permittivité s'inscrivent, c'est à dire la miniaturisation permanente des composants en microélectronique. Ensuite, nous décrirons la capacité MIM (Métal/Isolant/Métal) et ses exigences en termes de propriétés électriques. Enfin, les matériaux high κ et leur intégration dans les capacités MIM sont développés dans la troisième partie de ce chapitre et les solutions possibles qui ont été expérimentées dans ce travail seront présentées.

SECTION 1.1

Historique - Evolution de la microélectronique

1.1.1 Avancée de la microélectronique : loi de Moore

Depuis l'invention en 1947 du transistor et celle du premier circuit intégré à l'origine de la microélectronique, des progrès considérables ont été accomplis grâce à la constante réduction de la taille des dispositifs conduisant à une augmentation du nombre de composants par puce et améliorant la performance des microprocesseurs. Depuis son origine, l'évolution de la microélectronique suit la fameuse loi de Moore qui est vérifiée depuis trente ans et prévoit un doublement de la densité d'intégration des circuits intégrés tous les 18 mois[2]. Comme le montre la figure 1.1, cette loi est suivie depuis très longtemps[3]. Cela se traduit par un accroissement des capacités de calculs et de rapidité des circuits intégrés. Cette croissance a été basée sur une optimisation soigneusement développée et de plus en plus complexe d'un ensemble relativement restreint de matériaux et de processus en corrélation, mais sans

révolution majeure dans la conception fondamentale des dispositifs, et avec seulement des changements mineurs dans les matériaux constitutifs de base (à l'exception notable de l'introduction du cuivre pour diminuer la résistance de ligne).

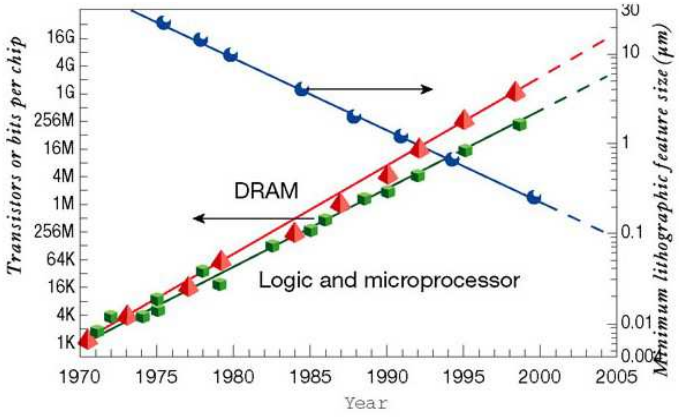


FIG. 1.1 – *Graphique montrant la croissance continuelle dans la densité de dispositifs en parallèle avec la diminution de la taille des motifs de lithographie.*

1.1.2 Transistor MOS : remplacement de l'oxyde de grille

Le transistor MOSFET (Metal Oxyde Semiconductor Field Effect Transistor) est le composant élémentaire actif le plus répandu dans les circuits intégrés. Il se compose de trois parties (Fig. 1.2) :

- la source et le drain, région du silicium cristallin dopé N ou P. La zone située entre la source et le drain est appelée canal (de largeur L).
- la grille : contrôle le courant qui circule entre la source et le drain (de largeur l)
- l'oxyde de grille en SiO_2 ou SiO_xN_y : isole électriquement la grille de la jonction source-drain et permet de produire l'effet de champ.

Il est possible de contrôler le transfert des électrons de la source vers le drain en agissant sur la polarisation de la grille. Un canal de conduction s'établit par effet de champ quand la grille est polarisée : c'est à la base du fonctionnement d'un transistor.

L'essor de la microélectronique doit beaucoup àl'oxyde de silicium (SiO_2) qui est le matériau diélectrique fondamental en microélectronique grâce à ses nombreux avantages[4] :

- Sa formation naturelle avec le silicium par oxydation du substrat,
- Sa stabilité thermique : il est stable même à très haute température avec un point de fusion à 1713 °C,
- Une faible densité de défauts à l'interface Si/SiO_2 (de l'ordre de 10^{10} charges/cm) et dans le volume du SiO_2 (de l'ordre de 10^{16} charges/cm^3),
- Une large bande interdite (9 eV),
- Une haute résistivité électrique (10^{15} Ω.cm),
- Un champ de claquage élevé (10 MV/cm).

Son utilisation en tant qu'oxyde de grille des transistors permet d'isoler de manière satisfaisante l'électrode de grille (en poly-Si) du canal (en Si). Jusqu'à présent, les industriels ont cherché à diminuer l'épaisseur de l'oxyde de grille pour améliorer les performances des transistors, ce qui permet de conserver une capacité élevée tout en diminuant les surfaces mises en jeu (par la réduction de la longueur du canal). En effet, la capacité surfacique est inversement proportionnelle à son épaisseur comme le montre l'équation 1.1 :

$$C_s = \frac{\epsilon_{rox} \cdot \epsilon_0}{e_{ox}} \tag{1.1}$$

où C_S est la capacité surfacique de l'oxyde de grille, ϵ_0 la permittivité du vide, ϵ_{rox} et e_{ox} respectivement la constante diélectrique relative et l'épaisseur de l'oxyde.

Cependant, lorsque la couche de SiO_2 devient inférieure à quelques nanomètres, des électrons peuvent franchir l'oxyde directement par effet tunnel, d'où une augmentation considérable du courant de fuite car le courant tunnel direct augmente exponentiellement avec la diminution de l'épaisseur d'oxyde. Cette augmentation exponentielle pose des problèmes sur le fonctionnement des transistors MOSFET, en terme de dissipation de puissance et de fiabilité.

Ainsi, il n'est pas envisageable de diminuer encore l'épaisseur d'oxyde de silicium à cause de courants de fuite trop importants pour des oxydes de grille trop minces. Une solution à ce problème est de remplacer SiO_2 par un autre matériau présentant une constante diélectrique plus élevée. On appelle ces matériaux, des matériaux "high-κ", pour haute constante diélectrique. Ce matériau devra présenter une capacité surfacique identique à celle obtenue avec du SiO_2 soit :

$$\frac{\epsilon_{SiO_2} \cdot \epsilon_0}{e_{SiO_2}} = \frac{\epsilon_{high-\kappa} \cdot \epsilon_0}{e_{high-\kappa}} \tag{1.2}$$

Comme la constante diélectrique du matériau high-κ est plus élevée que celle du SiO_2, son épaisseur sera plus grande que celle du SiO_2 et donc le courant tunnel sera limité. De plus lorsque l'épaisseur du diélectrique augmente, la tension qu'il peut supporter augmente également.

Un moyen d'évaluer l'efficacité des candidats potentiels au remplacement du SiO_2 est l'utilisation de la notion d'épaisseur d'oxyde équivalente, aussi appelée EOT (pour Equivalent Oxide Thickness). Elle se définit par :

$$EOT = e_{SiO_2} = \frac{\epsilon_{high-\kappa}}{\epsilon_{high-\kappa}} \cdot e_{high-\kappa} \tag{1.3}$$

Cette grandeur représente l'épaisseur théorique de SiO_2 qu'il faudrait pour obtenir la même capacité surfacique que celle obtenue avec le matériau de remplacement.

1.1.3 Le problème des composants passifs

La miniaturisation des systèmes électroniques, particulièrement dans le domaine des systèmes nomades, augmente la demande de composants électroniques miniaturisés avec de plus en plus de fonctionnalités. La miniaturisation doit donc aller vers l'augmentation de la fonctionnalité des composants et la diminution de la taille des composants et notamment des composants passifs (principalement les résistances, inductances et capacités mais aussi commutateurs, résonateurs).

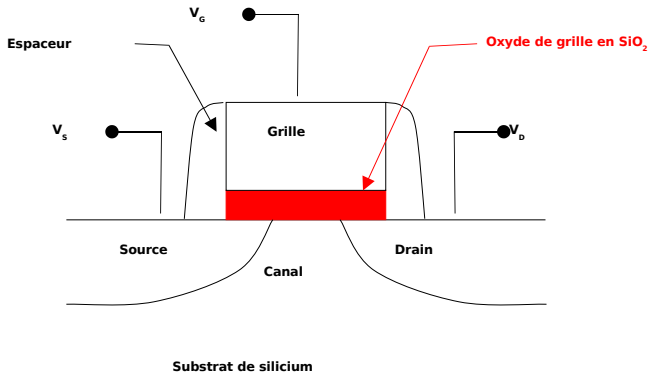


FIG. 1.2 – *Schéma d'un transistor MOS.*

La diminution de la taille des composants passifs joue en particulier un rôle clef puisqu'un nombre croissant de ceux-ci est nécessaire pour les applications actuelles sans fil. En effet, une grande quantité de signaux analogiques est impliquée. De plus, les besoins en courant des microprocesseurs augmentant, davantage de capacités de découplages sont nécessaires à proximité des puces pour les isoler des bruits des alimentations et des abaissements de tension. Les passifs peuvent ainsi représenter plus de 70% des composants d'un système électronique (Figure 1.3).

La miniaturisation est ainsi un enjeu majeur dans le marché actuel des composants passifs. En résumé, les challenges clefs associés aux composants passifs sont les suivants[5] :

- Leur taille globalement constante,
- Leur nombre croissant,
- Le coût d'assemblage,
- Les effets parasites des connexions électriques associées,
- La fiabilité des joints de soudure,
- La large gamme de valeurs requises.

Certains de ces problèmes sont intrinsèquement en conflit. En effet, réduire la taille des composants pour augmenter leur densité et diminuer les parasites électriques complexifient les procédés d'assemblage.

SECTION 1.2

La capacité MIM (Métal/Isolant/Métal)

1.2.1 Définitions

Les capacités MIM sont des condensateurs plans constitués d'une couche isolante entre deux électrodes métalliques qui constituent les armatures du condensateur (Figure 1.4). Lorsque l'on applique une différence de potentiel V entre ces deux armatures, le condensateur se charge et il apparaît une charge Q = CV, où C est la capacité du condensateur.

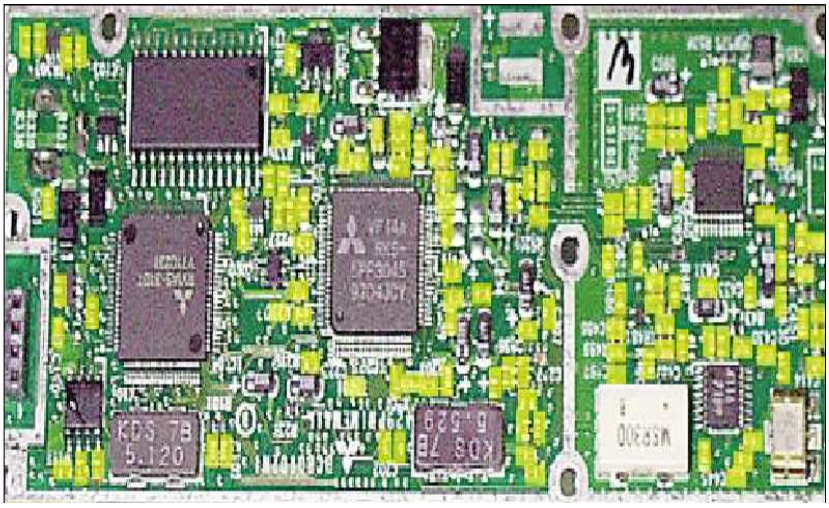


FIG. 1.3 – *Téléphone portable typique montrant les composants passifs marqués en jaune.*

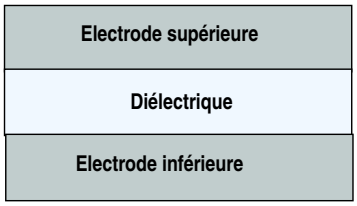


FIG. 1.4 – *Schéma représentant une capacité MIM avec le diélectrique entouré par deux électrodes.*

La capacité de ce condensateur plan s'écrit :

$$\frac{\epsilon_{rox} \cdot \epsilon_0}{e_{ox}} \cdot S \tag{1.4}$$

Avec : ϵ_0 la permittivité du vide, ϵ_{rox} la constante diélectrique relative du matériau, S la surface des électrodes en regard, et e_{ox} l'épaisseur de l'isolant.

1.2.2 Avantages et contraintes de la capacité MIM

Avantages

Les électrodes métalliques présentent une résistivité très inférieure à celle du silicium ou du polysilicium, ce qui permet la diminution des résistances d'accès par rapport aux capacités MIS. De plus, la capacité est empilable : elle peut se trouver au-dessus des composants actifs, deux capacités MIM peuvent être réalisées à deux niveaux de métal différents et être associées en parallèle. Ce type d'architecture permet un gain de place important. Enfin, sa position permet de diminuer les capacités parasites par rapport au substrat.

Contrainte

Une des contraintes majeures de la capacité MIM est une contrainte d'intégration. L'élaboration de la capacité arrive en fin de procédé d'intégration, le budget thermique lui étant alloué est donc limité afin d'éviter la dégradation des composants et interconnexions des niveaux précédents. Les températures d'élaboration (dépôt et recuit) ne doivent donc pas dépasser 450°C (dégradation de l'aluminium et du cuivre des interconnexions).

1.2.3 Propriétés physiques

La polarisation $\overrightarrow{P}$ est par définition le moment dipolaire par unité de volume :

$$\overrightarrow{P} = \frac{1}{V} \sum^{n} q_n \overrightarrow{r_n} \tag{1.5}$$

où V est le volume de la maille cristalline, $\overrightarrow{r_n}$ est le vecteur position de la n^{ime} charge q$_n$ dans la maille cristalline. D'un point de vue macroscopique, la polarisation $\overrightarrow{P}$ d'un matériau linéaire et isotrope est reliée au champ extérieur appliqué $\overrightarrow{E}$ et au déplacement électrique $\overrightarrow{D}$ par les relations suivantes :

$$\overrightarrow{P} = \epsilon_0 \chi \overrightarrow{E} \tag{1.6}$$

$$\overrightarrow{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \overrightarrow{E} = \overrightarrow{P} + \epsilon_0 \overrightarrow{E} \tag{1.7}$$

où ϵ_r est la permittivité relative (ou constante diélectrique) du matériau et χ sa susceptibilité diélectrique ($\epsilon_r = 1 + \chi$).

Notons que pour un cristal non cubique, la réponse diélectrique est décrite par les composantes du tenseur de susceptibilité ou du tenseur de constante diélectique : $\overrightarrow{P_\mu} = \chi_{\mu\upsilon} \epsilon_0 \overrightarrow{E_\upsilon}$ et $\epsilon_{\mu\upsilon} = 1 + \chi_{\mu\upsilon}$

La constante diélectrique d'un matériau dépend de la propriété de ce matériau à stocker des charges. Plus le matériau peut stocker de charges et plus sa constante diélectrique est élevée.

A l'échelle microscopique, la polarisation d'un cristal peut être reliée au champ électrique local $\overrightarrow{E_{loc}}$ par la relation :

$$\overrightarrow{P} = N\alpha\overrightarrow{E_{loc}} = N(\alpha_e + \alpha_i + \alpha_d)\overrightarrow{E_{loc}} \tag{1.8}$$

Ou N est le nombre de dipôles élémentaires par unité de volume et α la polarisabilité totale qui est égale à la polarisabilité électronique $\alpha_{\ e}$, ionique $\alpha_{\ i}$ et dipolaire $\alpha_{\ d}$ comme le montre la figure 1.5 :

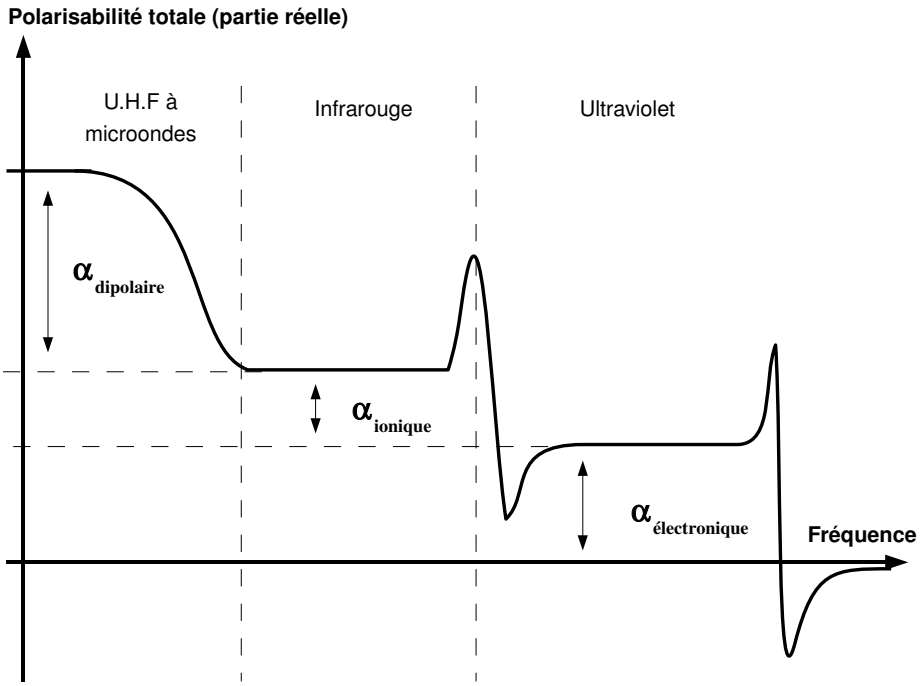


FIG. 1.5 – *Dépendance des différentes contributions à la polarisabilité par rapport à la fréquence.*

La contribution électronique provient du déplacement des couches électroniques par rapport au noyau. La contribution ionique provient du déplacement d'un ion chargé par rapport aux autres ions. La polarisabilité dipolaire provient, quant à elle, des molécules ayant un moment dipolaire électrique permanent qui peut changer d'orientation dans un champ électrique appliqué.

Le champ local en un atome $\overrightarrow{E_{loc}}$ est la somme du champ électrique des sources externes (champ électrique appliqué $\overrightarrow{E}$) et du champ des dipôles internes au matériau. Il peut s'écrire sous la forme suivante qui est appelée relation de Lorentz :

$$\overrightarrow{E_{loc}} = \overrightarrow{E} + \frac{\overrightarrow{P}}{3\epsilon_0} \tag{1.9}$$

Si le champ local est donné par la relation de Lorentz, on peut déduire des équations 1.5 et 1.8 la relation de Clausius-Mossotti qui relie la constante diélectrique à la polarisabilité :

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N\alpha}{3\epsilon_0} \tag{1.10}$$

Notons également que la permittivité d'un matériau diélectrique peut s'écrire sous la forme complexe de la façon suivante de la gamme des fréquences audio aux fréquences optiques :

$$\epsilon_c(\omega) = \epsilon^{'}(\omega) - i \cdot \epsilon^{''}(\omega) \tag{1.11}$$

La partie réelle de la permittivité, $\epsilon^{'}$, est une mesure de la polarisation diélectrique du matériau. La partie imaginaire, $\epsilon^{''}$, définit la puissance moyenne absorbée par le milieu par unité de volume ; c'est une mesure des pertes d'énergie.

1.2.4 Caractéristiques requises

Capacité surfacique

C'est la volonté d'augmenter la valeur de la capacité surfacique qui oblige à développer de nouveaux matériaux à forte permittivité. Elle est exprimée en nF/mm^2 ou $fF/\mu m^2$ (elle sera exprimé en $fF/\mu m^2$ dans la suite). Les exigences ne sont pas identiques pour toutes les applications.

Linéarité en tension

Les capacités MIM doivent avoir une valeur de capacité constante lorsque la tension appliquée varie (régime d'accumulation). En réalité ceci n'est pas respecté et on observe une légère variation de la capacité. Cette variation de la capacité en fonction de la polarisation appliquée aux bornes d'un condensateur MIM est appelée linéarité en tension. Elle suit généralement une loi polynomiale du second degré :

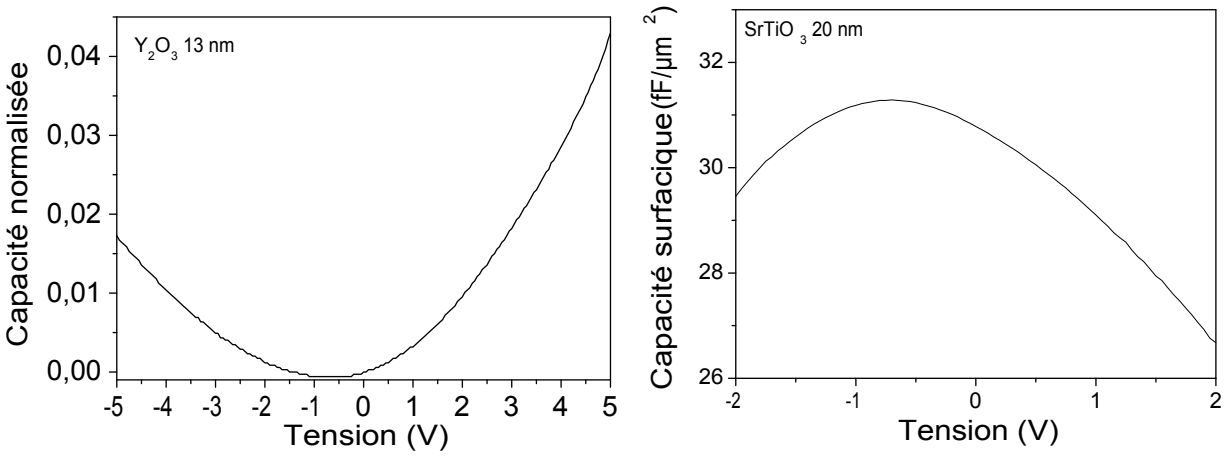
$$\frac{C(V) - C_0}{C_0} \times 10^{-6} = \alpha \cdot V + \beta \cdot V \tag{1.12}$$

où C_0 est la capacité mesurée à 0 V, α le coefficient quadratique (exprimé en ppm/V^2) et β le coefficient linéaire (exprimé en ppm/V) de la capacité.

Les origines physiques de ces coefficients sont assez mal connues. La concavité de la courbe C-V sera positive ou négative selon l'importance de chacune de ces contributions. La Figure 1.6 présente des exemples de caractéristiques C(V) avec des courbures qui sont différentes selon le diélectrique employé dans la structure MIM. La courbe $\Delta C(V)/C_0$ de l'oxyde d'yttrium présente une courbure dite positive tandis que le titanate de strontium présente une courbure négative. Ce point sera largement discuté par la suite.

Tension alternative et pertes diélectriques

Les isolants ne sont pas parfaits et laissent passer une petite quantité d'électrons lorsque l'on applique une tension aux bornes d'un condensateur. Ainsi, cela se traduit par des courants de fuite dus à la polarisation continue et à des pertes diélectriques dues à la polarisa-



(a) (b)

FIG. 1.6 – *(a) Caractéristiques de la capacité surfacique normalisée par rapport à la capacité à 0 V ($(C(V) - C(V = 0))/C(V = 0)$) pour un oxyde d'yttrium de 13 nm dont la courbure est dite positive et (b) en fonction de la tension d'un oxyde de titanate de strontium dont la courbure es dite négative.*

tion alternative. L'isolant peut se modéliser par un schéma électrique équivalent du type RC en série ou en parallèle suivant l'ordre de grandeur des pertes (Figure 1.7). Dans le cas d'un modèle en parallèle, ces pertes diélectriques sont définies par l'angle de perte tan δ qui représente le déphasage induit par l'isolant entre le signal alternatif d'entrée et celui de sortie (Figure 1.8) et s'exprime selon la relation suivante :

$$tan\delta = \frac{1}{R_p \cdot C \cdot \omega} \tag{1.13}$$

avec R_p la résistance du circuit équivalent, C_p sa capacité et ω la fréquence du signal alternatif.

Tension continue et courants de fuite

Les courants de fuite apparaissent lorsque l'on applique une tension continue aux bornes d'un condensateur à cause des différents types de défauts liés au diélectrique lui-même ou à la structure du composant réalisé, qui vont permettre le passage d'électrons. On peut essayer de déterminer l'origine de ces courants de fuite qui sont principalement liés aux phénomènes de conduction :

L'émission thermoélectronique ou effet Schottky (voie 1 de la Figure 1.9) : des porteurs de charge sont injectés depuis l'électrode métallique dans le diélectrique en passant au-dessus de la barrière de potentiel résultant de l'interface métal/diélectrique.

Le courant tunnel ou effet Fowler-Nordheim (voie 2 et 3 de la Figure 1.9) : il s'agit d'un effet quantique qui autorise un électron à franchir une barrière de potentiel supérieure à son énergie. Les porteurs de charge se propagent d'une armature à l'autre du condensateur à travers le diélectrique.

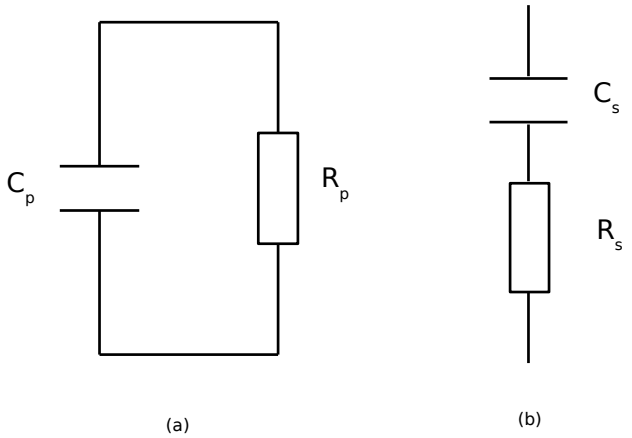


FIG. 1.7 – *Schéma équivalent d'une capacité MIM avec un modèle en parallèle (a) et un modèle en série (b).*

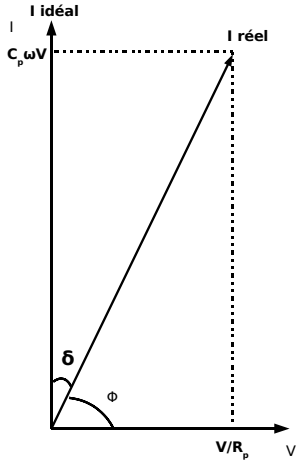


FIG. 1.8 – *Représentation schématique de l'angle de perte δ dans le cas d'une modélisation RC parallèle.*

L'effet Poole-Frenkel (Figure 1.10) : ce mécanisme dépend de la densité de défauts (piéges) présents dans le diélectrique. Les électrons se propagent par sauts entre états localisés dans la bande interdite du diélectrique. Ces états localisés sont supposés être des centres ionisés (donneurs d'électrons). Cet effet résulte de l'abaissement de l'énergie d'ionisation Ei de ces centres avec l'application d'un champ électrique.

La limitation par charge d'espace : elle intervient lorsque le taux d'injection des porteurs à l'interface métal/diélectrique est supérieur au taux maximum de transfert de ces charges dans le diélectrique. Il y a alors création d'une zone de charge d'espace qui s'oppose à l'injection de nouveaux porteurs.

La conduction ionique : Sous l'effet du champ électrique, les particules chargées peuvent acquérir une énergie suffisante pour se déplacer par saut d'un puits vers un autre puits de potentiel. C'est le seul type de conduction avec une variation exponentielle des densités de courant en fonction du champ électrique. C'est le type de conduction que l'on a avec Y_2O_3 déposé par PE-MOCVD[1]. Au chapitre 4, on retrouvera ce type de conduction quel que soit le matériau d'électrode déposé.

Les deux premiers mécanismes sont contrôlés par l'interface métal/diélectrique alors que dans les trois autres mécanismes, la conduction est contrôlée par le volume du diélectrique.

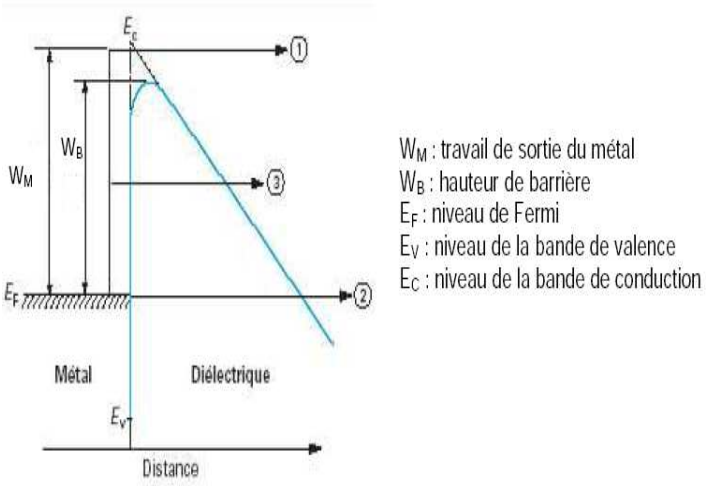


FIG. 1.9 – *Diagramme de bande à l'interface entre le métal et le diélectrique.*

Les différents types de conduction sont décrits par des relations résumées dans le tableau 1.1 qui relient le courant surfacique avec le champ electrique et la température ou la hauteur de barrière entre le métal et le diélectique ou encore la mobilité des porteurs de charges. Pour connaître le mécanisme de conduction, il faut exploiter ces expressions en constatant que :

- Si la relation liant lnJ à $E^{1/2}$ est linéaire, il s'agit d'un effet Schottky ou Poole-Frenkel,
- Si la relation liant lnJ à 1/T à un champ donné est linéaire, il s'agit d'un effet Poole-Frenkel,
- Si la relation liant $\ln(J/E^2)$ à 1/E est linéaire, il s'agit d'un effet Fowler Nordheim ; de plus c'est le seul mécanisme sur lequel la température a un effet négligeable,

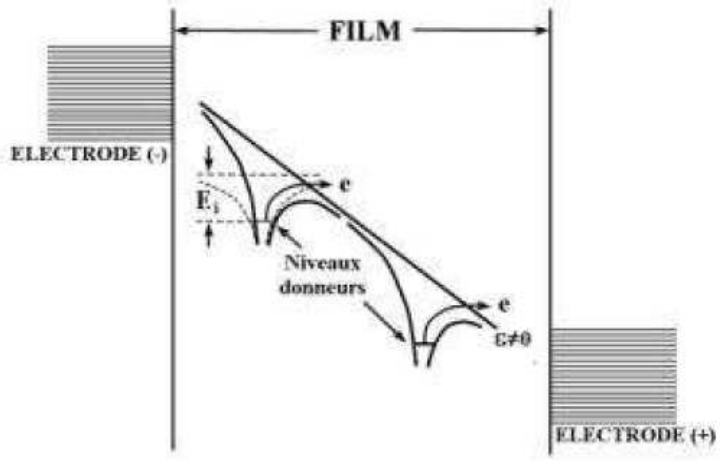


FIG. 1.10 – *Représentation schématique du mécanisme de conduction de type Poole Frenkel.*

– Si la relation liant J à E^2 est linéaire, il s'agit d'un mécanisme par limitation de charge d'espace.
– Si la relation liant ln J à E est linéaire, il s'agit d'un mécanisme de conduction ionique.

Ainsi en ajustant ces relations aux courbes I-V et en remarquant par exemple que certains mécanismes dépendent de la température ou de la différence de travail de sortie métal/diélectrique, on peut remonter aux types de conduction dans nos oxydes.

Type de conduction	Loi de densité de courant
Effet Schottky	$J_s = A \cdot T \cdot exp\left(-\frac{W_b}{k_b T}\right) \cdot exp\left[\frac{1}{k_b T}\left(\frac{qE}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}\right)^{1/2}\right]$
Effet Tunnel	$J_{FN} = \frac{q}{8\pi h W_b} \cdot E \cdot exp\left(-\frac{4\sqrt{2m}W_b^{3/2}}{E}\right)$
Effet Poole-Frenkel	$J_{PF} = J_0 \cdot exp\left(-\frac{W_b}{k_b T}\right) \cdot exp\left[\frac{1}{k_b T}\left(\frac{qE}{\epsilon_r\epsilon_0}\right)^{1/2}\right]$
Limitation de charge d'espace	$J_{SCL} = \frac{9}{8}\epsilon_r\epsilon_0\mu\frac{E}{t}$
Conduction ionique	$J_{ionique} = J_0 \cdot exp(-\frac{\phi - \frac{qlE}{2}}{kT})$

TAB. 1.1 – *Expressions de différents mécanismes de conduction dans les diélectriques.*

Tension et champ de claquage

Les tensions de claquage des capacités MIM doivent être élevées pour obtenir une fiabilité électrique convenable, même si d'une application à l'autre les tensions de fonctionnement peuvent varier. D'une manière générale les capacités MIM doivent pouvoir supporter des tensions de $\pm$ 10V. Cependant, le champ de claquage qui est une propriété intrinsèque

d'un matériau (tension de claquage divisée par son épaisseur) varie de manière inversement proportionnelle par rapport à la constante diélectrique, comme cela a été montré par McPherson *et al.* [6]. Il faudra donc trouver un compromis pour un oxyde donné entre la tension de claquage qu'il peut supporter et la capacité surfacique recherchée. La figure 1.11 illustre la relation entre le champ de claquage et la constante diélectrique pour plusieurs oxydes.

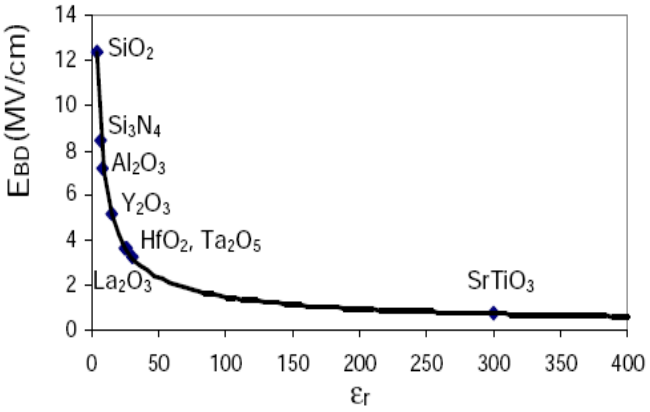


FIG. 1.11 – *Compromis pour plusieurs oxydes entre le champ de claquage et la constante diélectrique.*

1.2.5 Applications

Il existe différentes applications de la capacité MIM qui ne requièrent pas toutes les mêmes performances. Les principaux critères à prendre en compte sont les suivants :

- La valeur de la capacité surfacique
- La stabilité de la capacité vis-à-vis de la tension appliquée
- Les pertes de la capacité
- Les courants de fuite

Capacité de découplage RF

Pour des signaux radiofréquences (RF), on observe un couplage électrique entre les lignes électriques présentes dans les différents niveaux intermétalliques. Des capacités de découplage sont donc nécessaires pour limiter ce phénoméne et se placent entre l'alimentation et la masse. Les valeurs de capacité requises se situent entre 2 et 1000 nF. Pour cette application la linéarité en tension n'est pas indispensable (30 %) tant qu'une capacité minimum est maintenue sous toutes les conditions de fonctionnement. Ces capacités sont destinées à être utilisées avec une tension de 5 V et elles ne sont pas très sensibles aux fuites (J = 10^{-4} A/cm^{-2} à 5 V et 125°C).

Capacité analogique

Les valeurs de capacité requises se trouvent entre 1 et 100 pF, soit plusieurs ordres de grandeur en dessous de celles nécessaires pour l'application de découplage. Ces applica-

tions nécessitent une grande linéarité en tension et des courants de fuite très faibles.

Capacité de liaison

Située entre 2 blocs, elle permet l'isolation de la tension continue et requiert une capacité de 1 à 10 nF. Elle est très sensible à la capacité parasite, celle-ci ne devant pas dépasser le pF. Dans l'approche "Above IC", l'avantage réside dans le fait qu'elle est située loin du substrat. Elle est par contre moins sensible aux fuites et à la linéarité que la capacité analogique.

DRAM (Dynamic Random Access Memory)

Les mémoires DRAM sont basées sur le stockage d'une charge électrique dans un oxyde diélectrique. L'amélioration de leurs propriétés capacitives est nécessaire pour poursuivre la miniaturisation de ces mémoires. Des développements sont en cours pour remplacer la structure MIS (Métal/Isolant/Semiconducteur) (front end) par une structure MIM (back end).

Récapitulatif

Les valeurs de capacité surfacique, linéarité de la capacité avec la tension, courants de fuite, pertes diélectriques dépendent de l'application visée. Le tableau 1.2.5 résume les valeurs des tendances pour les critères de quelques applications. Précisons que la liste de ces critères n'est pas exhaustive.

Principaux critères	**MIM DRAM**	**MIM Analogiques**	**MIM Découplage RF**	**MIM Filtrage**
Capacité surfacique	Elevée	Faible <5 $fF/\mu m^2$)	Trés élevée >10 $fF/\mu m^2$	Elevée
Linéarité en tension	Pas importante	Excellente α <100 ppm/V^2	Bonne α <1000 ppm/V^2	Bonne α < 1000
Pertes diélectriques	Au moins tan δ <0,1 (Q > 10)			
Courants de fuite	Trés faibles $< 10^{-8}$ A/cm^{-2}	Faibles $< 10^{-7}$ A/cm^{-2}	Faibles $< 10^{-7}$ A/cm^{-2}	Faibles $< 10^{-7}$ A/cm^{-2}
Tenue en tension	> 5 V			

TAB. 1.2 – *Récaptulatif des critères exigés par l'ITRS, selon les applications visées.*

SECTION 1.3

Utilisation des matériaux à forte permittivité pour les applications MIM

1.3.1 Remplacement de l'oxyde de silicium

Pour remplacer l'oxyde de silicium afin d'augmenter la valeur de capacité surfacique tout en conservant des caractéristiques analogiques et radiofréquences en accord avec les spécifications de l'ITRS, trois voies sont possibles :

- Diminuer l'épaisseur du diélectrique
- Augmenter la surface de la capacité
- Augmenter la constante diélectrique.

Diminuer l'épaisseur du diélectrique entraîne une augmentation significative des courants de fuite pour des épaisseurs de l'ordre de 2-3 nm, pour les oxydes et nitrures de silicium. Afin d'améliorer les performances des capacités, on peut soit utiliser des procédés de fabrication de capacité en tranchées pour augmenter la surface de la capacité, soit remplacer l'oxyde de silicium par des matériaux qui possédent une valeur de permittivité relative plus élevée afin de conserver une épaisseur de diélectrique non critique. C'est la voie qui a été choisie pour ce travail de thèse où différents matériaux ont été utilisés et parfois associés.

1.3.2 Constante diélectrique

Afin d'obtenir des valeurs de capacité surfacique élevée tout en respectant les exigences, en terme de courants de fuite ainsi que de linéarité en tension, les candidats doivent posséder une forte valeur de permittivité relative. Le tableau 1.3 présente les valeurs de constante diélectrique de quelques candidats au remplacement de SiO_2 .

Matériau	SiO_2	Si_3N_4	Al_2O_3	Y_2O_3	La_2O_3	Ta_2O_5	TiO_2	HfO_2	ZrO_2
Constante diélectrique	3,9	7	9	15	30	26	80	20	25

TAB. 1.3 – *Constante diélectique de quelques matériaux high κ .*

1.3.3 Hauteur de barrière vis à vis du métal

Une autre propriété intrinsèque du matériau est sa hauteur de barrière, c'est à dire l'écart entre la bande de conduction (valence) du diélectrique et celle du métal. On choisira un matériau qui posséde une hauteur de barrière importante afin de diminuer le courant de fuite par l'injection de charge via les électrodes.

1.3.4 Stabilité thermodynamique

Le diélectrique doit être stable thermodynamiquement afin de réagir le moins possible avec les électrodes. C'est un facteur déterminant pour les propriétés électriques, nous le verrons par la suite et notamment dans le chapitre 4 et 5 où la formation d'une couche d'interface peut littéralement dégrader l'ensemble des propriétés électriques d'une capacité MIM.

1.3.5 Morphologie du film

L'utilisation d'un oxyde sous forme amorphe permet d'obtenir des courants de fuite modérés. En effet, les diélectriques qui possédent une structure (poly)cristalline présentent des joints de grains qui constituent un chemin privilégié pour le déplacement de charge [7]. Par contre, les matériaux cristallins présentent généralement des constantes diélectriques plus élevées que les amorphes : le Ta_2O_5 cristallisé présente une constante diélectrique deux fois plus élevée que sa forme amorphe (ce qui n'est pas le cas de HfO_2 qui posséde une constante diélectrique plus élevée sous forme amorphe que monoclinique).

1.3.6 Choix du matériau

La tableau 1.4 montre les propriétés électriques de quelques matériaux diélectriques trouvés dans la littérature. On peut s'apercevoir qu'aucun d'eux n'arrive à satisfaire les exigences drastiques fixées par l'ITRS[8] en terme de capacité surfacique, linéarité en tension et courants de fuite. En effet, on peut constater que le point bloquant se situe au niveau du compromis entre la linéarité en tension et la capacité surfacique. Tous ces oxydes ont un paramètre $\alpha/{C_s}^2$ supérieur à 10. Or, ce facteur doit être inférieur à 10 pour les capacités de découplage (C_s = 10 $fF/\mu m^2$ et α < 1000 ppm/V^2) et à 4 pour les applications analogiques (C_s = 5 $fF/\mu m^2$ et α < 100 ppm/V^2).

Or, lorsque la capacité surfacique augmente, le coefficient α augmente. En effet, pour augmenter la valeur de capacité surfacique, on diminue l'épaisseur d'oxyde déposé. Nous obtenons expérimentalement :

$$\alpha \propto \frac{1}{e_{oxyde}^2} \tag{1.14}$$

Ainsi, il faut choisir un compromis entre la valeur de capacité surfacique et le paramètre α . Cependant, les critères de l'ITRS à long terme imposent d'obtenir des valeurs que les structures conventionnelles avec un seul oxyde en pleine plaque (pas de structure 3D) ne semblent pas pouvoir atteindre.

Matériau	**Al_2O_3**	Y_2O_3	**$PrTi_xO_y$**	**HfO_2**
Methode de dépôt		PEMOCVD	PVD	PVD
Température dépôt (° C)	400	350	30	420
Permittivité	6,5	8	13	15
C_s $(fF/\mu m^2)$	5	5,0	5,0	4,7
J_s (A/cm^{-2})	$4,3 \cdot 10^{-8}$ @ 1V	$2 \cdot 10^{-8}$ @ -2V	$\simeq 10^{-6}$ @ -2V	10^{-8} @ 3V
α (ppm/V^2)	2051	1190	1000	206
$\alpha/{C_s}^2$	82	47	40	93
Ref	[9]	[10]	[11]	[12]

TAB. 1.4 – *Constante diélectique de quelques matériaux high κ .*

SECTION 1.4

Etat de l'art sur la linéarité en tension - origines de α

Les capacités MIM doivent avoir une valeur de capacité constante lorsque la tension appliquée varie (régime d'accumulation). En réalité, on obtient selon les matériaux des allures de forme parabolique, soit orientées vers le haut (courbure positive), soit vers le bas (courbure négative), avec des courbures plus ou moins marquées et variant plus ou moins avec la fréquence.

1.4.1 Cas des structures pérovskyte de type $SrTiO_3$ ou $BaTiO_3$

Dans le cas des matériaux tels que $BaTiO_3$, ou$SrTiO_3$, cette courbure est généralement négative (vers le bas) et est expliquée depuis de nombreuses années par la théorie thermodynamique des ferroélectriques, dite de Landau-Ginzberg-Devonshire (LGD)[13]. Cette théorie repose sur une relation non linéaire entre la polarisation et le champ, qui peut s'écrire :

$$E = \frac{\partial F}{\partial P} = g_2 P + g_4 P^3 \tag{1.15}$$

où g_2 et g_4 sont des coefficients dépendant de la température. Basceri *et al.* ont appliqué avec succès cette théorie à un échantillon de $BaSrTiO_3$ orienté <100> [14].

1.4.2 Cas du SiO_2

Pour SiO_2 , la courbe de la capacité normalisée en fonction de la tension possède une courbure négative. L'hypothèse aété émise que sous champ il se crée des dipôles extrinsèques (dus à des liaisons O-H ou des charges piégées dans l'oxyde par exemple [15]) qui

sont à l'origine de la non-linéarité des capacités. Cela nécessite des charges piégées, et cet effet doit être d'autant plus marqué que la densité de charges est importante. La polarisation totale de l'oxyde est alors donnée par :

P = P_{SiO_2} +P_Q , où P_{SiO_2} est la polarisation de l'oxyde vierge de défauts et P_Q la polarisation due aux charges piégées. La permittivité vaut alors :

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{P_{SiO_2} + P_Q}{E_{ox}} \tag{1.16}$$

où E_{ox} est le champ électrique appliqué. Cet effet peut induire une courbure positive comme négative. En effet, les dipôles créées vont augmenter la valeur de la constante diélectrique. On peut alors envisager deux cas :

- soit on augmente peu leur nombre en augmentant le champ, et on obtient avec une non-linéarité de la polarisation due à la saturation des dipôles et donc une courbure négative. C'est ce qu'on retrouve dans la publication de C. Besset et al [16].
- soit on peut envisager une augmentation progressive du nombre de dipôle avec le champ "plus rapide" que la saturation, d'où une augmentation de P avec le champ et donc une courbure "positive".

C'est toujours le premier cas qui a été vérifié expérimentalement : une courbure négative.

1.4.3 Cas du Si_3N_4

Pour Si_3N_4, : la courbe de la capacité normalisée en fonction de la tension possède une courbure positive. S. van Huylenbroeck *et al.* [17] ainsi que J.A. Babcock *et al.* [18] expliquent que les charges piégées près des électrodes induisent des temps de relaxation pouvant être supérieurs ou inférieurs à la période du signal d'excitation et ainsi influencer la charge du condensateur pour certaines fréquences. On est dans le cas du modèle de "dipôle macroscopique" de Coelho [19]. Ils justifient la présence de telles charges par l'apparition d'une hystérésis selon le sens de balayage de la caractéristique C-V.

1.4.4 Cas des matériaux high κ

Les courbures positives observées avec les medium high κ , tels que HfO_2 , Ta_2O_5 et Y_2O_3 , sont difficiles à interpréter. Différents modèles ont été proposés à ce jour : phénoméne de piègeage près des interfaces [18], relaxation de charges d'espaces [20], polarisation non linéaire de la liaison M-O [19]. Le dernier modèle est limité à des champs électriques inférieurs à 1 MV/cm, et nécessite une symétrie cristalline. Le modèle le plus intéressant est celui proposé par S. Blonkowski sur la relaxation de charges d'espaces [20]. Ce modèle suppose que les charges mobiles dans le matériau affectent la répartition uniforme du champ électrique dans le matériau en s'accumulant aux électrodes (notion de dipôle macroscopique avec électrodes blocantes développée par Coelho [20]). Il en résulte des gradients de concentration qui tendent à s'opposer à l'accumulation. Ce modèle initialement proposé par Mac Donald [21] propose les hypothèses suivantes :

- le matériau contient des centres fixes totalement ionisés et, en concentration égale, des électrons libres de mobilité μ.
- les électrodes sont totalement blocantes de sorte que le courant d'électrons à l'aplomb des électrodes est nul.

Lorsque aucun champ n'est appliqué, l'échantillon est globalement neutre : on suppose que les électrons libres uniformément distribués dans l'échantillon compensent partout la charge des centres ionisés positifs. En présence d'un champ, les électrons se répartissent dans l'échantillon sous l'action combinée du champ et de la diffusion qui tend à s'opposer à leur accumulation aux électrodes. On forme alors un " dipôle macroscopique". Si on inverse le sens du champ, on retourne le dipôle macroscopique. On assiste donc à un phénoméne semblable à une relaxation dipolaire de type Debye. On peut ainsi supposer qu'en polarisant une structure MIM, on injecte des charges libres dans l'isolant par les électrodes. Cet excès de charges dans l'isolant est supposé suivre le signal alternatif appliqué avec un temps de relaxation qui dépend de la mobilité des porteurs, de la densité électronique et de la constante diélectrique du matériau. A partir du calcul de la polarisation en alternatif pour un modèle de dipôle macroscopique, on peut alors relier ces grandeurs par la relation suivante [20, 19] :

$$\epsilon^* = \epsilon^{'} - j\epsilon^{''} = \epsilon \cdot \frac{1 + j\omega\tau}{j\omega\tau + \frac{tanh(A)}{A}} \tag{1.17}$$

avec $A = \sqrt{\frac{1+j\omega\tau}{D\tau}}$, $D = \frac{\mu kT}{q}$ et $\tau = \frac{\epsilon}{\mu qn}$

où τ est un temps de relaxation, μ la mobilité des porteurs dans l'isolant, D un coefficient de diffusion, T la température, ω la fréquence, k la constante de Boltzmann, d est l'épaisseur du diélectrique, n la concentration d'électrons libres à l'équilibre (sans tension appliquée). S. Blonkowski [20] considère que n dépend du champ électrique avec une loi du type (cas d'une conduction gouvernée par un effet thermoïonique) :

$$n(E) = n_0 exp(-\frac{q\phi}{kT}) exp(\frac{\beta_s\sqrt{E}}{2kT}) \tag{1.18}$$

où ϕ est la hauteur de barrière entre l'électrode et l'isolant et β le facteur d'émission Schottky. C'est donc la dépendance de n avec le champ qui induirait une dépendance de la permittivité avec le champ. Ce modèle a été proposé par S. Blonkowski pour modéliser la linéarité en tension d'une capacité MIM en Ta_2O_5 [20]. Il donne d'excellents résultats pour ce matériau comme le montrent les figures 1.12 (a) et 1.12 (b). Toutefois, il ne permet pas de rendre compte d'une évolution parabolique à courbure négative, comme le montre la figure 1.12 (c). De plus, afin de simuler correctement les courbes à 1 kHz il faut supposer une diminution de la mobilité avec la fréquence.

Ce modèle n'a malheureusement pas pu être validé pour tous les matériaux high κ , dont le nôtre (Y_2O_3). En effet, le phénoméne de relaxation par injection de charge doit fortement diminuer au fur et à mesure que la fréquence augmente.

Si cela a été observé pour certains matériaux, il existe d'autres matériaux, tels que HfO_2 et Y_2O_3 qui présentent toujours une forte courbure à 1 MHz, fréquence pour laquelle on ne devrait plus observer ce phénomène. Nous montrons les résultats obtenus pour Y_2O_3 avec ce modèle sur la figure 1.13. Les simulations ont été faites par S. Blonkowski. Les résultats hautes fréquences ne pourraient être expliqués que si on modifiait artificiellement et fortement la mobilité des porteurs avec la fréquence, comme l'a fait Zhu pour HfO2 [22].

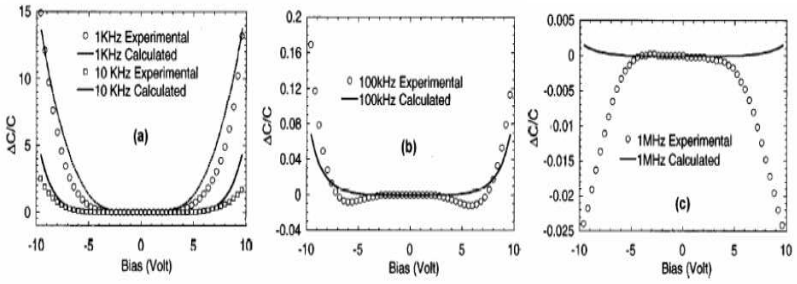


FIG. 1.12 – *Courbes expérimentales et simulées pour différentes fréquences pour une capacité normalisée MIM élaborée avec du Ta2O5 par LPCVD (d'aprés [20])*

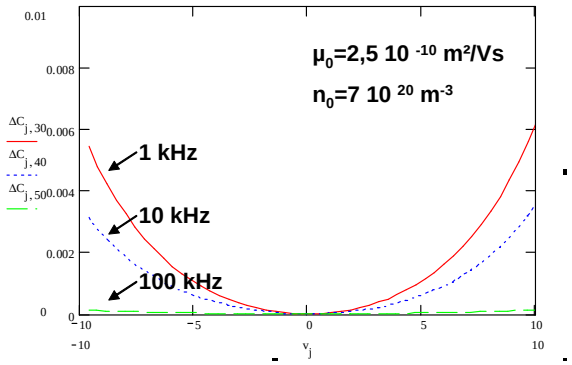


FIG. 1.13 – *Simulation de la variation de la capacité normalisée en fonction de la tension en utilisant le modèle de S. Blonkowski [20]. Cette simulation a été réalisée en supposant un régime de conduction ionique. La mobilité et la densité de porteurs utilisées pour ce résultat sont indiquées sur la figure. Les variations obtenues avec ce modèle ne rendent pas compte des variations obtenues expérimentalement.*

1.4.5 Conclusions

Nous avons vu dans ce paragraphe qu'aucun modèle ne permettait d'expliquer la non linéarité avec la tension des capacités MIM pour les matériaux high κ . Récemment, deux modèles plus prometteurs ont été avancés :

- Blonkowski a élaboré un modèle analytique basé sur l'expansion thermique du réseau sous l'effet du champ électrique causé par une augmentation de l'entropie du système[23]
- Un autre modèle de Gonon *et al.*[24] est basé sur la polarisation d'électrodes. Ce modèle est présenté à la fin du chapitre 4.

SECTION 1.5

Stratégies envisagées pour améliorer les performances électriques des capacités MIM

Dans cette thèse nous avons élaboré plusieurs stratégies pour améliorer le compromis entre la linéarité en tension et la capacité surfacique.

1.5.1 Etude de l'interface métal-oxyde et son optimisation

Nous avons étudié l'impact de la couche d'interface ainsi que de son matériau d'électrode sur les propriétés électriques en changeant d'électrode inférieure. Trois métaux ont été utilisés, du platine, du nitrure de titane ainsi que du siliciure de tungstène doté de deux stochiométries différentes. Cette étude est détaillée dans le chapitre 4.

1.5.2 Structures bicouches - Utilisation de deux matériaux avec des courbures $\Delta C/C_0$ opposées

Une solution pour améliorer les propriétés électriques consiste à utiliser deux matériaux à courbure opposée. Kim et al [58] ont déposé une couche de SiO_2 (courbure négative) entre l'électrode en métal et HfO_2 (courbure positive). Comme on peut le voir sur la figure 1.14, en jouant sur l'épaisseur de SiO_2 il est possible de contrôler la courbure et donc d'abaisser très significativement la valeur de α (jusqu'à 14 ppm/V^2 avec une couche de 4 nm de SiO_2).

Au chapitre 5, nous avons associé non pas SiO_2 mais $SrTiO_3$ (à courbure négative) avec un medium κ (courbure positive). Le composé $SrTiO_3$ a l'avantage de posséder une forte valeur de permittivité relative ($\epsilon = 70$). Une telle structure pourra permettre d'une part de diminuer fortement le paramètre α mais également d'obtenir conjointement une forte valeur de capacité surfacique grâce à la forte permittivité de $SrTiO_3$.

1.5.3 Multicouches et intermixées

Une dernière façon d'optimiser les capacités MIM est de déposer plusieurs oxydes et ainsi d'élaborer des multicouches ou de mélanger plusieurs oxydes afin d'obtenir des structures intermixées. Ces structures ont des comportements diélectriques encore peu connus mais qui semblent très prometteurs pour dépasser les limitations actuelles des matériaux

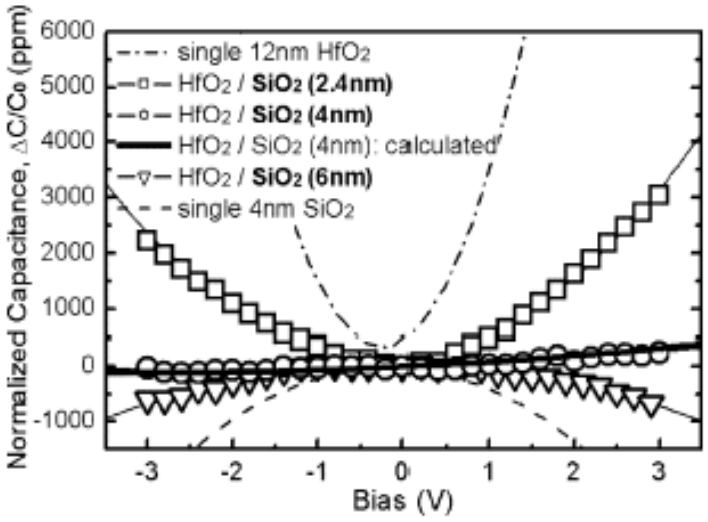


FIG. 1.14 – *Amélioration de la linéarité en intercalant une couche de SiO_2 é courbure négative entre le substrat et la couche de HfO_2 .*

high κ . En réalisant une structure multicouche HfO_2 /Al_2O_3 de 13 nm d'épaisseur déposé sur TaN/SiO_2 /Si, H. Hu *et al.* [25] ont réussi à obtenir une capacité surfacique de 12,8 $fF/\mu m^2$, avec des courants de fuites de $7,45 \cdot 10^{-9}\ A/cm^{-2}$ à 2V. Ils ont ainsi allié la forte constante diélectrique de HfO_2 et la qualité d'interface électrode/diélectrique procurée par Al_2O_3 .

Nous avons également effectué des structures bicouches à base de La-Al-O et Y_2O_3 sur TiN puis des multicouches et structures alliées à base de HfO_2 et Al_2O_3 sur $WSi_{2,3}$. Ces études sont présentées dans le chapitre 5 de la thèse.

SECTION 1.6

Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté les capacités MIM dans le contexte actuel de réduction constante de la taille des composants afin de poursuivre l'évolution vers une miniaturisation toujours accrue des systèmes. Dans cette optique, les capacités MIM sont directement mises en oeuvre au-dessus du circuit intégré (niveau above IC). Elles doivent être également de plus en plus performantes, afin de satisfaire leurs nombreuses applications (découplage RF, analogique, DRAM...).

L'augmentation des performances passe par l'amélioration des composants (évolution des techniques d'élaboration, gestion des coûts...) et des matériaux qui les composent avec l'évolution du diélectrique utilisé. Il semble donc nécessaire de trouver de nouveaux matériaux (high κ) et/ou de nouvelles structures (multicouches) pour les améliorer. C'est dans ce contexte que se situe notre étude sur les capacités MIM.

CHAPITRE

2

Dispositif expérimental et outils de caractérisation

Dans ce chapitre, nous détaillerons le principe de la MOCVD à injection pulsée avec ou sans assistance plasma. Les concepts de base du dépôt chimique en phase vapeur ainsi que les particularités relatives à l'utilisation de la source à injection liquide et à l'assistance plasma seront approfondis. Puis, nous présenterons les bâtis de dépôt utilisés durant le travail de thèse. Enfin, dans la dernière partie du chapitre seront présentés les principaux outils de caractérisation.

SECTION 2.1

La MOCVD à injection pulsé

2.1.1 Le Dépôt chimique en phase vapeur

Définition

Le dépôt chimique en phase vapeur [26], couramment appelé CVD par abréviation du terme anglais Chemical Vapor Deposition, est un procédé au cours duquel le film solide est formé sur un substrat via une ou plusieurs réactions chimiques à partir d'une phase gazeuse. Ainsi, des composés volatils contenant les atomes constitutifs du matériau à déposer (appelés précurseurs) sont transportés sous forme de vapeur par un gaz vecteur neutre (Ar ou N_2) vers un substrat chauffé.

Dans le cas où les précurseurs ne sont pas gazeux, un système d'évaporation par chauffage est nécessaire. Les réactions chimiques qui ont lieu en phase hétérogène produisent la décomposition des précurseurs gazeux à la surface du substrat, où la phase solide est formée

(d'éventuels gaz réactifs participant à la réaction peuvent être introduits dans la chambre de dépôt). Les résidus de la décomposition, qui doivent être obligatoirement gazeux, sont évacués. La formule suivante permet de schématiser le principe du procédé :

$$A_{gaz} \longrightarrow B_{solide} + C_{gaz} \tag{2.1}$$

Les réactions chimiques mises en jeu sont généralement initiées et entretenues par apport d'énergie thermique. On parle alors de CVD thermique. Néanmoins, les réactions peuvent être activées par d'autres moyens. En particulier, nous verrons plus loin que l'utilisation d'un plasma permet d'activer les réactions sans forcément chauffer le substrat. On parle alors de PECVD, de l'anglais Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition ou PACVD.

Un réacteur de dépôt comprend les trois parties suivantes :
- Une zone d'évaporation des précurseurs (lorsque ceux-ci ne sont pas gazeux) et une autre pour conduire des gaz dans la zone de dépôt
- Une chambre de dépôt (le substrat est chauffé dans le cas d'une CVD thermique)
- Un système d'évacuation des gaz résiduels

Les mécanismes mis en jeu

Les phénomènes mis en jeu dans le procédé CVD relèvent de trois domaines : l'hydrodynamique des fluides, la thermodynamique chimique et la cinétique chimique. La compréhension du comportement dynamique des fluides est nécessaire pour décrire le transport des espèces chimiques des espèces réactives gazeuses vers la surface à recouvrir ainsi que l'évacuation des produits de la réaction.

Le substrat est immergé dans un flux de gaz. La modélisation de l'écoulement des gaz au voisinage de la surface du substrat conduit à l'introduction du concept de « couche-limite ». Il s'agit de la zone de transition dans laquelle la vitesse du gaz passe de sa valeur moyenne à la valeur nécessairement nulle sur la surface. Dans cette couche limite, il existe également un gradient de température et de concentration des espèces réactives. En cours de dépôt, les gaz réactifs et les gaz produits diffusent en sens inverse à travers la couche limite. L'apport de matière à la surface dépend donc des coefficients de diffusion des espèces et des caractéristiques de la couche-limite telle que son épaisseur.

Lorsque les espèces réactives sont parvenues jusqu'à la surface, ce sont les lois de la thermodynamique chimique qui renseignent sur les réactions chimiques possibles, mais c'est ensuite la cinétique des réactions qui détermine leur déroulement.

La séquence des différentes étapes du dépôt est la suivante, comme montré sur la figure 2.1 :

1. Transport des différentes espèces gazeuses vers la surface
2. Diffusion des différentes espèces gazeuses à travers la couche-limite
3. Absorption de ces espèces sur la surface
4. Décomposition des précurseurs gazeux sur le substrat, déplacement des espèces en surface, incorporation dans le réseau

5. Désorption des sous-produits gazeux de la réaction
6. Diffusion des produits de la réaction à travers la couche limite
7. Elimination des sous-produits de la réaction loin du substrat

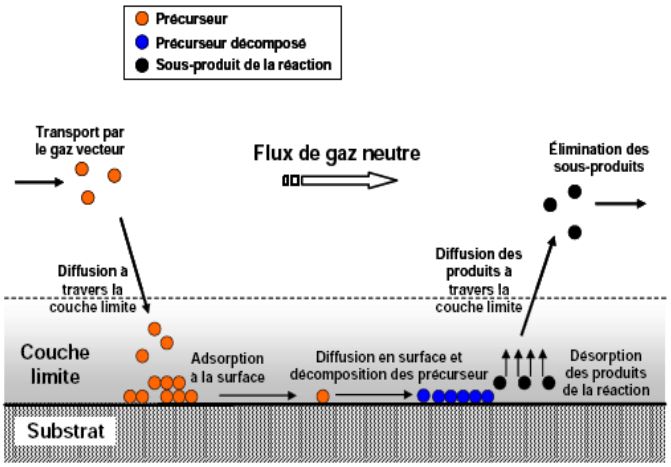


FIG. 2.1 – *Différentes étapes du dépôt chimique en phase vapeur (dépôt CVD).*

C'est l'étape la plus lente de la séquence décrite ci-dessus qui va déterminer la vitesse de croissance du film. Nous distinguons trois régimes différents de dépôt, selon la température de la surface du substrat. Ces trois régimes sont représentés sur la figure 2.2.

– Dépôt contrôlé par la surface (régime cinétique, noté A sur la figure) : nous considérons ici un flux important d'espèces réactives sur la surface, mais des réactions chimiques lentes. Le taux de dépôt, qui est limité par la cinétique des réactions, dépend donc fortement de la température de surface.

– Dépôt contrôlé par la diffusion (noté B sur la figure) : le dépôt est limité par l'apport de matière à la surface et non plus par la vitesse des réactions chimiques. Comme la diffusion dépend peu de la température, ce type de régime contrôlé par la diffusion à travers la couche-limite est peu sensible à la température du substrat.

– Dépôt en phase homogène (noté C sur la figure) : lorsque la température au voisinage du substrat est trop élevée, des réactions en phase gazeuse se produisent avant même que le gaz n'atteigne le substrat. Le taux de croissance du film diminue donc.

Limite de la CVD classique

Les précurseurs utilisés pour l'élaboration d'oxydes complexes sont des précurseurs organo-métalliques (on parle alors de MOCVD, Metal Organic Chemical Vapor Deposition), qui sont les seuls à être suffisamment volatils à des températures raisonnables (< 300 °C). Les précurseurs les plus utilisés sont ceux de la famille des β - dicétonates, généralement les tetraméthylheptanedionates. Ces composés sont solides à la température ambiante et à la pression atmosphérique. Il est donc nécessaire de les évaporer pour générer la phase gazeuse.

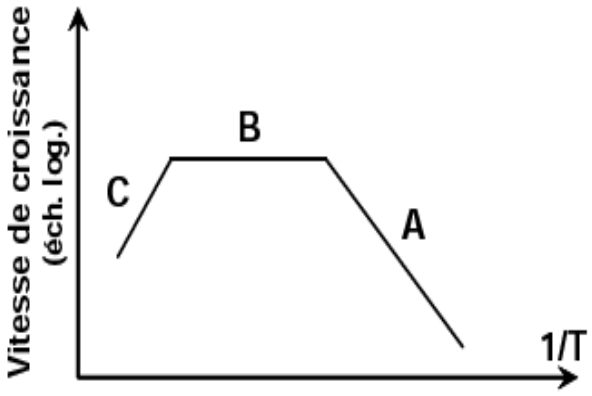


FIG. 2.2 – *Représentation des différents régimes de croissance d'un film déposé par CVD en diagramme d'Arrhenius.*

En CVD classique, cette évaporation est réalisée par chauffage de la poudre déposée dans un creuset réfractaire. Un flux de gaz neutre est soufflé au-dessus du creuset pour emporter les vapeurs. Une autre possibilité consiste à dissoudre les précurseurs solides dans un solvant et d'évaporer la solution dans un bulleur dans lequel passe le gaz vecteur. Dans tous ces cas, le flux de vapeur généré dépend de la température d'évaporation et du flux de gaz porteur (ainsi que de la surface libre d'échange de la poudre dans le cas d'une source solide). Pour le dépôt d'oxydes complexes, il est nécessaire d'avoir un évaporateur par précurseur utilisé puisque ceux-ci présentent des températures d'évaporation généralement différentes.

Une caractérisation commune à ces sources classiques d'évaporation est le chauffage prolongé des précurseurs pendant toute la durée de dépôt. Or les précurseurs utilisés sont thermiquement instables, notamment ceux des éléments de terre rares, et leur tension de vapeur évolue au cours du temps lorsqu'ils sont chauffés. Cette évolution des caractéristiques physico-chimiques des précurseurs est un obstacle majeur à la reproductibilité des dépôts.

Face à ce problème, de nombreux groupes ont cherché à modifier le principe d'évaporation des précurseurs en créant de nouveaux types de source. L'idée de base a été de pouvoir garder le précurseur à la température ambiante et sous gaz neutre pendant la durée du dépôt et de n'introduire que des micro-quantités de précurseurs dans l'évaporateur, afin d'avoir une évaporation « flash ». Ainsi, le précurseur qui est conservé à la température ambiante n'évolue pas au cours du dépôt et son évaporation instantanée par micro-quantité permet d'éviter toute décomposition avant sa vaporisation.

Dans le cas de précurseurs à l'état liquide, l'introduction du liquide dans l'évaporateur peut se faire par l'intermédiaire d'une seringue, d'une micro-pompe ou de débitmètres massiques liquides. Une autre possibilité consiste également à créer un aérosol à partir de la solution de précurseur. Un système original a été développé au LMGP à partir de micro-vannes de précision. Le principe est détaillé ci-dessous.

2.1.2 La MOCVD à injection

Un nouveau type de source développé au LMGP permet la génération d'une phase gazeuse stable pour le dépôt d'oxydes complexes [27, 28]. Ce procédé développé en 1993 a été breveté [29] et commercialisé par les sociétés J.I.P.Elec (InJect) [30] et AIXTRON (Trijet) [31]. Cette technique permet de préparer des composés complexes de stoechiométrie variable de façon relativement souple à partir de précurseurs thermiquement instables. Il est possible en principe de contrôler l'épaisseur des couches avec une précision de l'ordre de la maille élémentaire [32].

Principe

Les précurseurs solides sont dissous dans un solvant approprié. Cette solution est placée dans un réservoir maintenu à la température ambiante et sous une pression de gaz neutre, à une pression supérieure à celle de l'évaporateur. Ce réservoir est connecté à une micro-vanne électromagnétique très rapide qui permet l'injection de micro-quantités de liquide dans un évaporateur, où se produit une volatilisation « flash » et totale du précurseur.

La micro-vanne utilisée pour l'injection est un injecteur de voiture, dispositif développé depuis longtemps dans l'industrie automobile et donc très fiable. L'injection précise de la quantité de liquide est contrôlée par le temps d'ouverture de l'injecteur (typiquement quelques millisecondes) et par la fréquence d'injection (de l'ordre du Hertz). Cette commande est réalisée par ordinateur. L'ensemble « injecteur, réservoir et évaporateur » constitue la source liquide. Le fonctionnement des injecteurs a été décrit dans la thèse de F. Felten [27].

FIG. 2.3 – *Système d'injection avec l'injecteur (au premier plan) et le réservoir. La solution de précurseur est pressurisée sous gaz neutre.*

Paramètres du dépôt en CVD à injection

Dans les procédés CVD classiques, les quantités de précurseurs introduites sont contrôlées par la température des sources et le débit de gaz vecteur. Dans le cas de la CVD à

injection, le débit d'espèces réactives dans le réacteur est uniquement contrôlé par le débit d'injection de ces espèces, qui dépend des paramètres suivants :

- La concentration des précurseurs dans la solution
- La viscosité de la solution
- Le temps d'ouverture de l'injecteur
- La fréquence d'injection
- La pression différentielle entre le réservoir et l'évaporateur

Ainsi, le choix et le contrôle de l'ensemble sont essentiels pour avoir une bonne reproductibilité de la quantité de liquide injectée. La croissance du film est contrôlée par :

- Le débit d'injection (paramètres ci-dessus)
- La température du substrat
- La nature et le débit des gaz vecteurs et actifs (oxygène)
- La pression totale et les pressions partielles des gaz vecteur et actifs
- La configuration expérimentale du procédé (géométrie de la chambre, distance évaporateur-substrat,...)

Ce vaste choix de paramètres assure à la technique MOCVD à injection une grande souplesse d'utilisation. Mais, ce nombre important de paramètres constitue aussi la difficulté principale du procédé. Il faut souvent réaliser un grand nombre de dépôts pour optimiser la qualité d'un matériau donné.

Comme dans tout procédé CVD, une étape importante est la détermination les conditions permettant d'obtenir la composition désirée. Dans le cas de la source à injection, la composition obtenue va dépendre de la proportion des précurseurs en solution (pour des conditions de dépôt données). Or, les différents précurseurs n'ont pas les mêmes rendements de décomposition et de dépôt, aussi la composition du film est-elle différente de la composition de la solution.

Avantages du procédé d'injection

Les avantages du procédé MOCVD à injection par rapport à la technique CVD classique sont les suivants :

- Le maintien des précurseurs à la température ambiante et sous atmosphère inerte permet l'utilisation de précurseurs thermiquement instables

- Le débit des espèces réactives dans la phase gazeuse est uniquement dépendant du débit d'injection. Une grande gamme de taux de croissance peut être obtenue en jouant sur la fréquence et le temps d'ouverture de l'injection

- L'échelle de temps très courte de l'évaporation permet :
  - l'utilisation d'une température élevée sans dommage pour le précurseur. Ainsi, de fortes tensions de vapeur peuvent être générées, même à partir de précurseurs peu volatils
  - de mélanger des précurseurs ayant des températures d'évaporation différentes dans une même solution et d'évaporer cette solution en se plaçant à une température supérieure (ou égale) à la température d'évaporation la plus élevée. Le mélange des

précurseurs dans une même solution liquide assure un débit très stable des espèces réactives pour le dépôt d'oxyde complexes.
- Le mélange des précurseurs dans une même solution liquide permet de faire varier très aisément la stoechiométrie ou le dopage des films
- L'utilisation séquentielle de plusieurs injecteurs permet la réalisation in situ d'hétérostructures
- L'arrêt de l'injection conduit à l'arrêt simultané de la croissance puisqu'il n'y a pas de volume mort (capillaire) dans le système.

SECTION 2.2

La PE-MOCVD à injection pulsée

2.2.1 L'assistance plasma

Définition d'un plasma

Un plasma est un milieu gazeux ionisé globalement neutre qui contient des espèces neutres (molécules, radicaux, atomes, photons) et chargées (électrons, ions positifs et négatifs) qui sont soumises à des interactions collectives. Compte tenu des fortes températures pouvant être obtenues, le plasma est souvent considéré comme le quatrième état de la matière.

La façon la plus simple de produire un plasma est de soumettre un gaz à un champ électrique. Les électrons libres sont alors accélérés et entrent en collision avec les molécules du gaz. Les chocs inélastiques peuvent conduire à dissocier, à ioniser ou exciter des molécules ou des atomes du gaz.

On peut classer les plasmas en différentes catégories, selon leur degré d'ionisation et surtout leur température : les plasmas dits « chauds » (plasmas de fusion, plasmas complètement ionisés) et les plasmas dits « froids » (plasmas faiblement ionisés).

Des plasmas froids dits «hors équilibre thermodynamique local» sont utilisés pour les dépôts de couches minces. Les différentes espèces présentes dans le plasma ne possèdent pas toutes la même énergie, en d'autres termes elles ont des températures très différentes. En particulier, l'énergie des électrons (et donc leur température) est très supérieure à celles des particules lourdes (ions et neutres).

Grandeurs caractéristiques d'un plasma froid

Température électronique et ionique Comme l'énergie thermique est la forme d'énergie prépondérante dans le plasma, la loi de distribution statistique de type Maxwell-Boltzmann permet de relier les températures (T) à l'énergie cinétique moyenne (< E_c >) des particules présentes dans les plasmas par la relation suivante (théorème de l'équipartition de l'énergie) :

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} kT \tag{2.2}$$

où m est la masse de la particule, v est la vitesse quadratique moyenne et k est la constante de Boltzmann. Dans les plasmas basse pression tels que ceux utilisés en dépôt (quelques Torr, au maximum), la température des électrons est toujours nettement supérieure à celles des particules lourdes. C'est pourquoi, ces plasmas sont dits « hors équilibre thermodynamique local».

Nous devons ainsi définir trois températures différentes : T_e (température des électrons, appelé température électronique), T_i (température des ions, appelé température ionique), T_n (température des espèces neutres). Le Tab. 2 1 donne à titre indicatif des ordres de grandeur de la température et de la vitesse pour les trois types d'espèces présents dans un plasma «froid» hors équilibre thermodynamique local.

Espèces	**Masse (kg)**	**Température**	**Vitesse (cm/s)**
Neutres	$\simeq 10^{-26}$	290 K (0,025 eV)	$4 \cdot 10^4$
Ions	$\simeq 10^{-26}$	500 K (0,04 eV)	$5 \cdot 10^4$
Electrons	$9,1 \cdot 10^{-31}$	23200 K (2 eV)	$9 \cdot 10^7$

TAB. 2.1 – *Valeurs approximatives des masses, températures et vitesses des espèces présentes dans un plasma froid hors équilibre thermodynamique local (densité électronique de l'ordre de* $10^{10} cm^{-3}$*).*

A basse pression, le fait que la température des électrons du plasma puisse atteindre 10^4 K (soit plusieurs eV), n'implique pas que les plasmas soient chauds. En effet, la densité d'électrons est faible (souvent de l'ordre de 10^{10} cm^{-3}) comparativement à celle des particules d'un gaz à la pression atmosphérique (quelques 10^{19} cm^{-3}).

Cette faible densité associée à une faible capacité à chauffer, font que la part de chaleur transférée par les électrons aux parois reste très faible. On parle alors de plasmas froids pour signifier qu'une faible quantité de chaleur est transférée aux gaz et aux solides en contact. C'est pourquoi, ces plasmas sont utilisés dans des procédés nécessitant de ne pas endommager le substrat par un excès de chauffage (tels que des polymères).

Densité électronique Elle représente la densité d'électrons dans le plasma. Cette grandeur est importante, puisque ce sont principalement les électrons, qui génèrent les processus d'excitation, d'ionisation et de dissociation en entrant en collision avec les molécules du plasma. Le milieu plasma étant globalement neutre, les densités des espèces chargées respectent donc la loi de neutralité :

$$n_e + n_{i-} = n_{i+} \tag{2.3}$$

où n_e est la densité d'électrons, n_{i+} et n_{i-} sont respectivement les densités en ions positifs et négatifs. L'ordre de grandeur de n_e est typiquement de 10^{10} cm^{-3}.

Degré d'ionisation et de dissociation les degrés d'ionisation (α_i) et de dissociation (α_d) qui représentent la proportion de molécules respectivement ionisées et dissociées dans le plasma, sont donnés par les expressions suivantes :

$$\alpha_i = \frac{n_i + n_0}{n_0} \tag{2.4}$$

$$\alpha_d = \frac{n_r + n_0}{n_r} \tag{2.5}$$

où n_r, n_i et n_0 sont respectivement les densités en radicaux libres, en ions et en espèces neutres. Dans le cas des plasmas basse pression, le degré d'ionisation est très faible et varie typiquement entre 10^{-6} et 10^{-3}. On parle alors de plasma faiblement ionisé, ce qui est une des caractéristiques des plasmas froids. En effet, malgré la température relativement élevée des électrons, seule une faible partie de ces électrons a une énergie suffisamment élevée ($\simeq$ 10 eV) pour initier les processus d'ionisation et de dissociation.

Potentiel plasma et potentiel flottant (2.4) La neutralité du plasma implique un champ électrique nul et donc un potentiel constant. Ce potentiel est noté Vp et est appelé potentiel plasma. Lorsqu'un élément est en contact avec le plasma (substrat, paroi,...), il reçoit une quantité plus importante d'électrons que d'ions (à cause de leur plus grande vitesse). Progressivement, la surface se charge négativement par rapport au plasma.

Il se développe ainsi un champ électrique près de la surface, qui a pour effet de repousser les électrons (confinement des électrons dans le plasma) et d'attirer les ions positifs à la surface. Certains électrons du plasma suffisamment énergétiques arrivent malgré tout à atteindre la surface. Si l'élément venant perturber le plasma est isolant, il se place à un potentiel flottant, noté V_f, qui est inférieur au potentiel plasma, de façon à avoir égalité des flux d'ions et d'électrons reçus à l'équilibre.

Longueur de Debye La neutralité électrique des plasmas n'est qu'une propriété macroscopique. Localement, une charge q au sein du plasma est entourée de charges de signes opposées. Son champ électrostatique est écranté, et devient négligeable au-delà d'une certaine distance appelée longueur de Debye (λ_D). L'expression de cette longueur est donnée par :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{q^2 n_e}} \tag{2.6}$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide, k est la constante de Boltzmann, T_e est la température des électrons exprimée en eV, q est la charge et n_e est la densité électronique. La neutralité électrique du plasma n'existe donc qu'à une échelle d'observation supérieure à λ_D. Pour générer un plasma, il faut que la dimension du réacteur soit bien supérieure à la longueur de Debye. Pour un plasma froid, l'ordre de grandeur de λ_D est de quelques centaines de micromètres.

Gaine plasma Une différence de potentiel existe entre le plasma (potentiel V_p) et la surface d'un élément perturbateur (potentiel V_f pour un isolant). Ainsi, au voisinage de la surface des éléments perturbateurs, il y a rupture de la neutralité électronique avec formation d'une

zone de charge d'espace appelée « gaine électrostatique » ou « gaine plasma ».

L'épaisseur de la gaine est de l'ordre de quelques longueurs de Debye. Cette zone de charge d'espace existe autour de toute surface en contact avec le plasma (2.4). Elle est peu riche en électrons. Selon la valeur du libre parcours moyen des ions positifs (λ_i) qui sont accélérés vers la surface, nous pouvons distinguer deux types de gaines [33] :

- Les gaines non-collisionnelles : pour des pressions inférieures à environ 20 mTorr, le libre parcours moyen des ions positifs (λ_i) est supérieur à l'épaisseur de la gaine. Les ions ne subissent donc pas (ou peu) de collisions avec les neutres au cours de leur traversée de la gaine. Dans ce cas, les ions atteignent la surface avec une énergie directement égale à la différence de potentiel entre le plasma et le substrat.

- Les gaines collisionnelles : pour des pressions supérieures à 100 mTorr, le libre parcours moyen des ions positifs (i) est, dans ce cas, très inférieur à l'épaisseur de la gaine. Les ions perdent leur énergie par collisions avec les espèces neutres présentes dans la gaine. Ici, les ions, qui atteignent la surface ont une fonction de distribution en énergie étalée avec une énergie moyenne bien inférieure à la différence de potentiel.

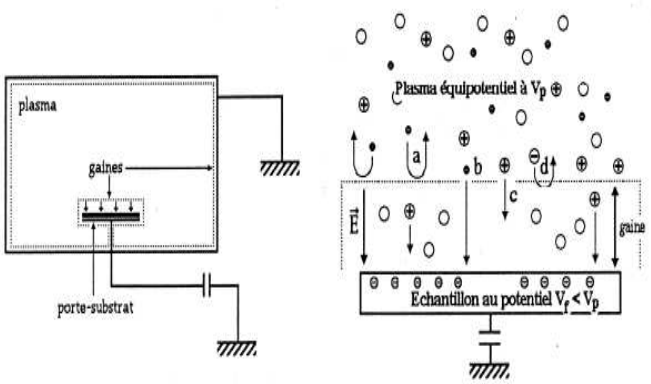


FIG. 2.4 – *Formation de gaines électrostatiques entre le plasma et les éléments perturbateurs (parois du réacteur, substrat). Evénements dans la gaine : a) réflexion d'un électron lent, b) traversée d'un électron rapide, c) injection d'un ion positif et d) réflexion d'un ion négatif.*

Réactions en phase gazeuse

Lors d'une collision entre deux espèces, de nombreux phénomènes peuvent se produire. Si la somme des énergies cinétiques est conservée, la collision est dite élastique. Dans le cas contraire, où l'énergie cinétique totale est modifiée, la collision est dite inélastique. Ces dernières permettent d'entretenir le plasma et de générer des espèces chimiquement réactives (ions et radicaux). Nous distinguons les trois types de collisions suivantes.

Collisions électron-neutre Dans les plasmas étudiés, les processus d'excitation, d'ionisation et de dissociation sont principalement le fait de collisions électron-neutre. Parmi les réactions électron-neutre, les collisions inélastiques les plus importantes sont les suivantes :

- L'excitation :
  - $A + e^- \longrightarrow A^* + e^-$
  - $AB + e^- \longrightarrow AB^* + e^-$
- La dissociation :$AB + e^- \longrightarrow A + B + e^-$
- L'excitation dissociative :$AB + e^- \longrightarrow A^* + B + e^-$
- L'ionisation :
  - $A + e^- \longrightarrow A^+e^- + e^-$
  - $AB + e^- \longrightarrow AB^+ + e^-$
- L'ionisation dissociative :$AB + e^- \longrightarrow A^+ + B + e^- + e^-$
- L'attachement :$AB + e^- \longrightarrow AB^-$
- L'attachement dissociatif :$AB + e^- \longrightarrow A + B^-$

Les espèces dans l'état excité (notées avec un astérisque) ont une durée de vie limitée (à l'exception des espèces métastables) et se désexcitent selon les processus suivants :
- Emission : $AB^* \longrightarrow AB + h\upsilon$
- Dissociation : $AB^* \longrightarrow A + B$
- Dissociation radiative : $AB^* \longrightarrow A + B + h\upsilon$

Les processus de collision électron-neutre sont dominés par les processus de dissociation ou d'ionisation qui ont des temps caractéristiques de réaction plus courts (10^{-14} à 10^{-13} s) que les désexcitations radiatives ($\simeq 10^{-9}$ à 10^{-8} s).

Les processus prédominants dans les plasmas de dépôt sont déterminés par la section efficace de chacune des réactions et de la distribution en énergie des électrons. En particulier, l'activation de certains processus dépend de l'énergie des électrons du plasma (2.5).

Par exemple, l'ionisation nécessitant des électrons très énergétiques (> 15 eV), seul un très petit nombre d'électrons ayant l'énergie suffisante va pouvoir engendrer des réactions d'ionisation. Par contre, les collisions dissociatives ont des énergies seuils proches des énergies

de liaison moléculaire (quelques eV) et donc la majorité des électrons du plasma est susceptible de casser ces liaisons lors des processus inélastiques. C'est pour cette raison que les plasmas de dépôt sont faiblement ionisés et fortement dissociés. Ces trois types de collisions inélastiques (dissociation, ionisation et attachement) sont les sources principales d'atomes, de radicaux et d'ions positifs ou négatifs.

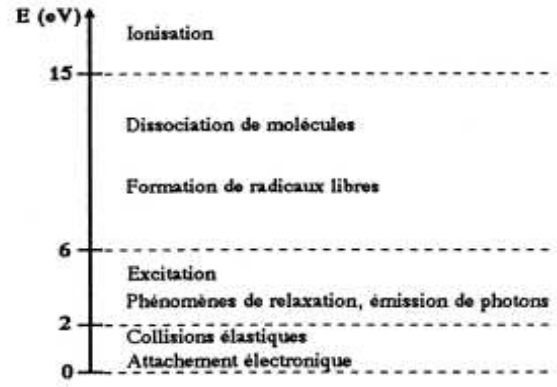


FIG. 2.5 – *Classement énergétique des processus ayant lieu dans le plasma selon l'énergie des électrons.*

Collisions ion-neutre Ces types de collisions peuvent être élastiques ou d'échange de charge :
$A^+_{rapide} + B_{lent} \rightarrow A_{lent} + B^+_{rapide}$. Les collisions d'échange de charge jouent un rôle important lorsque la pression est suffisamment élevée pour qu'elles prennent place dans les gaines.

En effet, l'échange de charge a pour effet de produire des ions de faibles énergies en partant d'ions de forte énergie. Il est donc susceptible de modifier la fonction de distribution en énergie des ions bombardant le substrat en la décalant vers les basses énergies. Par ailleurs, l'échange de charge produit des neutres rapides et mène au chauffage du gaz (à des températures typiques de 400-1200 K).

Collisions neutre-neutre Ces collisions entre atomes et molécules se traduisent par un régime de diffusion de ces espèces depuis leur région de création jusqu'au substrat.

Par ailleurs, ces collisions déterminent la chimie en phase gazeuse du plasma, via deux types de réactions chimiques :

– Les réactions de recombinaison : $A + B + C \longrightarrow AB$
– Les réactions bi-moléculaires : $A + B \longrightarrow C + D$

Les réactions de recombinaison se produisent plutôt à haute pression car elle nécessitent une collision avec un troisième corps (C) pour se stabiliser (le produit de réaction est crée dans un état vibrationnel très excité après recombinaison). La surface des parois du réacteur ou du substrat peut jouer le rôle du troisième corps. Dans ce cas, les réactions de recombinaison en surface dépendent d'abord de la nature chimique de la surface et non plus de la

pression. Les réactions bi-moléculaires ($A + B \rightarrow C + D$) se produisent indépendamment de la pression de travail.

Réactions de surface

Il y a deux types de flux d'espèces arrivant à la surface : les neutres (atomes, radicaux, molécules) et les ions positifs. Parmi les neutres, les radicaux réagissent plus facilement avec la surface par rapport aux molécules et jouent donc un rôle majeur dans les réactions de surface.

- Le flux des radicaux : la production de radicaux dépend avant tout du taux de dissociation du plasma, c'est-à-dire de la densité et de la température des électrons, en supposant que les radicaux sont majoritairement créés par impact électronique.
- Le flux d'ions : selon l'énergie des ions, différents phénomènes peuvent se produire (figure 2.6). Les faibles valeurs d'énergie ionique activent les réactions favorisant la croissance (adsorption d'ions chimiquement actifs, création de site et chauffage).

  Par contre, au-delà d'une certaine énergie, des phénomènes de pulvérisation défavorables à la croissance sont observés. Au-dessus de 100 eV, on assiste à des phénomènes d'implantation.

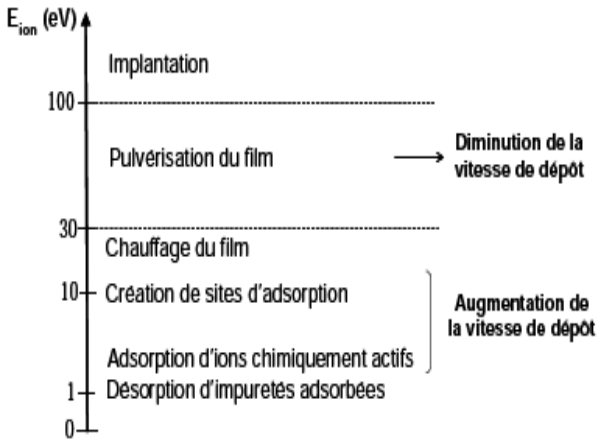


FIG. 2.6 – *Classement énergétique des réactions ayant lieu à la surface selon l'énergie des ions positifs incidents.*

2.2.2 Principe du dépôt CVD par assistance plasma

Cette technique de dépôt utilise un plasma du type « froid » hors équilibre thermodynamique local afin d'activer les réactions de dépôt CVD. Le dépôt a lieu généralement à basse température (< 300°C) et à basse pression (quelques Torrs au maximum).

Un plasma est formé entre le substrat et une douchette polarisée par application d'un champ électrique alternatif ou continu. Une partie des électrons (les plus énergétiques) du plasma favorise, par chocs inélastiques, les processus de dissociation et d'ionisation qui vont

générer les espèces réactives du plasma (radicaux moléculaires, atomes et ions).

Les espèces neutres (radicaux et atomes) vont diffuser jusqu'à la surface pour participer à la croissance du film. De plus, les espèces chargées positivement vont être fortement accélérées au niveau de la gaine électrostatique et vont interagir avec la surface. Les molécules désorbées par les réactions de surface et par le bombardement ionique, se réinjectent dans le plasma. Un équilibre s'établit entre les réactions qui ont lieu dans le plasma et à la surface de l'échantillon.

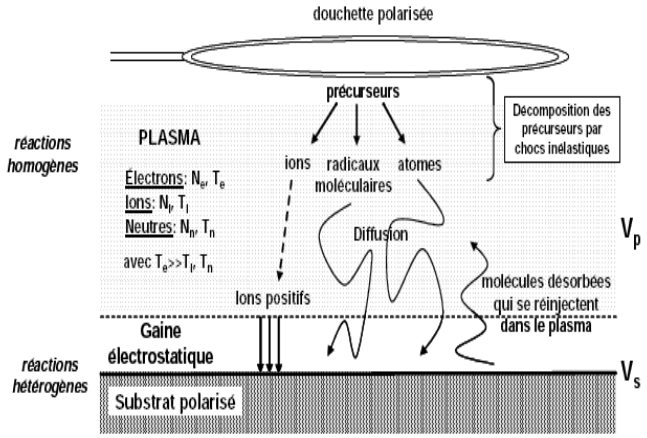


FIG. 2.7 – *Schéma de principe du dépôt PECVD.*

2.2.3 Paramètres du dépôt PECVD

Les paramètres importants du dépôt PECVD sont listés ci-dessous. L'ajustement de l'ensemble de ces paramètres conduit à modifier les réactions se produisant en phase gazeuse ou à la surface du substrat. La composition, la structure et, par conséquent, les propriétés du film élaboré dépendent directement des conditions dans lesquelles le plasma est généré.

Pression

La pression de travail influe fortement sur les réactions en phase gazeuse et sur la formation de poudre par nucléation en phase gazeuse. En effet, ce paramètre influe sur le libre parcours moyen des espèces constituant le plasma et donc agit directement sur la température des électrons et le caractère collisionnel ou non des gaines. Cette propriété de gaine modifiera l'énergie des ions arrivant sur la surface du substrat, pouvant changer ainsi les réactions de croissance.

Puissance

Une augmentation de la puissance revient principalement à augmenter la densité électronique du plasma et donc à accentuer les phénomènes de dissociation et d'ionisation. Par

conséquent, l'augmentation de la puissance peut générer une plus grande quantité d'espèces réactives dans le plasma.

Température du substrat

Les réactions à la surface du substrat sont particulièrement sensibles à la température. Une augmentation de celle-ci favorise la diffusion et la désorption des espèces adsorbées ainsi que la cinétique des réactions chimiques. La hausse de température conduit aussi à une densification du matériau et à une réduction, par exemple, des taux de carbone et d'hydrogène dans les couches déposées. Remarquons que contrairement à la CVD classique, la vitesse de dépôt peut diminuer avec l'accroissement de la température du substrat [34, 35].

Fréquence générant le plasma

La fréquence d'excitation modifie la nature, la quantité des espèces réactives et le bombardement ionique (fonction de distribution en énergie des ions). La fréquence la plus utilisée est 13,56 MHz.

Géométrie de la chambre

Le volume et la forme du réacteur, la position du substrat par rapport au plasma et la zone d'introduction du précurseur jouent un rôle important dans le transport et la formation des espèces réactives participant au processus de dépôt.

SECTION 2.3

Procédés de dépôt MOCVD utilisés au cours de cette thèse

Dans cette partie, nous présentons les deux réacteurs de dépôt sur lesquels nous avons travaillé : le réacteur 200 mm de chez Trikon, le planar 200, chambre plasma capacitive basse fréquence couplé avec un système d'injection liquide puis un autre réacteur MOCVD "petit échantillon". Nous avons par la suite modifié cet équipement en mettant en oeuvre une assistance plasma radiofréquence afin de pouvoir élaborer des couches minces à basse température. Le changement de procédé de dépôt est dû à d'importants problèmes de maintenance.

2.3.1 Le réacteur MOCVD à injection pulsée avec assistance plasma basse fréquence

Présentation

Le LTM a mis en place un réacteur de dépôt chimique en phase vapeur novateur, combinant à la fois une assistance plasma et un système de micro-injections pulsées de précurseurs organométalliques. Une collaboration avec le LMGP a été entreprise lors de la thèse de Christophe Durand.

Un système d'injection fourni par la société JIPElec a été connecté à un équipement industriel de dépôt à assistance plasma (Planar 200, Trikon) utilisant des substrats 200 mm. A notre connaissance, c'est la première fois que ce type de source était utilisé sur un réacteur

plasma de dépôt. Cette technique sera appelée PE-MOCVD à injection (Plasma Enhanced Metal Organic Chemical Vapor Deposition) dans la suite de cet étude.

Cette technique présente les avantages suivants :
- Contrôle précis de la croissance par les injections pulsées
- Réduction de la température de dépôt ($\leq$ 350°C) en comparaison de la MOCVD thermique classique
- Possibilité de réaliser des traitements plasma in situ (pré- ou post-dépôt)
- Technique facilement transférable à l'industrie (source de précurseur et bâti fournis par des équipementiers de la microélectronique utilisant des substrats 200 mm)

Le bâti Trikon-J.I.P.Elec

L'ensemble du bâti de dépôt, ainsi qu'une représentation schématique, sont donnés respectivement sur les figures 2.8 et 2.9.

Les micro-quantités de solution liquide délivrées par la micro-vanne (injecteur de voiture) sont injectées de manière pulsée dans l'évaporateur chauffé à 190 °C. A cette température, les constituants de la solution liquide (précurseur et solvant) se vaporisent instantanément. Cette température d'évaporation doit être correctement ajustée selon le solvant et les précurseurs employés.

Les vapeurs sont ensuite transportées dans la chambre plasma par le gaz vecteur (Ar) via une ligne chauffée (195 °C). La douchette de répartition à 200 °C assure la bonne distribution des flux gazeux au-dessus du substrat. Le chauffage du substrat se fait de manière résistive et la température maximale est de 380 °C. Une vanne-papillon en sortie du réacteur de dépôt permet de réguler la pression et de la maintenir constante au cours du dépôt (celle-ci peut être fixée entre 100 mTorr et 5 Torr (entre 13 et 670 Pa)).

Une pression de 2 Torr (0,27 kPa) et une température de 350 °C ont été choisies pour effectuer les dépôts. Un générateur basse fréquence de 380 kHz et une boîte d'accord permettent d'engendrer le plasma. La présence d'un hublot sur le réacteur a permis de réaliser les analyses de spectrométrie d'émission optique (OES). L'ensemble du protocole de dépôt est entièrement automatisé (chargement des substrats 200 mm, contrôle des paramètres de dépôt, recette de dépôt) grâce à l'interface informatique de l'équipement Trikon.

La chambre plasma

La chambre de dépôt est constituée d'une douchette polarisée en basse fréquence (BF) à 380 kHz et d'un porte substrat chauffant relié à la masse. Ces deux électrodes étant de même taille, notre réacteur est de type capacitif à électrodes symétriques. La puissance délivrée par le générateur peut varier jusqu'à 1000 W. Suite à une étude des paramètres de dépôt, une puissance de 70 W et une pression de 2 Torr ont été utilisées pour réaliser les dépôts. La puissance, la pression et la fréquence du générateur (BF) ont une influence sur le taux de dissociation du précurseur et l'énergie des ions bombardant la surface.

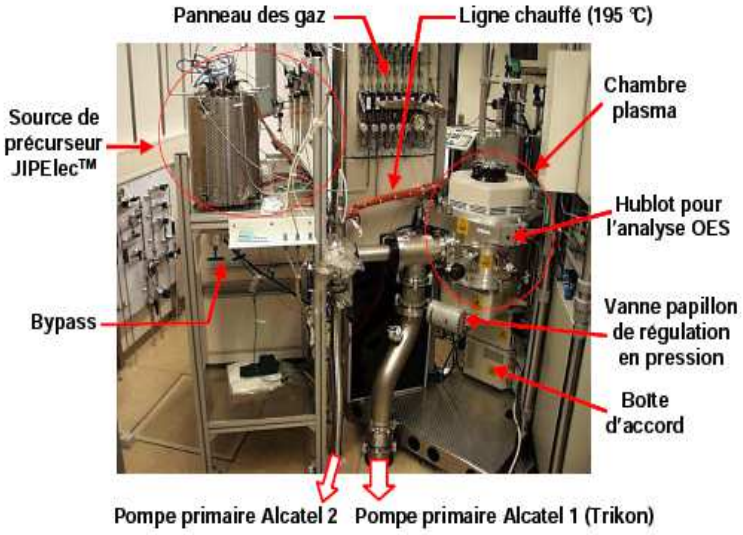


FIG. 2.8 – *Equipement de dépôt PE-MOCVD à injection couplant deux équipements industriels : le bâti Planar 200 (société Trikon) et la source de précurseur InjectV8 (société J.I.P.Elec).*

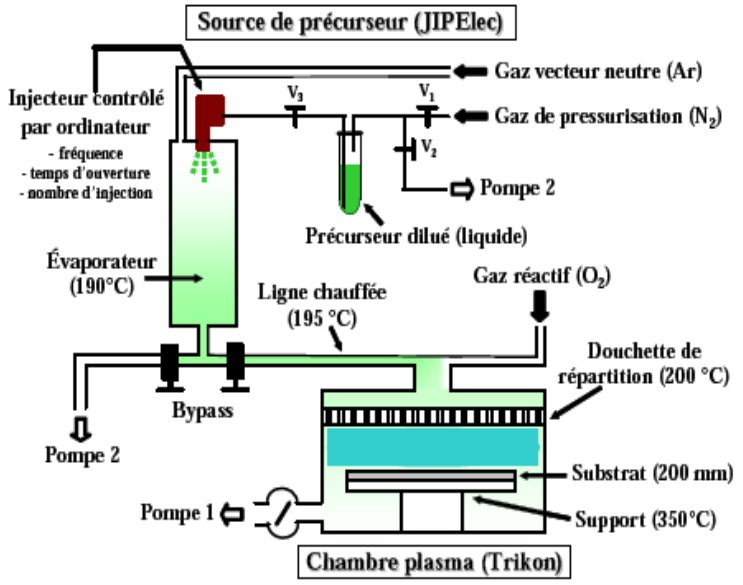


FIG. 2.9 – *Schéma de principe de l'équipement Trikon-JIPElec de PE-MOCVD à injection.*

La puissance injectée influe sur la densité d'électrons qui elle-même influe sur le taux de dissociation et d'ionisation du plasma. Ainsi, une forte puissance est préconisée pour dissocier plus efficacement le précurseur. Néanmoins, une puissance trop élevée conduit au dépôt de couches carbonées par dissociation des molécules de solvant (cf. Chap. 3 et en particulier les études avec un plasma RF). C'est pourquoi, une faible puissance plasma est conseillée dans nos conditions de dépôt.

La fréquence du générateur de puissance et la pression jouent sur l'énergie des ions bombardant le substrat. Nous avons vu précédemment que selon cette énergie, les effets sur le film en croissance pouvaient être radicalement différents (densification, pulvérisation, implantation...) (Fig. 2.6).

Toutefois, à 2 Torr (pression de travail élevée), le libre parcours moyen des ions dans la gaine est bien inférieur à l'épaisseur de la gaine. Notre gaine est donc fortement collisionnelle, et s'approche même du cas limite d'une gaine avec collisions ionisantes électrons-molécules [33]. Ces collisions ont pour effet de considérablement réduire l'énergie des ions bombardant la surface. Par conséquent, malgré une polarisation basse fréquence, la pression élevée (2 Torr) implique que l'énergie des ions bombardant la surface des films en cours de dépôt doit être faible.

Paramètres de la source JIPELEC

La quantité de solution liquide injectée dépend des paramètres d'injection (fréquence, temps d'ouverture et nombre de gouttes) et de la pression de pressurisation. Dans notre cas, cette pression a été maintenue constante à 20x10^3 Pa (2 bar) sous gaz neutre (N_2) pour l'ensemble des expériences.

Le précurseur organométallique utilisé pour l'ensemble de cette étude est le β - dikétonate : Y(tmhd)$_3$. Une représentation schématique de la molécule du précurseur est donnée en annexe 1. Le précurseur se présente sous la forme d'une poudre solide qui doit être dissoute dans un solvant. La solution liquide, ainsi obtenue, est alors injectée dans l'évaporateur.

Pour assurer des dépôts reproductibles, il est essentiel de nettoyer le circuit d'injection avant et après un dépôt. Des programmes de purges du système d'injection ont été mis en place pour une bonne reproductibilité de ces différentes étapes de préparation.

2.3.2 Le réacteur MOCVD à injection pulsée

Suite à d'importants problèmes de maintenance, nous avons basculé sur un réacteur de MOCVD pulsé dont le fonctionnement est assez proche du réacteur Trikon avec tout de même des différences notables :

- L'absence d'assistance plasma
- L'utilisation de petits échantillons (2 cm $\times$ 2 cm)
- L'injection des précurseurs par le bas (l'échantillon est donc orienté vers le sol)

Ce réacteur a été mis en place en Septembre 2004, et résulte d'un travail commun entre le LTM et le LMGP, avec le support technique de la société d'éléments du vide MECA2000, AMETIS Technologies, AET Technologies, JIPELEC, Air Liquide, ainsi que la maintenance

du CEA. J. Thery a effectué la plus grande partie de sa thèse sur ce réacteur [36].

On considère que le réacteur est constitué de trois zones. Les injecteurs et la source (vaporisation des précurseurs) forment la première zone. Les injecteurs peuvent être démontés lors de la préparation des solutions de précurseurs. La seconde zone est la zone de dépôt. Les produits de la réaction chimique et les gaz sont éliminés dans une troisième zone de pompage. Les caractéristiques de ces zones sont détaillées dans les paragraphes suivants.

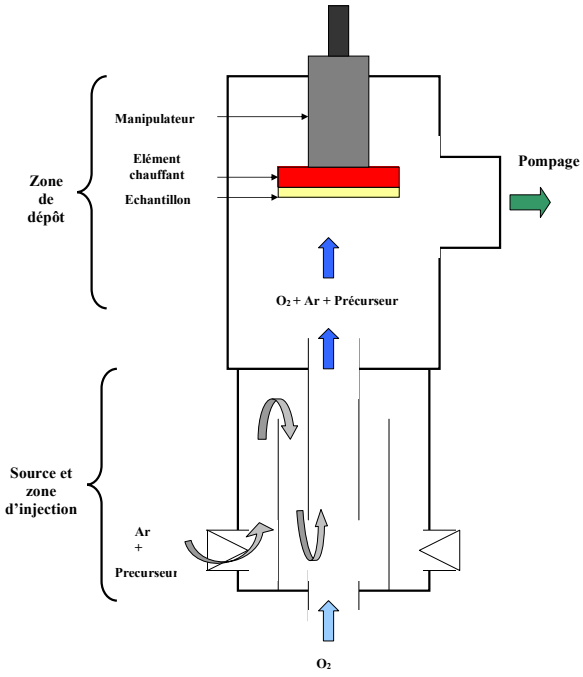


FIG. 2.10 – *Schéma montrant le principe du réacteur MOCVD à injection pulsée.*

La photo de la figure 2.11 montre la source avec trois zones d'injection indépendantes. La source est protégée par un cache métallique pour des raisons de sécurité, elle est en effet maintenue en permanence à 250°C.

La zone d'injection

Les précurseurs organométalliques sont classiquement sous forme de poudre. Avant d'être injectés, ils sont dissous dans un solvant adéquat et introduits dans un réservoir relié aux injecteurs comme dans le cas du réacteur Trikon (voir figure 2.11 (a)). La source (évaporateur) comprend trois zones d'injections indépendantes, qui peuvent fonctionner simultanément ou séparément. Les injecteurs sont pilotés électroniquement grâce à un boîtier de commande Jipelec. On peut ainsi choisir une fréquence, un temps d'injection, un nombre

de gouttes à injecter et paramétrer de la sorte le flux d'espèces gazeuses.

Afin de permettre l'introduction du liquide dans la zone source, la solution de précurseurs est pressurisée (voir le schéma de la figure 2.11 (a)). Le volume des gouttes injectées dépend de cette pressurisation du liquide. La pression a été fixée à 1,2 Bar pour tous les dépôts effectués.

Les injecteurs sont extérieurs à la source, et seule leur extrémité y pénètre. Pour l'évaporation des précurseurs, la source est chauffée (T=250°C dans notre cas), les injecteurs sont ainsi chauffés par conduction. Afin d'éviter la dégradation par la température de la solution de précurseurs dans les injecteurs, ces derniers sont entourés d'un système de refroidissement par circulation d'eau (comme dans le cas du réacteur de chez Trikon). Ainsi, la température passe brusquement de 20°C dans l'injecteur, à 250°C au bout de l'aiguille de l'injecteur. Ce fort gradient thermique est essentiel pour le bon déroulement de l'évaporation dite « flash » typique du procédé MOCVD à injection pulsée [28].

La zone de vaporisation

La source (zone de vaporisation sur le schéma de la Figure 2.10) a été réalisée par la société AMETIS. Sa conception a été optimisée par J. C. Helleboid de AMETIS et J.P. Sénateur du LMGP, afin d'assurer une meilleure homogénéisation en composition et en température des vapeurs réactives. La Figure 2.10 récapitule les différentes étapes du transport des espèces gazeuses au sein de cette source. Les gouttelettes de précurseur sont vaporisées et transportés par un gaz neutre, de l'argon et mélangées à un flux d'oxygène. Les vapeurs sont ensuite amenées sous flux laminaire dans un cylindre central avant d'arriver sur le substrat.

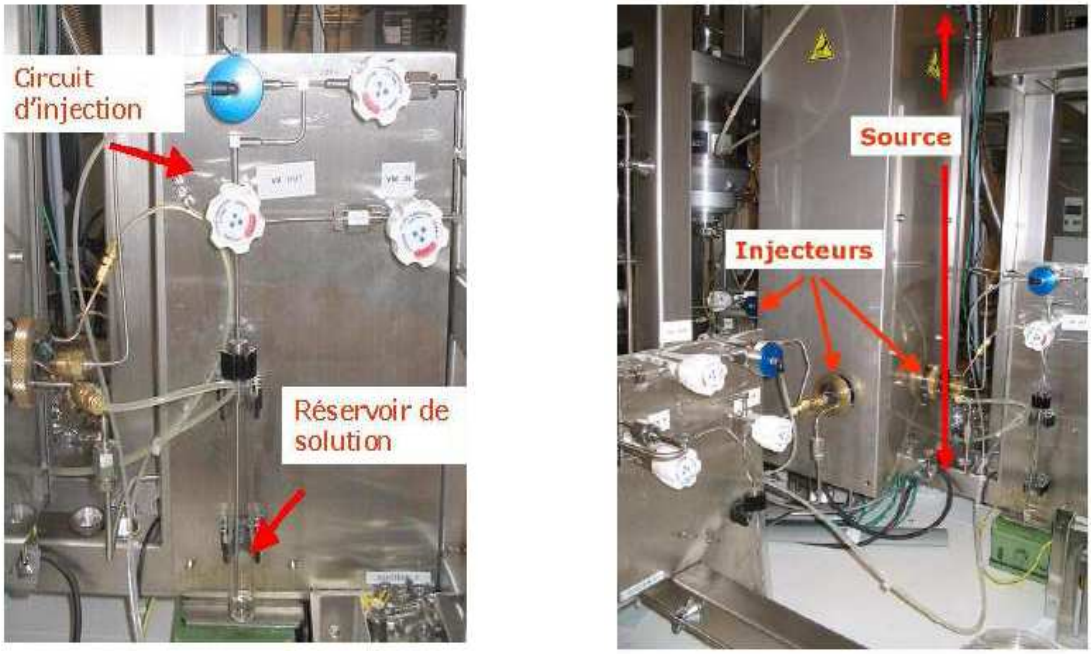
Pour une évaporation correcte des précurseurs, la source est maintenue à une température de 250°C, grâce à 5 éléments chauffants de type résistif. L'homogénéité en température est assurée le long de la source à +/- 10°C par une régulation cinq zones (fournie par AET technologies). Deux thermocouples de sécurité assurent un arrêt du système de chauffe pour une température supérieure à 280°C. En effet, le chauffage de la source est limité à 280°C car il y a un joint organique (Angst and Pfister de type Kalrez 6375) entre la source AMETIS et la zone de réaction (MECA 2000).

La zone de dépôt

La zone de dépôt a été réalisée par MECA 2000. Les parois du réacteur sont thermostatés afin d'éviter la condensation de la phase gazeuse. Les précurseurs ne réagissent que sur le substrat qui est chauffé à une température adéquate. Le porte-substrat chauffant a été réalisé par la société Caburn et a été modifié par nos soins (voir infra).

Le chauffage est de type résistif et permet d'atteindre une température maximale de 600°C sur le substrat[1]. Il peut être utilisé en atmosphère oxydante (100% O_2), jusqu'à des

[1]Le chauffage étant de type résistif et la distance entre le four et le substrat étant de l'ordre du millimètre, il se produit un écart de température entre la température du four qui est égale à la température de consigne et la température du substrat à cause des déperditions thermiques. Une température de 600 °C au niveau du



(a) (b)

FIG. 2.11 – *(a) et (b) Photos du dispositif d'injection.*

pressions de 6,5 mBar et des températures de l'élément chauffant de 900°C.

La distance entre le substrat et l'arrivée des vapeurs (D) peut varier de 0 à 20 cm. Lorsque le porte-substrat est en position haute (D = 20 cm), les vapeurs n'atteignent pas la surface et sont directement évacuées dans le système de pompage (voir le schéma de la Figure 2.11). La distance entre le substrat et l'arrivée des vapeurs (D) a été fixée à D=12cm suite à son optimisation par Jessica Thery [36].

Changement de l'élément chauffant et du système de porte-substrat

Au début de l'utilisation de ce réacteur, l'élément chauffant d'origine, un four de chez Kaburn a subi une sérieuse panne qui a nécessité le rachat d'un autre four. Nous avons alors décidé d'opter pour un autre système. En effet, plusieurs problèmes inhérents à cet élément chauffant en termes de géométrie et de fonctionalité ont été soulevés :

- Aucun thermocouple ne pouvait être installé pour lire directement la température de l'échantillon. Un calibrage avait été effectuée à l'aide d'eutectiques afin d'établir une correspondance entre la température du four et la température de l'échantillon. Un problème pouvait se présenter au cours du temps : il était tout à fait possible de voir s'installer un biais dû par exemple, à une augmentation de la distance entre le four et le sustrat (celui-ci était maintenu à l'aide de skis).
- Le four était alimenté avec des contacts qui n'était pas protégés par la géométrie du four - porte échantillon. Une erreur de manipulation a endommagé le four.
- Ce four est onéreux à cause de la mise sous vide de l'ensemble de son système intérieur.

substrat implique une température au niveau du four de 900 °C

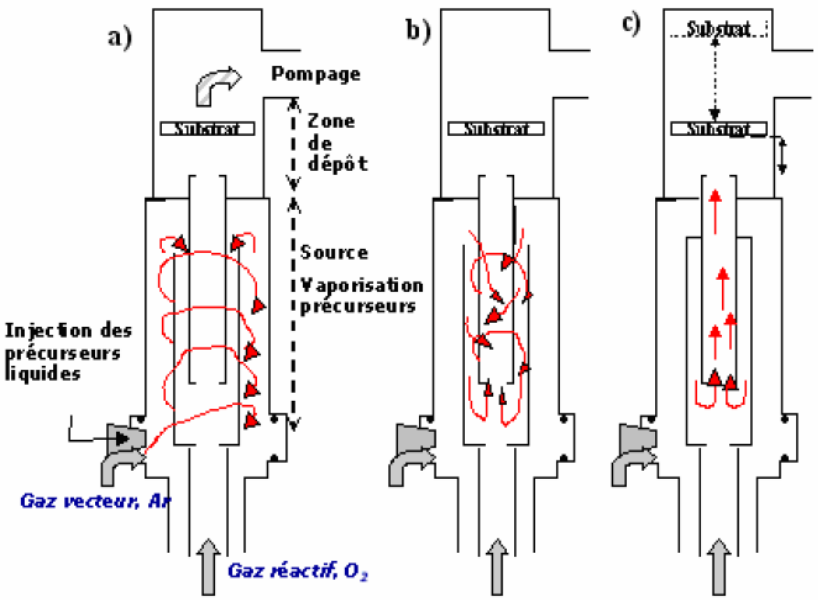


FIG. 2.12 – *Schéma de principe des flux de gaz dans l'évaporateur, les flux d'argon et d'oxygène sont constants.*

Nous avons alors décidé de changer le four et le sytème de porte-échantillon et de mettre en oeuvre un thermocouple sur l'échantillon.

Mise en place du système Nous avons opté pour un four PBN de chez Tectra montré figure 2.13. Cet élément chauffant est constitué d'une céramique en Nitrure de Bore pyrolytique (PBN) avec une conducteur électrique de graphite pyrolytique (PG). La combinaison de ces deux éléments permet des temps de réponses très rapides avec des températures qui peuvent atteindre 1200 °C.

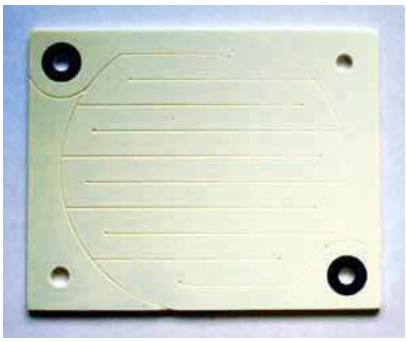


FIG. 2.13 – *Photo du four PBN de chez Tectra que nous utilisons pour les dépôts d'oxyde d'yttrium.*

L'utilisation d'un nouvel élément chauffant a nécessité la construction d'un nouveau système de porte substrat / élément chauffant. Nous avons réalisé les plans du système sur Autocad et les pièces ont été effectuées par l'atelier mécanique du CEA-LETI. Le principe est schématisé sur la figure 2.14. L'élément chauffant est maintenu mécaniquement par deux tiges filetées. Deux pièces rectangulaires sont également maintenues par deux tiges

filetées et permettent la tenue mécanique du porte-substrat grâce à un système de "pins". L'ensemble des tiges filetées permet un réglage précis de la position élement chauffant / porte-échantillon. Ce dernier est fixé serré sur ces deux pièces à l'aide d'une vis captivée que l'on tourne manuellement à l'aide d'une tige. L'échantillon est maintenu sur le porte-substrat à l'aide d'un système de doigts.

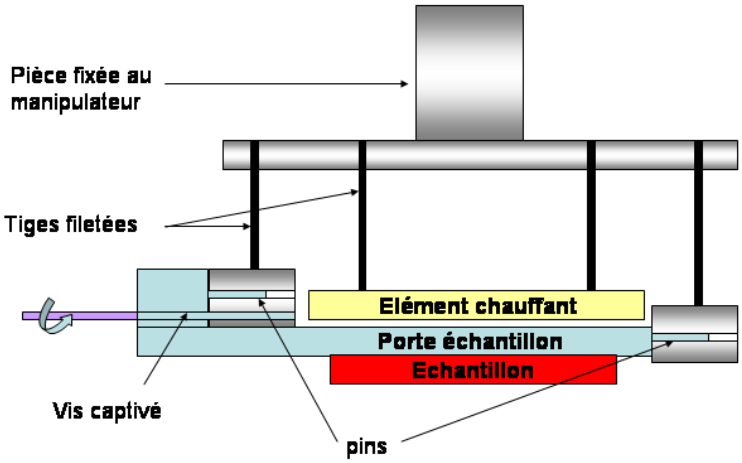


FIG. 2.14 – *Dessin schématisant le système qui permet la tenue mécanique de l'élément chauffant et de l'échantillon.*

Les figures 2.15 (a) et (b) montrent le porte-substrat et le four fixés sur le réacteur, les doigts qui tiennent mécaniquement le substrat et le four PBN qui se trouve sous le porte échantillon. Les figures 2.15 (c) et (d) montrent le porte-échantillon avec son sytème de pins qui permet de le fixer dans le réacteur.

Calibration de la température de l'élément chauffant Après avoir mis en place le four et le porte-substrat, nous avons calibré tout d'abord la montée en température du régulateur PID (Proportionnel Intégral Dérivé) qui est un EUROTHERM XXXX. Puis, nous avons calibré la température sur l'échantillon par rapport à celle du four en plaçant un thermocouple directement sur le porte-substrat. La figure 2.16 montre que la température de l'échantillon varie linéairement avec la température du four (ce qui n'était pas le cas du précédent élément chauffant [36]). Sur la figure, on peut également voir la correspondance entre les températures et le couple tension-intensité fourni par l'alimentation DC.

2.3.3 La MOCVD à injection pulsée avec assistance plasma radio fréquence - Mise en oeuvre

Afin de rendre la température de dépôt compatible avec les applications MIM, nous avons réalisé une assistance plasma RF dans le bâti de dépôt MOCVD à injection pulsée.

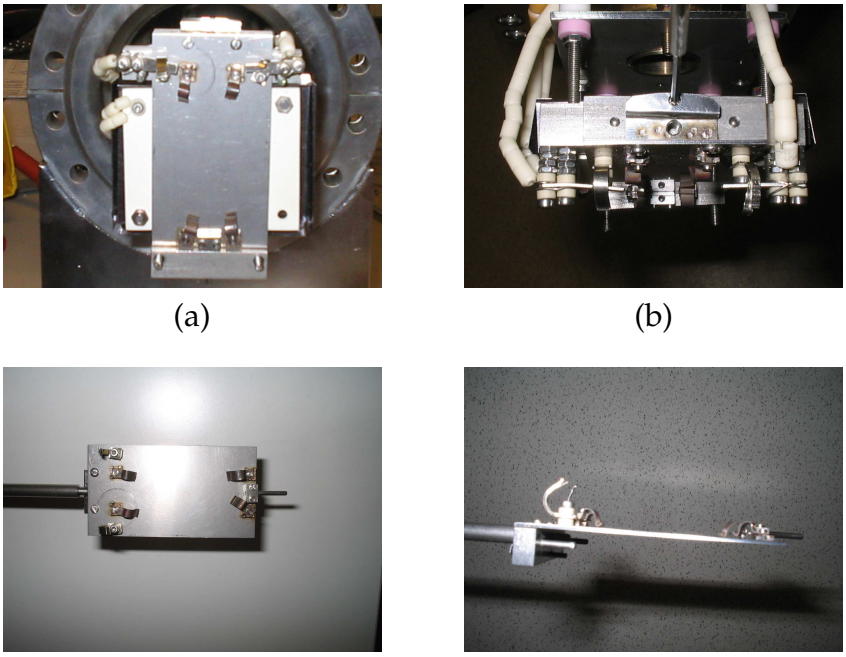


FIG. 2.15 – *(a) et (b) montrent le porte-substrat fixé sur son support. On peut apercevoir les connexions pour le thermocouple, les doigts qui tiennent mécaniquement le substrat et le four PBN qui se trouve sous le porte-échantillon. (b) et (c) montre le porte-échantillon avec son sytème de pins pour pouvoir le fixer dans le réacteur.*

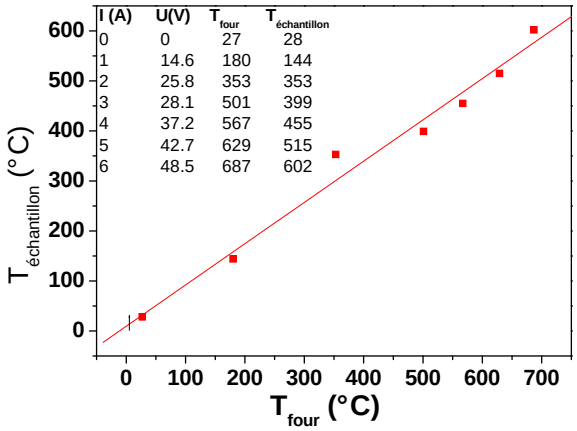


FIG. 2.16 – *Figure montrant la température de l'échantillon en fonction de celle du four et la correspondance avec les tensions et les intensités fournis par l'alimentation.*

Pour mettre en place un plasma dans un bâti de dépôt, il faut appliquer un fort champ électrique entre deux électrodes afin d'ioniser le gaz présent dans une enceinte sous vide. Comme notre échantillon est isolant, nous devons utiliser une tension alternative et nous appuyer sur les lois de Paschen pour définir la bonne fenêtre pour la distance inter-électrodes et la pression. La figure 2.17 montre les courbe qui suivent les lois de Paschen[37] pour un gaz d'oxygène avec un champ électrique DC (ce qui n'est pas notre cas mais nous permet d'avoir une idée de la fenêtre expérimentale entre la pression et la distance inter-électrode à respecter).

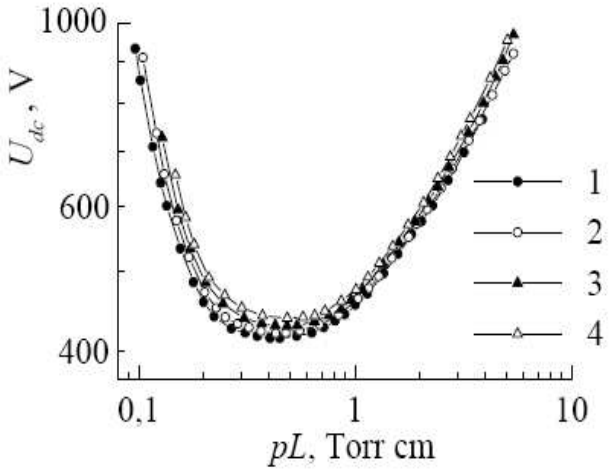


FIG. 2.17 – *Figure qui montre les courbes obéissant aux lois de Paschen[37] pour un gaz d'oxygène avec un champ électrique DC.*

Pour pouvoir allumer le plasma facilement, il faut bien choisir les conditions expérimentales en terme de pression P et de distance inter-électrodes L. Ainsi, en prenant comme pour les dépôts d'oxyde d'yttrium dans le réacteur Trikon (200 mm), une pression de 2 Torr, nous pouvons voir sur la figure 2.17 que la distance inter-électrodes doit être de l'ordre du cm pour ne pas trop s'éloigner du minimum de la parabole.

Le CEA-LETI a mis à notre disposition un générateur RF 13.56 MHz particulièrement adapté à nos besoins c'est à dire très linéaire dans les faibles puissances (< 100 W). Ce générateur RF est relié à une boîte d'accord ; c'est un circuit en π qui permet d'ajuster l'impédance à l'aide de deux capacités variables et ainsi de limiter la puissance réfléchie. Cette boîte d'accord est reliée à une électrode métallique située à l'intérieur du réacteur par l'intermédiaire d'un passage de courant.
Le plasma se fait entre cette électrode inférieure et le substrat qui est mis à la masse. La figure 2.18 montre l'arrivée de courant connectée à l'électrode polarisée par le générateur RF, le porte substrat qui est mis à la masse et le plasma (ici un plasma d'oxygène couleur bleue) qui se forme entre les deux électrodes.

L'électrode polarisée a la forme d'un anneau afin d'avoir la même géométrie que l'enceinte et de ne pas engendrer d'effets de bord. Elle est munie d'une grille en inox 316L, soudée sur l'anneau, qui laisse passer les gaz de précurseur et permet d'obtenir une gaine homogène sur un plan horizontal afin que tous les précurseurs réagissent avec un plasma similaire.

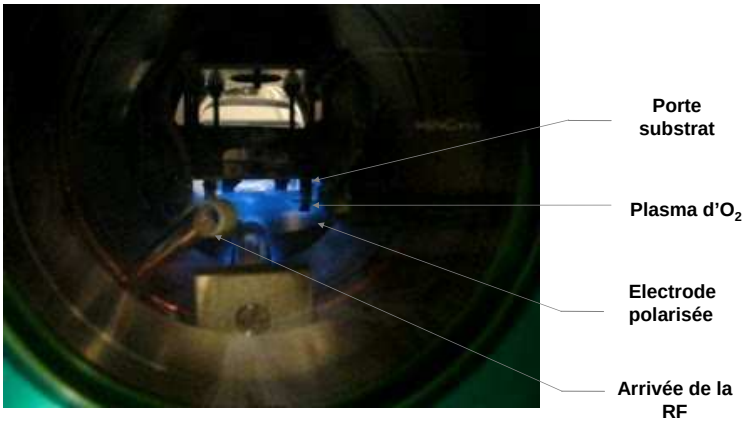


FIG. 2.18 – *Photo montrant l'arrivée de courant connectée à l'électrode polarisée par le générateur RF, le porte-substrat qui est mis à la masse et le plasma (ici un plasma d'oxygène couleur bleue) qui se forme entre les deux électrodes.*

La taille de la grille (4 cm de diamètre) a été choisie afin que la distance entre la grille et le réacteur soit très grande devant la distance inter-électrodes de telle manière que le plasma soit confiné entre les électrodes (électrode inférieure polarisée et le porte-substrat).
La dimension élémentaire des mailles de la grille a été choisie afin que le plasma soit homogène horizontalement donc inférieure à la longueur de Debye que l'on a évaluée à 200 μm. La tôle que l'on a choisie est une grille avec une maille de 106 μm.

SECTION 2.4

Les méthodes de caractérisation

2.4.1 Caractérisations des films par spectroscopie des photoélectrons (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons, autrement nommée XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), est une technique d'analyse de surface particulièrement adaptée à l'analyse des matériaux high κ . En effet, cette technique permet de détecter les éléments chimiques pour des couches d'épaisseur nanométrique. De plus, la profondeur d'analyse d'environ 10 nm permet de sonder l'interface, si l'épaisseur du matériau high κ est de l'ordre de quelques nanomètres. La caractérisation de l'épaisseur, de la nature chimique de l'interface Métal / high κ et de l'analyse en angle variable font de l'XPS, une technique de choix pour la caractérisation de couches d'oxyde high κ ultra-minces. L'XPS a été un outil de caractérisation systèmatique au cours de cette thèse.

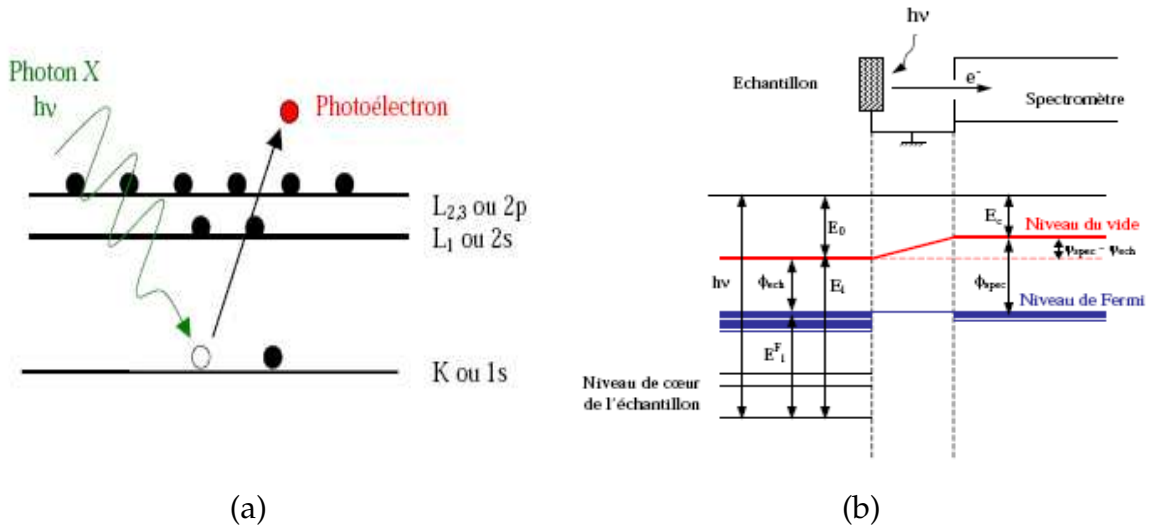
Principe

L'analyse XPS permet une analyse qualitative et quantitative des éléments chimiques situés uniquement à la surface. On irradie la surface avec un faisceau de rayons X mous (1,486 keV pour la source Kα d'aluminium) et monochromatiques.

Tout électron de coeur d'énergie inférieure à l'énergie des rayons X peut être excité. Des électrons de coeur sont émis par effet photoélectrique avec une certaine énergie cinétique (figure 2.19 (a)). La mesure de celle-ci permet de connaître les énergies de liaison des principaux niveaux électroniques des éléments chimiques en exprimant le bilan énergétique en électron-volt :

$$h\upsilon = E_l + E_c + \phi_{spect} \tag{2.7}$$

où h est l'énergie des photons X (énergie connue), E_l est l'énergie de liaison d'un niveau de coeur d'un élément donné (énergie calculée), E_c est l'énergie cinétique du photoélectron (énergie mesurée) et ϕ_{spect} est la différence des travaux de sortie entre la surface de l'échantillon et l'analyseur (énergie constante). Le diagramme énergétique du processus de photoémission qui permet d'obtenir cette égalité est représenté sur la figure 2.19 (b).



(a) (b)

FIG. 2.19 – *Phénomène de photo-émission. (a) Principe de photo-excitation sous l'effet d'un rayonnement X. (b) Diagramme énergétique du processus de photoémission pour un échantillon métallique.*

Le couplage spin-orbite crée une levée de dégénérescence de certains niveaux d'énergie de coeur. Le moment cinétique total J qui est la somme du moment orbital J_0 et du moment de spin J_S peut prendre plusieurs valeurs. Par exemple, le niveau 2p devient un doublet car J peut être égal à 1/2 ou 3/2. On parle alors des niveaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ où l'indice indique la valeur du moment cinétique total J.

L'analyse XPS permet de connaître avec précision les niveaux d'énergie pour tous les éléments de surface. Les énergies de liaison sont spécifiques à chaque élément chimique et sont sensibles à l'environnement chimique c'est-à-dire aux liaisons que réalise l'élément avec ses

voisins.

L'XPS permet donc d'avoir accès à :
- L'identification qualitative et quantitative de tous éléments présents à la surface à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium.
- L'identification de l'environnement chimique que forme chaque élément par analyse des valeurs d'énergie de certains niveaux électroniques. Il peut cependant y avoir des indéterminations.

Les spectres XPS présentent différents types de pics (figure 2.20) dont les principaux sont :
- Les pics des photoélectrons : ils correspondent à l'émission des photoélectrons. Les pics utilisés pour les analyses XPS sont Intenses, étroits et généralement symétriques. Les tables de référence permettent de les identifier.

- Les pics satellites : ils proviennent de l'imparfaite monochromaticité de la source de rayons X. Pour chaque pic majeur, il y a un certain nombre de pics satellites moins intenses situés à plus basse énergie. Des tabulations permettent de les corriger.

- Les pics Auger : ils correspondent à l'émission d'électrons Auger. Le mécanisme d'émission d'un électron Auger correspond à la désexcitation d'un électron des couches supérieures. Ils sont facilement identifiables grâce aux tables.

- Les pics de perte d'énergie : dans certains matériaux, il peut y avoir une perte d'énergie des photoélectrons due à une interaction avec des électrons de surface. Ce pic ressemble à une « bosse » à 20-25 eV au-dessus du pic principal. Pour les diélectriques, le pic n'est pas très intense, mais pour les conducteurs, l'effet est important par interaction avec les plasmons.

- Le fond continu : il provient des collisions inélastiques subies par certains photoélectrons lors de leur parcours dans l'échantillon. Après avoir subi un certain nombre de collisions, les photoélectrons ayant perdu de l'énergie sortent de l'échantillon avec une énergie cinétique plus faible que le pic principal. Ainsi, la détection de ces photoélectrons augmente le signal de fond pour des énergies de liaison supérieures au pic principal. Après plusieurs perte d'énergie, ces électrons forment alors un fond continu.

La profondeur analysée est environ trois fois le libre parcours moyen des photoélectrons, ce qui représente par exemple environ 10 nm pour l'oxyde de silicium. Tout échantillon mis à l'air se couvre d'une couche de contamination de 1 à 2 nm d'épaisseur (hydroxyls, chaîne carbonée,...). Ainsi, la technique XPS est très sensible à la contamination de surface et peut induire un taux de carbone dans le volume analysé typiquement entre 10 et 30 %. L'abrasion ionique *in situ* est souvent utilisée pour éliminer cette couche de contamination. Cependant, cette technique est à proscrire pour des couches ultra-minces à cause des risques de modification significative de la couche en termes d'épaisseur et de nature chimique, créée par le bombardement ionique.

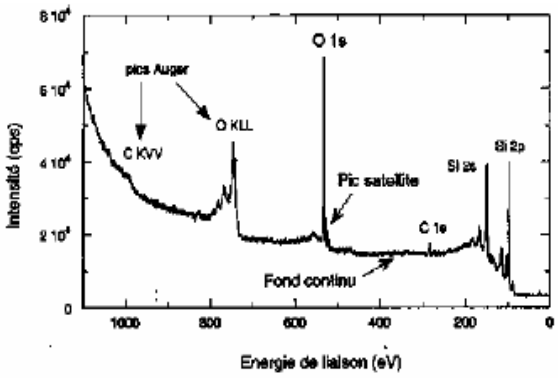


FIG. 2.20 – *Exemple de spectre XPS obtenu pour l'analyse d'une couche épaisse de SiO_2 .*

L'analyse XPS d'échantillons isolants (ce qui est le cas lors de l'analyse de matériaux high κ) induit des effets de charges à la surface. L'émission de photoélectrons laisse des charges positives résiduelles à la surface qui, dans le cas des isolants, ne s'écoulent pas. Ces charges positives créent un potentiel de surface qui ralentit ainsi les photoélectrons et déplace les énergies de liaison vers des valeurs plus élevées. En pratique, on corrige ce déplacement en positionnant un pic de référence à une valeur connue et sûre.

Dans le cas de couches ultra-minces déposées sur silicium, nous avons pris le pic Si 2p du substrat à 99,3 eV comme référence. Dans tous les autres cas, le déplacement a été corrigé en utilisant classiquement le pic C 1s de contamination de surface. Par comparaison entre les différents spectres XPS obtenus, le positionnement du pic C 1s à 285.7 eV est équivalent à la correction faite en utilisant le pic Si 2p du substrat dans le cas de nos échantillons.

Dispositif expérimental

XPS ESCALAB 200 La figure 2.21 présente le schéma de principe de l'équipement XPS utilisé au début de la thèse. La chambre d'analyse XPS est équipée d'une source de photons X, d'un spectromètre de photoélectrons X (Fisons Surface systems ESCALAB 220i) et de deux systèmes de chargement des échantillons. Cette chambre est maintenue sous ultra-vide (autour de 5×10^{-10} mbar). Elle est reliée à une pompe ionique de capacité 300 l/s et à une pompe de sublimation de titane. La conception de la chambre permet d'analyser aussi bien des plaques de silicium de 200 mm de diamètre que des petits échantillons de 1 cm^2.

L'analyse XPS en petit échantillon se fait via un sas d'introduction relié à une pompe turbo-moléculaire de capacité 230 l/s assurant un vide secondaire limite de 2×10^{-8} mbar. Une fois le sas sous vide, l'échantillon peut être transféré sur un micromanipulateur placé dans la chambre d'analyse. Ce manipulateur permet alors de déplacer l'échantillon suivant les trois axes x, y et z.

Le porte-échantillon peut aussi pivoter autour de l'axe de transfert pour réaliser des études angulaires. Le sas est équipé d'un canon à ions Ar^+ pour nettoyer les surfaces par bombardement ionique. Les décapages ioniques sont réalisés généralement avec une tension d'accélération de 1.5 keV à une pression de 2×10^{-6} mbar pendant 30 s.

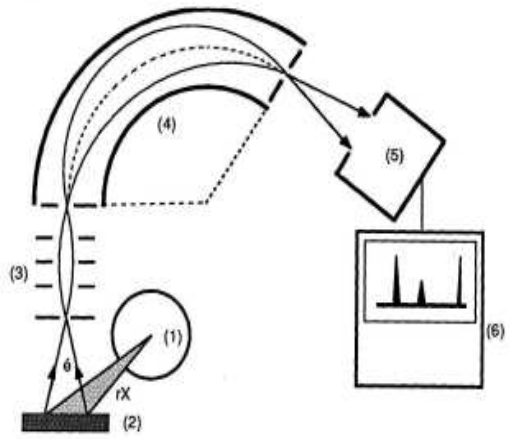


FIG. 2.21 – *Schéma de principe de l'analyse XPS. (1) Tube à rayons X, (2) Echantillon, (3) Système de focalisation électronique, (4) Spectromètre, (5) Détecteur à électrons (channeltron), (6) Système d'acquisition et de traitement des données.*

L'émission de rayons X est obtenue par bombardement d'une anode métallique d'aluminium avec des électrons énergétiques à 15 keV. Le spectre d'émission est constitué d'un large fond continu où se détache une raie d'émission très intense caractéristique, la raie Al K α à 1486.6 eV. Cette source n'est pas monochromatisée.

L'analyseur qui permet une sélection en énergie des photoélectrons, est constitué de deux électrodes hémisphériques de 150 mm de rayon moyen. La différence de potentiel entre ces deux électrodes définit l'énergie de passage des électrons. Seuls les électrons ayant une énergie cinétique comprise dans un intervalle d'énergie centré sur cette énergie de passage arriveront au détecteur. Cette énergie de passage conditionne la résolution en énergie. Pour nos analyses, cette énergie de passage a été fixée à 20 eV pour avoir un bon compromis entre la résolution et l'intensité. A la sortie de l'analyseur se trouve un détecteur multiplicateur de type « channeltron » qui permet de créer des électrons secondaires directement exploitables par le système d'acquisition.

La taille de la zone analysée est déterminée par une série de lentilles électrostatiques contrôlées par le système d'acquisition et d'iris contrôlés mécaniquement. Une résolution spatiale de l'ordre de $150\ \mu m$ peut être atteinte selon le réglage des lentilles et des iris.

XPS THETA 300 Au cours de la deuxième année de thèse a été mis en place une nouvelle chambre XPS, la THETA 300 de THERMOFISHER, connectée à un réacteur de gravure 300 mm d'Applied Materials et une valise Adixen comme montré sur la figure 2.22. Cette

dernière permet le chargement sous vide de substrat de 200 et 300 mm et le déplacement toujours sous vide la valise Adixen d'un réacteur à un autre doté du système de chargement adéquat. Le but à terme est de disposer dans le futur d'une chambre de dépôt qui possède un tel système de chargement afin de transférer la valise Adixen contenant la plaque à analyser de la chambre de dépôt directement vers l'XPS. Cela permettrait des analyses pseudo in situ des couches déposées et de ne pas avoir de contamination de la pollution surfacique lors des analyses XPS.

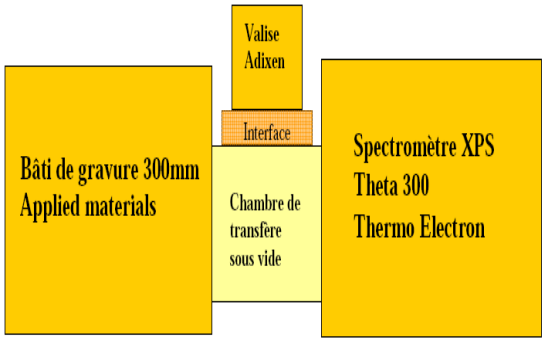
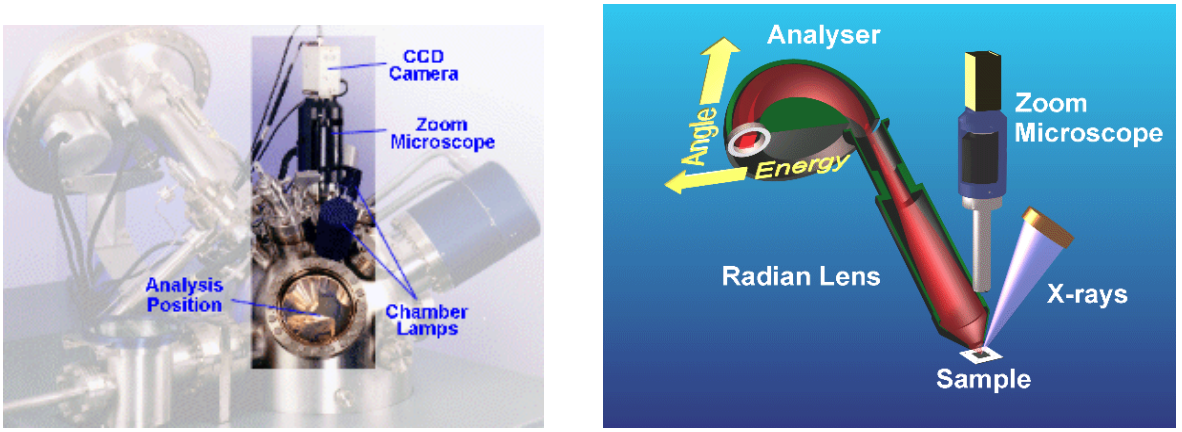


FIG. 2.22 – *Schéma de principe montrant la connexion entre la chambre XPS Theta 300 d'une part et la valise Adixen ainsi qu'un bâti de gravure d'autre part.*

La figure 2.23 (a) montre une photographie de la chambre XPS. Le dispositif possède une caméra CCD qui permet le positionnement très précis de la zone à analyser. On peut coller plusieurs petits échantillons sur une même plaque de silicium de 200 ou 300 mm avec du kapton ou de la laque d'argent (lorsque l'on veut le même contact électrique identique pour tous les échantillons) afin d'analyser tous les échantillons de manière automatique. Tous les réglages se font à l'aide du logiciel Avantage.

Le dispositif présente également un canon ionique d'ions Ar+ permettant de faire de l'abrasion ionique afin d'enlever la couche de pollution surfacique. Il est même possible de graver automatiquement une couche et de faire des analyses XPS successives après chaque gravure, bien que ce type d'analyse soit délicate à analyser.

La source utilisée est monocromatique et correspond à la raie K α de l'aluminium à 1486.6 eV. La figure 2.23 (b) montre le principe de fonctionnement qui diffère des autres types d'XPS puisque l'analyseur est doté d'un détecteur 2D qui permet, en une seule acquisition, d'obtenir différents angles (8, 16, 32,...). Cela permet de faire des analyses à angle variable en gagnant beaucoup de temps puisqu'une seule acquisition suffit. Le fonctionnement précis du système ne peut pas être décrit ici car il est confidentiel. C'est cette chambre qui a été utilisée à partir de la deuxième année de thèse.



(a) (b)

FIG. 2.23 – *(a) Photos montrant la chambre XPS THETA 300 et (b) le principe de l'XPS avec un analyseur 2D qui permet d'effectuer une analyse angulaire en une seule acquisition.*

Le déplacement chimique

L'énergie d'un niveau varie légèrement selon la nature des liaisons entre atomes. L'étude de ce déplacement permet de déterminer les différents types de liaisons d'un atome. Au premier ordre, le déplacement est proportionnel au transfert de charge de la liaison chimique entre l'atome et son voisin et ainsi la discrimination des états de liaisons d'un même élément chimique est possible.

La connaissance des électronégativités permet, dans une certaine mesure, de prédire le déplacement énergétique observé sur les spectres XPS pour un élément donné, en suivant les règles simples suivantes illustrées sur la figure 2.24 :

- Le déplacement chimique (au maximum de quelques électron-volts) est identique pour tous les niveaux électroniques d'un atome.
- Le déplacement d'un niveau vers les plus hautes énergies de liaisons est dû à un atome voisin B plus électronégatif que l'atome principal A. De même, le déplacement vers les plus basses énergies de liaisons est dû à un atome voisin B moins électronégatif.
- Les effets des différents voisins B de l'atome A sont additifs. Ainsi, le déplacement sera d'autant plus important que le nombre de voisins électronégatifs sera important.

Détermination de la composition chimique

La quantification est possible car l'intensité d'un pic photoélectrique d'un élément A (I_A) est proportionnelle à sa concentration n_A :

$$I_A = n_A \cdot S_A \tag{2.8}$$

S_A, appelé facteur de Scofield, est propre à chaque élément et à chaque niveau électronique. Le facteur de Scofield, généralement assimilé à une section efficace de photoémission, est en fait le produit de facteurs instrumentaux et de facteurs physiques. Le facteur de Scofield de référence, égal à 1, est celui du niveau 1s du carbone.

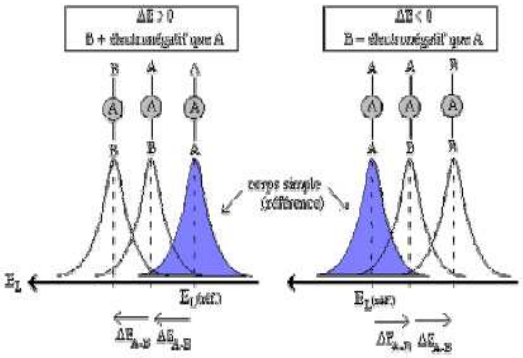


FIG. 2.24 – *Principe du déplacement chimique en fonction de l'électronégativité de l'atome voisin B.*

La quantification XPS n'est pas absolue, mais relative par rapport à un élément pris comme étalon interne. Elle mesure les rapports stoechiométriques en pourcentage atomique. La reproductibilité de la quantification est de 3 % et la précision de l'ordre de 20 à 30 %. Même si l'imprécision sur les valeurs absolues des concentrations est importante, les variations relatives de celles-ci sont précises.

Pour réaliser la quantification des éléments, le traitement des spectres se fait en 3 étapes :

La détermination de la ligne de base : les signaux XPS reposent sur un fond spectral important dû aux électrons qui ont subi des chocs inélastiques avant de sortir de l'échantillon. Ce fond spectral n'est pas à prendre en compte pour la quantification. Le retrait du fond spectral se fait en utilisant la méthode dite de Shirley [38]. Cette procédure est très largement adoptée dans la pratique.

La décomposition spectrale : il s'agit de simuler avec des pics élémentaires la forme de l'enveloppe spectrale obtenue expérimentalement. Chaque pic élémentaire répond à un certain nombre de paramètres qui sont : la position en énergie, la hauteur du pic, la largeur à mi-hauteur (FWHM pour Full Width Half Maximum) et la forme (gaussienne, lorentzienne ou combinée). Pour certains pics, des restrictions précises doivent être respectées par rapport aux données de la littérature. De plus, les pics d'un doublet doivent avoir les caractéristiques suivantes données par la littérature et la théorie : même largeur à mi-hauteur, même forme, un écart en énergie et un rapport d'aire entre les deux pics. Une simulation permet d'ajuster les paramètres des pics (logiciels : Eclipse v3.1 et Avantage). Il faut toujours vérifier que la solution trouvée soit réaliste.

La quantification : une fois le traitement des spectres réalisé, la proportion atomique d'un élément A, parmi un ensemble d'éléments chimiques, est donnée par :

$$C_A = \frac{I_A/S_A}{\sum(I_k/S_k)} \tag{2.9}$$

La somme des concentrations de tous les éléments est égale à 100%. La précision des mesures est de $\pm$ 20% sans étalonnage, mais peu atteindre $\pm$ 5% en tabulant les facteurs de Scofield après analyse d'un échantillon témoin épais.

Estimation d'épaisseur à l'aide du pic Si 2p

Afin d'estimer les épaisseurs de SiO_2 ou d'une couche interfaciale localisée sur le substrat Si, nous avons utilisé la région Si 2p. La décomposition spectrale de la région Si 2p est réalisée à l'aide de cinq contributions représentatives des différents états d'oxydation du Si (Si^0, Si^{1+}, Si^{2+}, Si^{3+} et Si^{4+}). Ces contributions sont distantes d'environ 1 eV et présentent une largeur à mi-hauteur croissante. Les caractéristiques de chaque contribution (position, largeur à mi-hauteur et forme du pic) sont données dans le tableau 2.2 (ces valeurs sont extraites de la référence [39]). Le pic (qui est en fait un doublet causé par le couplage spin orbite) provenant du substrat Si (noté Si^0) est localisé à 99,3 eV.

L'épaisseur du SiO_2 est généralement calculée à partir de la formule suivante [40] :

$$t_{oxyde} = \lambda_{ox} \cdot sin(\theta) \cdot ln(\frac{R}{R^{\infty}} + 1) \tag{2.10}$$

où θ est l'angle de photoémission (considéré par rapport à la surface), R est le rapport A_{ox}/A_{Si} de l'échantillon (A_{Si} étant l'aire associée à la contribution Si_0 et A_{ox} la somme de toutes les aires associées aux contributions du Si oxydé (Si^0, Si^{1+}, Si^{2+}, Si^{3+} et Si^{4+})), R^{∞} est le rapport A_{ox}/A_{Si} dans le cas d'un oxyde thermique épais et d'un substrat Si vierge d'oxyde. λ_{ox} est le libre parcours moyen des photoélectrons Si 2p dans Si et SiO_2 (en supposant aucun effet de diffusion élastique).

La valeur de 3,6 nm a été utilisée pour λ_{ox} dans ce travail pour le calcul de l'épaisseur de SiO_2 . Cette valeur a été vérifiée à l'aide d'oxydes thermiques tabulés en épaisseur.

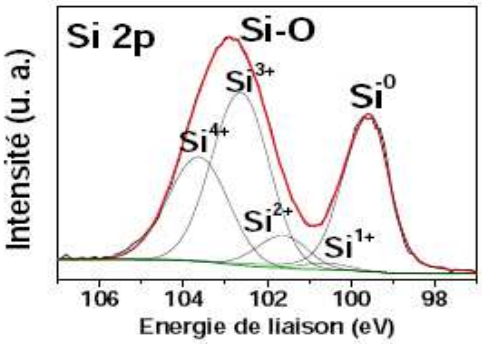


FIG. 2.25 – *Exemple d'ajustement de la région Si 2p. Les valeurs utilisées pour effectuer les ajustements (position, largeur à mi-hauteur et forme des pics) sont données dans le tableau 2.2.*

Etat d'oxydation	Energie de liaison	Largeur à mi-hauteur	Forme du pic Lorentzien/Gaussien
Si^{0}	99,3	0,9	25 %
Si^{1+}	100,3	1,0	0 %
Si^{2+}	101,1	1,2	0 %
Si^{3+}	102-102,3	1,3-1,5	0 %
Si^{4+}	103,3	1,4	0 %

TAB. 2.2 – *Caractéristiques de chaque contribution de la région Si 2p (Energie de liaison, largeur à mi-hauteur, forme du pic) utilisées pour ajuster le pic Si 2p [39].*

Analyse à angles variables

La profondeur d'analyse XPS communément admise où 95 % du signal XPS est collecté est donnée par l'équation suivante :

$$d = 3\lambda \cdot sin\theta \tag{2.11}$$

où d est la profondeur d'analyse en nm, λ est le libre parcours moyen des photoélectrons, θ est l'angle d'analyse par rapport à la surface.

Ainsi, plus l'angle d'analyse diminue et plus la profondeur analysée sera faible. C'est pourquoi, aux faibles angles, les contributions de surface sont amplifiées par rapport aux contributions de volume. La méthode est intéressante pour avoir une répartition qualitative en profondeur des différents types de liaisons.

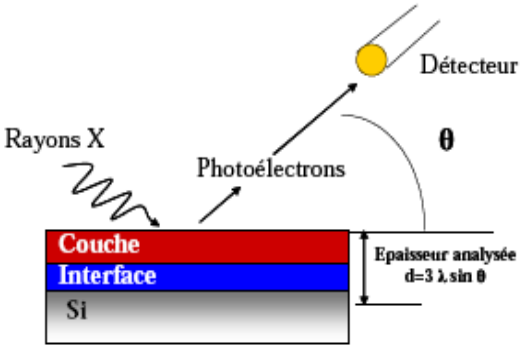


FIG. 2.26 – *Schéma de principe de l'analyse angulaire. Pour les analyses aux faibles angles θ, les contributions de surface sont accentuées par rapport aux contributions de volume.*

2.4.2 Spectroscopie infrarouge (FTIR)

Principe Cette technique de spectroscopie par faisceau infrarouge est appelée FTIR (Fourier Transformed Infra Red). Cet outil de caractérisation, simple à mettre en oeuvre, permet d'analyser en volume et en surface la nature des liaisons chimiques d'un matériau déposé sur un substrat peu absorbant.

L'échantillon est soumis à un rayonnement infrarouge (IR) soit en transmission, soit en réflexion (mode ATR). Les molécules vont être excitées et vont absorber une partie de l'énergie lumineuse. La fréquence de vibration moléculaire à laquelle l'énergie lumineuse est absorbée est fonction de l'environnement chimique des liaisons, de la masse des atomes mis en jeu et de la nature des liaisons. On mesure l'absorbance donnée par la formule suivante :

$$A = log\frac{1}{T} \tag{2.12}$$

où T est la transmittance égale à I_t/I_0 avec I_0 et I_t les intensités incidentes et transmises.

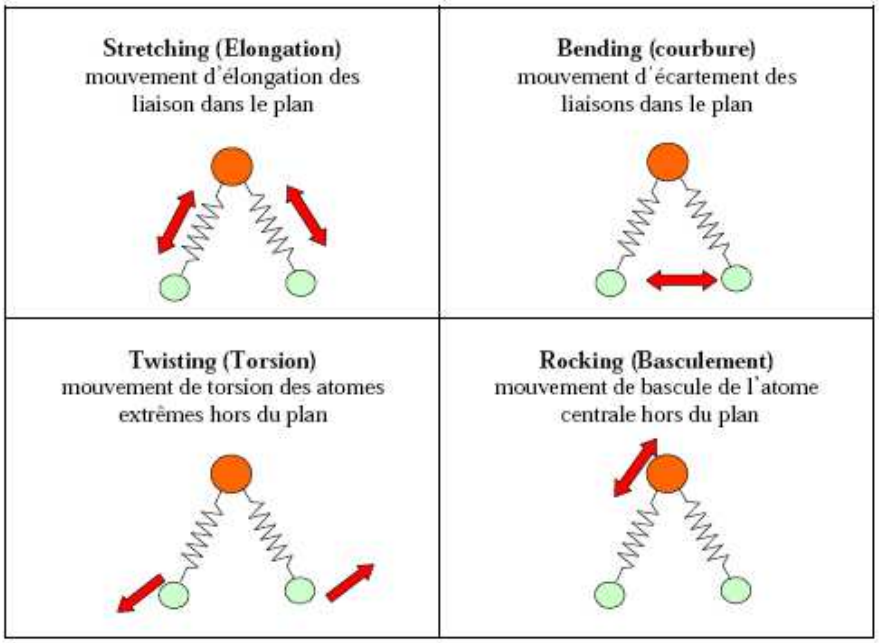


FIG. 2.27 – *Les différents modes de vibrations détectés par la spectroscopie infrarouge.*

Il existe plusieurs types de mouvements de vibrations qui donnent des absorptions à différents nombres d'onde. Les modes de vibrations se classent en 4 catégories et sont décrits sur la figure 2.27. A partir du spectre en absorption, il est possible de déduire des informations sur les liaisons chimiques présentes dans le film.

Il existe plusieurs variantes de l'analyse FTIR. Celle utilisée généralement pour caractériser les couches ultra-minces est la méthode dite de réflexion totale atténuée (ATR pour Attenued Total Reflection) (figure 2.28).

La surface à étudier est plaquée contre la base d'un prisme. L'espace d'air de quelques nanomètres entre le prisme et l'échantillon amplifie le champ électrique parallèlement au plan d'incidence du faisceau (polarisation p). Un spectre avec le prisme de Ge seul est mesuré pour obtenir le spectre de référence. Ensuite, l'acquisition du spectre avec l'échantillon est effectuée.

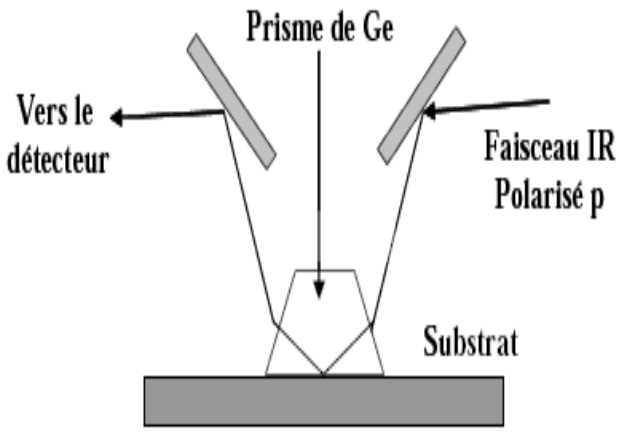


FIG. 2.28 – *Les différents modes de vibrations détectés par la spectroscopie infrarouge.*

Le domaine spectral est limité par la transparence du prisme. Avec le prisme en germanium utilisé, le domaine spectral varie entre 600 et 4500 cm^{-1}. Cette méthode permet de caractériser des surfaces (jusqu'à 50 nm de profondeur) et ne nécessite pas d'échantillon de référence. La quantification est possible mais délicate.

Il est délicat de comparer deux spectres ATR effectués lors de deux séries de mesures différentes en terme d'amplitude du signal, du fait de l'évolution de la contamination du prisme et du taux d'humidité de l'air situé entre le prisme et l'échantillon.

Appareillage Le spectromètre utilisé est le modèle IFS 55 commercialisé par Bruker. Le système utilise un interféromètre de Michelson pour moduler les intensités de toutes les longueurs d'onde du spectre IR. Il est équipé d'un détecteur HgCdTe refroidi à l'azote liquide.

Les spectres infrarouges obtenus ont été réalisés avec en moyenne 500 acquisitions et une résolution de 4 $^{-1}$. Les mesures et les analyses des spectres ont été effectuées avec l'aide de N. Rochat du CEA/LETI.

2.4.3 Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie est une technique optique de mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface. Elle permet de déterminer l'indice optique du matériau analysé et certaines caractéristiques d'une structure multicouche telles que l'épaisseur, les compositions et l'état des interfaces.

Les atouts de cette technique sont son caractère non destructif, la mesure d'une gamme large d'épaisseurs (du nm au mm) et la possibilité de contrôler en temps réel les procédés de gravure ou de croissance de couche. Par contre, l'ellipsométrie ne renseigne pas sur la nature chimique des matériaux analysés.

La lumière d'une lampe au Xénon est polarisée rectilignement grâce à un polarisateur. Un modulateur modifie l'état de polarisation pour obtenir une onde polarisée elliptiquement. Cette onde se réfléchit sur l'échantillon, passe à travers un analyseur avant de traverser un monochromateur. Le signal est ensuite analysé par un photodétecteur. Nous renverrons à la référence [41] pour une description précise de la technique.

2.4.4 La Microscopie électronique en transmission

La Microscopie électronique en transmission (TEM pour Transmission Electron Microscopy) consiste à envoyer un faisceau d'électrons de quelques centaines de keV d'énergie sur un échantillon aminci (lame).

A la sortie de la lame mince, nous observons un faisceau transmis et des faisceaux diffractés par les plans cristalligraphiques de l'échantillon placés dans les conditions de diffraction de Bragg.

La caractérisation par TEM permet une analyse morphologique, une différenciation des couches, une mesure précise de l'épaisseur et une étude par diffraction électronique de la structure cristalline du film. Elle permet aussi de visualiser les défauts cristallins.

Les lames ont été préparées par une technique de « cross section » classique [42] (figure 2.29) :

- Collage face contre de deux morceaux de l'échantillon avec de la colle M-Bond, polymérisation de la colle à 170 °C pendant 20 min.
- Découpage en barreaux de 3 mm de longueur et de 1 mm de section.
- Amincissement mécanique par polissage sur disques diamantés jusqu'à une épaisseur de 20-30 μm.
- Amincissement par un faisceau d'ions basse tension (3-3,2 kV) à la température ambiante.

La préparation des lames peut aussi se faire par FIB (Focus Ion Beam) pour des substrats présentant des motifs. Le FIB est un équipement capable de creuser localement le substrat par bombardement d'ions galium énergétiques à la surface de l'échantillon. L'avantage de ce mode de préparation est la possibilité de choisir exactement la zone d'analyse.

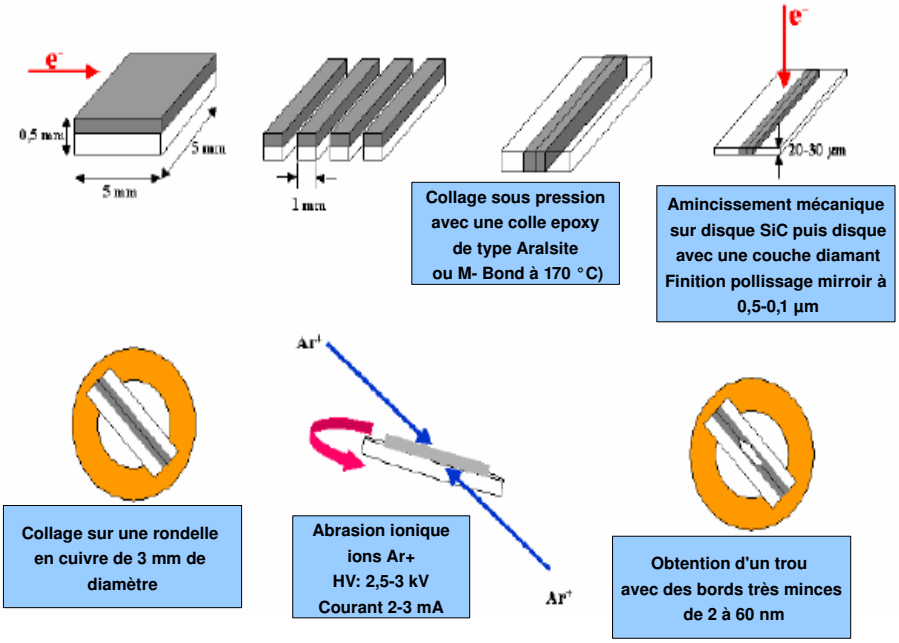


FIG. 2.29 – *Préparation des échantillons TEM (section transverse par amincissement ionique).*

2.4.5 La technique de diffraction des rayons X (XRD)

La technique de diffraction X (XRD pour X-Ray Diffraction) est utilisée pour étudier la structure cristallographique des matériaux.

La technique consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ et d'incidence θ sur l'échantillon et à observer la diffraction sur les plans cristallographiques. Cette analyse permet d'étudier la structure cristalline des échantillons.

Selon la loi de Bragg, il n'existe que certaines valeurs de λ et θ pour lesquelles les plans réticulaires (hkl) du matériau vont engendrer une réflexion du faisceau incident. La loi de Bragg s'exprime par la relation suivante :

$$2d_{hkl}sin\theta = n\lambda \tag{2.13}$$

où d est la distance inter-réticulaire, θ est l'angle d'incidence des rayons X, n est l'ordre de la diffraction et λ est la longueur d'onde des rayons X.

Pour obtenir les conditions de diffraction, on peut fixer l'un ou l'autre des deux paramètres λ et θ (méthode de Laue avec un faisceau polychromatique et méthode du cristal tournant).

Les analyses ont été effectuées en incidence rasante avec un angle fixe de 0,5° et l'échelle de 2θ variant de 10 à 100°. Ces analyses ont été réalisées par Hervé Roussel du LMGP.

2.4.6 Spectrométrie de masse des ions secondaire (SIMS)

C'est une technique de haute sensibilité (généralement dans la gamme du ppm) qui fournit une analyse de l'échantillon en profondeur.

Le principe de la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS pour Secondary Ion Mass Spectroscopy) repose sur la pulvérisation des atomes de la surface d'un échantillon par bombardement d'un faisceau d'ions primaires de faible énergie (Cs,O, Ar, Xe). Une partie des atomes éjectés est ionisée.

Ces ions secondaires (positifs ou négatifs) ont des rapports masse/charge caractéristiques. Leur analyse par spectrométrie de masse permet de connaître la nature des espèces de surface. Cette technique permet de déterminer les profils de tous les éléments dans le volume de la couche.

Les analyses ont été réalisées à partir d'un faisceau d'ion primaire Cs^+ d'énergie 2 kV (angle d'incidence de 50 °). Les signaux des ions secondaires produits par le bombardement de surface (ions du type M-Cs^+ et M-Cs^{2+}, où M représente les éléments de l'échantillon) sont détectés avec un analyseur CAMECA IMS-5f [43]. Les ions M-Cs^+ sont utilisés pour détecter les éléments électropositifs (comme l'yttrium ou le titane), alors que les ions M-Cs^{2+} sont plutôt utilisés pour les éléments électronégatifs (comme l'oxygène ou l'azote).

2.4.7 Microscopie à force atomique (AFM)

Cette technique (appelée AFM pour Atomic Force Microscopy) permet une analyse topographique extrêmement fine des surfaces à l'échelle nanométrique.

Des forces s'exercent entre les atomes de la pointe sonde de taille micrométrique et ceux de la surface à analyser quand la distance qui les sépare est de l'ordre de quelques angströms. Elles subissent des variations qui sont détectées par une pointe extrêmement fine et qui engendrent une déflexion du levier porteur de la pointe, proportionnelle à la force exercée.

Cette déflexion peut être mesurée à l'aide d'une diode laser. En chaque point de la surface analysée, le faisceau laser est réfléchi sur le dessus du levier et il est analysé par un détecteur de position.

A partir d'une image topographique de la surface réalisée en mode balayage, nous pouvons évaluer la rugosité de l'échantillon par l'intermédiaire de la valeur de l'écart quadratique moyen des hauteurs mesurées, exprimée en écart quadratique moyen (rms).

2.4.8 Les caractérisations électriques

Les oxydes high κ doivent être caractérisés électriquement par des mesures du type capacité-tension (C-V) et courant-tension (I-V). Nous avons utilisé un système de caractérisation « sous pointe » pour les mesures électriques des structures MIM. Ce système connecte

le banc à mesurer et les échantillons en utilisant des pointes posées sur l'échantillon. L'échantillon est positionné directement sur le porte-substrat à l'aide d'un système d'aspiration. Les mesures C-V et I-V sont réalisées sur le même banc de mesure (CEA/LETI).

Elaboration de l'électrode supérieure

Les électrodes supérieures sont réalisées à partir de plots d'or par évaporation à travers un masque. Des électrodes de quatre tailles différentes sont ainsi obtenues ($S_1 = 0,354\times10^{-2}$, $S_2, = 0,694 \times 10^{-2}$, $S_3 = 1,71 \times 10^{-2}$ et $S_4 = 2,78 \times 10^{-2}$, surfaces exprimées en mm^2). L'élaboration des électrodes est réalisée rapidement après dépôt.

Caractérisation capacité-tension (C-V) Contrairement aux structures MOS, seul le régime d'accumulation est présent pour les capacités MIM (Métal-Isolant-Métal). Ainsi, la capacité devrait rester constante en fonction de la tension appliquée (ce qui n'est pas le cas comme nous l'avons vu au chapitre 1).

L'ensemble des caractérisations C-V a été effectué avec le capacimètre « HP 4284 A precision LCR meter » qui est piloté par ordinateur. La fréquence de mesure peut varier de 100 Hz à 1 MHz.

Toutes les mesures C-V ont été réalisées avec l'électrode supérieure mise à la masse, la variation de potentiel étant effectuée sur l'électrode inférieure.

Caractérisations courant-tension (I-V) Les mesures de courant permettent de quantifier le caractère isolant d'une couche mince, en appliquant une tension sur l'électrode supérieure cette fois. Les courants de fuite peuvent être de plusieurs natures. Citons par exemple : saut de barrière (courant de type Schottky), saut de piège en piège (courant de type Frenkel-Poole) ou effet tunnel (courant de type Fowler-Nordheim). Chacun de ces mécanismes évolue différemment selon la tension et la température pour une épaisseur de film donnée. Il est donc possible de les identifier pour avoir par la suite des informations sur le film.

Nous traçons en général la densité de courant J (en divisant par la surface des électrodes) en fonction de la tension. A partir de cette caractéristique, nous en déduisons le courant de fuite (pour une tension donnée) et la tension de claquage V_c. Si l'épaisseur du film est connue, il est possible de connaître le champ de claquage Ec.

L'ensemble des caractérisations de courant a été effectué sur l'appareillage « HP 4156 A meter ».

CHAPITRE

3

Optimisation du procédé

DANS ce chapitre sont réunis les principaux résultats que j'ai obtenus en essayant d'améliorer les différents procédés de dépôt que j'ai eu à ma disposition au cours de ma thèse. J'ai commencé mon doctorat sur le réacteur MOCVD PLANAR 200 de chez Trikon avec une assistance plasma optimisée pour l'élaboration de films d'oxyde d'yttrium. J'ai mené pendant le début de ma thèse une étude concernant le solvant utilisé pour dissoudre le précurseur d'yttrium et une autre sur des traitements post-dépôt. Suite à de nombreuses pannes du système de dépôt et à un arrêt définitif du réacteur par le CEA-LETI, j'ai basculé sur un réacteur MOCVD sans assistance plasma où j'ai dû réoptimiser les conditions de dépôt et essayer plusieurs types de substrats afin d'obtenir des propriétés électriques satisfaisantes. Enfin, j'ai moi-même implanté une assistance plasma RF dans ce réacteur afin de diminuer la température de dépôt.

SECTION 3.1

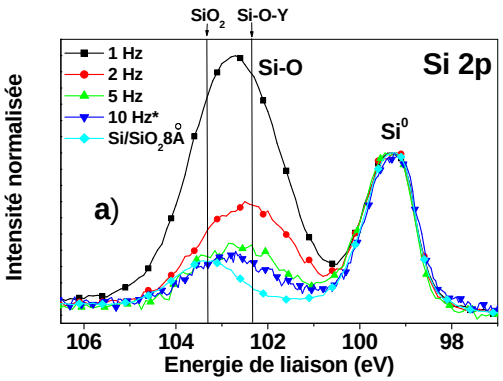
Dépôts par PE-MOCVD basse fréquence (Trikon 200 mm)

3.1.1 Rôle du solvant

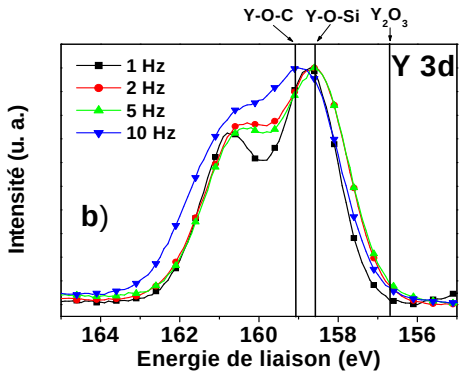
Pendant la thèse de Christophe Durand [1], les dépôts d'oxyde d'yttrium ont été effectués avec un solvant de cyclohexane. Cependant le flux de précurseur injecté varie pendant le dépôt avec ce solvant ce qui pose un problème pour le contrôle de l'épaisseur des couches. C'est la raison pour laquelle nous avons utilisé de l'octane à la place du cyclohexane. Ainsi dans cette étude, nous avons étudié l'influence du solvant sur la composition chimique du dépôt ainsi que sur le flux de précurseur injecté durant le procédé.

Dépôts avec un solvant de cyclohexane

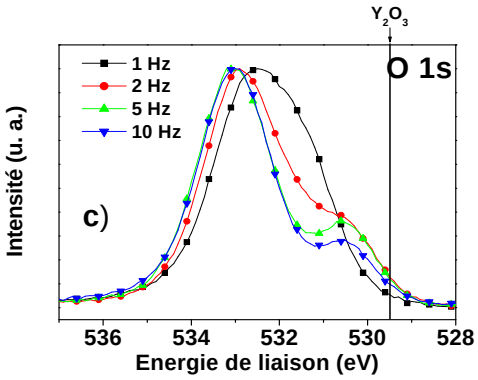
Analyses XPS sur silicium La figure 3.1 montre les régions Si 2p (a), Y 3d (b) et O 1s (c) des analyses XPS pour un substrat vierge de silicium avec 8 Å de SiO_2 et des dépôts d'oxyde d'yttrium sur substrat de silicium avec un solvant de cyclohexane à différente fréquence d'injection 1, 2, 5 et 10 Hz.



(a)



(b)



(c)

FIG. 3.1 – *Caractérisations XPS des dépôts de Y_2O_3 sur sustrat de silicium en utilisant un solvant de cyclohexane.*

Sur la région Si 2p, on peut observer le pic de silicium massif à 99,3 eV sur lequel tous les spectres ont été calés en énergie. A plus haute énergie vers 103 eV, on peut noter le pic Si-O composé majoritairement d'une composante de silicate (Si^{3+}) à 102,3 eV et d'une composante Si^{4+} à 103,3 eV correspondant aux liaisons Si-O dans SiO_2 . Nous pouvons constater qu'à 1 Hz, le pic Si-O est très important, preuve qu'il se forme une épaisse couche d'interface de SiO_2 et de silicate. Puis, lorsque l'on augmente la fréquence d'injection, on diminue fortement le pic à 103 eV correspondant à la couche d'interface de SiO_2 .

Sur la région Y 3d, on peut noter que le doublet correspondant au couplage spin orbite $d_{5/2}$ et $d_{3/2}$ dépend de la fréquence d'injection. A basse fréquence la position du pic Y $3d_{5/2}$ à 158,6 eV est cohérente avec des liaisons de type silicate d'yttrium. Pour des fréquences d'injection plus élevées, la séparation du doublet Y 3d est de moins en moins prononcée, prouvant ainsi que l'yttrium est dans un environnement de liaisons de plus en plus varié (Y-O-C et Y-O-Si). Comme le pic Y 3d se décale vers une énergie de liaison plus élevée lorsque la fréquence augmente, les liaisons Y-O- C semblent devenir de plus en plus présentes dans le film, au détriment des liaisons silicates. En effet, l'élément C est plus éléctronégatif que l'élément Si (respectivement 2,55 et 1,90 sur l'échelle de Pauli). Ainsi, le déplacement vers les hautes énergies de liaison du pic Y 3d est plus important pour les liaisons du type Y-O-C que pour celles du type Y-O-Si.

Sur la région O 1s, la forme du pic d'oxygène change progressivement avec la fréquence d'injection. Pour les hautes fréquences (5 et 10 Hz), deux pics sont bien distinctement séparés. Le premier localisé à 533 eV correspond à l'énergie de liaison de trois contributions : liaisons Si-O du SiO_2 , liaisons O-C présentes dans la couche déposée et liaisons dues à la pollution surfacique. La forme et la hauteur de ce pic résultent de la somme de ces trois contributions. Le second pic à 530,6 eV est attribué principalement aux liaisons Y-O- C. Concernant l'échantillon élaboré à 1 Hz, un large pic O 1s est observé. Il est aussi constitué de la contribution à 533 eV et d'une autre contribution localisée à 531,5 eV attribuée à des liaisons silicates Y-O-Si, confirmant ainsi les observations faites dans les régions Si 2p et Y 3d.

Variation du flux de solution de précurseur durant le dépôt Durant un dépôt d'oxyde d'yttrium, nous avons noté des variations du flux de solution de précurseurs au cours du temps. Nous avons mesuré le taux d'injection c'est à dire la hauteur de tube de solution injectée divisée par le nombre de gouttes injectées dans l'évaporateur. Connaissant la fréquence d'injection, on peut aisément calculer le flux de précurseur injecté :

$$\phi = \frac{h}{n} \cdot \nu \tag{3.1}$$

où h est la hauteur de tube de solution de précurseurs, n le nombre de gouttes injectées et ν la fréquence d'injection.

Les résultats sont donnés à la figure 3.2. On peut constater que le flux est constant pendant 400 à 500 s au début du dépôt, puis chute et est pratiquement divisé par deux. Ce problème a déjà été recontré par M. Rosina [32] qui a montré qu'il s'agissait de bulles d'argon qui provoquent une injection de la solution de précurseur plus rapide au début du dépôt (surpression). Cette diminution du flux pose plusieurs problèmes :

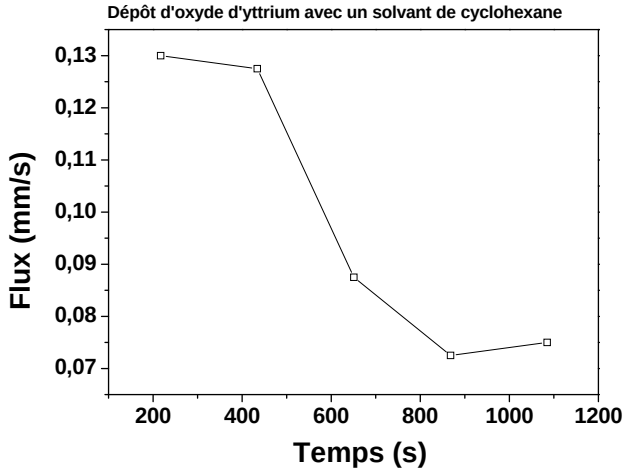


FIG. 3.2 – *Cette figure montre les variations du flux de solution injectée au cours du dépôt.*

1. Un problème de contrôle de l'épaisseur. Si le flux n'est pas constant au cours du dépôt (le taux d'injection varie), la quantité de solution (en mm de tube à essai) n'est plus proportionnelle à l'épaisseur d'oxyde déposée. On ne peut donc pas prévoir l'épaisseur de la couche. En pratique, ce n'est pas aussi catastrophique que cela puisque la variation du flux de précurseur au cours du dépôt est reproductible. En d'autres termes, le flux varie toujours de la même manière (même valeur et même variation) durant le dépôt.
2. Un problème sur le contrôle de la nature du film. En effet, si le flux diminue cela revient à injecter la solution de précurseur moins rapidement. Cela aboutit à la même conséquence que la diminution de la fréquence d'injection. Or, nous avons vu qu'une variation de la fréquence d'injection a une répercussion sur la nature de la couche d'oxyde déposée puisque nous avons observé qu'à haute fréquence la nature des liaisons est de type Y-O-C et qu'à basse fréquence elle est de type silicate d'yttrium Y-O-Si.

Un défaut d'injection est facilement détectable par analyse de la lumière du plasma. En effet, les spectres OES sont modifiés selon le taux d'injection pour une fréquence d'injection donnée. Sur la figure 3.3, nous pouvons voir que lorsque le taux d'injection diminue, l'intensité du pic à 288 nm correspondant à l'émission de CO^{2+} augmente par rapport aux contributions latérales à 280 et 295 nm. Lorsque l'on peut disposer de cette technique d'analyse (cela a été le cas sur le réacteur Planar 200 de chez Trikon), le contrôle de la qualité du dépôt est amélioré grâce au contrôle de l'injection au cours du dépôt.

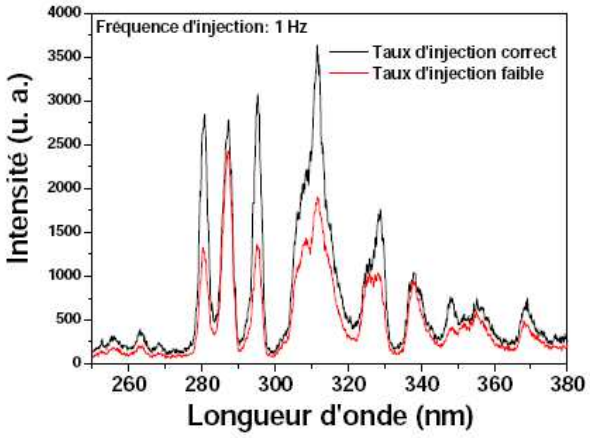


FIG. 3.3 – *Spectres OES d'un échantillon avec un taux d'injection correct et un autre avec un taux d'injection faible.*

Conclusions Nous avons analysé des dépôts d'oxyde d'yttrium pour plusieurs fréquences d'injection avec du cyclohexane comme solvant. Nous avons vu qu'à basse fréquence d'injection la nature des liaisons est de type silicate d'yttrium alors qu'à plus haute fréquence les liaisons sont de type Y-O-C. Nous avons également mis en évidence que durant le dépôt d'oxyde d'yttrium le flux de solution injectée diminue.

Il est donc nécessaire d'essayer de limiter ce phénomène. Nous avons étudié le rôle du solvant dans le contrôle du flux injecté. D'autres groupes de travail (STMicroelectronics) utilisent l'octane comme solvant qui donne un flux de précurseur constant au cours du dépôt.

Dépôts avec un solvant d'octane

Afin de changer de solvant pour les dépôts d'oxyde d'yttrium en PE-MOCVD par injection pulsée, notre choix s'est porté sur le n-octane qui semblait donner de bons résultats en terme de contrôle des dépôts. Le n-octane est un solvant chimique inerte à chaîne carbonée linéaire de formule brute C_8H_{18} ne contenant pas d'atome d'oxygène qui pourrait provoquer la décomposition du précurseur en solution.

Analyses XPS sur silicium Sur la figure 3.4 sont montrés les spectres XPS des dépôts d'oxyde d'yttrium pour différentes fréquences d'injection avec un solvant d'octane dans les régions Si 2p (a), Y 3d (b) et O 1s (c).

On peut voir sur la région Si 2p, comme pour les dépôts sous cyclohexane, que le pic Si-O augmente significativement lorsque la fréquence d'injection diminue, signe de la formation d'une quantité importante de composés à base de silicium oxydé. Le pic Si-O se décale alors vers les plus basses énergies de liaison par rapport à la contribution SiO_2 (104,3 eV) du substrat initial. On attibue ce décalage à la présence de silicate d'yttrium (Si-O-Y). On observe également une augmentation de la largeur à mi-hauteur du pic Si-O après dépôt des films d'oxyde d'yttrium en comparaison du substrat initial (variation de +0,6 eV). Ceci indique que les liaisons Si-O présentent une plus grande variété d'états d'oxydation. Donc, comme pour le cyclohexane, lors de dépôt avec de l'octane, la quantité de liaisons SiO_2 et

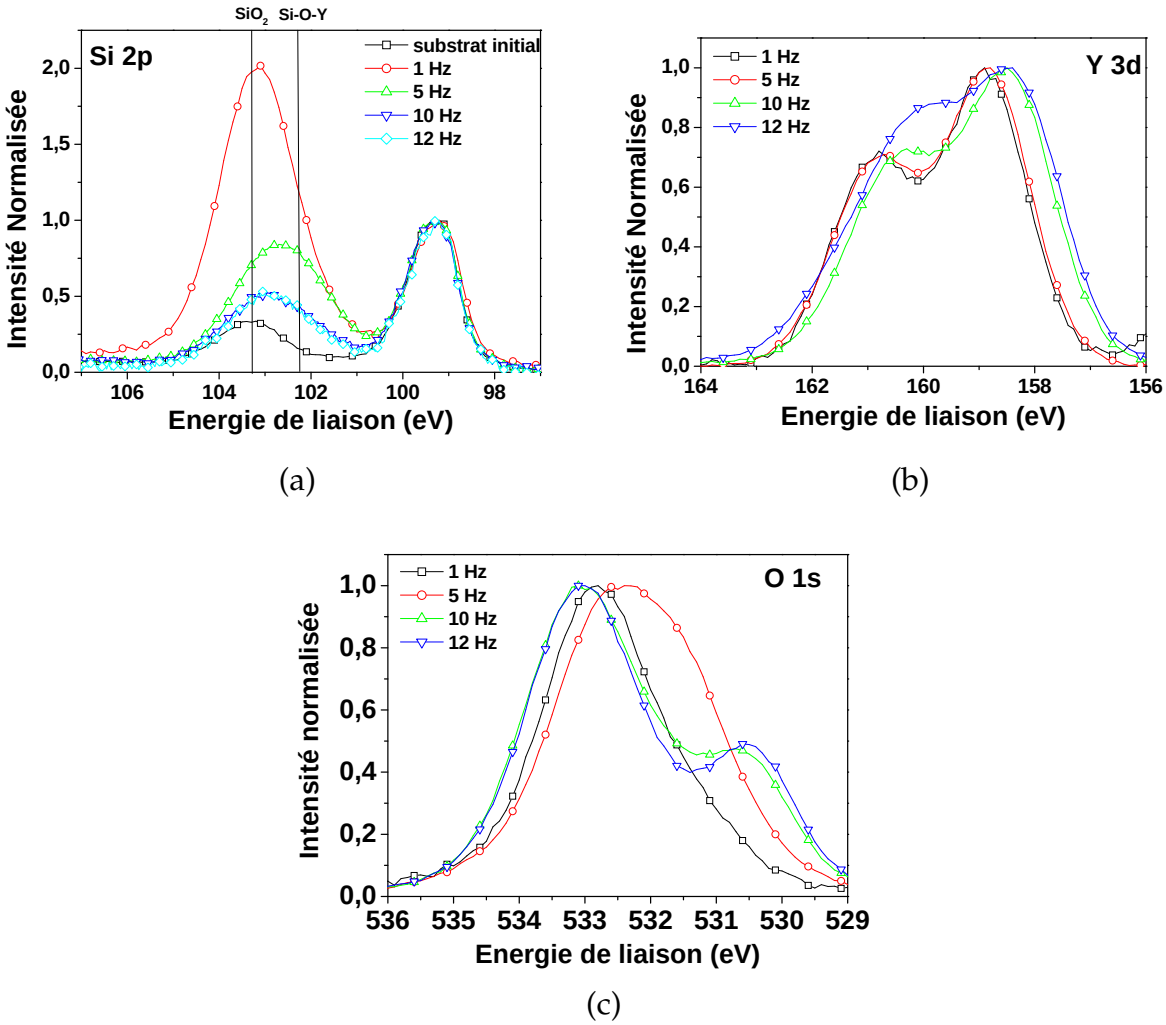


FIG. 3.4 – *Caractérisations XPS des dépôts de Y_2O_3 sur sustrat de silicium en utilisant un solvant d'octane.*

silicate augmentent quand la fréquence d'injection diminue.

Sur la région Y 3d (Figure 3.4 (b)) on peut constater que pour les films élaborés à 1 et 5 Hz, la position du pic Y 3d (pic Y $3d_{5/2}$ à 158,8 eV) est cohérente avec des liaisons du type silicate d'yttrium. Pour des fréquences d'injection plus élevées, la séparation du doublet Y 3d est comme avec le cyclohexane progressivement moins prononcée : l'yttrium est alors dans un environnement de liaisons de plus en plus varié (Y-O-C et Y-O-Si). Par contre, le pic Y 3d est décalé vers une énergie de liaison moins élevée (158,4eV contre 159 eV en cyclohexane), ce qui semble prouver un changement de composition chimique des couches entre les dépôts en octane et ceux en cyclohexane. Nous pensons que l'oxyde d'yttrium a un environnement de liaisons beaucoup moins carboné lorsque le solvant utilisé est de l'octane au lieu du cyclohexane.
Concernant la région O 1s, la forme du pic d'oxygène (Figure 3.4 (c)) change progressivement avec la fréquence d'injection. Le même comportement est obtenu concernant les hautes fréquences (10 et 12 Hz), deux pics sont bien distinctement séparés. Le premier localisé à 533 eV correspond à l'énergie de liaison de trois contributions : liaisons Si-O du SiO_2, liaisons O-C présentes dans la couche déposée et liaisons dues à la pollution surfacique. La forme et la hauteur de ce pic résulte de la somme de ces trois contributions. Le second pic à 530,6 eV est attribué principalement aux liaisons Y-O-C. Pour l'échantillon élaboré à 5 Hz, un large pic O 1s est aussi observé. Il est constitué de la contribution à 533,0 eV et d'une autre contribution localisée plutôt à 531,8 eV (décalage de 0,2eV par rapport au cyclohexane) assimilable à des liaisons silicates Y-O-Si.

Fréquence d'injection (Hz)	**Basse fréquence (1-2)**	**Haute fréquence (5-12)**
Nature du film	Y-O-Si	Y-O-C

TAB. 3.1 – *Tableau qui récapitule la nature des liaisons en fonction de la fréquence d'injection.*

Comparaison de la composition par RBS Nous avons caractérisé par RBS deux dépôts d'oxyde d'yttrium réalisés avec un solvant de cyclohexane et d'octane. Les compositions sont résumées dans le tableau 3.2. On peut constater qu'avec de l'octane, les films d'oxyde d'yttrium présentent moins de carbone qu'avec du cyclohexane (20 % pour le cylcohexane contre seulement 12 % pour l'octane) mais incorpore plus d'oxygène relativement (54 % pour le cylcohexane contre plus de 60 % pour l'octane). La proportion d'yttrium est comparable lors de l'utilisation des deux solvants (26 % pour le cylcohexane contre seulement 24,1 % pour l'octane). On peut tout de même noter que l'on a une sur-stochiométrie en oxygène, en particulier lors des dépôts sous octane. Cette sur-stochiométrie peut être attribuée à la décomposition partielle du précurseur d'yttrium (voir l'annexe 1) .

	Cyclohexane	Octane
Yttrium (%)	26,0	24,1
Oxygène (%)	54,0	63,3
Carbone (%)	20,0	12,6

TAB. 3.2 – *Compositions issues des analyses RBS de films élaborés soit avec un solvant de cyclohexane soit avec un solvant d'octane.*

Comparaison des flux de solution de précurseur durant le dépôt Sur la figure 3.5 (a) est montré la variation du flux de solution de précurseur injectée au cours du temps pour les dépôts utilisant du cyclohexane et de l'octane. Nous pouvons voir que contrairement au dépôt avec du cyclohexane, l'octane permet d'obtenir un flux de solution de précurseur injecté pratiquement constant au cours du dépôt, ce qui est un gage de contrôle de l'épaisseur et de la nature des films. Les mécanismes qui conduisent à une amélioration du flux de précurseur ne sont pas compris à l'heure actuelle.

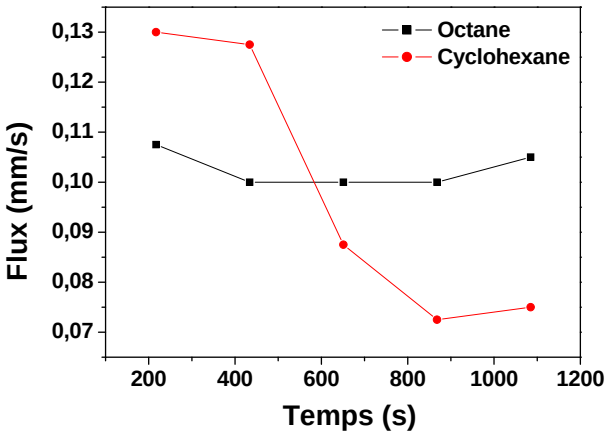


FIG. 3.5 – *Comparaison des flux concernant les dépôts avec un solvant de cyclohexane et d'octane.*

Conclusions Nous avons vu que l'utilisation de l'octane comme solvant permet d'obtenir un flux de solution de précurseur injecté constant au cours du dépôt, ce qui améliore le contrôle de l'épaisseur et de la nature des films. De plus, les films d'oxyde d'yttrium avec de l'octane possèdent moins de carbone qu'avec du cyclohexane. Dans cette thèse tous les dépôts seront donc effectués avec de l'octane comme solvant.

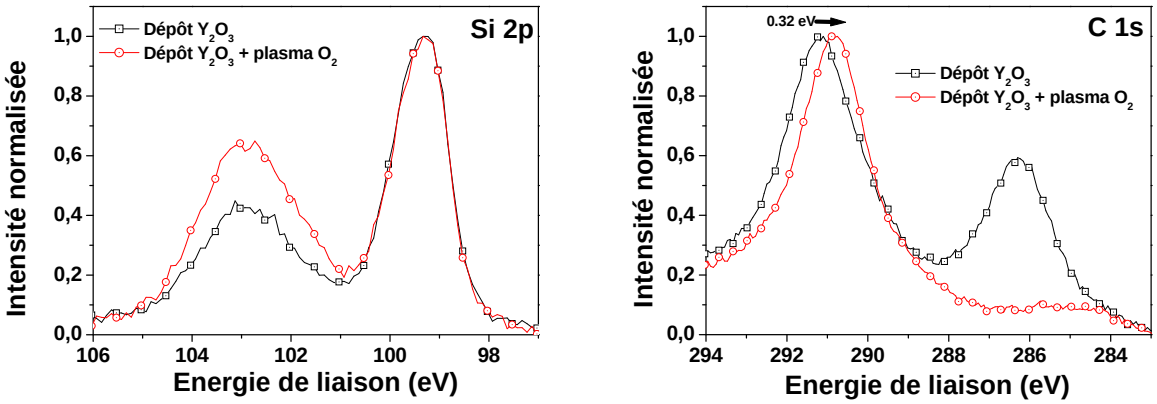
3.1.2 Effets de traitements post dépôts

Les études RBS ont montré que nos couches d'oxyde d'yttrium présentent une contamination en carbone non négligeable ($\approx$ 12%) même en utilisant un solvant d'octane. Nous pouvons penser que le carbone des couches d'oxyde d'yttrium a une incidence certaine sur la valeur de permittivité relative. Ainsi, nous avons tout d'abord essayé de diminuer le carbone dans les couches en réalisant des traitements plasmas d'oxygène après dépôt. Nous avons analysé électriquement les films pour caractériser une augmentation éventuelle de la valeur de capacité surfacique (et donc de la permittivité pour une épaisseur d'oxyde donnée).

Etudes XPS

Afin de caractériser les effets du plasma d'oxygène, nous avons déposé de l'oxyde d'yttrium sur des substrats de silicium que nous avons analysés par XPS. Puis nous avons fait subir un traitement plasma d'oxygène sur les mêmes wafers 200 mm qui ont été ensuite analysés à nouveau par XPS. L'avantage d'utiliser le même wafer et non deux wafers différents est certain de mesurer les effets du traitement plasma et non une éventuelle modification de la nature du film entre deux dépôts.

Analyse de l'interface Nous avons réalisé des dépôts d'oxyde d'yttrium d'épaisseur inférieure à 8 nm afin de pouvoir analyser l'interface Y_2O_3 / Si avant et après un traitement plasma d'une durée de 5 minutes, une puissance de 300 W et une pression de 2 Torr à une température de 350°C.



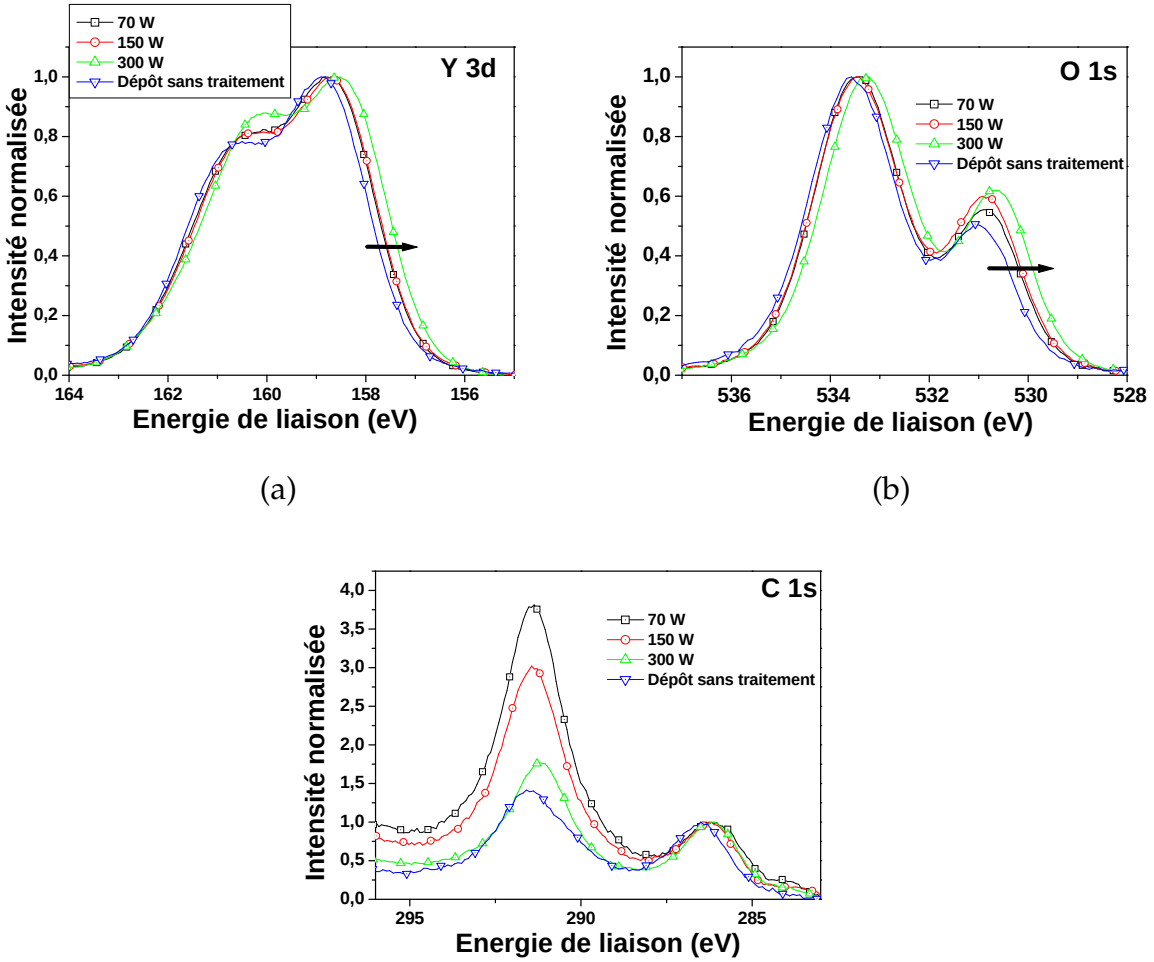
(a) (b)

FIG. 3.6 – *Comparaison des régions Si 2p et C 1s pour des dépôts d'oxyde d'yttrium avant et après un traitement de plasma d'oxygène.*

Sur la figure 3.6 (a) sont montrés les spectres de la région Si 2p pour un dépôt d'oxyde d'yttrium inférieur à 8 nm et pour le même film ayant subi un traitement plasma O_2 dans les conditions exposées ci-dessus. On peut remarquer que le traitement plasma a pour effet d'augmenter la contribution à 103 eV relative aux liaisons Si-O . Ainsi, après traitement plasma, on peut noter une lègère augmentation de la couche d'interface Si-O / Si-O-Y.

Sur la figure 3.6 (b) on peut constater que la contribution à 285 eV de la région C 1s est supprimée par le traitement plasma. Cette contribution est la somme de deux composantes, l'une relative à de la contamination dans la couche et l'autre relative aux liaisons C-O de pollution surfacique. D'autre part, la contribution à 292 eV que l'on attribue à des liaisons C-O dans l'oxyde d'yttrium (voire liaisons Y-O-C) est décalée de 0,32 eV en raison d'une légère modification de la nature de la couche.

Effets qualitatifs des traitements plasma sur l'oxyde d'yttrium Des dépôts d'oxyde d'yttrium épais ($\sim$ 30 nm) ont été réalisés et analysés par XPS. Nous avons ensuite réalisé des traitements plasma O_2 sur chaque dépôt d'une durée de 5 min à différentes puissances plasma 70 W, 150 W et 300 W et pour une même pression de 2 Torr. Les échantillons sont alors analysés par XPS pour mesurer l'impact du plasma.



(a) (b)

(c)

FIG. 3.7 – *Spectres XPS des régions Y 3d, O 1s et C 1s pour des dépôts ayant subi des traitements plasma O_2 à différentes puissances plasma (70, 150 et 300 W). Les spectres de ces substrats sont comparés à celui d'un dépôt sans traitement.*

Sur la figure 3.7 (a) nous pouvons constater un décalage vers les basses énergies lorsque l'on augmente la puissance plasma du doublet relatif à l'yttrium de la région Y 3d. De même

sur la région O 1s, les spectres se décalent vers les basses énergies lorsque la puissance des traitements post dépôts augmente. Nous attribuons ce décalage à la diminution du carbone dans la couche, suite au traitement O_2 avec des environnements de liaisons moins carbonées. Sur la région C 1 s (figure 3.7 (c)) la composante à 292 eV diminue significativement lorsque l'on augmente la puissance du traitement plasma. Par ailleurs, nous pouvons remarquer que l'échantillon sans traitement plasma présente une composante à 292 eV moins élevée. Cela est dû au fait que les spectres ont été normalisés par rapport au pic de pollution surfacique qui est beaucoup plus important pour un dépôt qui n'a pas été suivi d'un traitement avec un plasma d'oxygène.

Effets quantitatifs des traitements plasma sur l'oxyde d'yttrium Nous avons analysé quantitativement les différents échantillons et l'évolution du taux de carbone (composante à 290 eV) après traitement a été calculée par rapport au taux d'yttrium suivant la formule :

$$\frac{C/Y(\%)_{avanttraitement} - C/Y(\%)_{aprestraitement}}{C/Y(\%)_{avanttraitement}} \cdot 100$$

Nous avons procédé de même pour l'évolution du taux d'oxygène. Nous pouvons observer sur la figure 3.8 que le taux de carbone diminue de 8% après traitement avec une puissance de 150 W et de près de 26 % pour un traitement avec 300 W. Cette diminution du taux de carbone est accompagnée d'une diminution du taux d'oxygène qui atteint aussi près de 26 % avec un traitement de 300 W. On peut donc supposer que l'action du plasma d'oxygène fait désorber des C-O.

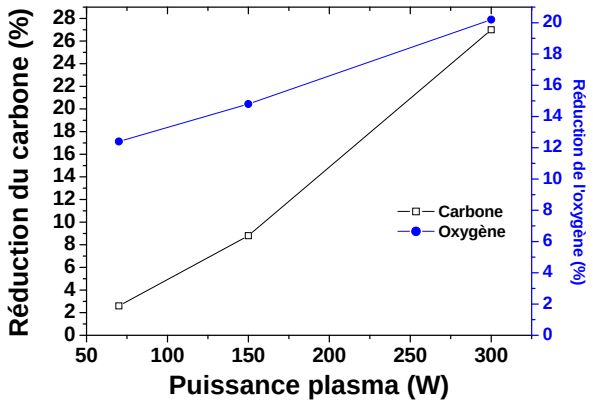


FIG. 3.8 – *Réduction de carbone et d'oxygène après des traitements à différentes puissances plasma. La quantification a été faite à partir d'analyses XPS.*

Études électriques

Des études électriques ont été réalisées sur les substrats ayant subi des traitements plasma O_2 après dépôt. Les courbes C-V présentées sur la figure 3.9 montrent que les échantillons qui ont subi un traitement plasma d'oxygène de 70 W et 150 W ont à peu près la même valeur de capacité mais cependant l'échantillon de 70 W a sa tension de bande plate déplacée vers les tensions positives. Pour un traitement de 300 W, la tension de bande plate est alors fortement déplacée vers les tensions négatives ($\sim$ -4,5 V) et la valeur de capacité augmente légèrement par rapport au deux autres traitements à cause d'une petite différence d'épaisseur ou de permittivité. A 300 W, le traitement doit créer beaucoup de défauts et incorporer des charges qui décalent la tension de bande plate.

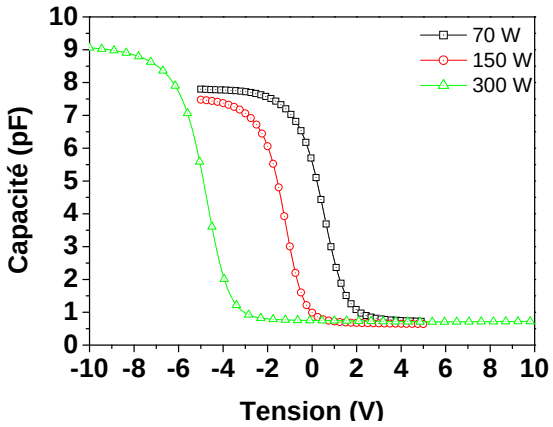


FIG. 3.9 – *Courbes C-V des échantillons ayant subi un traitement plasma après dépôt à des puissances plasma de 70, 150 et 300 W*

Conclusions

Nous avons effectué des traitements post-dépôt à l'aide d'un plasma d'oxygène à différentes puissances plasma. Le traitement à 70 W 5 min enlève la couche de pollution surfacique. A plus haute puissance, la composition du film est modifiée avec une diminution relative du nombre de carbone et d'oxygène. Le traitement doit faire désorber des groupements C-O mais a pour effet de charger et de créér des charges et des défauts dans les échantillons, en particulier à forte puissance (300W). Un traitement à faible puissance (70 W) avec un temps d'exposition plus long devrait permettre de diminuer le carbone dans la couche et d'induire moins de défauts dans la couche. Malheureusement, le réacteur de chez Trikon n'a pas pu être utilisé par la suite et ces traitements post-dépôt n'ont pu être ni améliorés ni utilisés de façon systèmatique.

3.1.3 Uniformité de l'épaisseur

Le contrôle des épaisseurs est un point critique de notre procédé. Tout d'abord, l'épaisseur dépend directement du flux de précurseur. Avec le changement de solvant, nous maîtrisons à présent beaucoup mieux le flux de précurseur. Nous sommes donc capables de corréler un nombre de gouttes injectées à une épaisseur d'oxyde. Le problème est la non homogéinité de nos dépôts sur l'ensemble du substrat de 200 mm. Un exemple est montré sur la figure 3.10. Nous avons constaté que cette non uniformité est reproductible car chaque fois que nous avons réalisé des analyses d'ellipsométrie, nous avons obtenu la même cartographie et les mêmes épaisseurs pour un nombre de gouttes donné. On peut voir néanmoins qu'il existe des zones relativement uniformes où ont été clivés les échantillons à analyser.

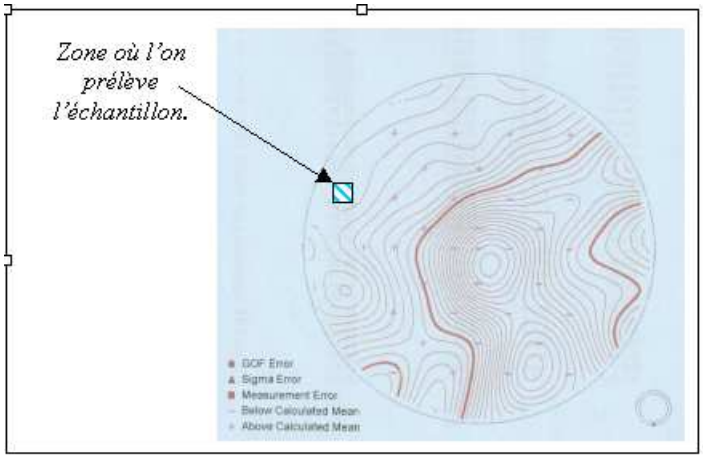


FIG. 3.10 – *Courbe de niveaux d'épaisseurs d'oxyde d'yttrium réalisée à l'ellipsométrie.*

3.1.4 Conclusions

Nous avons montré dans cette étude l'impact du solvant sur le procédé de dépôt MOCVD à injection pulsée. Nous avons comparé des dépôts d'oxyde d'yttrium utilisant un solvant de cyclohexane et d'octane. Nous en avons conclu que les dépôts avec un solvant d'octane présentent moins de carbone. De plus, le flux de solution de précurseur injecté est constant pendant le dépôt tandis qu'il varie avec du cyclohexane. Ainsi, pendant cette thèse tous les dépôts seront effectués avec un précurseur $Y(tmhd)_3$ dissout dans un solvant d'octane.

Ensuite, nous avons effectué des traitements plasma O_2 après le dépôt d'oxyde d'yttrium sur des substrats de silicium pour essayer de diminuer le taux de carbone dans la couche. Nous avons tout d'abord soumis un dépôt fin d'oxyde d'yttrium (< 8 nm) à un traitement 70 W pendant 5 minutes. Ce traitement permet d'éliminer la couche de pollution surfacique ainsi qu'une partie des liaisons C-O dans la couche (contribution à 285 eV de la région C 1s concernant les analyses XPS). Ensuite, des traitements plasma O_2 à différentes puissance plasma 70, 150 et 300 W 5 minutes ont été réalisés et analysés de nouveau par XPS mais également électriquement. Nous avons vu que lorsque l'on augmente la puissance plasma on diminue significativement le carbone mais également l'oxygène de la couche. Les analyses C-V ont montré que les traitements plasma induisent des charges et des défauts dans le ma-

tériau et ce d'autant plus que la puissance plasma est importante. Il faudra donc utiliser pour les traitement post-dépôt une puissance plasma modérée afin de ne pas provoquer trop de défauts dans l'oxyde. Une puissance de 70 ou 150 W pourra être envisagée en augmentant le temps d'exposition afin d'optimiser la réduction du carbone dans la couche.

SECTION 3.2

Dépôt par MOCVD sans assisance plasma

Suite à de nombreux problèmes de maintenance sur le réacteur Planar 200 de chez Trikon, nous sommes passés sur un autre réacteur MOCVD mais sans assistance plasma. Ce réacteur est décrit au chapitre 2 ainsi que les modifications que j'ai apportées sur le procédé de dépôt.

3.2.1 Loi d'Arhenius

Nous avons réalisé des dépôts d'oxyde d'yttrium à différentes températures pour un nombre constant de gouttes de solution injectée et nous avons tracé l'épaisseur mesurée par ellipsométrie spectroscopique en fonction de l'inverse de la température comme montré sur la figure 3.11. On peut remarquer que l'épaisseur d'oxyde d'yttrium déposée augmente lorsque la température de dépôt augmente avec un ajustement des données expérimentales qui suit parfaitement cette loi. Cette augmentation de l'épaisseur avec la température est typique du régime cinétique qui est contrôlé par les réactions de surface. De la pente de la droite nous pouvons déduire l'énergie d'activation qui est de 14,5 kJ.mol^{-1}.

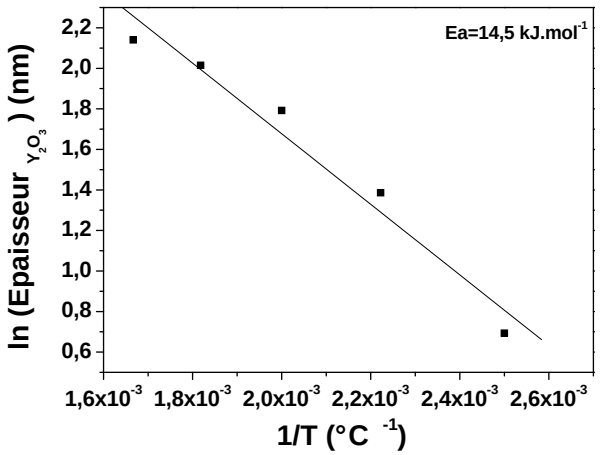


FIG. 3.11 – *Cette figure montre l'épaisseur d'oxyde d'yttrium déposée en fonction de l'inverse de la température.*

3.2.2 Influence de la température sur la nature des dépôts

Nous allons maintenant aborder l'influence de la température de dépôt sur les propriétés physico chimiques (analyses XPS) et les caractéristiques électriques (analyses C(V) et I(V)). Les autres paramètres de dépôt sont maintenus identiques aux dépôts réalisés par J. Thery au cours de sa thèse [36] et résumés dans le tableau 3.3.

Paramètres standards de dépôt	
Distance inter-électrode (cm)	2
Débit Ar (sccm)	300
Débit O_2 (sccm)	300
Température de dépôt (°C)	500-600
Concentration de précurseur (mol.L^{-1})	0,02
Pression (Torr)	5

TAB. 3.3 – *Tableau dans lequel sont résumés les paramètres de dépôt utilisés pour l'élaboration de films de Y_2O_3 par MOCVD sans assistance plasma.*

Analyses XPS Sur la figure 3.12 sont montrés les spectres des régions Si 2p (a), Y 3d (b) et O 1s (c) pour différentes températures de dépôt d'oxyde d'yttrium.

La région Si 2p présente deux pics : le premier à 99,3 eV correspond aux liaisons Si-Si du silicium massif, le deuxième vers 103 eV correspond aux liaisons Si-O avec deux contributions principales : Si-O-Y à 102,3 eV et SiO_2 à 103,3 eV. A 350 °C, seule la contribution relative aux liaisons Si-O dans le SiO_2 est présente. Puis, lorsque l'on augmente la température de dépôt, la contribution de SiO_2 augmente ainsi que celle de Si-O-Y à 102,3 eV.

Sur la région Y 3d, la position du doublet due au couplage spin orbite coïncide à 350 et 400 °C avec des liaisons Y-O-C. Puis pour des températures de dépôts supérieures, le doublet s'élargit, signe d'un environnement de liaisons plus varié. Le doublet est alors la somme des contributions qui correspondent aux liaisons Y-O-C et Y-O-Si.

Sur la région O 1s, on peut constater que la contribution à 530,6 eV correspondant aux liaisons Y-O-C est présente seulement pour une température de 500 °C. A 450 °C, le spectre est la somme d'une contribution attribuée aux liaisons silicatées Y-O-Si à 531,5 eV et d'une autre contribution à 533 eV attribuée essentiellement aux liaisons O-Si dans la couche et aux liaisons O-C dans la couche et de pollution surfacique. A 350 et 400 °C, il apparaît une seule contribution centrée à 533 eV dont les spectres correspondent essentiellement aux liaisons Si-O dans SiO_2 et aux liaisons O-C contenues dans la couche et de pollution surfacique.

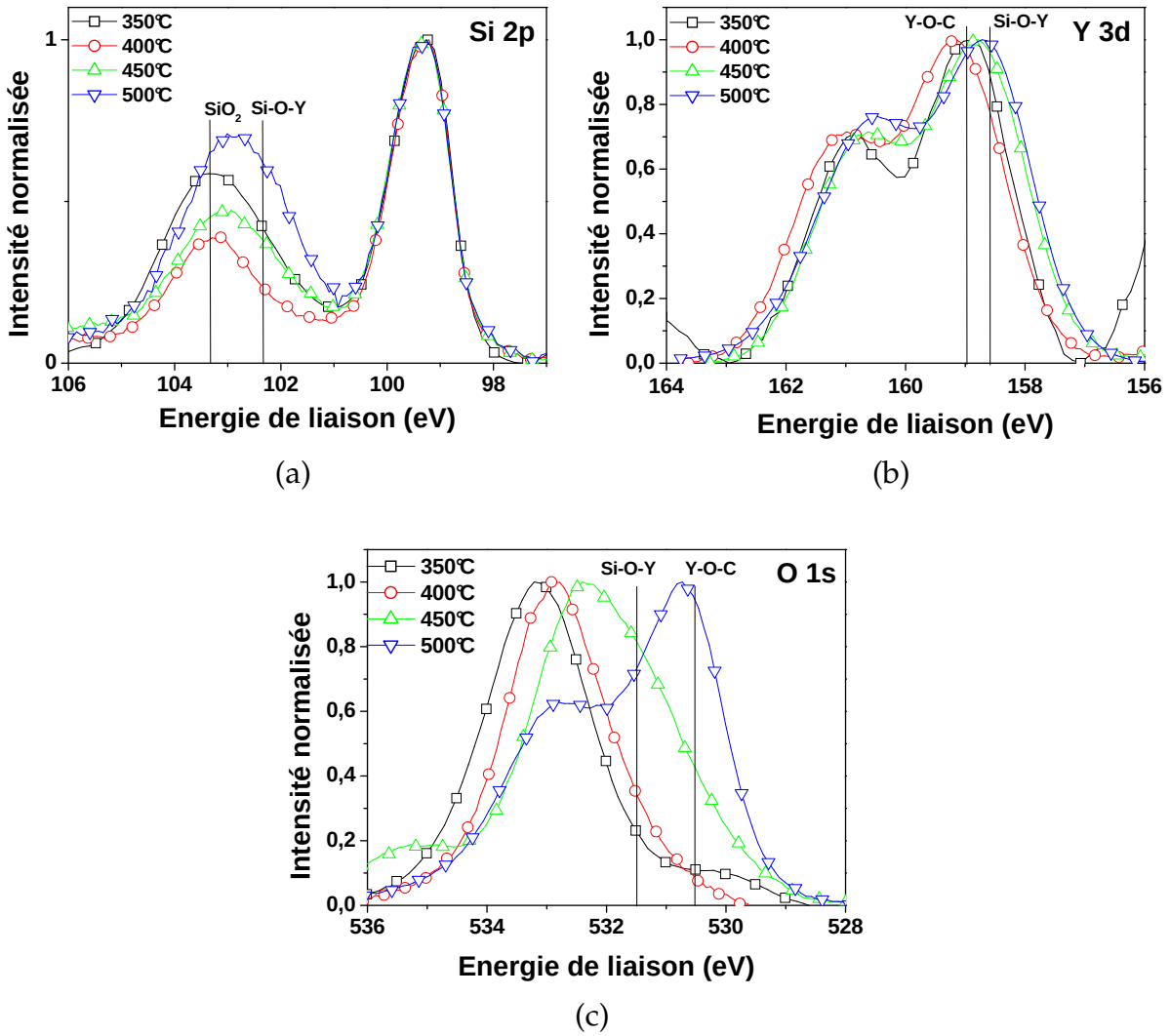


FIG. 3.12 – *Caractérisations XPS des dépôts de Y_2O_3 sur sustrat de silicium par MOCVD sans assistance plasma, élaborés à différentes températures.*

Conclusions sur la nature des couches Le tableau 3.4 résume les différents couches présentes dans les films d'après les analyses XPS. On peut noter qu'il faut une température de 500 °C pour former une couche de Y_2O_3 au dessus d'une couche de silicate d'oxyde d'yttrium. Pour 450 °C, on obtient seulement une couche de silicate d'yttrium. En deça de cette température, la couche de silicate d'yttrium est très fine, on forme essentiellement du SiO_2 en surface du substrat de silicium.

Température (° C)	Types de couches
500	Si / SiO_2 / Si-O-Y / Y_2O_3
450	Si / SiO_2 / Si-O-Y
400	Si / SiO_2 / Si-O-Y (très fine)
350	Si / SiO_2 / Si-O-Y (très fine)
Pression (Torr)	5

TAB. 3.4 – *Tableau résumant les différentes contributions obtenues pour les différentes températures de dépôt par MOCVD sans assistance plasma.*

Extraction de la valeur de permittivité Après l'étude de l'impact de la température sur les caractéristiques physico-chimiques de l'oxyde, nous avons effectué des dépôts d'oxyde d'yttrium sur substrat de silicium à une température de 500 et 550 °C avec l'injection de 2000, 3000 et 4000 gouttes de solution de précurseur.

Sur la figure 3.13, nous pouvons noter que les courbes sont d'autant plus décalées dans les tensions négatives que l'épaisseur d'oxyde d'yttrium déposée (nombre de gouttes élevé) est grande.Le comportement est similaire à celui observé pour les films élaborés par PE-MOCVD [1]. La tension de bande plate est normalement de 0,1-0,2 V, si aucune charge n'est présente dans le film (en prenant une valeur de 5,1 eV pour le travail de sortie de l'or). Ces forts décalages de Vfb sont dus à d'importantes quantités de charges positives dans les films.

Le calcul des valeurs de permittivité relative t ne montre pas de différences significatives entre les deux températures de dépôt. On trouve une valeur de l'ordre de 9, ce qui est comparable à ce que l'on avait obtnenu par PE-MOCVD sur la PLANAR 200. Les différences de valeur de capacité surfacique sont essentiellement dues à des différences d'épaisseur. Comme l'on n'observe pas de réelle différence en terme de caractéristiques électriques, nous choisirons donc la température de 500 °C (la plus faible des deux) pour les dépôts d'oxyde d'yttrium par MOCVD sans assistance plasma.Bien que la couche présente près de 12 % de carbone, nous parlerons de Y_2O_3 par la suite et non de $Y_xO_yC_z$.

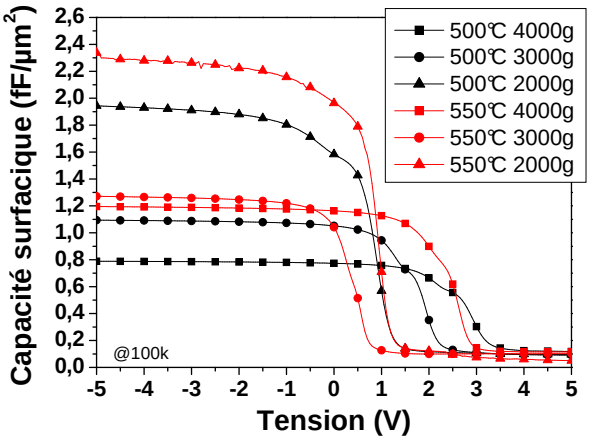


FIG. 3.13 – *Courbes montrant la capacité surfacique en fonction de la tension des échantillons de Y_2O_3 élaborés sur silicium par MOCVD sans assistance plasma à des températures de dépôt de 500 et 550 °C.*

3.2.3 Dépôt sur nitrure de titane

Ayant caractérisé les dépôts d'oxyde d'yttrium sur silicium, nous avons effectué des dépôts d'oxyde d'yttrium sur nitrure de titane. L'électrode supérieure est de l'or déposé par évaporation.

La figure 3.14 (a) montre les variations de la capacité surfacique, (b) de la capacité normalisée et (c) des pertes diélectriques en fonction de la tension pour trois fréquences de mesure 10, 100 et 500 kHz. Tout d'abord, on peut constater que les valeurs de capacité surfacique sont très proches pour les trois fréquences. Pour les tensions négatives, la capacité normalisée en fonction de la tension est identique pour les trois fréquences. Par contre, pour les tensions positives, la capacité normalisée augmente très rapidement lorsque l'on augmente la tension. Parallèlement, l'augmentation des pertes diélectriques est très importante pour les tensions positives. Elles restent élevées pour les tensions négatives avec tan δ de l'ordre de 0,08 à 0,14. Nous attribuons cette dégradation des propriétés diélectriques, en particulier pour les tensions positives, à la couche de TiO_2 (voir chapitre 4). La croissance de cette couche est d'autant plus importante que la température est élevée (voir le chapitre 5 et l'effet du recuit sur les bicouches $SrTiO_3$ / HfO_2). A 500 °C, cette couche d'interface sera toujours importante. A 450 °C, on ne dépose pas d'oxyde d'yttrium. Nous avons donc décidé de changer de substrat et d'essayer le siliciure de tungstène comme électrode inférieure.

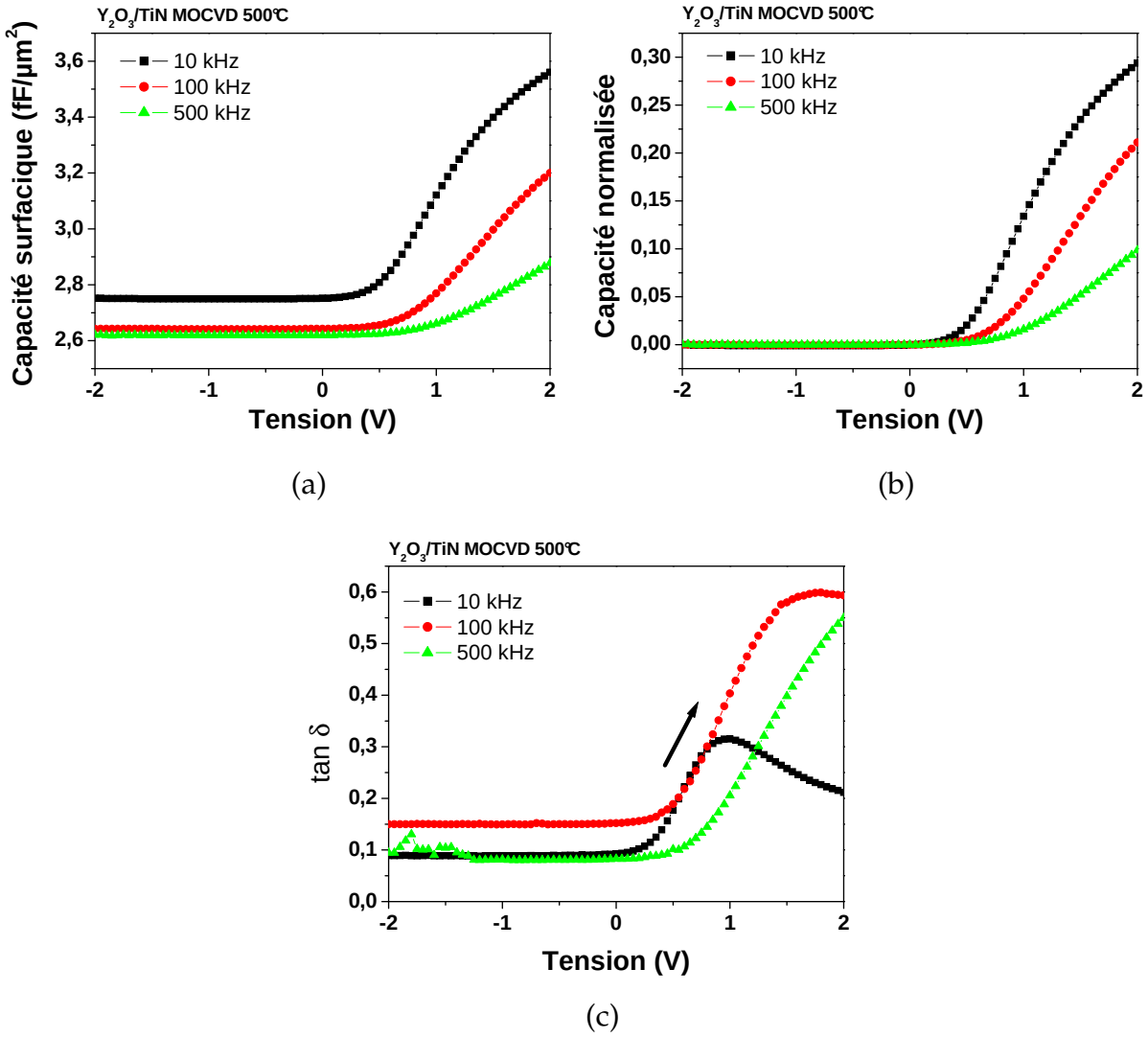


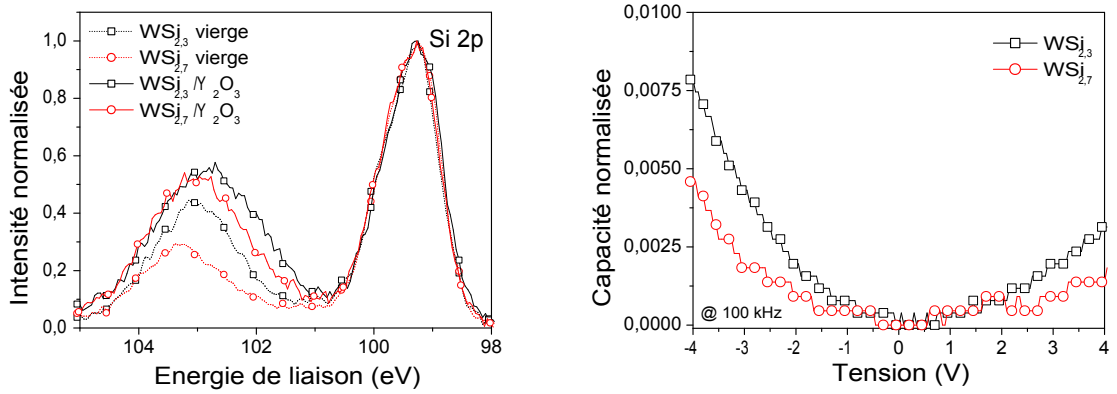
FIG. 3.14 – *Caractérisations des variations de la capacité surfacique en fonction de la tension (a), des variations de la capacité normalisée en fonction de la tension (b), des variations des pertes diélectrique en fonction de la tension (c) et des variations de la capacité normalisée en fonction du champ électrique (d) pour des dépôts d'oxyde d'yttrium élaborés sur nitrure de titane par MOCVD sans assistance plasma.*

3.2.4 Dépôt sur siliciure de tungstène

Les dépôts sur substrat de siliciure de tungstène sont détaillés dans le chapitre 4 où différents matériaux d'électrode et leurs interfaces sont étudiés. Nous verrons juste dans ce paragraphe les analyses XPS et les caractéristiques C-V qui montrent que le dépôt de matériau high κ est possible à 500 °C sur ce substrat pour des applications capacités MIM. [1]

La figures 3.15 (a) montre les spectres de la région Si 2p avant et après dépôt d'oxyde d'yttrium sur siliciure de tungstène $WSi_{2,3}$ et $WSi_{2,7}$. Sur la région Si 2p, les spectres sont composés de deux pics, un pic à 99,3 eV qui correspond aux liaisons Si-Si, et un autre vers 103 eV qui correspond aux liaisons Si-O. Ce dernier pic augmente sensiblement après dépôt d'oxyde d'yttrium et il est essentiellement dû à du silicate d'yttrium Si-O-Y à 102,3 eV et à de l'oxyde de silicium à 103,3eV.

La figure 3.15 (b) montre les variations de la capacité normalisée en fonction de la tension pour les dépôts d'oxyde d'yttrium sur $WSi_{2,3}$ et $WSi_{2,7}$. On peut constater que l'on retrouve une forme quadratique avec une courbure moins incurvée dans les parties positives que négatives à cause de la couche d'interface de SiO_2 (voir chapitre 4). L'utilisation d'un matériau d'électrode de Wsi_x permet le dépôt d'oxyde d'yttrium à 500 °C pour des applications capacités MIM ce qui n'est ni le cas du nitrure de titane ni du platine. L'analyse physico-chimique et électrique du dépôt d'oxyde d'yttrium sur substrat de siliciure de tungstène fait l'objet d'une étude particulière au chapitre 3.



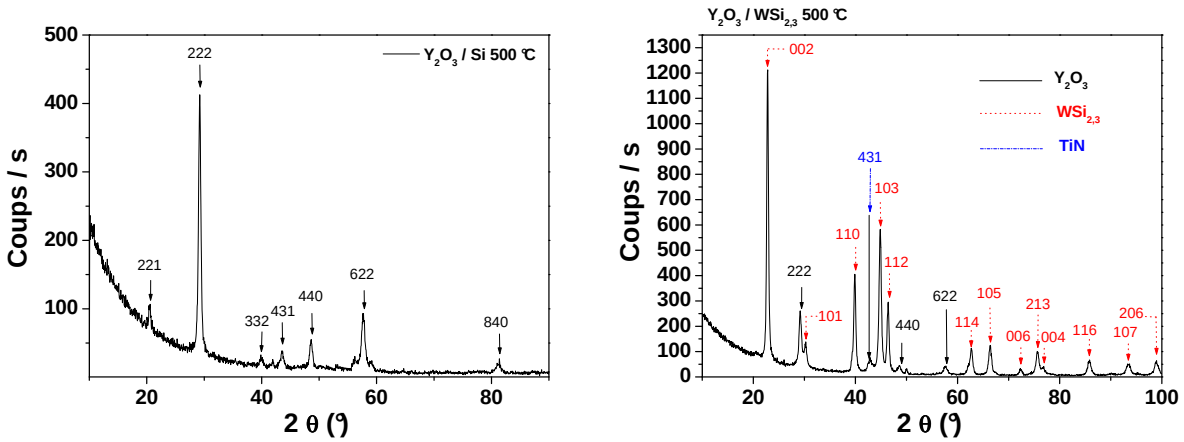
(a) (b)

FIG. 3.15 – *(a) Analyses XPS de la région Si 2p et (b) caractérisation des variations de la capacité normalisée en fonction de la tension avant et après dépôt d'oxyde d'yttrium sur un substrat de WSi_x avec x=2,3 et 2,7.*

[1] Nous présentons les dépôts d'oxyde d'yttrium sur substrats de titane et siliciure de tungstène mais nous avons également essayé de déposer l'oxyde d'yttrium à 500 °C sur substrat de platine (Pt/TiN/$TiSi_2$/Si). Le platine s'est littéralement délaminé pendant le dépôt.

3.2.5 Analyses XRD

La figure 3.16 montre les spectres XRD des dépôts d'oxyde d'yttrium sur substrats de silicium (a) et sur siliciure de tungstène (b) à 500 °C dont on a soustrait les pics liés au silicium (110). Nous pouvons constater que l'oxyde d'yttrium cristallise en phase cubique dès 500 °C puisque l'on peut observer les pics de diffraction de la phase cubique[44]. Le film est texturé puisqu'il apparaît plusieurs raies privilégiées dont les principales sont : 222,622 et 440 et 840. On retrouve ces mêmes raies de diffraction pour le dépôt d'oxyde d'yttrium sur siliciure de tungstène ainsi que les pics de diffraction liés au $WSi_{2,3}$ et ceux liés aux TiN. Le substrat de $WSi_{2,3}$ est également polycristallin avec une phase tétragonale[45]. Nous pouvons également observer le pic 431 de la phase cubique face centrée du TiN[46].



(a) (b)

FIG. 3.16 – *Spectres XRD d'échantillons d'oxyde d'ytttrium élaborés à 500 °C sur silicium (a) et sur $WSi_{2,3}$ (b).*

3.2.6 Conclusions sur les dépôts par MOCVD

Nous avons étudié dans cette partie le dépôt d'oxyde d'yttrium par MOCVD sans assistance plasma. Nous avons tout d'abord vu l'impact de la température de dépôt sur les caractéristiques physico-chimiques de l'oxyde d'yttrium déposé sur silicium. C'est à une température de 500-550 °C que l'on obtient de l'oxyde d'yttrium (Y-O-C). Pour des températures de dépôt inférieures à 500 °C, on forme une couche très fine de silicate d'yttrium sur de l'oxyde de silicium. Pour des températures supérieures, on observe la formation d'une couche d'oxyde de silicium et de silicate d'yttrium très importante. Les caractéristiques électriques sur silicium ont montré que la permittivité obtenue est de 9 pour 500 et 550°C. La température choisie par la suite est donc la plus faible possible (500 °C) afin de satisfaire au mieux les exigences des applications MIM en terme de température de dépôt (voir chapitre 1 et [8]).

Des dépôts ont été réalisés à 500 °C sur nitrure de titane. Les caractéristiques électriques ont montré de fortes pertes diélectriques en particulier dans les tensions positives que l'on attribue à une épaisse couche de TiO_2 .
Ainsi, nous avons essayé un autre matériau d'électrode, le siliciure de tungstène plus stable

en température puisqu'il supporte bien une température de dépôt de 500 °C sans former de couche d'interface d'épaisseur trop importante. Cependant à une telle température l'oxyde d'yttrium les dépôts ne satisfont pas les critères de l'ITRS qui exigent une température de dépôt inférieure à 450 °C. Nous avons donc décidé d'implanter une assistance plasma dans le réacteur CVD afin de diminuer la température de dépôt.

SECTION 3.3

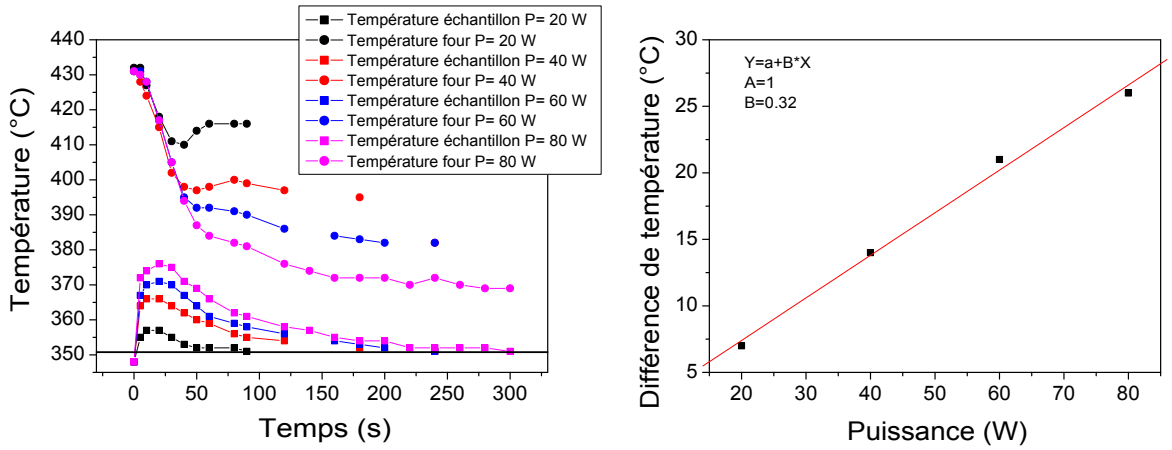
Dépôt par PE-MOCVD radiofréquence

La mise en oeuvre de l'assistance plasma a été présentée au chapitre 2. Dans la suite est présentée la calibration en température à l'aide du régulateur puis l'influence de la puissance plasma, de la distance inter-électrode, du débit d'oxygène et de la largeur du cycle plasma sur les propriétés physico-chimiques et électriques.

3.3.1 Calibration de la température

On peut voir sur la figure 3.17 (a) qu'à l'instant où l'on allume le plasma l'électrode chauffe l'échantillon et l'Eurotherm (régulateur PID) met un certain temps avant de réguler à la température de consigne.

L'augmentation de température est d'autant plus importante et le régulateur PID met d'autant plus de temps à atteindre la température de consigne que la puissance plasma est élevée comme montré figure 3.17 (b). Nous avons tenu compte de cette augmentation de température en nous plaçant à une température plus faible avant le dépôt de telle manière que la température soit constante tout au long du dépôt.



(a) (b)

FIG. 3.17 – *La figure (a) montre l'augmentation de température de l'échantillon due à l'énergie apportée par l'électrode polarisée. La régulation ne peut se faire qu'au bout d'un certain laps de temps dépendant de la puissance plasma. Cette augmentation de température est d'autant plus importante que la puissance plasma est élevée (b).*

Ayant calibré le régulateur PID ainsi que la température du four, nous allons essayer de trouver un optimum en terme de propriétés physico-chimique mais également de proprié-

tés électriques. Ainsi, nous avons étudié l'influence de la puissance plasma, de la distance inter-électrodes et du débit d'oxygène sur les caractéristiques des capacités MIM. D'autres paramètres de dépôt sont restés constants et sont résumés dans le tableau 3.5.

Paramètres de dépôt constants	
Température de dépôt (°C)	400 °C
Concentration de précurseur (mol.L^{-1})	0,02
Pression (Torr)	2
Débit Ar (sccm)	300
Fréquence d'injection (Hz)	5
Temps d'ouverture (ms)	2

TAB. 3.5 – *Paramètres de dépôt que nous avons laissés constants au cours de l'optimisation des dépôts par PE-MOCVD RF.*

3.3.2 Influence de la puissance

Nous avons tout d'abord étudié l'influence de la puissance sur les caractéristiques physico-chimiques que nous avons étudiées par XPS et sur les propriétés électriques grâce à des analyses C-V et I-V. Deux puissances ont été choisies 20 W et 40 W. Les épaisseurs des échantillons élaborés par plasma RF n'ont pas pu être obtenues avec une grande précision par ellipsométrie. Nous avons essayé de déterminer malgré tout ces épaisseurs par XRR mais nous n'avons pas obtenu d'oscillations à cause très certainement de la complexité de l'empilement $WSi_{2,3}$ / TiN / $TiSi_2$/Si. Ainsi nous ne pourrons pas discuter d'un éventuel changement de permittivité.

La fenêtre expérimentale n'est pas très large lorsque l'on fait varier la puissance plasma. En effet, pour une puissance inférieure à 20 W, le plasma ne s'allume pas et pour une puissance supérieure à 40 W, des micro claquages apparaissent entre les mailles de l'électrode polarisée. La distance inter-électrode a été fixée à 1 cm et le débit d'oxygène à 300 sccm.

Analyses XPS La figure 3.18 montre les analyses XPS des régions Y 3d (a), O1s (b) et C 1s (c) pour des dépôts d'oxyde d'yttrium sur $WSi_{2,3}$ avec deux puissances plasma 20 W et 40 W.
Sur la région Y 3d, la composante $3d_{5/2}$ se situe à 157 eV à 20 W, ce qui correspond à de l'oxyde d'yttrium peu carboné. A 40 W, le doublet se déplace vers les hautes énergies (158,5 eV), preuve d'un environnement de liaisons plus carboné.
Cette constatation est corroborée par les observations que l'on peut faire sur la région O 1s, où la contribution à 530 eV est relativement moins élevée à 40 W qu'à 20W et se situe à plus haute énergie de liaison à cause de l'augmentation des liaisons C-O dans la couche.

La région C1s montre peu de différence entre les deux conditions de dépôt (mais tous les pics ont été calés en énergie par rapport à C1s et les pics sont normalisés).

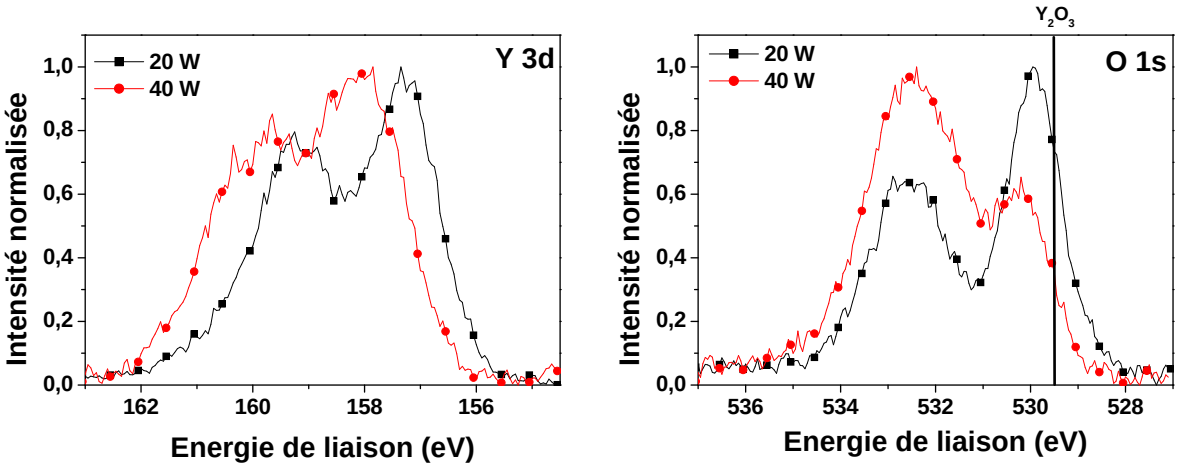
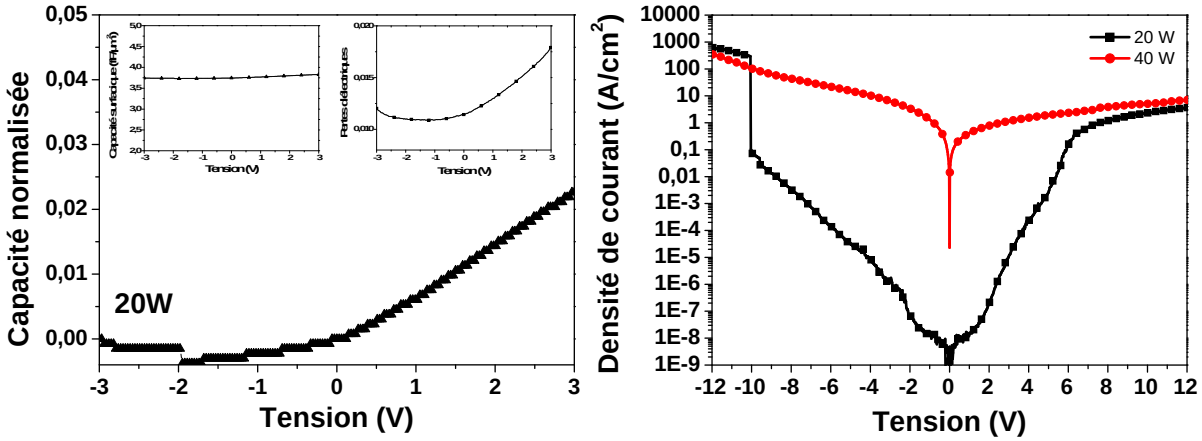


FIG. 3.18 – *Caractérisations XPS de dépôts de Y_2O_3 sur substrat de siliciure de tungstène élaborés par MOCVD avec une assistance plasma RF à deux puissances 20W et 40 W.*

Analyses électriques La figure 3.19 (a) montre les variations de la capacité surfacique en fonction de la tension. A 40 W, on ne peut pas mesurer de capacité surfacique à cause d'un claquage immédiat de la capacité. A 20 W, la valeur de capacité surfacique est de 3,7 $fF/\mu m^2$ comme montré dans l'encadré avec une valeur de α de 620 ppm/V^2 dans les parties positives. Les pertes diélectriques sont conformes aux spécifications avec des pertes diélectriques tan δ de 0,02.

Sur la figure 3.19 (b) sont montrées les variations des densités de courant en fonction de la tension appliquée. Les courants de fuite sont très importants à 40 W avec des valeurs de 7,7 $\cdot 10^{-1}$ A/cm^{-2} à + 2V, ce qui explique le fait que l'on ne puisse pas mesurer de capacité pour une telle puissance. Lorsque l'on diminue la puissance plasma, les courants de fuite sont largement plus faibles puisqu'à + 2 V on obtient une valeur de densité de courant de 1,9 $\cdot 10^{-7}$ A/cm^{-2} . La dégradation des propriétés électriques est attribuée à la physico chimie de la couche largement plus carbonée pour une puissance plasma de 40W comme le confirme les analyses XPS. L'épaisseur estimée de cette couche est de 6-8 nm. Pour une telle épaisseur, la mesure de la capacité surfacique avait été possible avec d'autres conditions de dépôt (voir par exemple la thèse de C. Durand [1]).



(a) (b)

FIG. 3.19 – *Caractérisations de la capacité surfacique en fonction de la tension (la capacité normalisée et des pertes diélectrique en fonction de la tension sont encadrés)(a), et des densités de courant en fonction de la tension (b) pour des dépôts d'oxyde d'yttrium élaborés par MOCVD avec une assistance plasma RF à deux puissances 20W et 40 W.*

Conclusions Les analyses physico-chimiques ont montré que les films d'oxyde d'yttrium élaborés à faible puissance plasma (20 W) présentent des environnements de liaisons moins carbonés qu'à 40W. La capacité surfacique n'a pas pu être mesurée à 40 W. Cela n'est pas uniquement causé par une épaisseur d'oxyde trop fine mais par une couche très carbonée aux propriétés électriques dégradées. Les caractérisations I-V montrent des courants de fuite très importants à 40W alors qu'à 20 W ils sont largement plus modérés. La valeur de α est de l'ordre de grandeur de ce que l'on pouvait obtenir en PEMOCVD basse fréquence ou par MOCVD sans assistance plasma avec une valeur de $\alpha/C_s{}^2$ de 45.

Puissance (W)	$\mathbf{C_s}$ $(fF/\mu m^2)$	α + (ppm/V^2)	**tan** δ	$\mathbf{J_s}$ **@ + 2V** (A/cm^{-2})	$\alpha/\mathbf{C_s}^2$
20	3,7	620	0,01	1,9 $\cdot 10^{-7}$ A/cm^{-2}	45
/	/	/	/	7,7 $\cdot 10^{-1}$ A/cm^{-2}	/

TAB. 3.6 – *Tableau récapitulant les caractéristiques électriques pour les dépôts de Y_2O_3 élaborés par MOCVD avec une assistance plasma RF à deux puissances 20W et 40 W.*

La réduction de l'épaisseur d'oxyde, lorsque l'on augmente la puissance plasma, peut s'expliquer par une compétition entre la dissociation du solvant et la dissociation des molécules de O_2. Dans nos conditions expérimentales, lorsque l'on augmente la puissance plasma, le solvant est dissocié plus rapidement que les molécules de dioxygène. Le solvant étant une chaîne carbonée, la dissociation du solvant aboutit à une augmentation du taux de carbone [C] dans la couche.

3.3.3 Influence de la distance inter - électrodes

Nous avons vu qu'une faible puissance plasma permet de limiter la dissociation du solvant et ainsi de diminuer le carbone dans la couche. Afin d'essayer d'améliorer les propriétés électriques (la couche présente sans doute beaucoup de défauts) on peut essayer d'augmenter la distance inter-électrodes. Ainsi, nous avons déposé de l'oxyde d'yttrium pour deux distances inter-électrodes (1 cm et 2 cm) que nous avons analysé par XPS et électriquement comme précédemment. Dans cette étude, la puissance plasma est de 20 W et le débit d'oxygène de 300 sccm.

Analyses XPS Sur la figure 3.20 sont montrés les spectres XPS de la région Y 3d (a), O 1s (b) et C 1s (c) pour deux distances inter-électrodes : 1 et 2 cm. Sur la région Y 3d, on peut constater que le dépôt avec une distance de 2 cm présente une deuxième contribution à plus haute énergie vers 159 eV que l'on attribue à un environnement plus carboné. Cela est corroboré par les observations de la région O 1s où l'on peut voir qu'à 2 cm la composante à 533 eV (O-C dans la couche et O-C de pollution surfacique) est très grande par rapport à celle à 530 eV (O-C dans Y-O-C).

Les spectres de la région C 1s montrent peu de différences puisque les spectres ont été calés en énergie par rapport au pic de pollution surfacique à 285 eV et normalisés par rapport à leurs maxima.

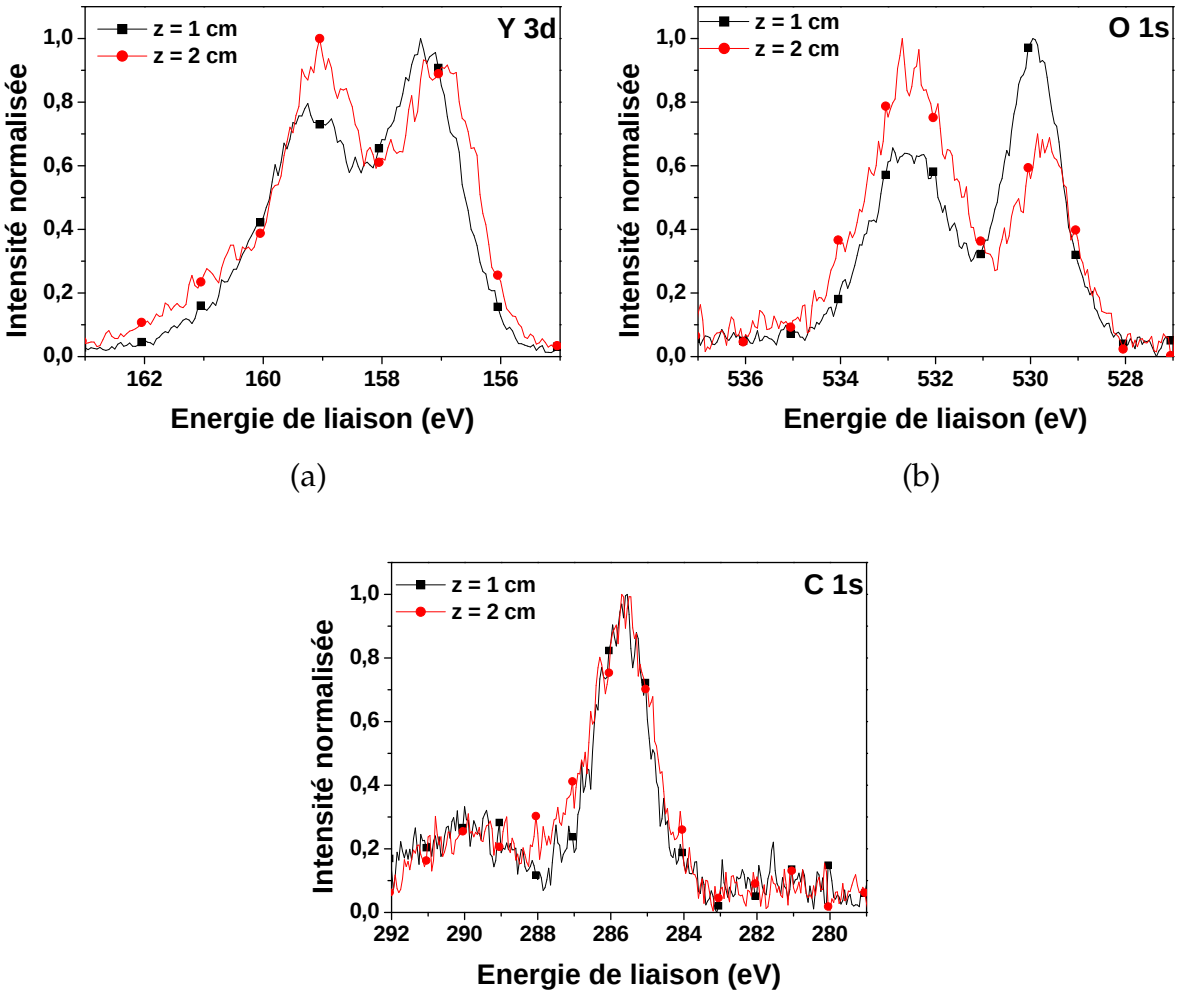


FIG. 3.20 – *Caractérisations XPS de dépôts de Y_2O_3 sur substrat de siliciure de tungstène élaborés par MOCVD avec une assistance plasma RF à deux distances inter-électrodes 1 cm et 2 cm.*

Analyses électriques Les figures 3.21 montrent les caractérisations électriques des deux échantillons élaborés à deux distances inter-électrode différentes. On peut noter que l'échantillon à 2 cm présente une capacité surfacique légèrement plus élevée qu'à 1 cm, ce qui est dû certainement à un effet d'épaisseur. Cependant, cet échantillon ne permet pas une tenue en tension de plus de 1V.

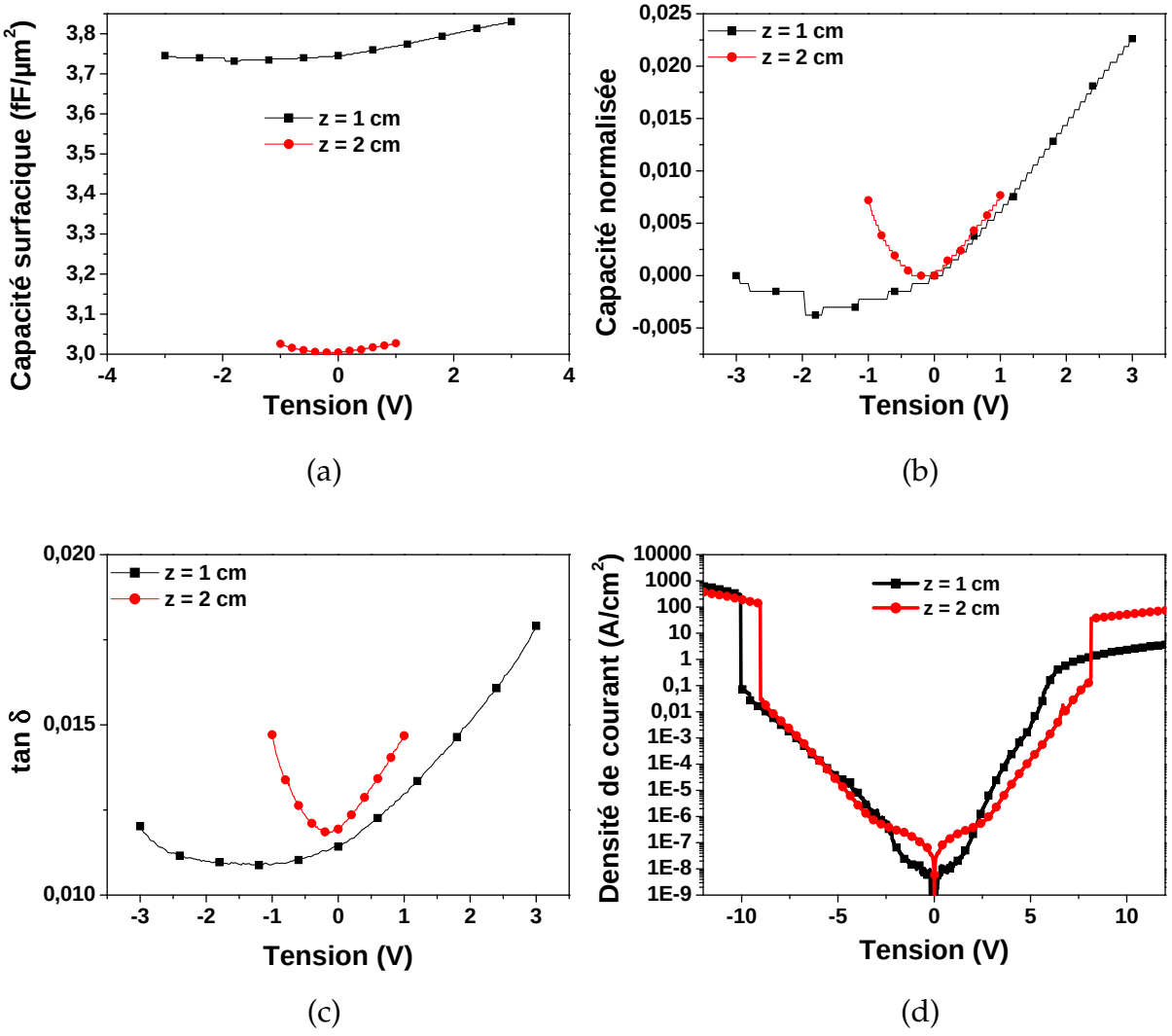


FIG. 3.21 – *Caractérisations de la capacité surfacique en fonction de la tension (a), de la capacité normalisée en fonction de la tension (b), des pertes diélectrique en fonction de la tension (c) et des densités de courant en fonction de la tension (d) pour des dépôts d'oxyde d'yttrium élaborés par MOCVD avec une assistance plasma RF avec deux distances inter-électrodes 1 cm et 2 cm.*

Les valeurs de α dans les tensions positives sont de 620 et 1450 ppm/V^2 pour une distance inter-électrodes de 1 cm et de 2 cm respectivement. Le compromis $\alpha/C_s{}^2$ est donc bien meilleur pour 1 cm comme cela est résumé dans le tableau 3.7.

La figure 3.21 (d) montre les densités de courant de fuite pour les deux échantillons en fonction de la tension appliquée. On peut constater que les courants de fuite sont deux fois plus importants lorsque l'on augmente la distance inter électrodes. En effet, ils sont de 3,8

$\cdot 10^{-7}\ A/cm^{-2}$ à +2 V pour une distance de 2 cm contre 1,9 $\cdot 10^{-7}\ A/cm^{-2}$ pour 1 cm.

Distance inter-électrode (cm)	**C_s** **($fF/\mu m^2$)**	**α +** **(ppm/V^2)**	**tan δ**	**J_s @ + 2V** **(A/cm^{-2})**	**$\alpha/{C_s}^2$**
1	3,7	620	0,01	1,9 $\cdot 10^{-7}\ A/cm^{-2}$	45
2	3	1450	0,01	3,8 $\cdot 10^{-7}\ A/cm^{-2}$	161

TAB. 3.7 – *Tableau récapitulant les propriétés électriques des dépôts de Y_2O_3 élaborés par MOCVD avec une assistance plasma RF avec deux distances inter-électrodes 1 cm et 2 cm.*

Conclusions Les caractérisations XPS ont montré que l'augmentation de la distance inter-électrodes aboutit à des environnements de liaisons plus carbonés. Cela a pour conséquence de dégrader les propriétés électriques. L'augmentation de la distance inter-électrode a conduit à un plasma moins dense (densité électronique plus faible), le taux d'oxygène excité O^* permettant de graver les carbones de la couche diminue. Ainsi, on se retrouve avec des environnements de liaisons plus carbonés. Nous allons par la suite essayer d'améliorer les propriétés électriques en augmentant le débit d'oxygène pendant le dépôt.

3.3.4 Influence du débit d'oxygène

L'augmentation de la distance inter-électrodes n'a pas permis d'améliorer les propriétés électriques comme nous l'avons vu précédemment. Nous allons maintenant essayer d'améliorer les propriétés des films d'oxyde d'yttrium en augmentant le débit d'oxygène. [2]

Dans la suite, des dépôts d'oxyde d'yttrium avec deux débits d'oxygène 300 (débit usuel) et 1000 sccm ont été effectués et analysés par XPS et électriquement. La distance inter-électrodes est de 1 cm et la puissance plasma de 20 W.

Analyses XPS Sur la figure 3.22 sont montrés les spectres des régions Y 3d (a), O 1s (b) et C 1s (c) pour deux débits d'oxygène 300 et 1000 sccm.

On peut constater que les spectres de la région Y 3d montrent peu de différences. Sur la régions O 1s, la composante à 533 eV est la moins intense relativement à la composante à 530 eV correspondant aux liaisons Y-O-C pour un débit de 1000 sccm. On peut attribuer cette différence à la couche de pollution surfacique. Les spectres de carbone révèlent peu de différences.

[2] L'explication qui est donnée à la fin du chapitre 4 pour expliquer l'augmentation de la capacité surfacique sous champ est la création de lacunes d'oxygène pendant le dépôt d'oxyde. Une sur-saturation en oxygène pourrait permettre de diminuer les lacunes d'oxygène dans le film et donc la non-linéarité des capacités MIM.

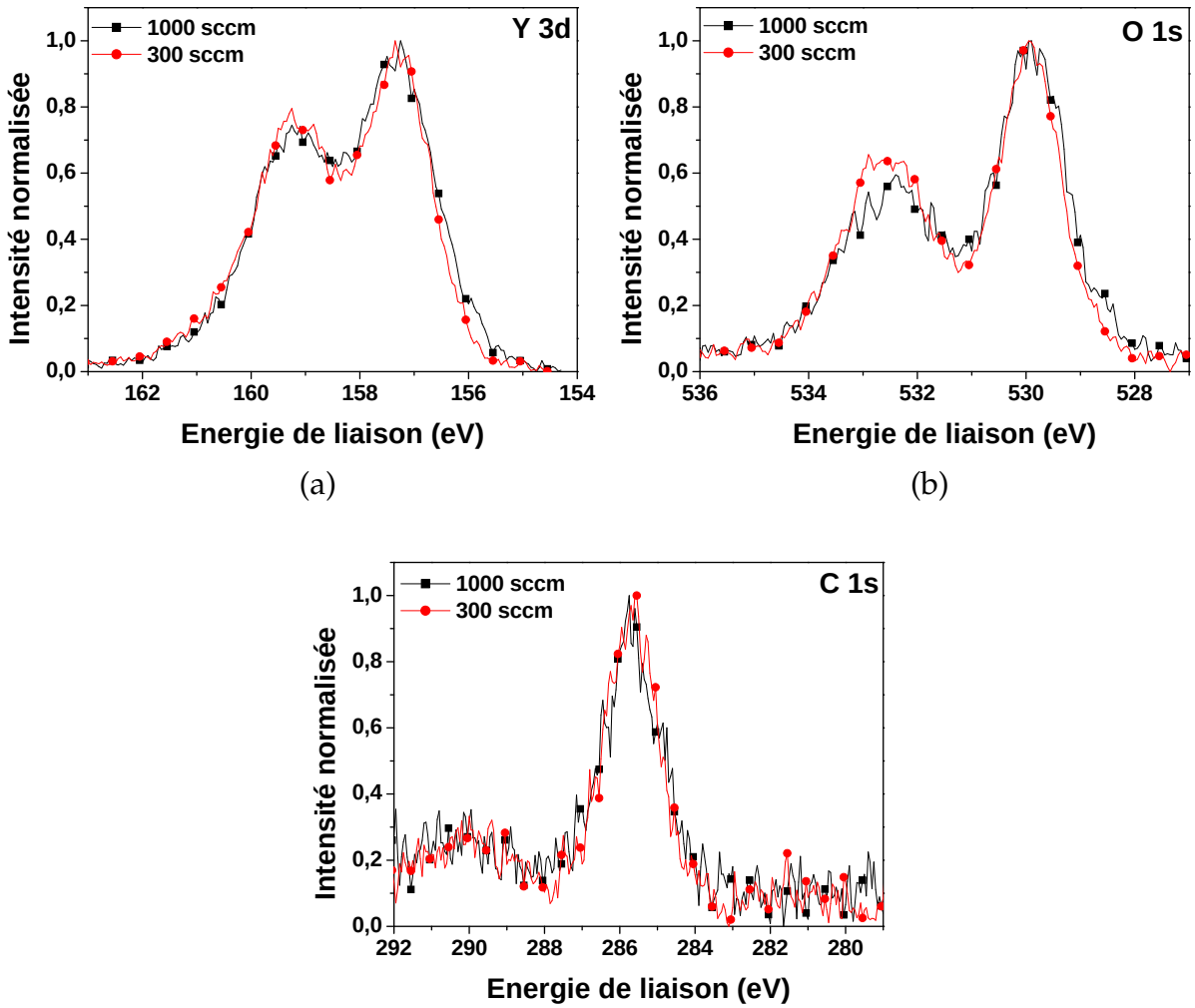


FIG. 3.22 – *Caractérisations XPS de dépôts de Y_2O_3 sur substrat de siliciure de tungstène élaborés par MOCVD avec une assistance plasma RF pour desdébits d'oxygène de 300 et 1000 sccm.*

Analyses électriques La figure 3.23 (a) montre la capacité surfacique en fonction des débits d'oxygène (300 sccm et 1000 sccm).

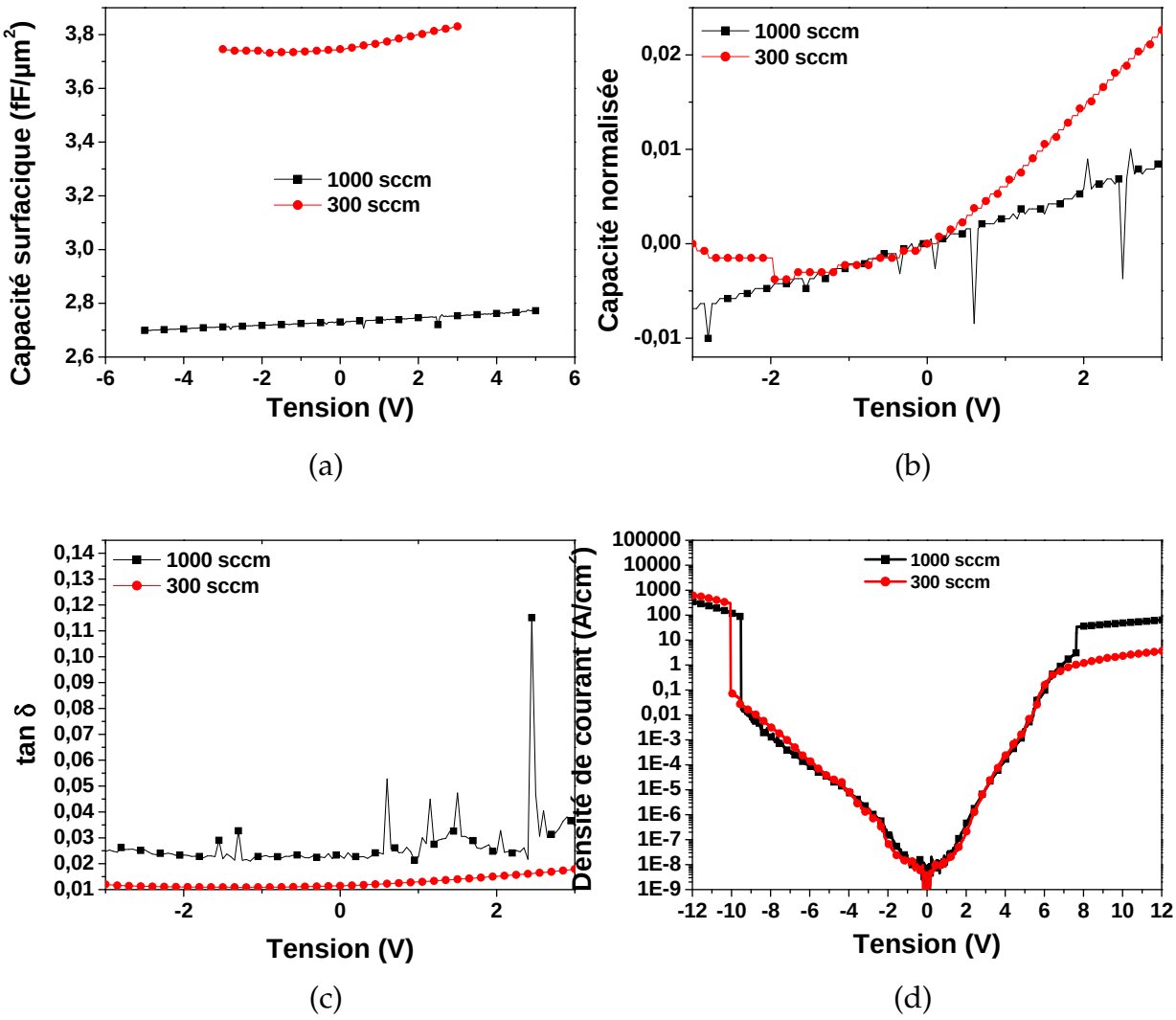


FIG. 3.23 – *Caractérisations de la capacité surfacique en fonction de la tension (a), de la capacité normalisée en fonction de la tension (b), des pertes diélectrique en fonction de la tension (c) et des densités de courant en fonction de la tension (d) pour des dépôts d'oxyde d'yttrium élaborés par MOCVD avec une assistance plasma RF pour des débits d'oxygène de 300 et 1000 sccm.*

L'augmentation du débit induit une diminution de la capacité surfacique que l'on attribue à un effet de l'épaisseur puisque la courbure de la capacité normalisée en fonction de la tension est également plus faible comme nous pouvons le voir sur la figure 3.23 (b). Les pertes diélectriques sont conformes aux spécifications quoique sensiblement plus élevées à 1000 sccm comme nous pouvons le voir sur la figure 3.23 (c).

On peut remarquer sur la figure 3.23 (d) que les courants de fuite sont très proches pour les deux débits d'oxygène quoique très légèrement plus faibles pour l'échantillon réalisé avec un débit de 300 sccm comme nous pouvons le constater dans le tableau 3.8.

Débit O_2 (sccm)	**C_s ($fF/\mu m^2$)**	**α + (ppm/V^2)**	**tan δ**	**J_s @ + 2V (A/cm^{-2})**	**$\alpha/C_s{}^2$**
300	3,7	620	0,011	1,9 $\cdot 10^{-7}$ A/cm^{-2}	45
1000	2,7	175	0,022	4,2 $\cdot 10^{-7}$ A/cm^{-2}	24

TAB. 3.8 – *Tableau récapitulant les propriétés électrique des dépôts de Y_2O_3 élaborés par MOCVD avec une assistance plasma RF pour des débits d'oxygène de 300 et 1000 sccm.*

Conclusions Dans cette section, nous avons vu que l'augmentation du débit d'oxygène a peu d'effet sur les environnements de liaisons ainsi que sur les propriétés électriques. Nous conserverons donc le plus faible débit d'oxygène possible c'est à dire un débit de 300 sccm.

3.3.5 Conclusions

Nous avons dans cette section essayé d'optimiser les dépôts d'oxyde d'yttrium par MOCVD assisté par plasma radiofréquence à 13,56 MHz. Le paramètre $\alpha/C_s{}^2$ est plus élevé que celui obtenu en MOCVD sans assistance plasma et les courants de fuite sont beaucoup plus importants que par PE-MOCVD BF (basse fréquence).

Nous pensons que le plasma RF crée beaucoup plus de défauts que le plasma BF, ce qui implique de moins bonnes propriétés électriques, notamment des courants de fuite et une linéarité en tension dégradés. Par la suite, nous allons essayer d'améliorer le paramètre $\alpha/C_s{}^2$ et les densités de courant en pulsant le plasma au cours du dépôt c'est à dire avec une assistance plasma présente seulement pendant une partie du cycle d'injection.

SECTION 3.4

Dépôt par PE-MOCVD radiofréquence avec un plasma pulsée

Dans cette section, nous allons faire pulser le plasma pendant le dépôt avec 25 %, 50 % et 75 % du cycle d'injection et comparer ces dépôts à un film réalisé avec un plasma continu tout au long du dépôt.

Le principe est schématisé figure 3.24. La solution de précurseur est injectée à une fréquence de 5 Hz c'est à dire toutes les 200 ms et avec un temps d'ouverture de 2ms. Lorsque le dépôt est assisté avec un plasma continu, le plasma est allumé pendant tout le dépôt.

Pour un plasma pulsé à 25 % du cycle d'injection, le plasma est allumé toutes les 200 ms mais dure 25 % de la période du cycle (200ms) soit 50 ms. De même, pour un plasma pulsé à 50 et 75 %, le plasma s'allume toutes les 200ms pendant la moitié et les trois quarts du cycle soit 100 et 150 ms respectivement.

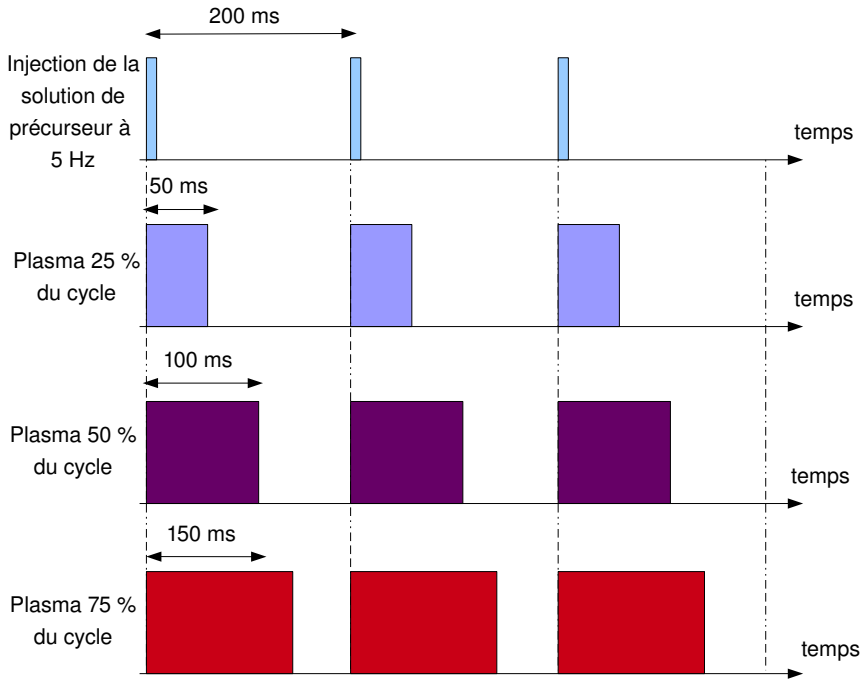


FIG. 3.24 – *Schéma montrant les différentes largeurs de cycle 25, 50 et 75 % de l'assistance plasma au cours du dépôt utilisées dans cette étude afin d'améliorer les performances électriques.*

3.4.1 Influence de la largeur du cycle plasma

Les échantillons ont été analysés par XPS afin d'observer une éventuelle évolution de la nature des liaisons chimiques avec la largeur du cycle plasma puis électriquement afin de noter s'il y a un impact de la "relaxation" du plasma pendant une partie du cycle sur la diminution des charges pendant le dépôt et donc sur les propriétés électriques.

Analyses XPS Sur la figure 3.25 sont montrés les spectres XPS des régions Y 3d (a), O 1s (b) et C 1s (c). Sur la région Y 3d, on peut constater que les spectres ne présentent pas de différences lorsque l'on fait pulser le plasma. Sur la région O 1s, les différences entre les différents échantillons sont minimes et sont attribuées aux liaisons O-C de pollution surfacique qui dépendent du temps d'exposition à l'air avant l'analyse XPS. Les spectres de la région C 1s sont également similaires.

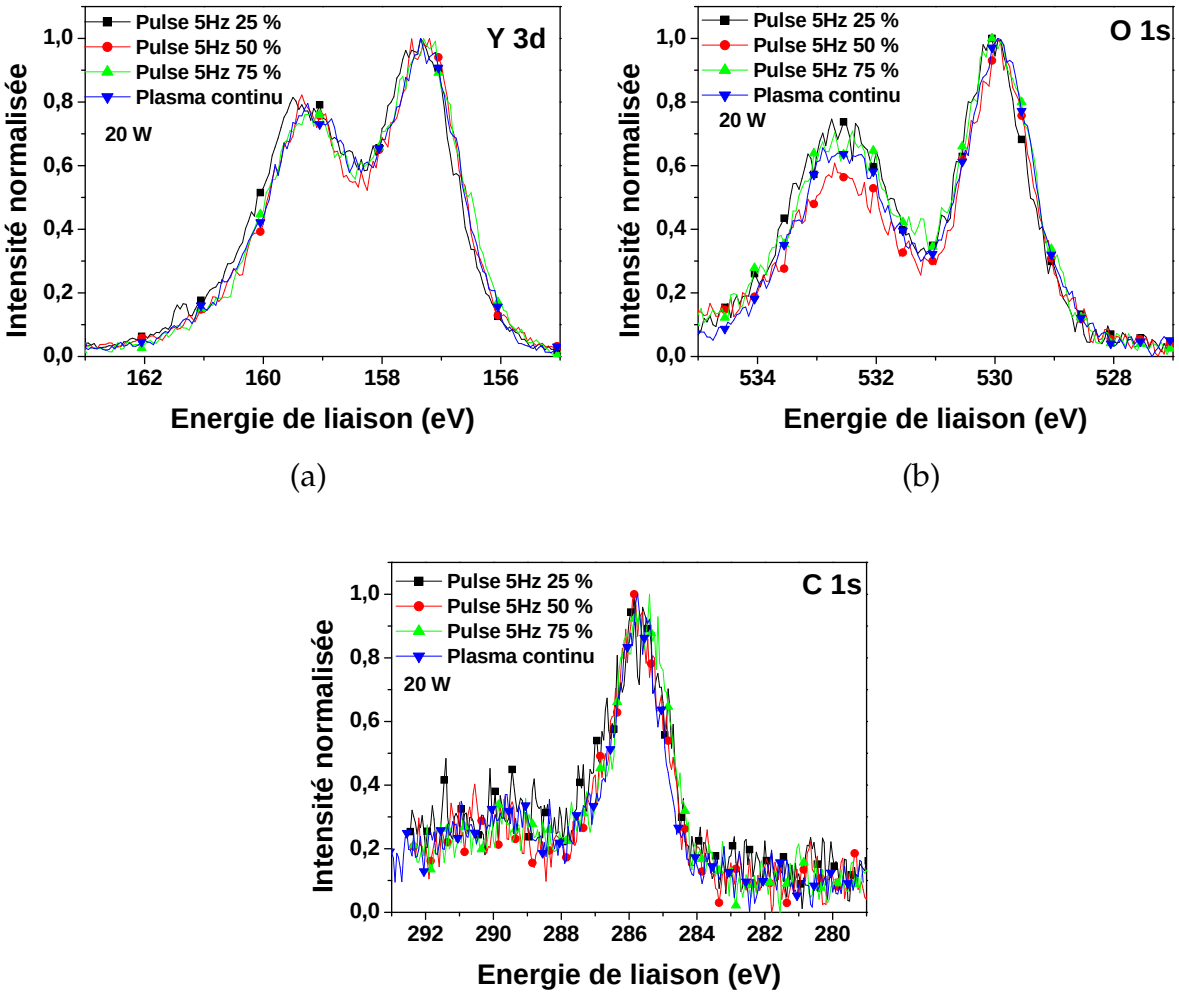


FIG. 3.25 – *Spectres XPS de dépôts de Y_2O_3 sur substrat de siliciure de tungstène élaborés par MOCVD avec une assistance plasma RF pour un plasma continu et trois plasmas pulsés (variation de la largeur de pulse) 25, 50 et 75 %.*

Analyses électriques Nous avons vu que les environnements de liaison étaient semblables sur tous les échantillons. Nous allons étudier à présent les propriétés électriques des différents films.

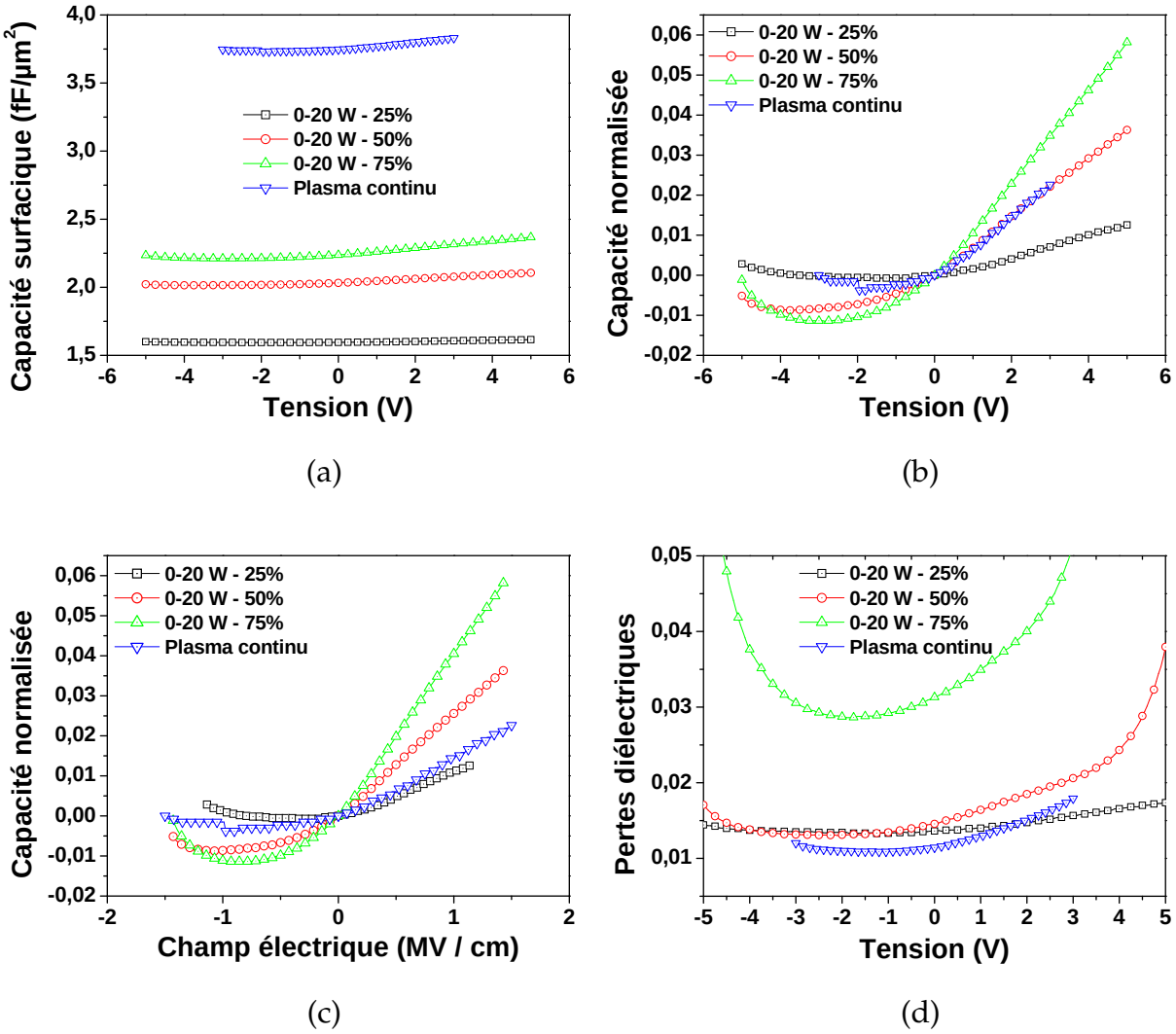


FIG. 3.26 – *Capacité surfacique en fonction de la tension (a), capacité normalisée en fonction de la tension (b), capacité normalisée en fonction du champ électrique (c) des pertes diélectriques en fonction de la tension (d) pour des dépôts d'oxyde d'yttrium sur substrat de siliciure de tungstène élaborés par MOCVD avec une assistance plasma RF pour un plasma continu et trois plasmas pulsés (variation de la largeur de pulse) 25, 50 et 75 %.*

Sur la figure 3.26 (a) sont montrées les capacités surfaciques en fonction de la tension. Nous pouvons attribuer les différences de capacités surfaciques à des différences d'épaisseur. Sur la figure 3.26 (b) sont montrées les capacités normalisées en fonction de la tension. On peut constater que pour les tensions positives l'allure est linéaire du fait de l'association de la couche d'oxyde d'yttrium et de la couche d'interface de SiO_2 (voir chapitre 4). Par contre, pour les tensions négatives, l'allure est quadratique. Nous avons donc ajusté les courbes dans les deux parties et les paramètres α et β sont résumés dans le tableau 3.9. Dans la partie positive, le paramètre α diminue fortement après dépôt lorsque l'on pulse

le plasma car les courbes étant très décalées en tension, l'ajustement est effectué seulement pour la partie linéaire. D'ailleurs, lorsque l'on pulse le plasma, le paramètre β augmente ce qui implique bien un décalage des courbes C-V.

La figure 3.26 (c) montre les capacités normalisées en fonction du champ électrique afin de s'affranchir de l'effet de l'épaisseur. L'échantillon avec un plasma continu présente les courbures les moins prononcées, que ce soit pour les champs positifs ou négatifs. Lorsque l'on pulse le plasma, les courbes s'incurvent légèrement à 25 % puis de façon plus marquées à 50 et 75 %. Pour cette dernière largeur de cycle, les pertes diélectriques deviennent très importantes lorsque l'on augmente la tension appliquée comme nous pouvons le voir sur la figure 3.9.

La figure 3.27 (a) et (b) montre les densités de courant en fonction de la tension et du champ électrique appliqué. Les courants de fuite plus faibles pour l'échantillon avec un plasma pulsé à 25 % que pour les autres films sont attribués à un effet d'épaisseur.

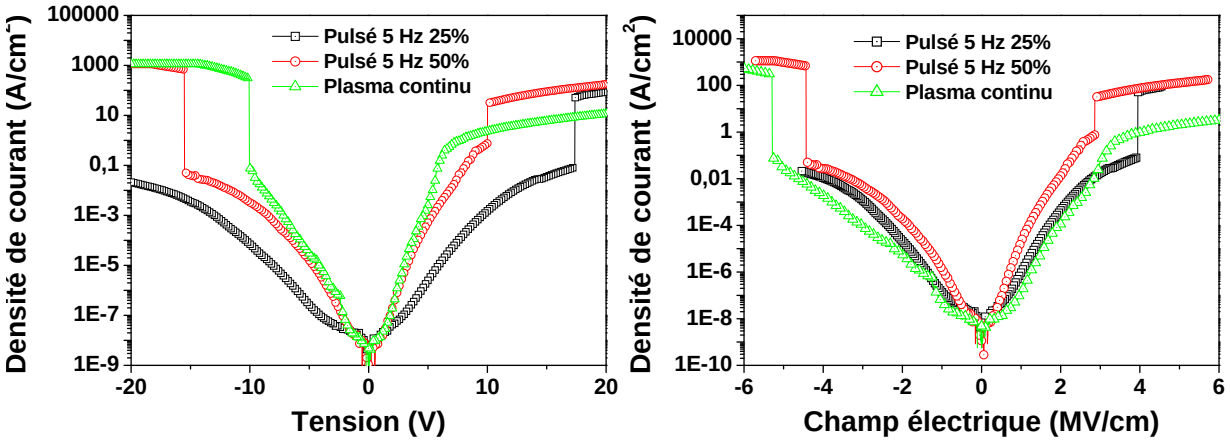


FIG. 3.27 – *Caractérisations des densités de courant en fonction de la tension (a) et en fonction du champ électrique (b) pour des dépôts d'oxyde d'yttrium sur substrat de siliciure de tungstène élaborés par MOCVD avec une assistance plasma RF pour un plasma continu et trois plasmas pulsés (variation de la largeur de pulse) 25, 50 et 75 %. Les courants de fuite à 75 % claquent immédiatement et ne sont pas montrés sur cette figure.*

En fonction du champ électrique, la capacité MIM dont l'oxyde a été élaboré à l'aide d'une assistance plasma continu présente les valeurs de courants de fuite les plus faibles. Plus la largeur du cycle plasma est importante, plus les courants de fuite sont importants. L'échantillon avec 75 % de plasma claque immédiatement, ce que l'on peut mettre en relation avec les pertes diélectriques mesurées sur cet échantillon. Le tableau 3.9 récapitule les différentes propriétés électriques de ces échantillons.

Largeur de cycle (%)	Continu	25 %	50 %	75 %
C_s ($fF/\mu m^2$)	3,7	1,6	2,0	2,2
$t_{electrique}$ (nm)	20	44	35	31
α + (ppm/V^2)	620	160	-6	85
β + (ppm/V)	5850	1820	7320	11221
α - (ppm/V^2)	1240	270	780	1535
β - (ppm/V)	3770	900	5180	8435
tan δ	0,011	0,013	0,014	0,031
α + /$C_s{}^2$	45	62	1,5	16
α - /$C_s{}^2$	91	105	195	290
J_s @ +1MV/cm (A/cm^{-2})	1,2 $\cdot 10^{-7}$	9,3 $\cdot 10^{-7}$	2,0 $\cdot 10^{-5}$	/

TAB. 3.9 – *Propriétés électriques pour les dépôts de Y_2O_3 sur substrat de siliciure de tungstène élaborés par MOCVD avec une assistance plasma RF pour un plasma continu et trois plasmas pulsés (variation de la largeur de pulse) 25, 50 et 75 %.*

3.4.2 Conclusions

Dans cette partie nous avons élaboré des échantillons avec un plasma discontinu durant le dépôt d'oxyde d'yttrium avec trois largeurs de cycle différentes 25, 50 et 75 % que nous avons comparés physico chimiquement et électriquement avec un échantillon dont l'assistance plasma a été continue.

Les analyses XPS n'ont pas montré de différences en terme d'environnement de liaisons entre les échantillons. Cependant, d'un point de vue électrique, l'échantillon continu présente de meilleures caractéristiques électriques. Concernant les échantillons avec une assistance plasma pulsée, nous avons vu que l'augmentation de la largeur du cycle dégrade les performances électriques des capacités MIM. Les courbes C-V sont très décalées par rapport à l'origine ce qui est dû à une augmentation des charges dans l'oxyde. Le fait de pulser le plasma n'a pas permis d'améliorer les propriétés électriques de l'oxyde.

SECTION 3.5

Comparaisons des différentes techniques de dépôt

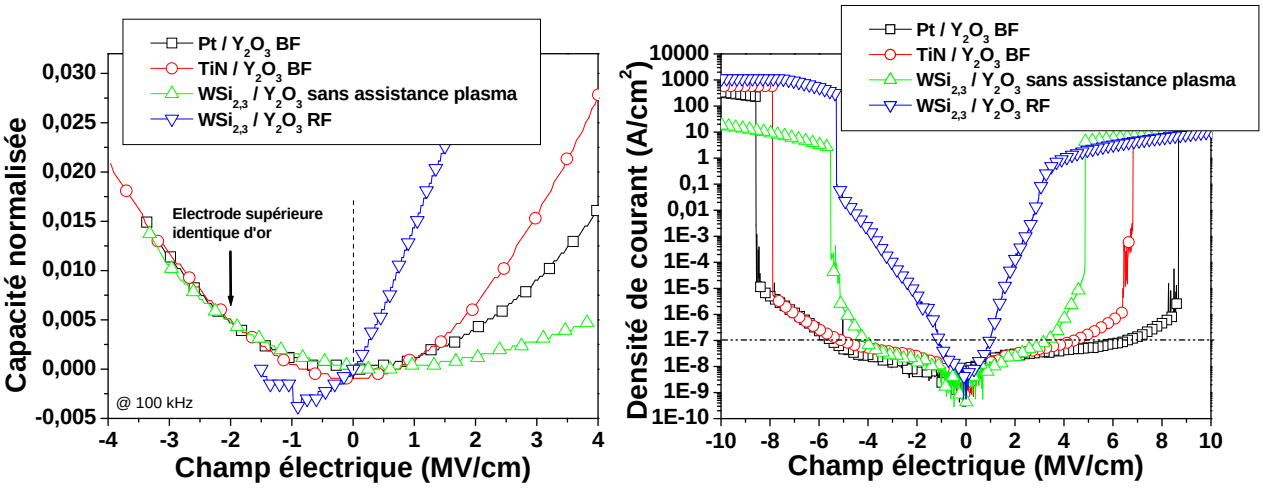
Durant ma thèse, j'ai élaboré des couches minces d'oxyde d'yttrium par MOCVD sans assistance plasma, avec une assistance plasma basse fréquence dans le réacteur planar 200 de chez Trikon puis avec une assistance radiofréquence. Dans cette section, nous avons comparé les différentes techniques entre elles et discuté sur le type de plasma à mettre en oeuvre afin d'optimiser les propriétés électriques des capacités MIM.

La figure 3.28 montre les capacités normalisées en fonction du champ électrique pour des échantillons élaborés sur nitrure de titane et platine avec une assistance plasma BF, sur siliciure de tungstène avec l'assistance RF et sans assistance plasma.

Nous avons vu précédemment que les caractéristiques électriques sont largement dégradées lors du dépôt par MOCVD sans assistance plasma à cause de la formation d'une épaisse couche de TiO_2 sur nitrure de titane. Sans assistance plasma, les dépôts sur platine ne sont également pas possibles puisque le platine se délamine à 500 °C. Tous les oxydes d'yttrium n'ont donc pas pu être élaborés sur les mêmes substrats. Cependant plusieurs enseignements peuvent être tirés des courbes $\Delta C(E)/C_0$.

Tout d'abord, concernant les champs négatifs, toutes les courbes se superposent à l'exception de celle élaborée avec une assistance plasma RF. La superposition des courbes pour les champs électriques négatifs est attribuée à la même interface Y_2O_3 / Au. Par contre les lois ne sont pas les mêmes pour les champs positifs ce que l'on attribue à des types d'interface différents avec Y_2O_3 (voir chapitre 4). Le fait que pour les champs négatifs la courbe de l'échantillon élaboré avec un plasma RF ne soit pas la même indique que le type d'oxyde est différent et contient beaucoup plus de charges. Cette affirmation est cohérente avec les densités de courant qui sont beaucoup plus importante pour cet échantillon (figure 3.28 et tableau 3.10). Concernant la comparaison entre le plasma BF et la MOCVD thermique, outre le fait que le dépôt à 500 °C soit en dehors des spécifications, les très bonnes caractéristiques obtenues sont dues à la couche d'interface de SiO_2 (voir chapitre 4).

L'utilisation d'un plasma BF permet d'obtenir un oxyde possèdant une quantité de défauts comparable à celle obtenue par MOCVD thermique tout en permettant le dépôt à basse température. C'est donc dans nos conditions de dépôt (pression et température), une méthode de choix pour le dépôt basse température d'oxyde en couche mince.



(a) (b)

FIG. 3.28 – *Comparaison de la capacité normalisée (a) et des densités de courant de fuite (b) en fonction du champ électrique pour des échantillons élaborés sur le réacteur PLANAR 200 BF sur nitrure de titane et platine, par MOCVD sans assistance plasma sur siliciure de tungstène et par MOCVD avec une assistance plasma RF sur siliciure de tungstène.*

	Sans assistance $WSi_{2,3}$	Assistance BF TiN	Assistance BF Pt	Assistance RF $WSi_{2,3}$
Température (°C)	500	350	400	400
$\alpha + /C_s^2$	12	45	20	45
J_s @ + 2MV/cm (A/cm^{-2})	$2{,}8 \cdot 10^{-8}$	$3{,}0 \cdot 10^{-8}$	$2{,}8 \cdot 10^{-8}$	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$

TAB. 3.10 – *Propriétés électriques pour les dépôts de Y_2O_3 élaborés sur le réacteur PLANAR 200 BF sur nitrure de titane et platine, par MOCVD sans assistance plasma sur siliciure de tungstène et par MOCVD avec une assistance plasma RF sur siliciure de tungstène..*

SECTION 3.6

Conclusions sur les dépôts par MOCVD assistés ou non par plasma

Durant la thèse j'ai utilisé deux réacteurs de dépôt avec ou sans assistance plasma. Le premier réacteur que j'ai utilisé est un réacteur 200 mm avec une assistance plasma BF. J'ai amélioré la composition chimique des films en utilisant un solvant d'octane. Le changement de solvant a permis d'une part de diminuer de façon notable le taux de carbone dans les couches et d'autre part d'assurer un meilleur contrôle de la nature et de l'épaisseur de la couche. Puis des traitements post dépôt de plasma d'oxygène ont été menés. Nous avons montré que des traitements à des puissances plasmas modérées (70 W) provoquent moins de défauts dans les films et pourraient améliorer la nature des films en augmentant le temps d'exposition.

Puis j'ai élaboré des films par MOCVD sans assistance plasma où j'ai dû optimiser la température de dépôt afin d'obtenir un films d'oxyde d'yttrium (Y-O-C). La température choisie a été de 500 °C. Des dépôts d'oxyde d'yttrium à cette température ont été effectués sur nitrure de titane. Les caractéristiques électriques ont montrées des courbes C-V dégradées en particulier pour les tensions positives. Nous avons attribué cette dégradation à la formation d'une épaisse couche de TiO_2 . Pour une température de 500 °C, la formation de cette couche est trop importante.

Nous avons donc décidé de changer de substrat et d'élaborer de l'oxyde d'yttrium sur des substrat de siliciure de tungstène à 500°C. Le compromis entre le paramètre α et la valeur de capacité surfacique est bon, en particulier pour les tensions positives ce que nous avons attribué à la couche de SiO_2 (voir chapitre 4). Cependant à 500 °C, nous ne respectons pas le budget thermique imposé par l'ITRS. Nous avons donc décidé d'implanter une assistance plasma.

Après avoir réalisé l'assistance plasma à l'aide d'un générateur RF, nous avons essayé d'optimiser les films d'oxyde d'yttrium en faisant varier la puissance plasma, la distance inter-électrodes et le débit d'oxygène. Il est apparu que pour minimiser le taux de carbone dans le film dans nos conditions de dépôt, il faut travailler avec une faible puissance plasma afin de ne pas favoriser la dissociation du solvant, une faible distance inter-électrodes car l'augmentation de la distance inter-électrode conduit à un plasma moins dense (densité électronique plus faible donc taux d'oxygène excité [O] permettant de graver les atomes de carbone de la couche réduit) et enfin un taux d'oxygène modéré.

Ensuite, nous avons fait pulser le plasma pendant le dépôt afin d'essayer d'améliorer les performances. Nous avons élaboré des échantillons avec un plasma discontinu durant le dépôt d'oxyde d'yttrium avec trois largeurs de cycle différentes 25, 50 et 75 % que nous avons comparé physico chimiquement et électriquement avec un échantillon dont l'assistance plasma a été continue. Bien que les analyses XPS n'aient pas montré de différences en terme d'environnement de liaisons entre les échantillons, l'échantillon dont le plasma est continu présente de meilleures caractéristiques électriques. Concernant les échantillons avec une assistance plasma pulsée, nous avons vu que l'augmentation de la largeur du cycle dégrade les performances électriques des capacités MIM avec des courbes C-V très décalées

par rapport à l'origine à cause d'une augmentation des charges dans l'oxyde. Le fait de pulser le plasma n'a pas permis d'améliorer les propriétés électriques de l'oxyde.

Enfin, les différentes techniques de dépôt ont été comparées même si le même type de substrat n'a pas pu être utilisé. Les dépôts à l'aide d'une assistance plasma RF présentent les moins bonnes propriétés électriques, ce que l'on a attribué à des charges plus nombreuses dans le film. Pour un même substrat, les dépôts sans assistance plasma présentent un paramètre $\alpha/C_s{}^2$ et des densités de courant de fuite largement meilleurs. Il est difficile de comparer les dépôts effectués par MOCVD et par PE MOCVD car le type de substrat n'est pas le même. Cependant, le procédé PE-MOCVD basse fréquence est la seule technique que j'ai utilisée qui permet d'obtenir un oxyde d'yttrium amorphe avec des propriétés électriques excellentes. L'assistance plasma BF permet d'élaborer des oxydes avec peu de défauts et constitue une méthode de choix pour le dépôt d'oxyde à basse température pour les technologies microélectroniques.

CHAPITRE

4

Rôle du matériau d'électrode et de son interface sur les propriétés électriques

DANS ce chapitre, nous nous intéressons à l'impact de la nature du matériau d'électrode inférieure et de son interface avec l'oxyde high κ sur les caractéristiques électriques. Nous nous sommes toujours concentrés sur l'oxyde et ses propriétés physico chimiques afin d'améliorer les performances des structures MIM. Cependant, on peut se demander quel est l'impact des matériaux d'électrode sur les propriétés électriques des capacités MIM. En effet, de nombreux modèles qui essaient de décrire le comportement des caractéristiques C-V s'appuient sur des phénomènes d'injection de charges via les électrodes par effet thermoïonique[20, 22] comme développé dans le premier chapitre. Dans de tels modèles, le matériau d'électrode devrait avoir un impact sur les variations de la capacité normalisée en fonction de la tension. En effet, un matériau d'électrode avec un travail de sortie élevé devrait limiter l'injection de charge dans le diélectrique et ainsi les phénomènes de polarisation sous champ. On propose donc, dans cette étude, de mesurer l'effet de ce matériau d'électrode sur le paramètre α . Selon les mécanismes de conduction qui opèrent dans l'oxyde, le travail de sortie du métal pourrait avoir un rôle prépondérant sur les caractéristiques I-V. Cela a été observé pour un oxyde de TiO_2 déposé sur plusieurs types d'électrode où les densités de courant diminuent lorsque le travail de sortie du métal augmente[47].

Un autre point est l'influence de la couche d'interface entre le métal et l'oxyde déposé sur les propriétés électriques. La formation d'une couche de quelques nanomètres doit avoir un impact sur un oxyde d'épaisseur globale de 15 à 20 nm. L'impact de la couche d'interface entre le métal et le diélectrique sera analysé et discuté dans cette étude. Enfin, il a été montré que la rugosité pouvait avoir un impact sur les propriétés électriques et en particulier sur les caractéristiques I-V [48, 49, 50]. La rugosité sera donc caractérisée et son impact sur les caractéristiques I-V sera discuté en fin de chapitre.

Ainsi, pour mener à bien cette étude de l'influence de la nature de l'électrode sur les caractéristiques électriques, nous avons déposé de l'oxyde d'yttrium sur trois matériaux d'électrode différents :

- Nirture de titane (TiN). C'est le matériau qui est utilisé par STMicroelectronics pour les capacités MIM. Il forme une couche d'interface de type TiO_2 . Le travail de sortie est de 4,3 eV.
- Platine (Pt). C'est un métal noble qui a l'inconvénient d'être onéreux et difficile à intégrer. Il possède néanmoins un travail de sortie élevé (5,3 eV).
- Siliciure de tungstène WSi_x où on considère dans cette étude deux stochiométries x=2,3 et 2,7. Ce matériau est utilisé en microélectronique comme électrode de grille. Il forme spontanément une couche superficielle de SiO_2 . Le travail de sortie est de l'ordre de 4,5 eV.

Les dépôts d'oxyde d'yttrium sur nitrure de titane et platine ont été réalisés dans le réacteur Trikon 200 mm par PE-MOCVD à 350 °C. Ces films sont amorphes. Les dépôts de Y_2O_3 sur $WSi_{2,3}$ et $WSi_{2,7}$ ont été réalisés par MOCVD à 500 °C et sont polycristallins. L'éventuelle influence de la cristallinité sera discutée en fin de chapitre.

Les différents échantillons ont tout d'abord été analysés physico-chimiquement. Des analyses AFM ont été effectuées sur les différents métaux afin de caractériser leur rugosité (mesuré par Hichem Abed). Puis des analyses XPS ont eu pour but de caractériser la couche d'interface entre le métal et l'oxyde d'yttrium en terme d'environnement de liaison. Enfin, les échantillons ont été caractérisés électriquement par C(V) et I(V) afin d'observer l'impact de la nature de l'électrode inférieure, de sa rugosité et de son interface sur les courants de fuite et sur la linéarité en tension.

SECTION 4.1

Caractérisation de l'interface

4.1.1 Caractérisations physico chimiques sur nitrure de titane

Les substrats de nitrure de titane sont élaborés à STMicroelectronics (site de Crolles) en trois phases principales :

- Dopage N des substrats Si qui comprend plusieurs étapes :
  1. formation d'un oxynitrure de 2 nm par recuit rapide de 30 s à 950°C sous NO,
  2. implantation des dopants (phosphore),
  3. retrait de la couche d'oxynitrure et recuit de diffusion des dopants (plusieurs étapes dont la principale est faite à une température de 1040 °C pendant 20 s sous N_2 avec 5 % d'oxygène). Ce procédé, en contrôlant la dose, permet d'obtenir une forte concentration de dopants (environ $4x10^{20}$ at/cm^3) et rend le substrat conducteur.
- Dépôt métallique : Après avoir nettoyé les substrats à l'acide fluorhydrique pour retirer l'oxyde en surface, le dépôt est réalisé par voie physique (PVD) en deux étapes : dépôt de 30 nm de Ti et ensuite de 15 nm de TiN. L'élaboration du TiN est réalisée par pulvérisation d'une cible de Ti dans une atmosphère Ar-N_2 (avec 60 % d'azote).

– Recuit flash : cette étape de recuit rapide à 720 °C pendant 20 s sous N_2 forme le siliciure de titane ($TiSi_2$) qui permet d'optimiser l'adhérence de la couche de TiN sur silicium. La réduction de l'ensemble de la couche de Ti par le recuit flash n'est pas systématique. Par exemple, une structure du type $Si/Ti/TiSi_2/TiN$ a été observée par SIMS (cf. figure 4.3).

Analyses AFM

Nous pouvons voir sur la figure 4.1 les analyses AFM pour deux échelles de mesure : 500nm $\times$ 500nm et 2μm $\times$ 2μm. A grande échelle (10x10 μm2) une variation « pic-à-pic » importante est observée, de l'ordre de 20 nm. Cependant, à l'échelle locale (de quelques nanomètres), la rugosité est seulement de quelques distances atomiques, ce qui est obtenu avec un dépôt optimisé[51]. La rugosité des échantillons, dont l'électrode inférieure est en nitrure de titane ne devrait donc pas avoir d'impact sur les caractéristiques électriques.

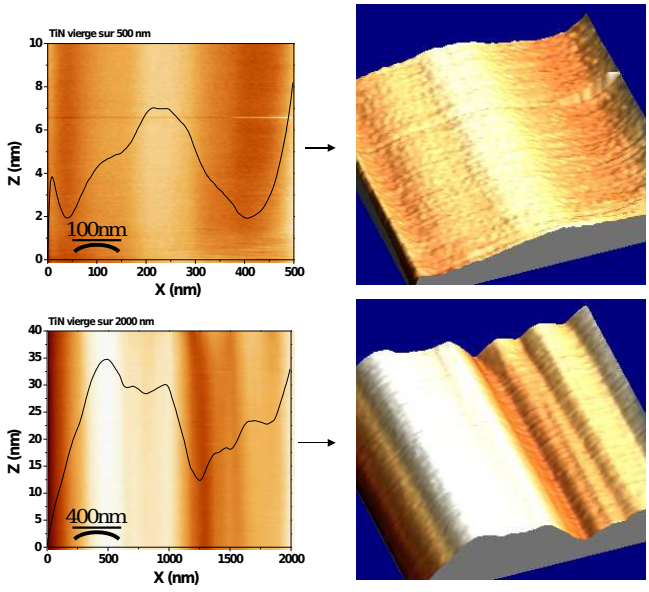
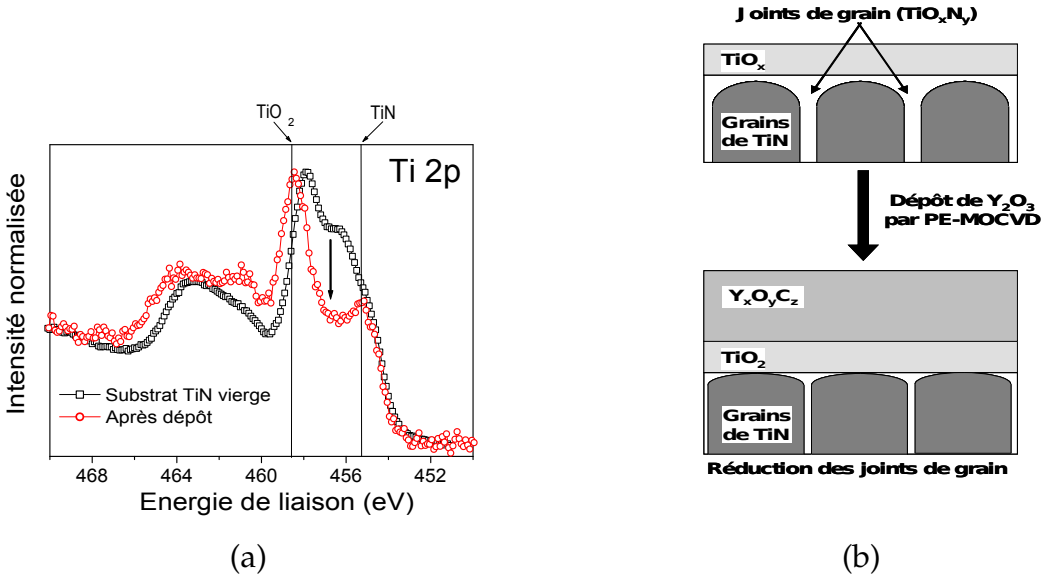


FIG. 4.1 – *Caractérisations AFM à deux échelles 500 nm $\times$ 500 nm et2 μm $\times$ 2 μm montrant la rugosité d'un substrat de TiN vierge.*

Analyses XPS

Nous avons caractérisé par XPS la nature de l'interface entre le substrat de TiN et l'oxyde Y_2O_3 comme cela est montré sur la figure 4.2 (a) qui donne les spectres de la région Ti 2p avant et après dépôt d'oxyde d'yttrium. Une correction en énergie a été appliquée en positionnant les spectres par rapport à la contribution de TiN à 455,2 eV [52]. Les spectres sont normalisés par rapport à leurs maxima. Nous pouvons constater que le spectre de TiN vierge possède une contribution de TiO_x légèrement sous stochiométrique en oxygène par rapport à TiO_2 car décalée vers les basses énergies de liaison (le TiO_2 amorphe pur est reporté à 458,6 eV dans la littérature[52, 51]). Saha *et al.* [52] ont montré que l'épaisseur de la couche de TiO_2 variait de 2 nm (substrat vierge) à 5 nm après un recuit d'oxygène de 250 min.

Nous pouvons constater d'autre part la présence d'une contribution localisée aux environs de 456,6 eV entre celle de TiN et de TiOx. Cette contribution est attribuée à des liaisons de type TiO_xN_y[52, 53, 51]. Cette composante serait présente au niveau des joints de grains colonnaires de TiN[52] comme cela est illustré sur la figure 4.2 (b). Esaka *et al.*[53] propose une diffusion de l'oxygène dans le TiN remplaçant graduellement l'azote pour donner des TiO_xN_y puis finalement du TiO_2 . La grande majorité des atomes d'azote qui ont été remplacés par de l'oxygène sont désorbés mais une partie forme des molécules de N_2 piégées dans les interstices. Pendant le dépôt d'oxyde d'yttrium, la contribution de TiO_x est transformée en oxyde de titane stochiométrique à une énergie de liaison de 458,5 eV. Notons de plus, que l' intensité de la contribution intermédiaire à 456,6 eV est réduite considérablement par rapport à celle de TiO_2 tandis que que celle de TiN n'est pratiquement pas modifiée. Ainsi, le dépôt d'oxyde d'yttrium diminue la contribution de TiO_xN_y et la contribution de TiO_x devient proche de celle de TiO_2 .



(a) (b)

FIG. 4.2 – *(a) Analyses XPS de la région Ti 2p permettant de caractériser l'interface entre TiN et Y_2O_3 avant et après dépôt de Y_2O_3 . (b) Vues schématiques de cette interface avant et après dépôt de Y_2O_3 .*

Analyses SIMS

Sur la figure 4.3 sont montrés les profils SIMS et les comparaisons relatives des différents éléments chimiques avec la profondeur de gravure pour un dépôt d'oxyde d'yttrium sur un substrat de TiN/$TiSi_2$/Si. L'intensité des spectres SIMS a été normalisée par rapport au signal de l'yttrium dans le film (normalisation à 10^4 coups/s). Les mesures SIMS montrent clairement une dérive du procédé d'élaboration des substrats TiN, puisqu'une couche épaisse de Ti est détectée. L'étape de formation du siliciure n'a donc pas été suffisante pour réduire l'ensemble du titane métallique. D'autre part, nous pouvons constater une forte proportion d'hydrogène dans la couche de TiN, l'hydrogène diminuant dans le film de Y_2O_3 . Concernant l'interface entre l'oxyde d'yttrium et le substrat on peut remarquer que le profil de titane n'est pas abrupt au niveau de l'interface et marque même un palier que l'on attribue à une couche de TiO_x en accord avec les analyses XPS ci-dessus.

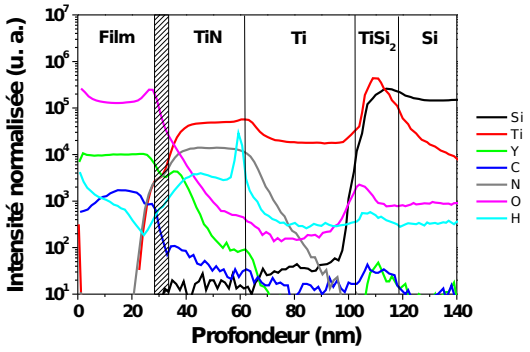


FIG. 4.3 – *Analyses SIMS d'un dépôt de Y_2O_3 sur TiN.*

Conclusions

Les analyses AFM ont montré que la rugosité des substrats de nitrure de titane est de l'ordre de quelques distances interatomiques (14 Å de RMS). Nous avons constaté grâce aux analyses de XPS la présence d'une couche de TiO_x sur le substrat vierge de TiN et d'une couche intermédiaire de TiO_xN_y. Après dépôt d'oxyde d'yttrium, la couche sous stochiométrique d'oxyde de titane est transformée en TiO_2 . La couche intermédiaire de TiO_xN_y est largement réduite avec une diminution du taux d'azote au profit de celui d'oxygène. Enfin, les analyses SIMS ont mis en évidence du titane métallique entre la couche de TiN et celle de $TiSi_2$ et un profil de titane qui n'est pas abrupt au niveau de l'interface avec l'oxyde d'yttrium, ce que l'on peut attribuer à la couche de TiO_2 , mise en évidence par XPS.

4.1.2 Caractérisations physico chimiques sur platine

Le platine a été déposé par le CEA-LETI par PVD sur du nitrure de titane ($TiN/TiSi_2/Si$) afin de réaliser l'adhérence avec la couche de silicium. le choix de ces matériaux métalliques d'adhérence permettent de prendre les contacts en face arrière du wafer. L'ensemble a été recuit à 720 °C sous flux de N_2. Comme pour les dépôts d'oxyde d'yttrium sur TiN, des analyses AFM ont été effectuées afin de caractériser la rugosité de l'échantillon qui peut avoir une influence sur les caractéristiques électriques. Des analyses XPS ont permis de caractériser l'interface entre le platine et l'oxyde d'yttrium.

Analyses AFM

La figure 4.4 montre les analyses AFM d'un substrat de platine vierge à deux échelles 500 × 500 nm ainsi que 2 × 2 microns. A grande échelle (2 μm × 2 μm), une variation « pic-à-pic » importante est observée (de l'ordre de 20 nm comme pour TiN). Cependant, à l'échelle locale (de quelques nanomètres), la rugosité est faible puisque seulement de quelques angstroms (10 Å RMS).

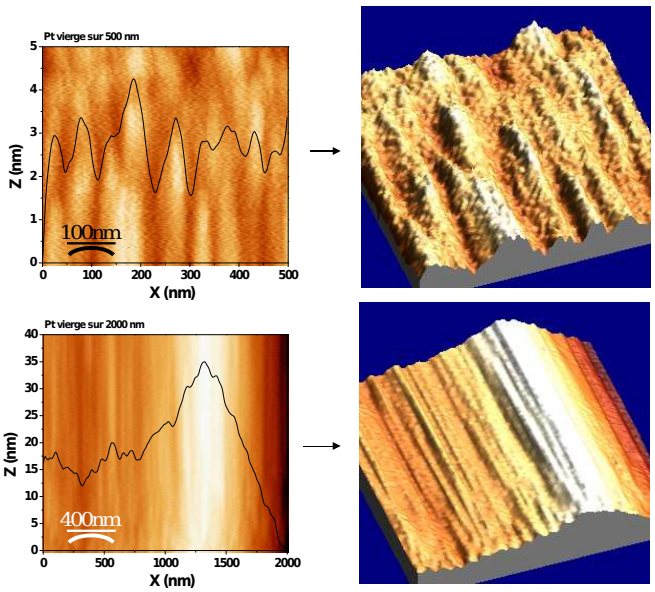


FIG. 4.4 – *Caractérisations AFM à deux échelles 500 nm × 500 nm et 2 μm × 2 μm montrant la rugosité d'un substrat de platine vierge.*

Analyses XPS

La figure 4.5 montre les spectres XPS pour la région Pt 4f pour un substrat de platine avant et après dépôt d'oxyde d'yttrium. Ce pic possède un doublet dû au couplage spin orbite. On peut constater sur cette figure que les deux pics du doublet 7/2 et 5/2 ne sont pas symétriques, ce que l'on peut attribuer à la présence d'une deuxième composante. Cette contribution $4f_{7/2}$ possédant une énergie de liaison de 72,04 eV est légèrement décalée par rapport à des liaisons Pt-Pt (71,6 eV), ce que nous attribuons à de l'oxygène adsorbé à la surface du platine[54]. De l'oxyde de platine Pt-O et PtO_x peut se former dans certaines conditions (température de dépôt élevée) pendant le dépôt de high κ. Le doublet de Pt 4f se déplace alors vers les hautes énergies. Toutefois vu les températures de dépôt mises en jeu, il semble difficile d'envisager des liaisons Pt-O dont l'énergie de liaison est un peu plus élevée (72,3 eV [55, 56]). Nous pouvons formuler l'hypothèse qu'il existe une très faible couche d'interface de PtO_x entre le platine et l'oxyde d'yttrium puisque les spectres sont pratiquement identiques avant et après dépôt de Y_2O_3 .

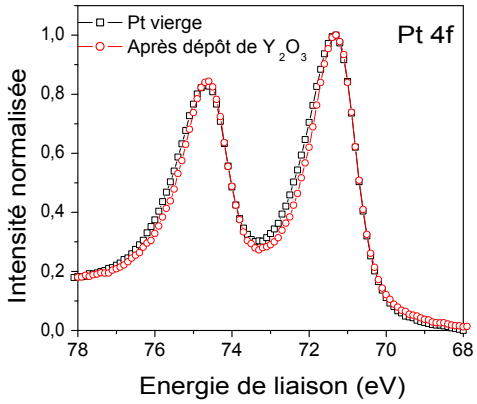
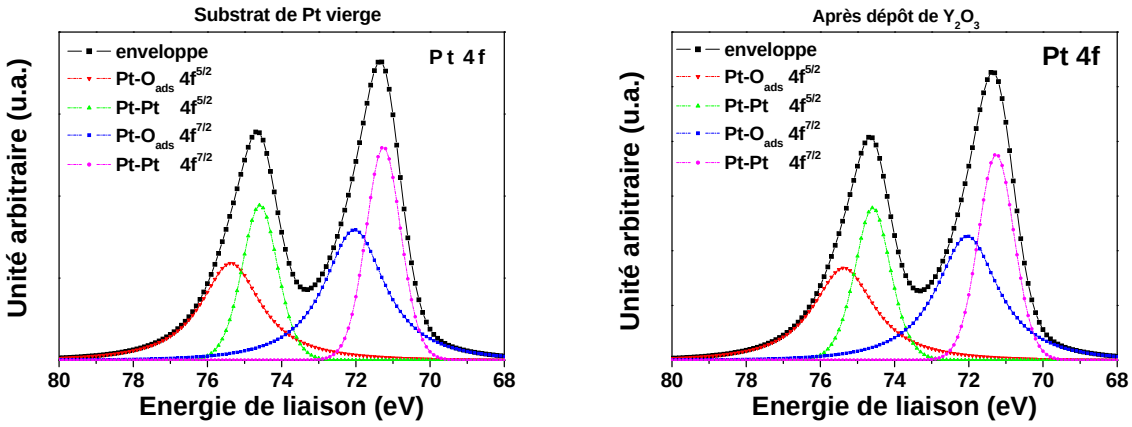


FIG. 4.5 – *Analyses XPS montrant la caractérisation de la région Pt 4f avant et après dépôt d'oxyde d'yttrium.*

En effet, si l'on déconvolue les spectres de Pt 4f avant et après dépôt d'oxyde d'yttrium comme montré sur les figures 4.6 (a) et (b) respectivement, on peut noter que le dépôt ne change pas la position du doublet. Le rapport d'intensité Pt-O / Pt-Pt avant et après dépôt de Y_2O_3 reste constant et égal à 0,8. On peut donc considérer cette couche d'interface comme négligeable. Le tableau 4.1 résume les contributions présentes dans le pic Pt 4f.



(a) (b)

FIG. 4.6 – *Déconvolution des contributions XPS de la région Pt 4f pour un substrat vierge de platine et un échantillon après dépôt de Y_2O_3 .*

	Type de contribution	Energie de liaison (eV)	FWHM
Avant dépôt	Pt-Pt	71,26	1,15
	Pt-O_{ads}	72,04	1,95
Après dépôt	Pt-Pt	71,26	1,18
	Pt-O_{ads}	72,04	1,98

TAB. 4.1 – *Contributions Pt-Pt et Pt-O_{ads} issues de la déconvolution des doublets de la région Pt 4f.*

Conclusions

Les caractérisations AFM ont montré une rugosité modérée concernant le substrat de platine. Les analyses XPS ont révélé la présence d'atomes d'oxygène adsorbés à la surface du platine. Après dépôt d'oxyde d'yttrium, le doublet Pt 4f n'est pas modifié. Les dépôts sur platine procurent donc l'avantage de ne pratiquement pas former de couche d'interface avec le high κ (très faible couche d'interface de PtO_x.

4.1.3 Caractérisations physico chimiques sur siliciure de tungstène

Le troisième type de substrat envisagé dans cette étude est du siliciure de tungstène WSi_x avec deux stochiométries différentes : x=2,3 et x=2,7. Les substrats de siliciure de tungstène ont été élaborés au CEA-LETI par PVD sur un empilement TiN / $TiSi_2$ / Si (100) afin que l'on puisse prendre des contacts face arrière sur l'échantillon. Les dépôts ont été réalisés à 500 °C sans assistance plasma.

Analyses AFM

La figure 4.7 et 4.8 montrent les caractérisations AFM pour les substrats de $WSi_{2,3}$ et de $WSi_{2,7}$ vierges. L'échantillon de $WSi_{2,3}$ présente une forte rugosité de l'ordre de 44 Å RMS. Par contre, l'échantillon de $WSi_{2,7}$ possède une rugosité du même ordre de grandeur que le platine et le nitrure de titane avec 15 Å RMS. Nous discuterons plus loin dans le chapitre de l'éventuelle influence de cette rugosité sur les caractéristiques électriques.

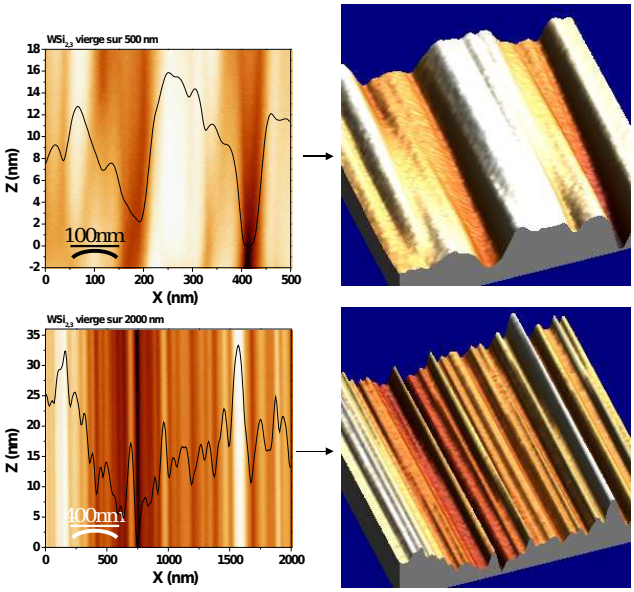


FIG. 4.7 – *Caractérisations AFM à deux échelles 500 nm × 500 nm et 2 µm × 2 µm montrant la rugosité d'un substrat de $WSi_{2,3}$ vierge.*

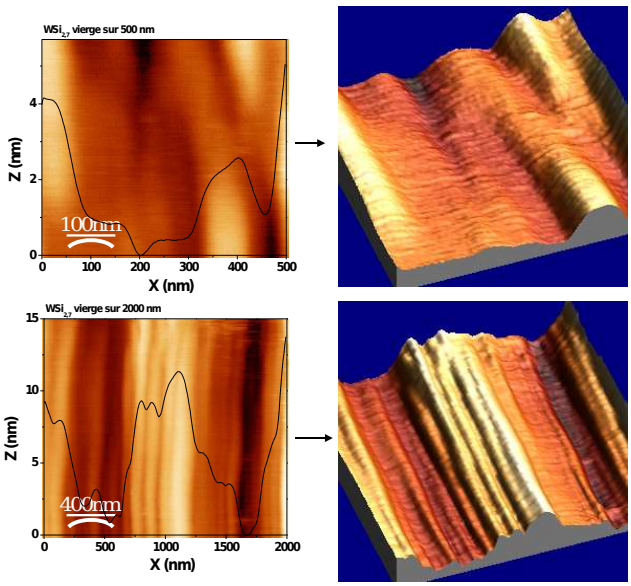


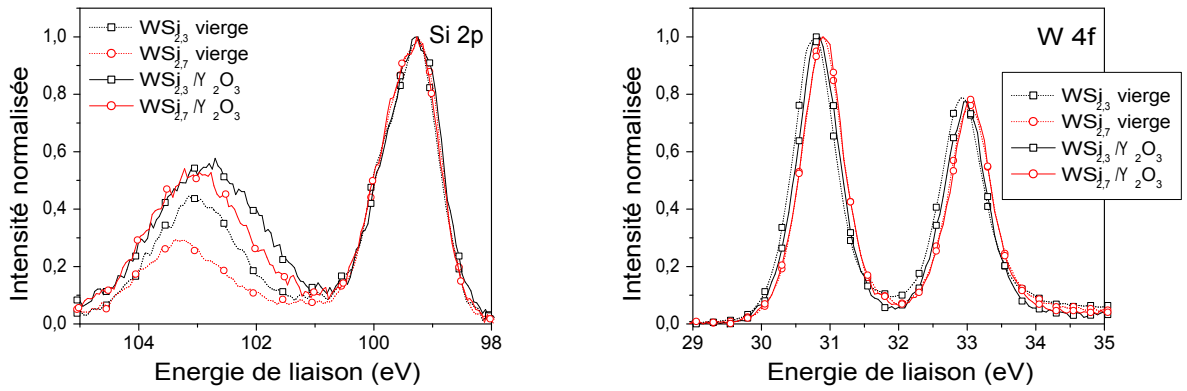
FIG. 4.8 – *Caractérisations AFM à deux échelles 500 nm × 500 nm et 2 µm × 2 µm montrant la rugosité d'un substrat de $WSi_{2,7}$ vierge.*

Analyses XPS

Les figures 4.9 (a) et (b) montrent les spectres de la région Si 2p et de la région W 4f avant et après dépôt sur siliciure de tungstène $WSi_{2,3}$ et $WSi_{2,7}$. Sur la région Si 2p, les spectres sont composés de deux pics, un pic à 99,3 eV qui correspond aux liaisons Si-Si, et un autre vers 103,0 eV qui correspond aux liaisons Si-O. Ce pic est la somme de plusieurs contributions correspondant aux degrés d'oxydation du silicium (décorrélé ci-dessous). Nous pouvons observer l'augmentation relative de ce pic après dépôt de Y_2O_3 . Le siliciure de tungstène forme donc une couche de type SiO_x qui augmente après le dépôt de matériau high κ. Cette interface a été observée dans la littérature [57, 58, 59]. On peut constater que le substrat de $WSi_{2,7}$ s'oxyde moins que celui de $WSi_{2,3}$. Nous attribuons cela au fait que le tungstène est un peu plus saturé en silicium dans le cas d'un échantillon de $WSi_{2,7}$ que de $WSi_{2,3}$. Après dépôt d'oxyde d'yttrium le pic Si-O sur $WSi_{2,7}$ reste inférieur à celui sur $WSi_{2,3}$.
Concernant la région W 4f, nous pouvons voir qu'il n'y a pas de différence significative produite par le dépôt d'oxyde d'yttrium sur les environnements de liaison du tungstène. Par contre, nous pouvons noter que les deux substrats sont décalés l'un par rapport à l'autre de quelques dizièmes d'eV. Nous pouvons attribuer ce décalage en énergie à l'environnement de liaison plus riche en silicium pour $WSi_{2,7}$ que $WSi_{2,3}$. Le silicium possédant une électronégativité plus faible que le tungstène, $WSi_{2,7}$ est ainsi décalé vers les plus basses énergies par rapport à $WSi_{2,3}$.

Analyses XPS fine du pic Si-O pour $WSi_{2,3}$

Le pic Si-O de la figure 4.9 (a) a été décomposé en quatre contributions selon le degré d'oxydation du silicium (Si^{1+}, $^{2+}$, $^{3+}$ et $^{4+}$). Leurs variations relatives par rapport au pic Si-Si à 99,3 eV (noté Si^0 par la suite) en fonction de l'angle d'analyse sont montrées sur la figure 4.10 (a) et (b) pour le substrat vierge de $WSi_{2,3}$ et le dépôt d'oxyde d'yttrium respectivement.

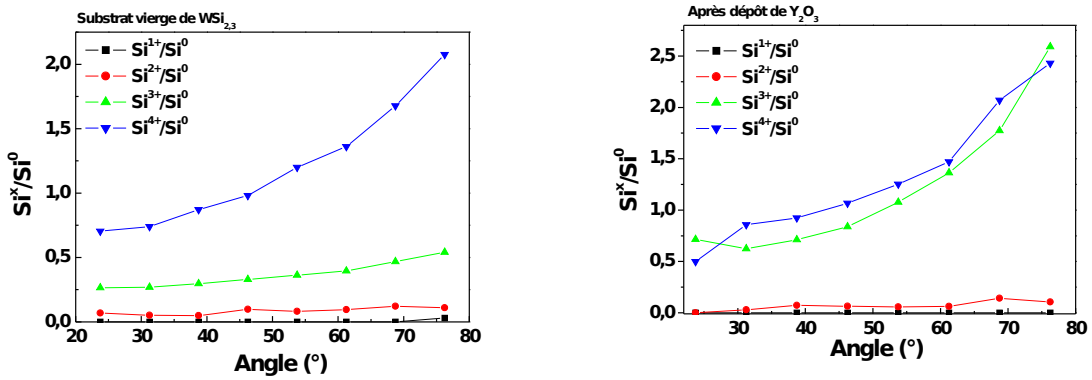


(a) (b)

FIG. 4.9 – *Analyses XPS des régions Si 2p et W 4f avant et après dépôt sur un substrat de WSi_x avec x=2,3 et 2,7.*

Sur ces deux graphiques, l'angle θ représente l'angle entre la normale à l'échantillon et le signal incident si bien qu'à 0°, les rayons X sont normaux et à 90 ° les rayons sont rasants. On peut remarquer que le pic Si-O du substrat vierge de $WSi_{2,3}$ est constitué en grande partie de liaisons Si^{4+} (SiO_2) et de quelques liaisons Si^{3+}. Le nombre de liaisons Si^{4+} augmentent lorsque l'angle θ augmente, c'est à dire lorsque l'angle d'analyse est rasant (couche supérieure de SiO_2).

Après dépôt de Y_2O_3 , le pic Si-O est constitué de liaisons Si^{3+} et Si^{4+} en quantité comparable. Ces deux types de liaisons augmentent lorsque l'angle θ augmente, c'est à dire lorsque les rayons X sont rasants par rapport à l'échantillon. Les liaisons Si^{3+} peuvent être attribuées soit à une couche de SiO_x (avec x < 2), soit à une couche de silicate d'yttrium. Néanmoins, il a été montré sur substrat de silicium que pendant les dépôts d'oxyde d'yttrium, il se forme une couche de silicate d'yttrium entre l'oxyde d'yttrium et l'oxyde de silicium[1]. On peut donc émettre l'hypothèse que les liaisons Si^{3+} correspondent à une couche de silicate d'yttrium.

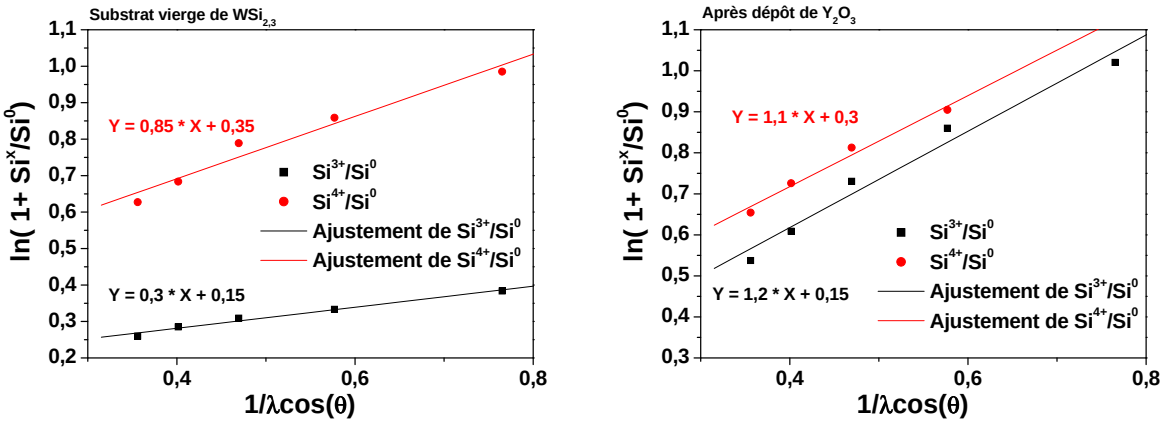


(a) (b)

FIG. 4.10 – *Le pic Si-O extrait du spectre XPS a été déconvolué selon les degrés d'oxydation du silicium. On peut voir les évolutions des contributions Si^{x+} en fonction de l'angle d'analyse avant (a) et après dépôt de Y_2O_3 (b).*

Détermination de l'épaisseur du pic Si-O pour le $WSi_{2,3}$

Afin d'extraire l'épaisseur de SiO_2 , nous avons tracé la courbe $ln(1+\frac{Si^x}{Si^0})$ en fonction de $1/\lambda cos\theta$ sur les figures 4.11. Le coefficient directeur de cette droite permet d'extraire l'épaisseur de la couche de SiO_2 et de silicate. Sur le substrat vierge, on trouve une épaisseur de SiO_2 (Si^{4+}) d'environ 0,8 nm. Après dépôt d'oxyde d'yttrium la figure 4.11 (b) montre que l'épaisseur de SiO_2 augmente très légèrement (supérieure à 1 nm).

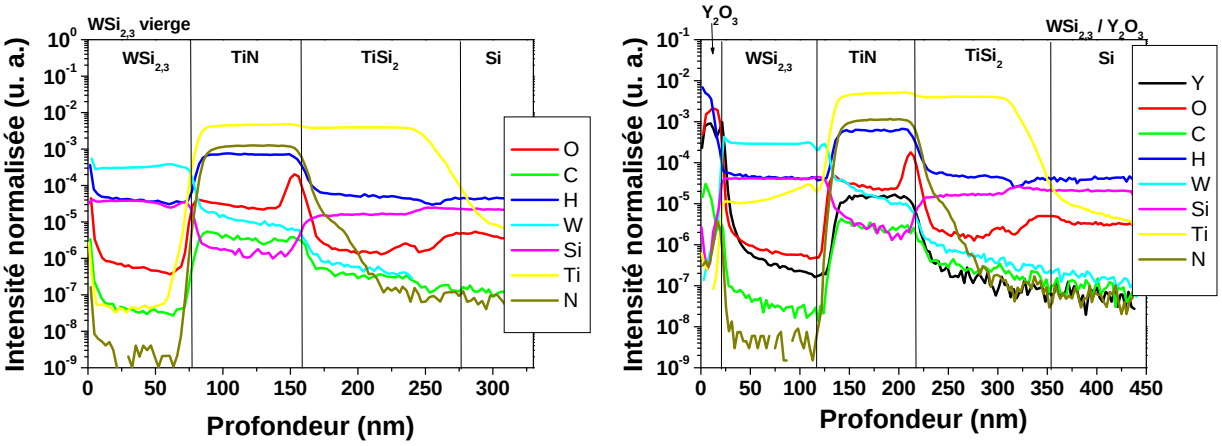


(a) (b)

FIG. 4.11 – *Extraction de l'épaisseur de SiO_2 natif sur du $WSi_{2,3}$ (a) et formé après dépôt d'oxyde d'yttrium.*

Analyses SIMS

Les figures 4.12 (a) et (b) montrent des analyses SIMS avant et après dépôt d'oxyde d'yttrium sur $WSi_{2,3}$.



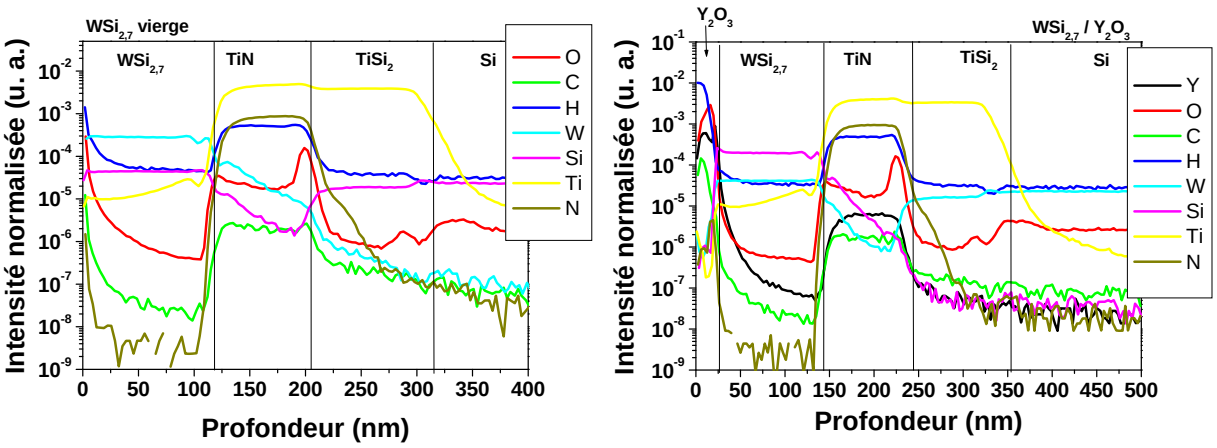
(a) (b)

FIG. 4.12 – *Analyses SIMS d'un dépôt de Y_2O_3 sur $WSi_{2,3}$.*

On peut constater que le dépôt ne modifie pas le substrat de $WSi_{2,3}$ puisqu'on ne dénote pas d'interdiffusion d'éléments chimiques, d'où des profils dans les couches de $WSi_{2,3}$, TiN,

$TiSi_2$ et Si (100) semblables pour les deux échantillons. On peut de plus remarquer que la quantité d'oxygène ne semble pas augmenter pendant le dépôt, ce qui laisse indiquer que l'épaisseur de la couche d'interface n'augmente pas. Par contre on trouve une grande quantité d'hydrogène dans Y_2O_3 et à l'interface avec $WSi_{2,3}$. L'hydrogène présent dans le film d'oxyde d'yttrium proviendrait en grande majorité de l'hydrogène contenu dans le précurseur $t(hmd)_3$.

Sur les figures 4.13 (a) et (b) sont montrés les profils SIMS sur un substrat vierge de $WSi_{2,7}$ et après dépôt d'oxyde d'yttrium. On peut constater peu de différences avec les spectres sur $WSi_{2,3}$ exceptée l'intensité un peu plus élevée en Si due à la différence de stochiométrie. On retrouve également l'augmentation d'hydrogène dans la couche.



(a) (b)

FIG. 4.13 – *Analyses SIMS d'un dépôt de Y_2O_3 sur $WSi_{2,7}$.*

Conclusions

Les analyses AFM ont montré une forte rugosité de l'échantillon de $WSi_{2,3}$ dont on discutera l'influence sur les caractéristiques électriques. Le substrat de $WSi_{2,7}$ présente une faible rugosité de l'ordre de quelques distances interatomiques. Les analyses XPS montrent qu'il se forme une couche d'interface de SiO_2 sur le substrat de siliciure de tungstène que l'on attribue à une sous-saturation du tungstène en silicium. Après dépôt, les analyses XPS revèlent une augmentation de la contribution liée au SiO_2 , d'une autre contribution liée à du SiO_x (oxyde de silicium sous stochiométrique) et une troisième attribuée à du silicate d'yttrium (on ne peut cependant pas exclure la présence d'un sous-oxyde du SiO_2). Rappelons que la cristallinité de l'oxyde d'yttrium déposé PAR MOCVD sans assistance plasmea à 500°C a été étudiée au chapitre 3 et que Y_2O_3 est polycristallin phase cubique.

4.1.4 Conclusions sur les analyses physico chimiques des différents substrats

Les analyses physico chimiques ont montré des différences notables entre les différents substrats concernant la couche d'interface, son épaisseur ainsi que sa rugosité. Les principales caractéristiques sont résumées dans le tableau 4.2. Tout d'abord, la rugosité est modérée pour tous les substrats, excepté pour $WSi_{2,3}$ où elle atteint une valeur de 44 Å rms. Ensuite, concernant la couche d'interface, sur nitrure de titane se forme une couche de TiO_2 de quelques nanomètres, sur siliciure de tungstène une couche de SiO_x de faible épaisseur ainsi qu'un silicate d'yttrium. Seul le substrat de platine ne présente pratiquement pas de couche d'interface (faible couche de PtO_x). La figure 4.14 schématise la nature des couches d'interface formées pendant le dépôt de Y_2O_3 avec les différents matériaux d'électrode.

Type de substrat	**TiN**	**Pt**	**$WSi_{2,3}$**	**$WSi_{2,7}$**
Rugosité (Å)	18	10	44	15
Type d'interface	TiO_2	/	SiO_2 / Si-O-Y	SiO_2 / Si-O-Y
Epaisseur (nm)	2-5 nm	/	1-2 nm	1-2 nm

TAB. 4.2 – *Synthèse pour les différents matériaux d'électrode de la rugosité initiale, du type d'interface formée pendant le dépôt d'oxyde d'yttrium ainsi que de son épaisseur.*

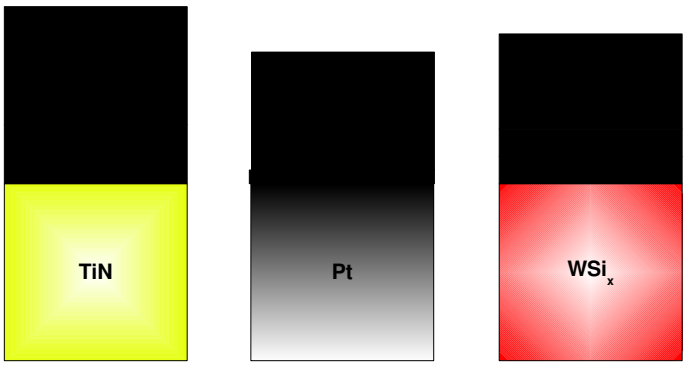


FIG. 4.14 – *Vues schématiques des différents métaux et de leurs interfaces.*

Dans la suite du chapitre, des caractéristiques électriques ont été effectuées afin de mesurer l'influence du matériau d'électrode et de ses propriétés physico-chimiques (travail de sortie, rugosité, nature et épaisseur de sa couche d'interface) sur les propriétés électriques et en particulier sur le paramètre α et les courants de fuite.

SECTION 4.2

Caractérisations électriques

Dans cette section, les caractéristiques C-V et I-V sont tout d'abord détaillées pour chaque électrode inférieure. Ensuite les courbes des différents matériaux d'électrode sont superposées et enfin discutées. Le matériau d'électrode supérieure est de l'or.

4.2.1 Caractérisations électriques sur nitrure de titane

Analyses C-V

Les figures 4.15 (a), (b) et (c) montrent les caractéristiques C(V), $\Delta C(V)/C_0$ et les pertes diélectriques tan δ mesurées à 100 kHz pour trois épaisseurs de Y_2O_3 29, 21 et 13 nm.

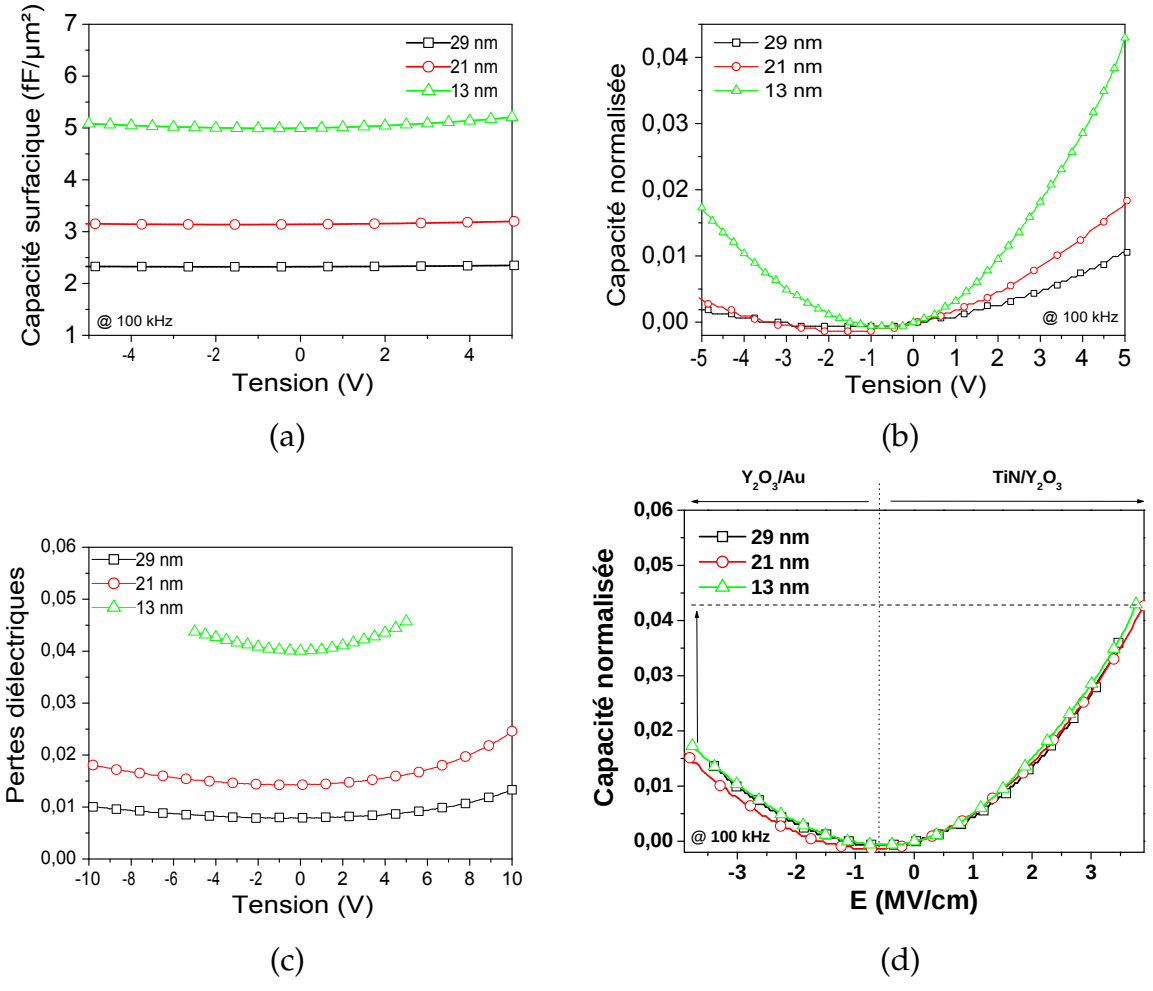


FIG. 4.15 – *Capacité surfacique en fonction de la tension (a), capacité normalisée en fonction de la tension (b), pertes diélectrique en fonction de la tension (c) et capacité normalisée en fonction du champ électrique (d) pour des dépôts d'oxyde d'yttrium sur nitrure de titane.*

Lorsque l'épaisseur d'oxyde d'yttrium déposée diminue, la valeur de la capacité surfacique augmente, passant de 2,3 $fF/\mu m^2$ pour 29 nm de Y_2O_3 à 5 $fF/\mu m^2$ pour 13 nm de Y_2O_3 . En parallèle, le paramètre quadratique α augmente rapidement avec la réduction

de l'épaisseur, les courbes C(V) s'incurvant de plus en plus. On peut remarquer que les courbes sont légèrement asymétriques, ce qui est dû à l'utilisation de matériaux d'électrode inférieure et supérieure différents. Les pertes diélectriques augmentent également tout en restant conformes aux spécifications de l'ITRS puisqu'inférieures à 0,05. Les valeurs de capacité surfacique, des paramètres α et β ainsi que les pertes diélectriques sont résumés dans le tableau 4.3.

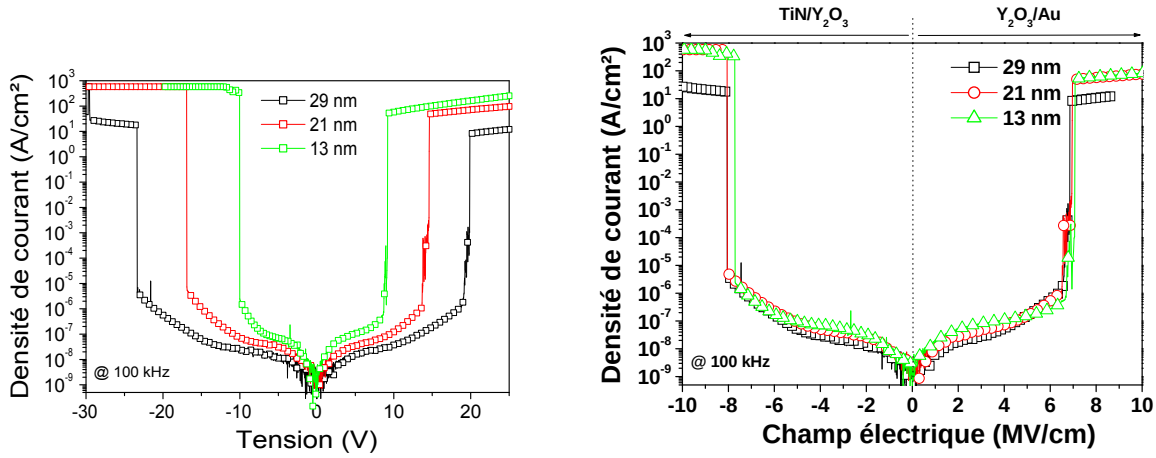
Lorsque l'on trace les variations de la capacité normalisée en fonction du champ électrique, toutes les courbes se superposent comme nous pouvons le voir sur la figure 4.15 (d). Les paramètres α et β dépendent donc directement du champ électrique quelle que soit l'épaisseur de film déposée. Ainsi, si nous voulons comparer des matériaux différents ou des effets extrinsèques (par exemple le rôle de l'électrode) avec des oxydes d'épaisseurs différentes, nous pourrons tracer les variations de la capacité normalisée en fonction du champ électrique. On peut également remarquer que la non-linéarité est moins élevée pour les champs négatifs (interface Y_2O_3 /Au) que pour les champs positifs (interface TiN/Y_2O_3).

Épaisseur (nm)	**C$_s$** ($fF/\mu m^2$)	α (ppm/V^2)	β (ppm/V)	**tan** δ
29	2,3	248	948	0,014
21	3,1	425	1590	0,040
13	5,0	1190	2290	0,050

TAB. 4.3 – *Tableau récapitulant les données concernant les analyses C(V) pour les dépôts de Y_2O_3 sur TiN.*

Analyses I-V

Les mesures I(V) et I(E) sont montrées sur la figure 4.16. Lorsque l'épaisseur d'oxyde déposée diminue, les courants de fuite augmentent. L'oxyde d'yttrium est un bon matériau en terme de courant de fuite ($\leq 10^{-7}\ A/cm^{-2}$ à $\pm$ 5 V). Les tensions de claquage diminuent également lorsque l'oxyde est plus fin. Cela est assez compréhensible puisque les tensions de claquage dépendent directement du champ électrique. En effet, la figure 4.16 montre les variations des densités de courants en fonction du champ électrique. On peut remarquer que toutes les courbes se superposent. L'asymétrie des courbes I-V peut être interprétée par la différence de nature chimique entre l'électrode supérieure (Au) et inférieure (TiN). Les courants de fuite sont plus faibles à l'interface Y_2O_3 /TiN (champs négatifs) qu'à l'interface Y_2O_3 /Au, bien que le travail de sortie du nitrure de titane soit plus faible que celui de l'or.



(a) (b)

FIG. 4.16 – *Courbes représentant les densités de courant en fonction de la tension (a) et du champ électrique (b) pour les dépôts de Y_2O_3 sur nitrure de titane.*

Épaisseur (nm)	**Ec (MV/cm) Tension négative**	**Ec (MV/cm) Tension positive**	**Is à -2 V** A/cm^{-2}	**Is à +2 V** A/cm^{-2}
29	8,1	6,9	$1{,}2\times10^{-9}$	$6{,}3\times10^{-9}$
21	7,9	6,8	$1{,}2\times10^{-8}$	$1{,}3\times10^{-8}$
13	7,5	6,9	$2{,}0\times10^{-8}$	$3{,}4\times10^{-8}$

TAB. 4.4 – *Tableau récapitulant les données concernant les analyses I(V) pour les dépôts de Y_2O_3 sur TiN.*

4.2.2 Caractérisations électriques sur platine

Trois épaisseurs d'oxyde d'yttrium (16, 18 et 20 nm) ont été déposées sur 100 nm de platine.

Analyses C-V

Les caractéristiques de la capacité surfacique en fonction de la tension sont montrées sur la figure 4.17 (a).

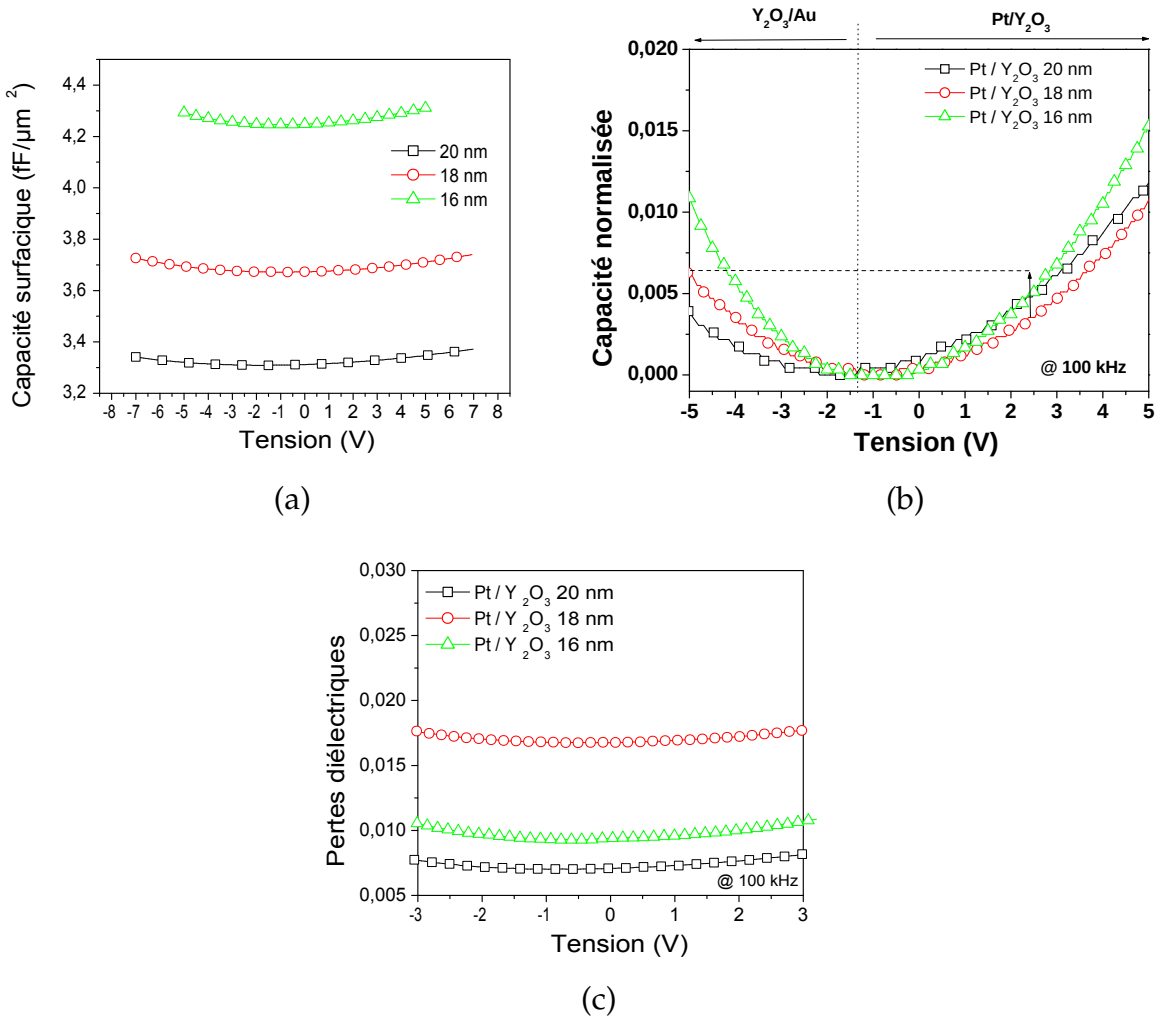


FIG. 4.17 – *Capacité surfacique en fonction de la tension (a), des variations de la capacité normalisée en fonction de la tension (b), pertes diélectrique en fonction de la tension (c) capacité normalisée en fonction du champ électrique (d) pour des dépôts d'oxyde d'yttrium sur platine.*

Comme sur nitrure de titane, la réduction de l'épaisseur induit une augmentation de la valeur de capacité surfacique mais une dégradation de la linéarité en tension, sous l'effet du champ électrique, comme on peut le voir sur les figures 4.17 (a) et (b). On peut s'apercevoir que la non-linéarité est plus faible à l'interface Pt/Y_2O_3 (tensions positives) qu'à l'interface Y_2O_3 /au (tensions négatives) (il faut tenir compte du décalage du minimum de la capacité surfacique avec la tension). Puisque les interfaces entre l'oxyde d'yttrium et les électrodes sont pratiquement inexistantes, on peut relier cette différence de non-linéarité à la différence

de travail de sortie dont la valeur est plus importante pour le platine que pour l'or.

Les pertes diélectriques sont très faibles et conformes aux exigences de l'ITRS avec tan δ $\leq$ 0,05 (figure 4.17 (c)). Le tableau 4.5 résume les valeurs des paramètres quadratiques et linéaires de la linéarité en tension ainsi que les valeurs de capacité surfacique et les pertes diélectriques de chaque échantillon.

Épaisseur (nm)	$\mathbf{C_s}$ $(fF/\mu m^2)$	α (ppm/V^2)	β (ppm/V)	**tan** δ
20	3,3	158	1600	0,007
18	3,7	280	760	0,009
16	4,2	370	1200	0,017

TAB. 4.5 – *Tableau récapitulant les données concernant les analyses C(V) pour les dépôts de Y_2O_3 sur platine.*

Analyses IV

La figure 4.18 montre les caractéristiques I(V) des capacités MIM avec un matériau d'électrode inférieure de platine. Avec la réduction de l'épaisseur d'oxyde déposée, les courants de fuite augmentent, les tensions de claquage diminuent. Cependant les tensions de claquage restent compatibles avec des tensions de fonctionnement de l'ordre de $\pm$ 5V. Les courants de fuite obtenus avec ce matériau d'électrode sont faibles et en deçà des spécifications de l'ITRS comme cela est résumé dans le tableau 4.6. Les courants de fuite (comme la non-linéarité) sont plus faibles à l'interface Pt/Y_2O_3 (tension négative) qu'à l'interface Y_2O_3 /Au (tension positive). Nous attribuons également cette différence de comportement à la différence de travail de sortie entre les deux électrodes.

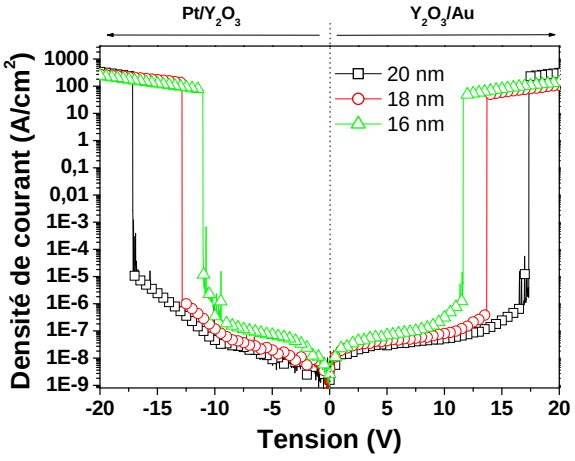


FIG. 4.18 – *Courbes représentant les densités de courant en fonction de la tension concernant les dépôts de Y_2O_3 sur platine.*

Épaisseur (nm)	**Ec (MV/cm) Tension négative**	**Ec (MV/cm) Tension positive**	**I$_s$ à -2 V** A/cm^{-2}	**I$_s$ à +2 V** A/cm^{-2}
20	8,5	8,6	$5{,}3\times10^{-9}$	$1{,}7\times10^{-8}$
18	7,5	7,0	9×10^{-9}	$2{,}8\times10^{-8}$
16	6,5	7,4	$1{,}1\times10^{-8}$	$3{,}5\times10^{-8}$

TAB. 4.6 – *Tableau récapitulant les données concernant les analyses I(V) pour les dépôts de Y_2O_3 sur Pt.*

4.2.3 Caractérisations électriques sur siliciure de tungstène

Deux films de Y_2O_3 d'épaisseur 14 et 18 nm ont été déposés respectivement sur $WSi_{2,3}$ et $WSi_{2,7}$.

Analyses C-V

Les analyses C-V, $\Delta C/C_0$ et tan δ effectuées sur $WSi_{2,3}$ et $WSi_{2,7}$ sont montrées sur les figures 4.19 (a), (b) et (c) respectivement.

L'échantillon possédant la capacité surfacique la plus élevée possède la courbe $\Delta C/C_0$ la plus incurvée, comme nous pouvons le voir figure 4.19 (b). Les courbes de la capacité normalisée en fonction du champ électrique montrées figure 4.19 (d) sont très proches prouvant que les différences de capacité surfacique ainsi que de α et β sont causées par une modification de l'épaisseur d'oxyde d'yttrium. On peut constater que la non-linéarité est plus faible à l'interface $WSi_{2,3}$ /Y_2O_3 (champs positifs) qu'à l'interface Y_2O_3 /au (champs négatifs). Pourtant le travail de sortie du siliciure de tungstène est plus faible que celui de l'or.

Les pertes diélectriques montrées figure 4.19 (c) sont plus élevées pour l'échantillon avec un matériau d'électrode inférieure de $WSi_{2,7}$ bien que l'épaisseur d'oxyde soit plus importante. Les pertes diélectriques restent convenables néanmoins avec une valeur de tan δ de l'ordre de 0,05.

Matériau d'électrode	**Épaisseur (nm)**	**C$_s$** $(fF/\mu m^2)$	α (ppm/V^2)	β (ppm/V)	**tan** δ
$WSi_{2,3}$	14	3,7	159	1320	0,01
$WSi_{2,7}$	18	3,1	48	207	0,05

TAB. 4.7 – *Tableau récapitulant les données concernant les analyses C(V) pour les dépôts de Y_2O_3 sur Wsi_x.*

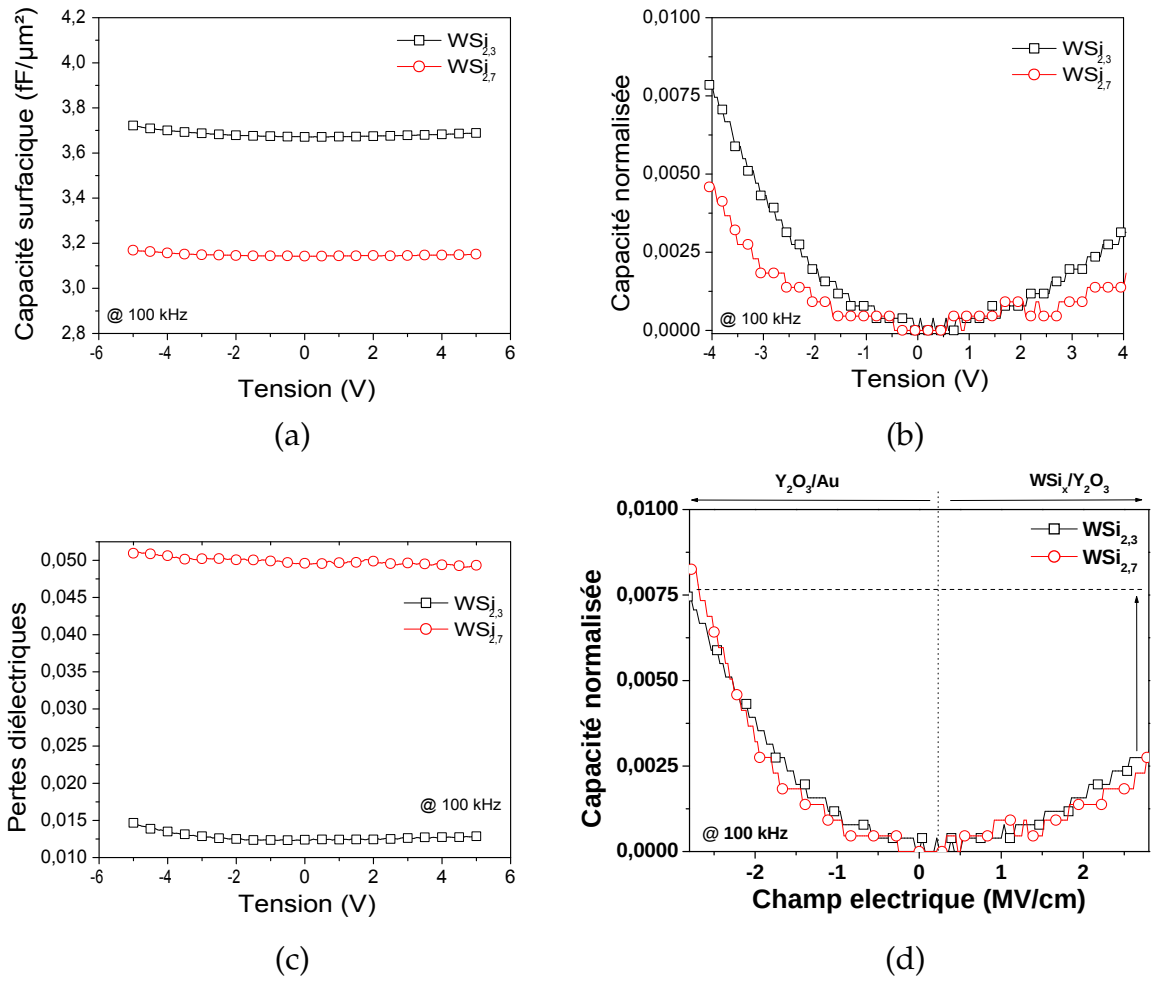


FIG. 4.19 – *Caractérisations des variations de la capacité surfacique en fonction de la tension (a), des variations de la capacité normalisée en fonction de la tension (b), des variations des pertes diélectriques en fonction de la tension (c) et des variations de la capacité normalisée en fonction du champ électrique (d) pour des dépôts d'oxyde d'yttrium sur siliciure de tungstène.*

Analyses IV

La figure 4.20 montre les caractéristiques I-V des échantillons dont l'électrode supérieure est $WSi_{2,3}$ et $WSi_{2,7}$. Les densités de courant de fuite sont conformes aux spécifications puisque les courants de fuite restent inférieurs à $1\times10^{-7}\ A/cm^{-2}$ à 2V. Par contre, les champs de claquage sont assez faibles sur siliciure de tungstène avec seulement 4,9 et 4,8 MV/ cm dans les tensions positives et 5,5 et 5,2 MV/cm pour les tensions négatives pour $WSi_{2,3}$ et $WSi_{2,7}$ respectivement. Ce point sera discuté par la suite. Les courants de fuite à l'interface $WSi_{2,3}$ /Y_2O_3 sont inférieurs ou égaux aux courants de fuite à l'interface Y_2O_3 /Au, bien que le travail de sortie du siliciure de tungstène soit inférieur à celui de l'or. Nous attribuons le fait que les courants de fuite soient sensiblement inférieures à l'interface $WSi_{2,3}$ /Y_2O_3 à la couche interfaciale de SiO_2 .

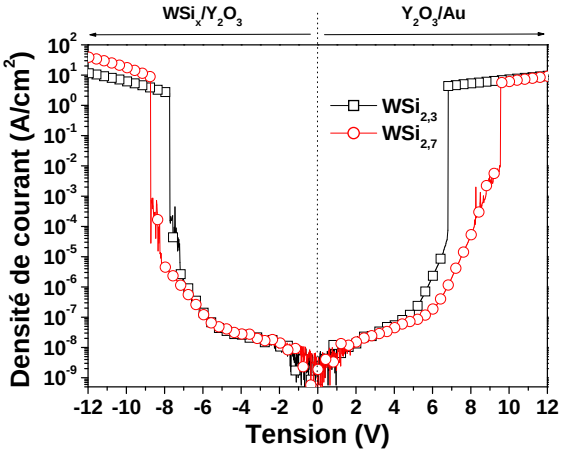


FIG. 4.20 – *Densités de courant en fonction de la tension pour les dépôts de Y_2O_3 sur platine*

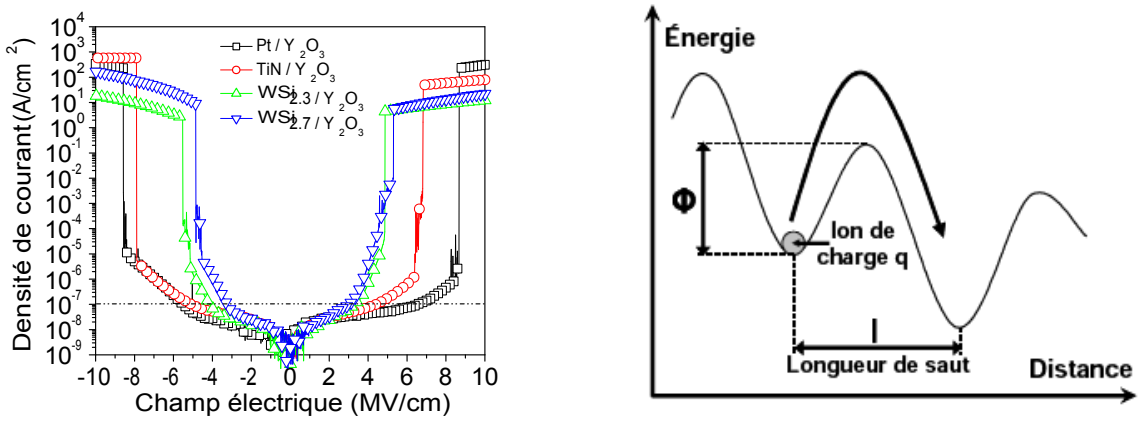
Matériau d'électrode	Épaisseur (nm)	Ec (MV/cm) Tension négative	Ec (MV/cm) Tension positive	Is à -2 V A/cm^{-2}	Is à +2 V A/cm^{-2}
$WSi_{2,3}$	14	5,5	4,9	$1{,}1\times10^{-8}$	$1{,}6\times10^{-8}$
$WSi_{2,7}$	18	5,2	4,8	$1{,}8\times10^{-8}$	$1{,}7\times10^{-8}$

TAB. 4.8 – *Tableau récapitulant les données concernant les analyses I(V) pour les dépôts de Y_2O_3 sur $WSi_{2,3}$ et $WSi_{2,7}$.*

4.2.4 Comparaison des différents métaux

Comparaison des caractéristiques I-V

Origine des courants de fuite pour l'oxyde d'yttrium La figure 4.21 (a) superpose les densités de courant des différents échantillons en fonction du champ électrique afin de s'affranchir de l'effet de l'épaisseur.



(a) (b)

FIG. 4.21 – *Variations des densités de courant en fonction du champ électrique pour les différents matériaux d'électrode(a). La figure (b) montre le principe de la conduction ionique.*

On peut constater que tous les échantillons ont une variation exponentielle (linéaire en échelle logarithmique) de leur densité de courant en fonction du champ notamment entre $\pm$ 1-3 MV/cm. La variation exponentielle ne peut pas être attribuée à des phénomènes de conduction thermoïonique telle que de la conduction Poole Frenkel ou Schottky bien que les mécanismes de conduction dans les matériaux high κ soient en général de type Schottky à faible champ et de type Poole Frankel à fort champ[60]. De même les mécanismes d'effet tunnel tel que Fowler Nordheim ne sont pas à considérer au vu des épaisseurs d'oxyde d'yttrium déposées qui sont trop importantes (> 15 nm). Le seul type de conduction à envisager est une conduction ionique[1] par des défauts tels que des lacunes ou des ions chargés. Sous l'effet du champ électrique les particules chargées acquièrent une énergie suffisante pour se déplacer par saut d'un puits vers un autre puits de potentiel. Ce mécanisme de conduction est représenté sur la figure 4.21 (b) et peut s'écrire comme :

$$J_{ionique} = J_0 \cdot exp(-\frac{\phi - \frac{qlE}{2}}{kT}) \tag{4.1}$$

où J_0 est la densité de courant à 0 V, q la charge de la particule, l la longueur du saut, E le champ électrique, k la constante de boltzmann, T la température et ϕ l'énergie relative au puits de potentiel. Un tel type de conduction a déjà été observé pour des oxydes d'yttrium[61, 62, 1].

La relation 4.1 peut encore s'écrire :

$$ln(J_{ionique}) = ln(J_0) - \frac{\phi}{kT} - \frac{ql}{2kT} \cdot E \tag{4.2}$$

L'ajustement des courbes $ln(J_{ionique})$ en fonction du champ électrique en V/m entre 1 MV/cm et 3 MV/cm comme cela est montré figure 4.22 permet d'extraire la profondeur du puits de potentiel en eV ainsi que la longueur de saut. Nous avons de même ajusté ces courbes entre -1 MV/cm et -3 MV/cm. Ces données sont résumées dans le tableau 4.9.

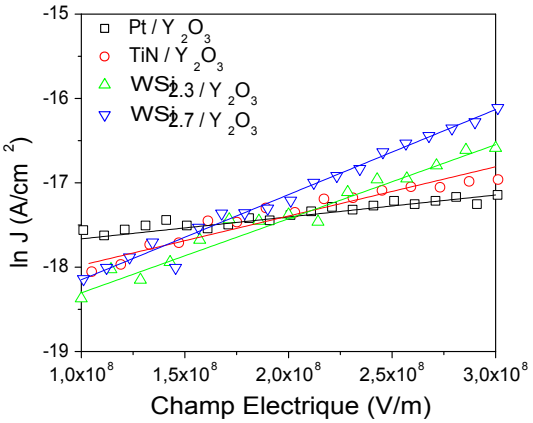


FIG. 4.22 – *Ajustement des courbes ln(J) en fonction du champ électrique permettant d'extraire la longueur de saut ainsi que la profondeur du puits de potentiel.*

On peut constater que la profondeur du potentiel est la même quel que soit le matériau d'électrode considéré avec des valeurs proches de 1,6 eV. Ce puits de potentiel est donc une propriété de l'oxyde d'yttrium, le matériau d'électrode et sa couche d'interface ont peu d'effet sur celui-ci. Concernant l'extraction de la longueur de saut, nous avons considéré une charge q=1,6 10^{-19} eV. On peut noter que cette longueur augmente lorsque les densités de courant sont plus élevées. En effet, une augmentation du nombre de défauts dans l'oxyde constitue autant de sites privilégiés pour la conduction et permet aux charges sous l'effet du champ de se déplacer plus loin.

On peut voir dans le tableau 4.9 que les longueurs de saut sont les plus faibles sur le substrat de platine puis pour sur le substrat de niture de titane et enfin c'est sur le substrat de siliciure de tungstène que les longueurs de saut sont les plus importantes. Le fait que les longueurs de saut soient différentes selon le matériau d'électrode utilisé peut être attribué à la nature de la couche d'interface. Pour les dépôts sur TiN, la couche de TiO_2 doit contenir de nombreux défauts qui rendent donc plus aisé le déplacement de charges. Comme le platine ne forme pratiquement pas d'interface la longueur de saut est moins importante. Enfin, concernant les dépôts sur siliciure de tungstène, nous avons vu sur les profils SIMS que la couche d'interface et la couche d'oxyde d'yttrium contenaient beaucoup d'hydrogène (en proportion plus importante que sur TiN). L'augmentation du taux d'hydrogène peut favoriser la conduction ionique et augmenter la longueur de saut. Un autre élément est que Y_2O_3 est polycristallin sur WSi_x puisqu'élaboré à 500 °C. La longueur de saut est plus grande pour la structure cristalline (paramètre de maille 10 Å) que pour une structure amorphe (distance de l'ordre de 3 Å).

Matériau d'électrode	Profondeur du puits (eV)	longueur de saut (Å) Partie négative	longueur de saut (Å) Partie positive	I_s (A/cm^{-2}) @ - 2MV/cm
Pt	1,58	2,7	1,4	$8{,}2\times10^{-9}$
TiN	1,61	3,2	3,0	$2{,}5\times10^{-8}$
$WSi_{2,3}$	1,63	3,7	4,5	$1{,}3\times10^{-8}$
$WSi_{2,7}$	1,61	3,5	5,2	$2{,}1\times10^{-8}$

TAB. 4.9 – *Tableau montrant les valeurs extraites de la profondeur du puits de potentiel, de la longueur de saut ainsi que les courants de fuite à -2V pour les différents matériaux d'électrode.*

Impact du matériau d'électrode sur les courants de fuite et les champs de claquage Lorsque les champs sont négatifs (tensions appliquées négatives), ce sont les échantillons dont le matériau d'électrode est du platine qui possèdent les courants de fuite les plus faibles, puis du siliciure de tungstène et ensuite du nitrure de titane. Tout d'abord, on peut constater que la polycristallinité de Y_2O_3 sur WSi_x ne dégrade pas les caractéristiques courant-tension par des courants via les joints de grains. La différence entre les échantillons doit se situer, soit au niveau des travaux de sortie entre les métaux, soit au niveau des interfaces. On peut en effet remarquer que pour les champs positifs (tensions appliquées positives), les courants de fuite sont à peu près les mêmes quel que soit le matériau d'électrode (interface Y_2O_3 / Au et/ou même électrode d'or) et différents pour pour les champs négatifs (interface électrode inférieure / Y_2O_3 et/ou électrodes différentes).

Comme la conduction est de type ionique dans Y_2O_3 , la différence de travail de sortie n'influe pas normalement dans ce type de conduction. Cependant, le travail de sortie peut jouer un rôle en bloquant les charges qui sont présentes dans le diélectrique. Les différences de densités de courant pour les champs négatifs doivent être liées à la nature de la couche d'interface entre Y_2O_3 et l'électrode inférieure. Ces différences de courant doivent être dues au caractère plus ou moins bloquant de l'électrode inférieure et de sa couche d'interface vis-à-vis des charges positives. Ainsi nous pouvons en déduire que TiO_x est la couche d'interface qui a le plus de charges ou qui laisse le plus facilement les charges positives transiter du TiN vers l'oxyde. Le platine qui n'a pas de couche d'interface possède les courants de fuite les plus faibles. Les courants de fuite sont augmentés par la présence de la couche d'interface qui doit constituer un réservoir de charges mobiles (H pour SiO_x et TiO_x d'après les caractéristiques SIMS ou par la création de lacunes d'oxygène) et faciliter l'injection de ces charge positives mobiles par le matériau d'électrode.

On peut enfin noter que les valeurs de densités de courant (tableau 4.10 sont meilleures dans les tensions négatives que dans les tensions positives où les courants de fuite sont pilotés par l'interface Y_2O_3 / Au. Nous pouvons attribuer cela à la couche de pollution surfacique carbonée et hydrogénée qui se forme sur l'oxyde d'yttrium avant le dépôt d'électrode supérieure d'or. Il est possible que l'étuvage des échantillons permettent aux groupements C-O-H de dégazer,ce qui améliorait les valeurs de courants de fuite.

Concernant le champ de claquage, on peut constater qu'il diffère suivant les matériaux d'électrode. Pourtant d'après le modèle de Mc Pherson[6], le champ de claquage est directement lié à la permittivité relative du matériau selon une loi de la forme : $E_{Bd} = 1/\sqrt{\epsilon}$ et ne dépend pas du matériau d'électrode. De plus la permittivité de l'oxyde d'yttrium ne change pas significativement sur les différentes structures (de l'ordre de 7-9). Cependant, les valeurs de champs de claquage sont beaucoup plus faibles sur siliciure de tungstène et nous pouvons envisager plusieurs origines à cela. Tout d'abord, la rugosité est beaucoup plus élevée sur $WSi_{2,3}$ que sur les autres matériaux d'électrode. Une rugosité élevée peut avoir comme effet de rendre localement les chemins de conduction plus courts et donc d'induire des champs de claquage moins importants comme cela a été vu dans la littérature [49]. Une autre différence entre les échantillons sur nitrure de titane et platine et ceux sur siliciure de tungstène est que, dans ce dernier cas, les dépôts d'oxyde d'yttrium ont été élaborés à 500 °C par MOCVD thermique. Il en résulte que Y_2O_3 est polycristallin en phase cubique. La cristallinité pourrait donc également avoir un impact sur les champ de claquage.

On peut, d'autre part, remarquer que l'échantillon sur substrat de platine possède le même champ de claquage pour les parties positives et négatives (même pour les autres échantillons sur platine d'épaisseurs différentes, les champs de claquage sont assez proches pour être considérés comme identiques aux fluctuations de mesures près). Par contre sur nitrure de titane et sur siliciure de tungstène, les champs de claquage présentent une dissymétrie entre les parties positives et négatives. Nous attribuons cette différence de champ de claquage à la couche d'interface entre le matériau d'électrode et l'oxyde d'yttrium qui dégrade le champ de claquage total, comme nous pouvons le voir pour TiN et WSi_x.

Matériau d'électrode	Pt	TiN	$WSi_{2,3}$	$WSi_{2,7}$
Rugosité (Å)	10	18	44	15
E_{Bd}+ (MV/cm)	8,6	6,8	4,9	5,5
E_{Bd}- (MV/cm)	-8,6	-7,8	-5,2	-4,8
I_s (A/cm^{-2}) @ 2MV/cm	$3{,}0\times10^{-8}$	$3{,}2\times10^{-8}$	$2{,}8\times10^{-8}$	$3{,}9\times10^{-8}$
I_s (A/cm^{-2}) @ - 2MV/cm	$8{,}2\times10^{-9}$	$2{,}5\times10^{-8}$	$1{,}3\times10^{-8}$	$2{,}1\times10^{-8}$

TAB. 4.10 – *Tableau montrant les valeurs de rugosité, les champs de claquage dans les tensions positives et négatives et les courants de fuite à ± 2 MV/cm pour les différents matériaux d'électrode.*

Comparaison des caractéristiques C-V

Comparaison des courbes ΔC(E) La figure 4.23 montre les variations de la capacité normalisée en fonction du champ électrique pour des échantillons dont l'électrode inférieure est du platine, du nitrure de titane et du siliciure de tungstène. Les capacités normalisées ont été tracées en fonction du champ électrique afin de s'affranchir de l'effet de l'épaisseur. On peut donc comparer les échantillons quelles que soient les épaisseurs d'oxyde déposées.

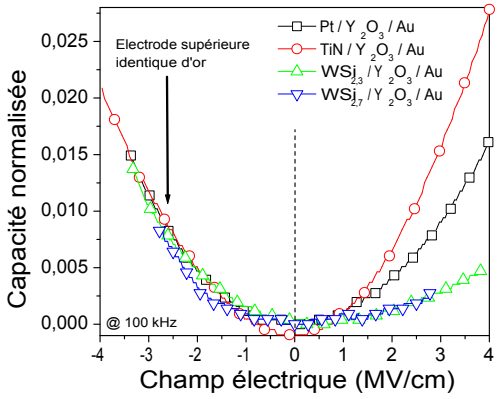


FIG. 4.23 – *Courbe superposant les variations de la capacité normalisée en fonction du champ électrique pour différents matériaux d'électrode : platine, nitrure de titane, et du siliciure de tungstène avec deux stochiométries différentes 2,3 et 2,7.*

On peut remarquer sur cette courbe que pour les tensions négatives, toutes les courbes se superposent tandis que, pour les tensions positives les lois sont différentes. On peux corréler les lois identiques à l'utilisation d'un même matériau d'or pour l'électrode supérieure et la différence de variation des courbes ΔC(E) pour les champs positifs à l'influence du matériau d'électrode inférieure et de son interface. Rappelons que dans le cas des caractérisations C-V l'électrode inférieure est polarisée et l'électrode supérieure est à la masse. Ainsi, pour les champs positifs (tensions appliquées positives) les électrons sont injectés via l'électrode supérieure et les charges positives via l'électrode inférieure. Comme dans le cas des courants de fuite, c'est le déplacement de charges positives qui est à l'origine de la différence de courbure dans les champs positifs plus ou moins favorisés par la couche d'interface entre le matériau d'electrode inférieure et l'oxyde d'yttrium. Pour les champs positifs, la courbure est pilotée par l'électrode supérieure Au / Y_2O_3 , la couche d'interface étant dans ce cas due à la couche de pollution surfacique avant dépôt de l'électrode d'or.

D'autre part, on peut constater que c'est pour le siliciure de tungstène que la courbure est la plus faible bien que ce ne soit pas le matériau qui possède le travail de sortie le plus important. Nous attribuons cette faible courbure à la couche d'interface de SiO_2 qui est connue pour avoir une variation de sa permittivité relative qui décroit lorsque l'on augmente le champ électrique (contrairement aux autres oxydes qui ont courbure $\Delta C/C_0$ qui croît avec le champ électrique). Cet effet a été utilisé par Kim et al ([63]) pour linéariser des capacités MIM à base de HfO_2 comme cela est montré au chapitre 1. Ainsi, les courbes $\Delta C/C_0$ de HfO_2 comme celles de Y_2O_3 possèdent une courbure qui est positive tandis que celles de SiO_2 possèdent une courbure négative. Par conséquent, en choisissant un couple d'épaisseur

adéquat, la bicouche SiO_2 / HfO_2 ou Y_2O_3 peut avoit un paramètre quadratique α nul ou très faible. C'est cet effet que l'on observe pour nos capacités $WSi_{2,3}$ / Y_2O_3 grâce à la formation, durant le dépôt d'oxyde d'yttrium, d'une couche de SiO_2 (même d'épaisseur très faible) qui va améliorer la linéarité en tension de la capacité MIM. L'intérêt d'utiliser une électrode de $WSi_{2,3}$ est que cette couche de SiO_2 se forme spontanément durant le dépôt d'oxyde. On ne peut cependant pas contrôler la formation de cette couche de SiO_2 . Néanmoins, des études en fonction de la durée et de la température permettrait de prévoir l'épaisseur de SiO_2 formée.

Résumé des données C-V pour les différents métaux Dans le tableau 4.11 sont résumées les valeurs de travail de sortie théorique des métaux, les valeurs des capacités surfaciques des échantillons, ainsi que les valeurs de α et du paramètre $\alpha/{C_s}^2$. On peut s'apercevoir que TiN a le paramètre $\alpha/{C_s}^2$ le plus élevé du fait d'une part d'une valeur de travail de sortie modéré et d'autre part de la couche de TiO_2 comme cela a été vu plus haut. La structure sur platine a un paramètre $\alpha/{C_s}^2$ qui est divisé par deux par rapport à celui de la structure sur TiN grâce au travail de sortie élevé et à l'absence de couche d'interface. Les substrats de $WSi_{2,7}$ et $WSi_{2,3}$ possèdent les α /Cs^2 les plus faibles grâce à la formation de SiO_2 à l'interface comme nous l'avons vu.

Matériau d'électrode	**Travail de sortie (eV)**	$\mathbf{C_s}$ $(fF/\mu m^2)$	α (ppm/V^2)	$\alpha/{\mathbf{C_s}}^2$
Pt	5,3	3,7	280	20
TiN	4,3	3,1	425	45
$WSi_{2,3}$	$\simeq$ 4,5	3,7	159	12
$WSi_{2,7}$	$\simeq$ 4,5	3,1	48	5

TAB. 4.11 – *Tableau montrant le travail de sortie, la capacité surfacique des échantillons, le paramètre α extrait et enfin le paramètre α /${C_s}^2$ pour les différents matériaux d'électrode.*

Effet du travail de sortie On peut à présent se demander si le travail de sortie du matériau d'électrode joue un rôle sur la variation de la capacité surfacique avec le champ électrique. Nous avons tracé sur la figure 4.24 les paramètres α , extraits uniquement pour les tensions positives, que nous associons à l'effet de l'électrode inférieure et les paramètres α , extraits uniquement dans les tensions négatives que nous assimilons à l'effet de l'électrode positive d'or. On peut s'apercevoir qu'à l'exception des dépôts sur siliciure de tungstène (cela a été attribué à l'effet de la couche de SiO_2), les lois α en fonction de l'épaisseur suivent le travail de sortie des métaux. En effet, le travail de sortie du platine est supérieur à celui de l'or lui-même supérieur à celui du nitrure de titane. Les valeurs de α pour une épaisseur donnée sont meilleures avec une électrode de platine qu'avec de l'or, elles-mêmes meilleures qu'avec du nitrure de titane.

Ainsi, le travail de sortie du métal doit avoir une influence sur les caractéristiques C-V en limitant plus ou moins l'injection de charges positives via les électrodes ou en bloquant

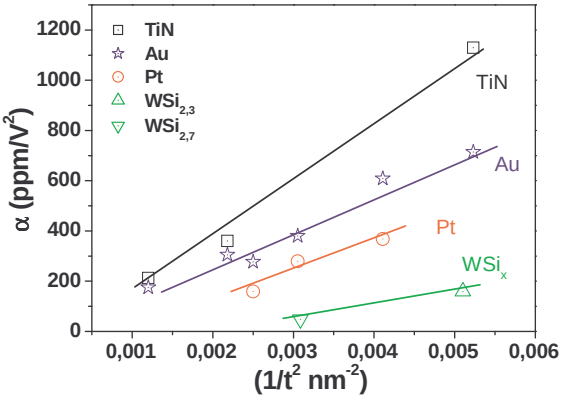
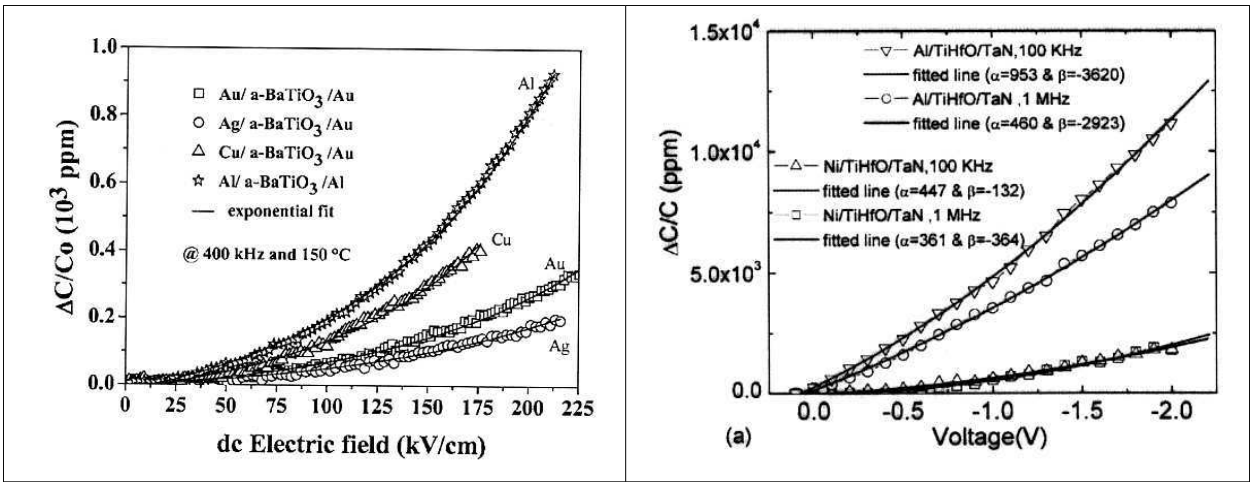


FIG. 4.24 – *Paramètre α en fonction de l'inverse de l'épaisseur au carré.*

plus ou moins les charges aux électrodes. Ainsi, le travail de sortie du matériau d'électrode a un effet sur la courbure de la capacité surfacique en fonction de la tension. Récemment deux publications ont montré que la courbure $\Delta C/C_0$ diminue lorsque le travail de sortie est plus important [60, 64]. C'est effectivement ce que l'on peut voir sur la figure 4.25 (a) où, excepté pour l'argent, la diminution du paramètre α coïncide avec l'augmentation du travail de sortie du métal. De même pour la figure 4.25 (b) où le nickel a un travail de sortie plus élevé que l'aluminium et une valeur de α plus faible.



(a) (b)

FIG. 4.25 – *Kamel et al. [64] (a) et Chiang et al. [60] (b) ont montré que la non linéarité de la capacité en fonction de la tension diminue avec l'utilisation d'un matériau d'électrode à fort travail de sortie.*

Ainsi, dans le choix du matériau d'électrode, il semble plus judicieux de prendre un matériau ayant un travail de sortie élevé afin de limiter la non linéarité en tension. Roberston[65] a montré récemment que l'oxyde d'interfarce se crée à l'interface entre le métal et l'oxyde high κ en prenant de l'oxygène au high κ , qui n'est alors pas saturé en oxygène . Il se crée donc des lacunes dans le matériau high κ qui pourront se mouvoir sous l'effet du champ. Ainsi ce sont les métaux qui possèdent les travaux de sortie les plus élevés qui présentent

les oxydes les moins stables à l'interface métal / high κ comme cela est montré sur la figure 4.26. La formation de la couche d'interface suivrait l'équation :

$$O_o + (1/n)M = V_O^{2+} + +(1/n)MO_n + 2e^- \tag{4.3}$$

On peut imaginer qu'en augmentant le travail de sortie de l'électrode, on diminue la formation d'oxyde et donc la densité de lacunes dans le high κ . On diminue ainsi le nombre de charges qui peuvent se déplacer par conduction ionique et qui viennent s'accumuler aux électrodes (influence du travail de sortie).

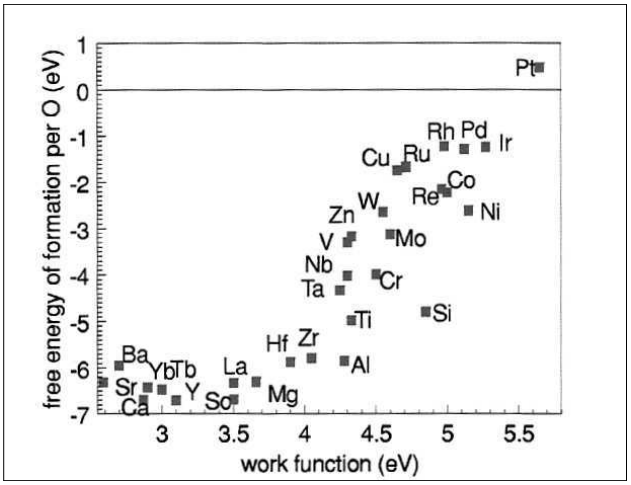


FIG. 4.26 – *Energie libre de formation pour la couche d'interface métal / oxyde high κ en fonction du travail de sortie [65].*

Discussion sur l'origine de la non-linéarité Pour expliquer les variations de la capacité surfacique avec la tension, plusieurs modèles ont été avancés comme présenté à la fin du chapitre 1 mais aucun ne semble décrire pleinement le comportement des capacités MIM. Un modèle de double couche a été utilisé par Gonon *et al.* avec trois matériaux HfO_2 , Sr-Ta-O et Bi-Ta-O. Ce modèle est basé sur un mécanisme de polarisation d'électrodes initié par un mouvement de lacunes d'oxygène (conduction par saut) sous champ [24]. Ce modèle est semblable à celui proposé par Blonkowski puisqu'il s'appuie sur la notion d'électrodes blocantes. Par contre, ici ce ne sont pas des électrons libres injectés par les électrodes qui sont à l'origine de la polarisation, mais le mouvement de lacunes d'oxygène initialement présentes dans le matériau. Les charges s'accumulent alors à la cathode sur une distance de l'ordre de la longueur de Debye. Lorsqu'un champ alternatif est appliqué, en plus de la tension continue, ces charges sont modulées, induisant une modulation de capacité, d'où le nom de « polarisation d'électrodes ».

$$C = C_m(1 + \frac{A}{1 + (f/f_c)^{2n}}) \tag{4.4}$$

où f_c ($f_c = 1/2\Pi\tau$ est la fréquence de coupure de la double couche, C_m est la capacité du matériau ($f \gg f_c$, A est un facteur d'amplitude et n ($0 < n < 1$) est un indice introduit pour tenir compte d'une loi de type Debye. L'hypothèse qui est faite pour décrire la non-linéarité des courbes C-V par une capacité double couche est que la fréquence de coupure se déplace

vers les hautes fréquences quand la tension appliquée augmente. Comme la fréquence de relaxation est proportionnelle à la conductivité ($f_c \sim \sigma/\epsilon$), cela revient à dire que la conductivité augmente avec la tension appliquée. A partir d'un tel mécanisme, il est possible d'obtenir une loi approximative donnant $\Delta C/C_0$ en fonction, entre autres, de la fréquence ω, du champ appliqué E (ou conductivité σ du matériau), mais aussi de l'effet blocant (paramètre ρ) des électrodes. On obtient une loi du type[1] :

$$\frac{\Delta C}{C_0} = \frac{2}{(\epsilon_0\epsilon_r)^{2n}} \times \left(\frac{L}{L_D}^{1-2n}\right) \times \frac{1}{(\rho+2)^{2(1-n)}} \times \frac{1}{\omega^{2n}}\sigma^{2n} \times [exp(\frac{nqE_s}{k_BT}) - 1] \tag{4.5}$$

avec L l'épaisseur d'oxyde, $L_D = (\epsilon_0\epsilon_r k_B T/Nq^2)^{1/2})$ la longueur de Debye, ϵ_r est la permittivité relative de l'oxyde, N est la densité de charges mobiles, σ la conductivité, n un exposant compris entre 0 et 1 (cf. Jonscher [86]), s la distance de saut pour la conduction des charges mobiles, et σ_0 la conductivité à champ faible[69, 70].

Gonon *et al.* ont utilisé l'équation 4.5 pour les trois oxydes donnés plus haut HfO_2 , Sr-Ta-O et Bi-Ta-O. Un bon accord est trouvé [24] sur la figure 4.27 à laquelle nous avons rajouté l'oxyde d'yttrium (excepté à faible champ). L'équation 4.5 est intéressante car elle prédit une diminution de $\Delta C/C_0$ avec la fréquence, et une augmentation avec le courant de fuite (σ_0^{2n}). Ceci est toujours vérifié expérimentalement [10, 20, 18, 71, 72, 73, 74]. La présence d'un paramètre ρ lié à la quantité de charges transférées via l'interface métal-isolant, prédit aussi une dépendance en fonction de la nature des électrodes, ce que nous avons observé dans ce chapitre.

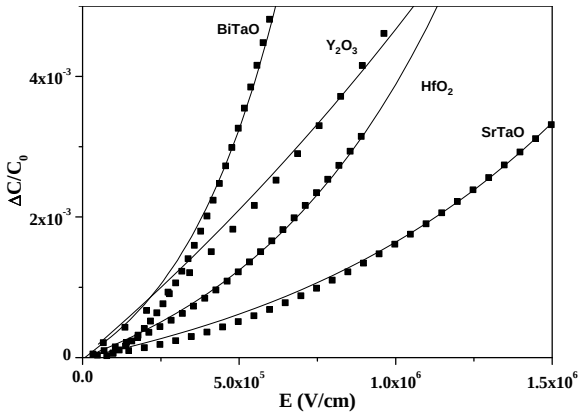


FIG. 4.27 – *Comparaison entre les évolutions de $\Delta C/C_0$ expérimentales et calculées via le modèle[24].*

Les valeurs des paramètres qui ont été utilisées pour la simulation sont données dans le tableau 4.12 ci-dessous. Ce modèle doit encore être amélioré pour tester et confronter à l'expérience sa dépendance en température et en fonction de l'épaisseur d'oxyde.

[1]Le modèle est basé principalement sur les travaux de Beaumont et Jacobs[66], ainsi que ceux de Jonscher[67, 68]. Le calcul complet aboutissant à la relation (3-9) est donné dans la publication[24].

Paramètres	$Sr_xTa_yO_z$	$Bi_xTa_yO_z$	HfO_2	Y_2O_3
2n	0,09	0,15	0,15	0,09
s (Å)	58	103	52	23
N	5×10^{18}	9×10^{17}	7×10^{18}	8×10^{19}
σ (S/cm)	3×10^{-15}	$4,4 \times 10^{-14}$	$3,7 \times 10^{-15}$	$7,9 \times 10^{-15}$
ϵ	20	50	18,5	7,5
L (nm)	20	50	56	29
L_D (nm)	2,4	8,9	1,9	0,37
ω	10	10	10	10
ρ	36,9	5,8	42,2	48,7

TAB. 4.12 – *Paramètres utilisés dans l'équation 4.5 pour calculer la variation de la capacité représentée figure 4.27 [24].*

SECTION 4.3

Conclusions sur l'étude du rôle de l'électrode inférieure

Nous avons vu dans ce chapitre le rôle clé joué par l'interface high κ / matériau d'électrode et par la rugosité du métal. Les densités de courant sont fortement modifiées pour les tensions négatives suivant le type de métal utilisé et sont les plus faibles dans le cas du platine qui ne forme pas d'interface avec l'oxyde, puis avec le siliciure de tungstène qui forme une interface de type SiO_2 et et enfin avec le nitrure de titane et son interface de TiO_2 . Par contre les densités de courant sont les mêmes pour les tensions positives quel que soit le type de métal utilisé. Nous avons attribué les différences de densité de courant à des charges positives de type lacunes d'oxygène dont le nombre est modifié pour les tensions négatives par l'injection de charges positives via l'électrode inférieure. Pour les tensions positives ces charges positives sont injectées via l'électrode supérieure, les densités de courant restent les mêmes puisque l'électrode supérieure utilisée dans cette étude est de l'or sur tous les échantillons. Le type de conduction dans l'oxyde d'yttrium a été identifié comme de la conduction ionique qui serait alors crée par le déplacement de lacunes d'oxygène.
Concernant les différences de champ de claquage entre les échantillons, elles ont été principalement attribuées à des différences de rugosité entre les matériaux d'électrode. La cristallinité pourrait jouer un rôle puisque Y_2O_3 sur $WSi_{2,3}$ et $WSi_{2,7}$ est polycristallin et présente les champ de claquage les plus faibles.

Enfin, concernant les caractéristiques $\Delta C/C_0(V)$, ce sont les échantillons sur $WSi_{2,3}$ et $WSi_{2,7}$ qui offrent les meilleurs compromis α / $C_s{}^2$. Cela a été attribué à la couche d'interface de SiO_2 qui linéarise les variations de la capacité en fonction de la tension (ou du

champ)[63]. Cependant, pour les autres métaux les variations de α en fonction de l'épaisseur (ou de l'inverse de l'épaisseur pour être proportionnel à la capacité surfacique) suivent le travail de sortie. Robertson[65] a montré que les métaux possédant les travaux de sortie les plus élevés possédaient les couches d'interface les moins stables et que, de plus, cette couche d'interface se formait en subtilisant l'oxygène au high κ qui avait alors des lacunes d'oxygène. Le meilleur choix est donc de prendre un matériau d'électrode qui possède un fort travail de sortie avec une interface quasi inexistante et qui ne créera pas de lacunes d'oxygène dans le matériau afin d'optimiser la linéarité en tension.

Un modèle de double couche a été proposé par Gonon *et al.* [24] et qui repose sur le déplacement de lacunes d'oxygène sous l'effet du champ électrique créant une polarisation supplémentaire dans l'oxyde. Ce modèle a été testé dans ce chapitre pour Y_2O_3 et l'ajustement de la courbe expérimentale est très bon. Ce modèle, basé sur le déplacement de lacunes d'oxygène, est en adéquation avec le type de charge de nos analyses I-V et C-V.

Pour diminuer la non-linéarité, une autre solution peut être envisagée : plutôt que d'utiliser un métal à fort travail de sortie, on peut associer deux matériaux possédant des courbures $\Delta C/C_0(V)$ opposées. Nous avons vu que l'association de Y_2O_3 avec du SiO_2 permet de diminuer de façon notable le paramètre $\alpha/{C_s}^2$. Par contre la capacité surfacique résultante est alors pilotée par la permittivité relative de SiO_2 qui est seulement de 4. Dans le chapitre suivant, à la dernière section, nous proposons d'associer au medium κ Y_2O_3 , $SrTiO_3$ qui possède une courbure "négative" comme SiO_2 mais avec une valeur de permittivité relative de 70. Ainsi la valeur de capacité surfacique sera pilotée par la permittivité du medium κ, ce qui devrait permettre d'obtenir conjointement une forte valeur de capacité surfacique ainsi qu'une faible valeur de α .

CHAPITRE

5

Structures multicouches et alliées pour applications MIM

Ce chapitre regroupe trois études qui ont pour objet la caractérisation de diélectrique en structure bicouche, multicouche ou intermixée. La première partie de ce chapitre montre l'étude de structures bicouches d'aluminate de lanthane et d'oxyde d'yttrium. Les résultats obtenus montrent l'intérêt des structures bicouches pour améliorer les caractéristiques électriques. La deuxième section est consacrée à l'étude de structures à base d'oxyde d'hafnium et d'aluminium en multicouche et intermixées. Les empilements ont été étudiés d'un point de vue physico-chimique et électrique. Enfin, dans la dernière section, nous étudions des capacités MIM à base de structures bicouches $SrTiO_3$ / Y_2O_3 . Les structures ont donné les meilleurs résultats électriques de cette thèse en terme de compromis entre la capacité surfacique et la non linéarité.

SECTION 5.1

Capacités MIM La-Al-O / Y_2O_3

5.1.1 Introduction

Au tout début de la thèse une collaboration avec B. Agius et O. Voldoire du laboratoire de physique des gaz et des plasmas (LPGP) d'Orsay a été lancée afin d'étudier des systèmes bicouches avec de l'aluminate de lanthane. Ainsi du La-Al-O a été déposé par PVD à la température ambiante [75] sur un substrat de $TiN/TiSi_2/Si$ (100) puis caractérisé électriquement. Deux épaisseurs de films (15 et 20 nm) ont été préparées pour la caractérisation des films seuls. Trois autres épaisseurs ont été élaborées pour les structures bicouches (8, 11 et 12

nm). De l'oxyde d'yttrium a été déposé sur ces trois épaisseurs de La-Al-O par PE-MOCVD basse fréquence dans la chambre PLANAR 200. Les épaisseurs d'oxyde d'yttrium n'ont pas été bien maîtrisées, l'épaisseur de Y_2O_3 n'est pas la même sur les trois épaisseurs d'aluminate de lanthane. Nous avons donc obtenu trois structures bicouches :

1. Y_2O_3 1 nm / La-Al-O 12 nm / TiN
2. Y_2O_3 4 nm / La-Al-O 10 nm / TiN
3. Y_2O_3 5 nm / La-Al-O 8 nm / TiN

L'électrode supérieure d'or a été élaborée par pulvérisation au CEA-LETI et non pas par évaporation comme pour les autres études. La surface des électrodes a été de 0,038 mm^2.

5.1.2 Capacités MIM à base de La-Al-O

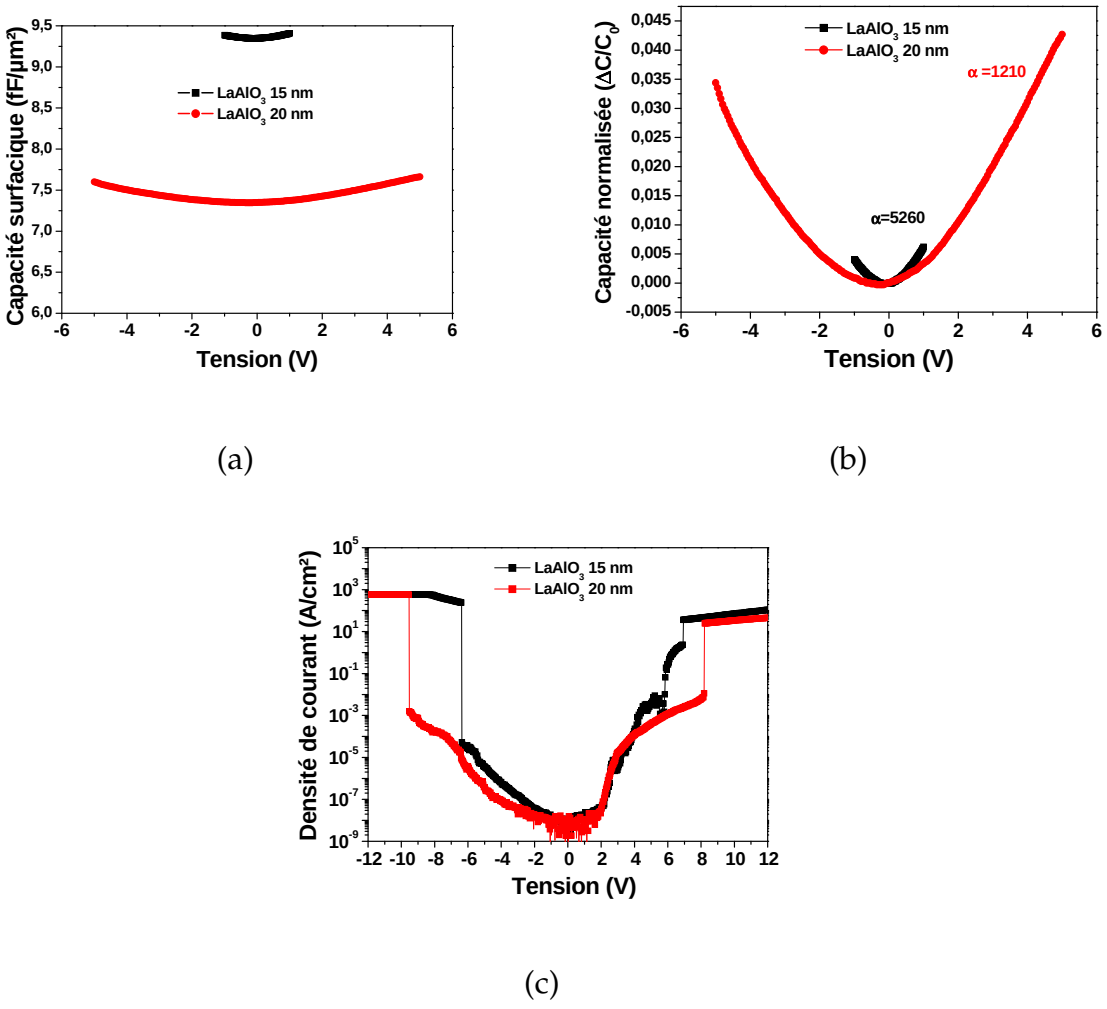


FIG. 5.1 – *Figure montrant les caractéristiques (a) de la capacité surfacique, (b) de la capacité normalisée et (c) des densités de courant en fonction de la tension pour des capacités MIM avec 15 et 20 nm de La-Al-O .*

La figure 5.1 montre la capacité surfacique (a), la capacité normalisée (b) et les courants de fuite (c) en fonction de la tension pour les capacités MIM à base de La-Al-O avec deux

épaisseurs 15 et 20 nm.

L'échantillon de 20 nm de La-Al-O présente les meilleures caractéristiques : une capacité surfacique de 7,5 $fF/\mu m^2$, des courants de fuite de 4×10^{-7} A/cm^{-2} à -5V et de 4×10^{-4} A/cm^{-2} à 5V ainsi qu'un coefficient α de l'ordre de 1200 ppm/V^2. On peut, de plus, noter que cet échantillon supporte 5V.

A partir des caractéristiques électriques nous pouvons extraire la valeur de permittivité relative du La-Al-O qui est de 16-17 pour un dépôt à la température ambiante. D'autre part, les caractéristiques électriques montrent le potentiel de cet oxyde en terme de compromis entre la capacité surfacique et la linéarité en tension avec un paramètre $\alpha/C_s{}^2$ de 21.

5.1.3 Caractérisation électriques des bicouches La-Al-O / Y_2O_3

Nous avons ensuite associé l'aluminate de lanthane à de l'oxyde d'yttrium dans des structures MIM. La figure 5.2 montre la capacité surfacique (a), la capacité normalisée (b) et les courants de fuite (c) en fonction de la tension pour les capacités MIM en structures bicouches Y_2O_3 / La-Al-O / TiN avec trois jeux d'épaisseurs 1/12, 4/10 et 5/8 nm.

La bicouche 1/12 nm présente la valeur de capacité surfacique la plus élevée avec 10,5 $fF/\mu m^2$ mais également le paramètre α et les courants de fuite les plus élevés avec 5848 ppm/V^2 et 2,7 $\times 10^{-7}$ A/cm^{-2} . C'est lorsque l'on augmente l'épaisseur de Y_2O_3 et que l'on diminue celle de La-Al-O que l'on obtient les meilleures propriétés électriques.
En effet les bicouches 4/10 et 5/8 possèdent des valeurs de capacités surfaciques comparables. La bicouche 5/8 possède néanmoins des propriétés électriques légèrement meilleures avec une capacité surfacique de 7,5 $fF/\mu m^2$, des courants de fuite de 7 $\times 10^{-8}$ A/cm^{-2} à -5V et une coefficient quadratique de 1230 ppm/V^2 [1]. Le paramètre $\alpha/C_s{}^2$ est alors de seulement 17. Le tableau 5.1 résume les propriétés électriques des capacités MIM avec de l'oxyde d'yttrium, de l'aluminate de lanthane et avec ces deux matériaux en structure bicouche. Nous pouvons constater que l'oxyde d'yttrium possède une plus faible valeur de capacité surfacique à paramètre α presque identique. Cependant Y_2O_3 possède des courants de fuite plus faibles que La-Al-O . L'association des deux oxydes en bicouche permet de bénéficier de la bonne valeur du paramètre $\alpha/C_s{}^2$ ainsi que de courants de fuite convenables.

L'association en structure bicouche de deux matériaux possédant des propriétés électriques complémentaires permet donc d'améliorer grandement les performances du composant en prenant avantage des points forts de chaque oxyde.

[1] Les capacités normalisées en fonction de la tension ont été ajustées pour l'ensemble des valeurs de tension (positives et négatives)

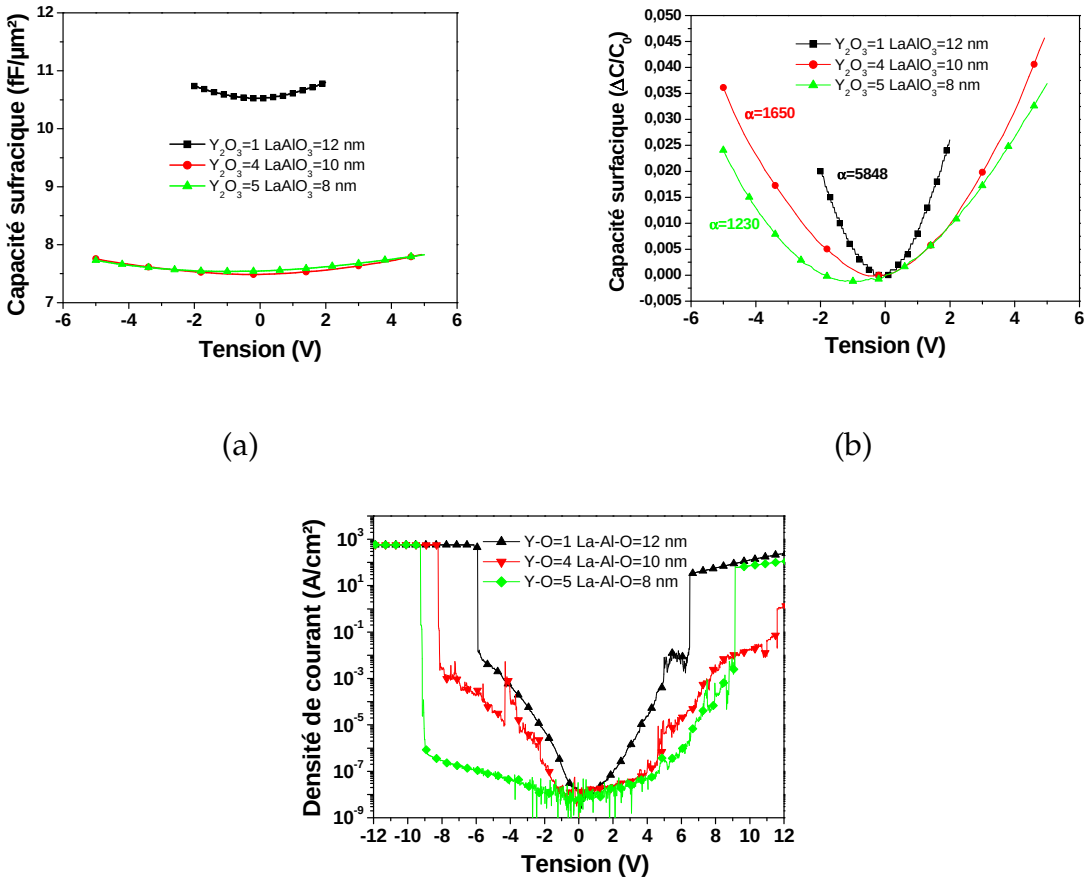


FIG. 5.2 – *Caractéristiques (a) de la capacité surfacique, (b) de la capacité normalisée et (c) des densités de courant en fonction de la tension pour des structures bicouches La-Al-O / Y_2O_3 .*

5.1.4 Effet d'un recuit d'oxygène sur les caractéristiques électriques

Un recuit d'oxygène de 30 min à 450 °C a ensuite été effectué afin d'essayer d'améliorer encore les performances électriques notamment les caractéristiques des densités de courant de fuite en fonction de la tension qui possèdent un profil "accidenté" qui peut être causé par les défauts provoqués par la pulvérisation. Les résultats des caractérisations électriques sont montrés figure 5.3.

On peut constater figure 5.3 (a) que la valeur de capacité surfacique diminue. Nous pouvons relier la diminution de la capacité surfacique soit à une densification du matériau et donc une diminution d'épaisseur soit à une modification de cristallinité. On peut également remarquer que le minimum de capacité en fonction de la tension s'est déplacé de -1 V à 0 V. Des charges libres ont été évacuées et des défauts "guéris" par le recuit.

La non-linéarité et les courants de fuite sont grandement améliorés par le recuit d'oxygène comme on peut le voir figure 5.3 (b) et (c). Cela est peut être dû à une diminution de

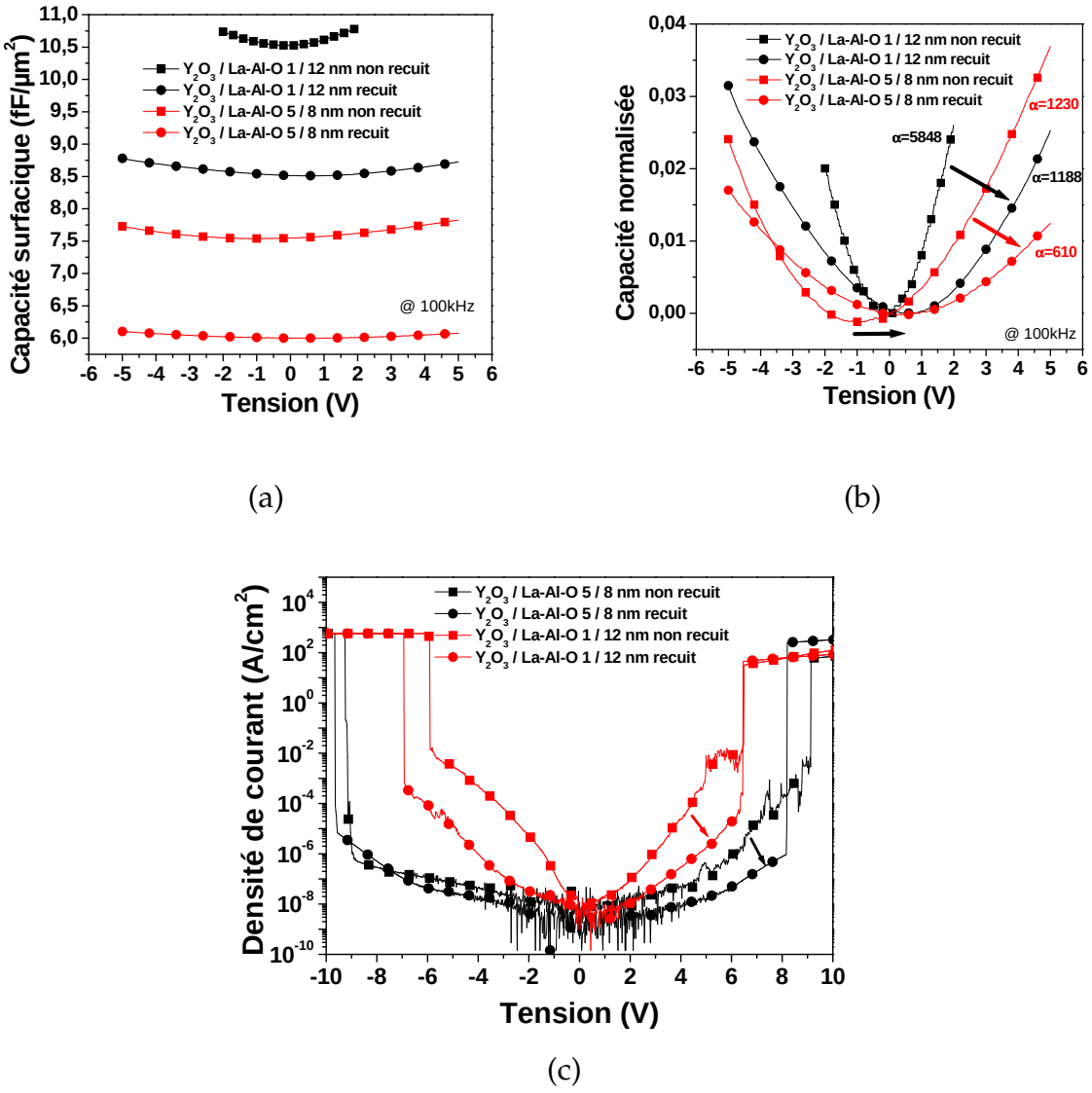


FIG. 5.3 – *Caractéristiques (a) de la capacité surfacique, (b) de la capacité normalisée et (c) des densités de courant en fonction de la tension pour des structures bicouches La-Al-O / Y_2O_3 ayant subi un recuit d'oxygène.*

Matériau	Epaisseur (nm)	C_s ($fF/\mu m^2$)	α (ppm/V^2)	J_s -5V (A/cm^{-2})	α/C_s^2
Y_2O_3	13	5	1180	7×10^{-8}	48
La-Al-O	20	7,5	1210	4×10^{-7}	22
Y_2O_3 / La-Al-O	5-8	7,5	1230	7×10^{-8}	22

TAB. 5.1 – *Caractéristiques électriques des bicouches La-Al-O / Y_2O_3 .*

la conductivité dans le matériau grâce à la réduction de défauts. Cette amélioration de la linéarité en tension avec le recuit de 0_2 est en accord avec la méthode de double couche exposée à la fin du chapitre 4. Ainsi, on peut penser que le recuit d'oxygène réduit le nombre de lacunes d'oxygène dans le film. En conséquence, la conductivité σ est diminuée, ce qui induit une réduction des courants de fuite et du paramètre quadratique α .

Les propriétés électriques des bicouches La-Al-O / Y_2O_3 avant et après recuit d'oxygène sont données dans le tableau 5.2 . Nous pouvons voir d'une part que les courants de fuite diminuent de plusieurs décades pour l'échantillon 1/12 et d'autre part que le paramètre α/C_s^2 diminue nettement. L'échantillon La-Al-O / Y_2O_3 5-8 nm présente les meilleures performances avec une valeur de capacité surfacique de 6 $fF/\mu m^2$, un paramètre α de 610 ppm/V^2 et des courants de fuite de $3{,}1\times10^{-8}$ A/cm^{-2} .

	Epaisseur (nm)	C_s ($fF/\mu m^2$)	α (ppm/V^2)	J_s -5V (A/cm^{-2})	α/C_s^2
non recuit	1 / 12	10,5	5850	$2{,}7\times10^{-3}$	53
	5 / 8	7,5	1230	7×10^{-8}	22
recuit	1 / 12	8,5	1190	$1{,}3\times10^{-5}$	16
	5 / 8	6	610	$3{,}1\times10^{-8}$	17

TAB. 5.2 – *Caractéristiques électriques des bicouches La-Al-O / Y_2O_3 ayant subi un recuit d'oxygène.*

5.1.5 Conclusions

Cette étude a montré le potentiel de structures bicouches pour améliorer les performances des capacités MIM afin de satisfaire les exigences de l'ITRS. Les bicouches La-Al-O / Y_2O_3 présentent des propriétés électriques améliorées en terme de compromis entre la capacité surfacique, la linéarité en tension et les courants de fuite par rapport aux oxydes en monocouche. L'échantillon La-Al-O / Y_2O_3 5-8 nm a donné de bonnes performances élec-

triques avec une valeur de capacité surfacique de 6 $fF/\mu m^2$, un paramètre α de 610 ppm/V^2 et des courants de fuite de 3,1$\times 10^{-8}$ A/cm^{-2} .

SECTION 5.2

Capacités MIM à base d'oxyde d'hafnium et d'aluminium sur des substrats de siliciure de tungstène

Cette partie est consacrée à l'étude et à la comparaison de structures à base d'oxydes d'hafnium et d'aluminium sur substrat de siliciure de tungstène. Nous avons choisi l'électrode de $WSi_{2,3}$ afin d'utiliser l'effet "linéarisant" de la couche d'interface de SiO_2 comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent. L'électrode supérieure est de l'or. Dans cette étude nous avons voulu comparer des oxydes seuls, avec des multicouches (bicouches, sandwich et nanolaminates) et des structures intermixées.

5.2.1 Préparation des échantillons et description des structures

Les substrats ont été préparés au CEA-LETI à partir de plaques de silicium (110) de 200mm. L'empilement et le dépôt de siliciure de tungstène sont décrits au chapitre 3. Les couches d'oxyde d'hafnium et d'aluminium ont été élaborées par Helen Grampeix (CEA-LETI) par ALD à 350 °C. Les précurseurs utilisés sont : $HfCl_4$ pour l'oxyde d'hafnium et TMA (tri méthyl alumunium) pour l'oxyde d'aluminium.

Nous avons élaboré des films ou des structures multicouches de 13 nm d'épaisseur totale.

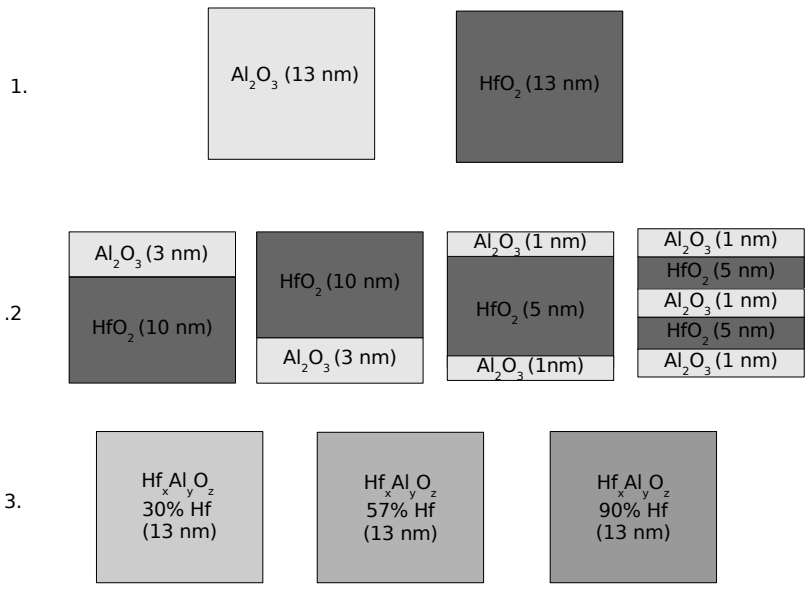


FIG. 5.4 – *Vue schématique des trois types de structures élaborées par ALD à base de HfO_2 et Al_2O_3 et étudiés danc ce chapitre 1. des couches uniques de HfO_2 et de Al_2O_3 2. deux structures bicouches, une avec Al_2O_3 sous HfO_2 et l'autre avec Al_2O_3 au-dessus de HfO_2 , une structure sandwich et nanalaminates (avec 5 couches). 3. des structures intermixées avec un ration Hf/Hf+Al de type 90, 57 et 31 % d'hafnium.*

La figure 5.4 montre les différentes empilements que nous avons réalisés.

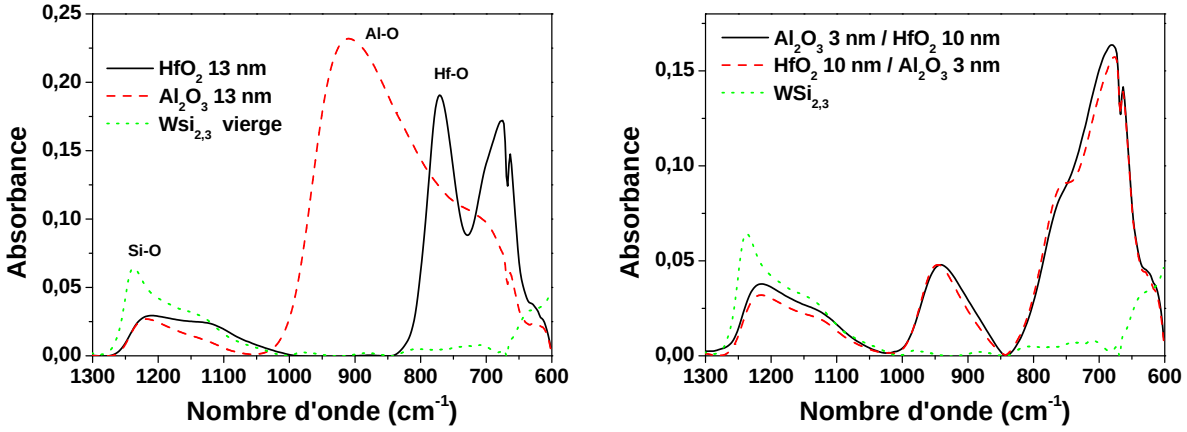
1. des couches de $WSi_{2,3}$ / HfO_2 et $WSi_{2,3}$ / Al_2O_3
2. des structures multicouches de type bicouche $WSi_{2,3}$ / HfO_2 10 nm / Al_2O_3 3nm et$WSi_{2,3}$ / Al_2O_3 3 nm / HfO_2 10 nm[2], des structures sandwich $WSi_{2,3}$ / Al_2O_3 1 nm / HfO_2 11 nm / Al_2O_3 1 nm et des structures nanolaminates $WSi_{2,3}$ / Al_2O_3 1 nm / HfO_2 5 nm / Al_2O_3 1 nm / HfO_2 5 nm / Al_2O_3 1 nm
3. des structures intermixées de 13 nm avec un ratio Hf/Hf+Al de type 90, 57 et 31 % d'hafnium.

Tous les échantillons ont été analysés d'un point de vue physico-chimique par XPS, ATR ainsi que par ellipsométrie spectroscopique. Une caractérisation TEM a été effectuée sur deux échantillons HfO_2 et HfO_2 / Al_2O_3 . Des caractérisations C(V) et I(V) ont permis d'analyser électriquement les structures.

5.2.2 Analyses ATR

Analyses des structures monocouches et bicouches

Les spectres infrarouges réalisés en mode ATR pour les couches d'oxyde d'aluminium et d'hafnium de 13 nm sur $WSi_{2,3}$ ainsi que celui d'un substrat vierge sont donnés sur la figure 5.5 (a).



(a) (b)

FIG. 5.5 – *Spectres ATR en absorption (a) de couches d'oxyde d'hafnium et d'aluminium de 13 nm et (b) de structures bicouches HfO_2 10 nm / Al_2O_3 3 nm et Al_2O_3 3 nm / HfO_2 10 nm.*

La bande d'absorption vers 1240-1250 cm^{-1} correspond à la vibration du mode optique longitudinal de la liaison Si-O-Si dans la couche de SiO_2 . L'épaulement vers 1100 cm^{-1} devrait provenir du mode optique transverse de la liaison Si-O-Si.Après le dépôt d'oxyde, la forme de cette bande change à cause de la modification de la couche d'interface de SiO_2 en terme de densité, d'épaisseur et de formation d'états sous-oxydés [76].

[2]Dans la suite, nous avons pris comme convention : HfO_2 / Al_2O_3 correspond à la structure $WSi_{2,3}$ / HfO_2 / Al_2O_3 et Al_2O_3 / HfO_2 correspond à la structure $WSi_{2,3}$ / Al_2O_3 / HfO_2 .

Le spectre d'oxyde d'hafnium présente un doublet entre 800 et 600 cm^{-1} , signature caractéristique d'une structure cristalline de type monoclinique . En effet, le pic localisé à 770 cm^{-1} est caractéristique de la structure monoclinique et disparaît pour d'autres types de structures [77, 78, 79, 80]. Le spectre d'oxyde d'aluminium présente un large pic entre 900 et 600 cm^{-1} qui semble indiquer une structure plutôt amorphe (confirmé par TEM ci-après).

Sur la figure 5.5 (b), les deux systèmes bicouches présentent des spectres ATR d'allure semblable. Le large pic semble être la somme d'une contribution à plus bas nombre d'onde d'oxyde d'hafnium (vers 700 cm^{-1}) et à plus haut nombre d'onde d'une large contribution que l'on pourrait attribuer à de l'oxyde d'aluminium. On peut constater que la cristallisation de HfO_2 est limitée par rapport à la couche de HfO_2 seule.

Cela peut être causé par deux effets. Tout d'abord, D. Blin [81] a montré dans sa thèse qu'à 350°C, l'oxyde d'hafnium est amorphe lorsque son épaisseur est inférieure à 8 nm. Pour une épaisseur de 10 nm, on s'attend à ce que la couche de HfO_2 soit cristalline. Or, la structure bicouche HfO_2 / Al_2O_3 présente un épaulement à 750 cm^{-1} preuve de la cristallinité de HfO_2 . Cet épaulement est beaucoup moins marqué sur le spectre de la structure Al_2O_3 / HfO_2 . La diminution de la cristallinité pourrait être provoquée par la couche de Al_2O_3 qui inhiberait la cristallisation du HfO_2 . La couche de Al_2O_3 semble donc limiter la cristallisation du HfO_2 .

Analyses des structures sandwich et nanolaminates

La figure 5.6 montre les spectres d'absorption pour des systèmes sandwich et nanolaminate. Le spectre d'absorption de la structure sandwich comporte un épaulement marqué à 750 cm^{-1} ce qui semble indiquer la présence d'une phase monoclinique contrairement à la structure bicouche Al_2O_3 / HfO_2 . 1 nm de Al_2O_3 ne permet donc pas d'empêcher la cristallisation de HfO_2 .

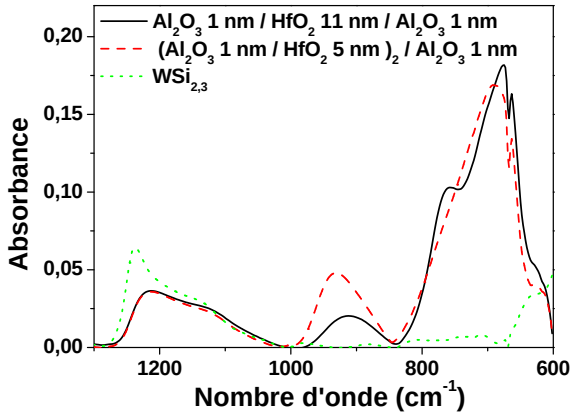


FIG. 5.6 – *Spectres ATR en absorption (a) de la structure sandwich Al_2O_3 1 nm / HfO_2 11 nm / Al_2O_3 1 nm et nanolaminate Al_2O_3 1 nm / HfO_2 5 nm / Al_2O_3 1 nm / HfO_2 5 nm / Al_2O_3 1 nm.*

Par contre, le spectre d'absorption de la structure nanolaminate ne présente pas d'épaulement à 750 cm^{-1} ce qui semble indiquer une structure plutôt amorphe de HfO_2 . Nous

attribuons le changement de cristallinité de la couche de HfO_2 essentiellement au fait que l'épaisseur de la couche de HfO_2 est inférieure à l'épaisseur critique de 8 nm [81].

Analyses des structures intermixées

Sur la figure 5.7 sont représentés les spectres ATR des échantillons intermixés. Le fait que la bande d'absorption soit très large (entre 1000 et 650 cm cm^{-1}) semble indiquer une structure plutôt amorphe. Cette bande d'absorption correspond aux modes de vibrations de Al-O (vers 900 cm^{-1}) et Hf-O (vers 750 cm^{-1}). Lorsque la proportion d'hafnium des structures intermixées diminue, la bande d'absorption se décale vers les bas nombres d'onde (vibrations de Al-O).

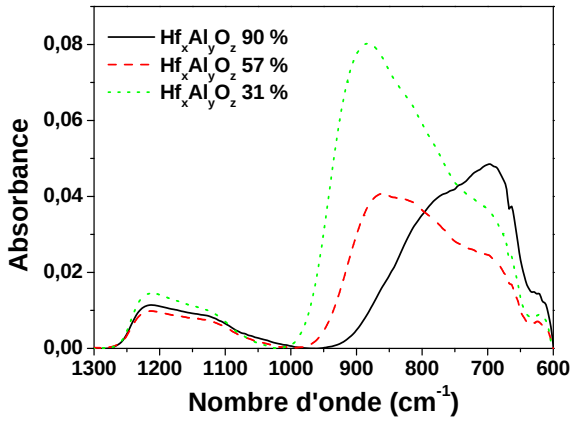


FIG. 5.7 – *Spectres ATR en absorption de structures intermixées avec 90, 57 et 31 % d'hafnium dans le ratio hafnium / aluminium.*

Conclusions sur les analyses ATR

Les analyses ATR ont mis en évidence des différences structurales des échantillons à base d'oxyde d'hafnium et d'aluminium. Les spectres ATR présentent une large bande d'absorption pour la couche de Al_2O_3 ce qui semble que les structures amorphes (confirmé par TEM). La structure de l'oxyde d'hafnium dépend de son épaisseur et de la présence de la couche de Al_2O_3 lorsque ce dernier est déposé en premier (avec une épaisseur égale ou supérieure à 3 nm). Tous les films des structures intermixées semblent amorphes. La figure 5.8 montre les spectres d'absorption de tous les échantillons dans la bande de d'absorption 1000 - 600 cm^{-1} .

Lorsque la couche de HfO_2 est inférieure à une épaisseur critique, elle ne peut pas être cristalline (voir notamment les caractérisations ATR de [78]). Ainsi les deux couches de HfO_2 de 5 nm de la structure nanolaminate sont amorphes. Lorsqu'elle est supérieure à cette épaisseur critique (HfO_2 seul et la structure bicouche HfO_2 10 nm / Al_2O_3 3 nm), les spectres d'absorption présentent la signature caractéristique de la couche de HfO_2 lorsqu'elle est cristalline monoclinique. Concernant la structure bicouche, Al_2O_3 3 nm / HfO_2 10 nm, les 3 nm de Al_2O_3 permettent d'inhiber la cristallisation de HfO_2 dont le spectre d'absorption ne

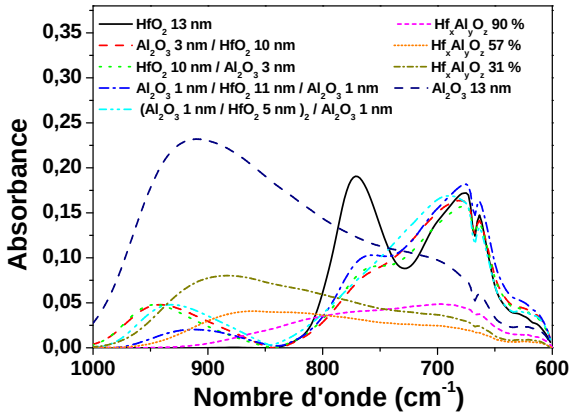


FIG. 5.8 – *Spectres ATR en absorption montrant les modes de vibration correspondant à Al-O (1000-850 cm^{-1}) et Hf-O(800-650 cm^{-1}).*

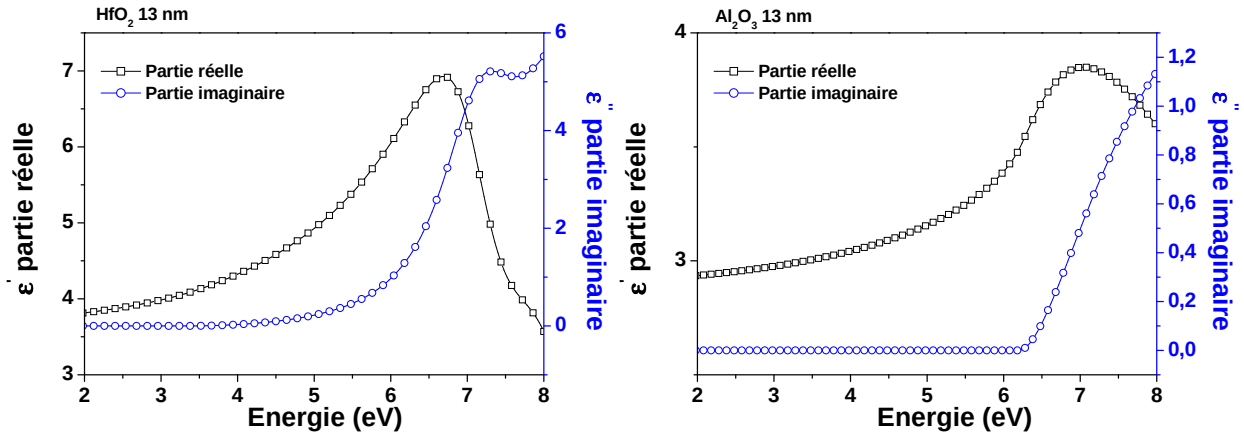
présente pas l'épaulement à 750 cm^{-1} . Contrairement à la structure sandwich dont l'épaulement est présent, la couche de Al_2O_3 de 1 nm semble trop fine pour avoir un effet sur la croissance de HfO_2 .

5.2.3 Analyses par ellipsométrie spectroscopique

Les ellispomètres spectroscopique conventionnels mesurent l'état de polarisation de la lumière après reflexion sur l'échantillon entre 1,5 et 5 eV. Dans cette gamme d'énergie, il est difficile d'obtenir beaucoup d'informations puisque la plupart des oxydes sont transparents jusqu'à 5-6 eV.Le CEA-LETI s'est doté d'un prototype de chez Jobin-Yvon qui permet de caractériser des films jusqu'à 8 eV. Une collaboration avec Christophe Lecitra du CEA-LETI a été mise en place afin de pouvoir caractériser nos structures par le biais de cette technique de caractérisation.

Caractérisations des films de HfO_2 et Al_2O_3

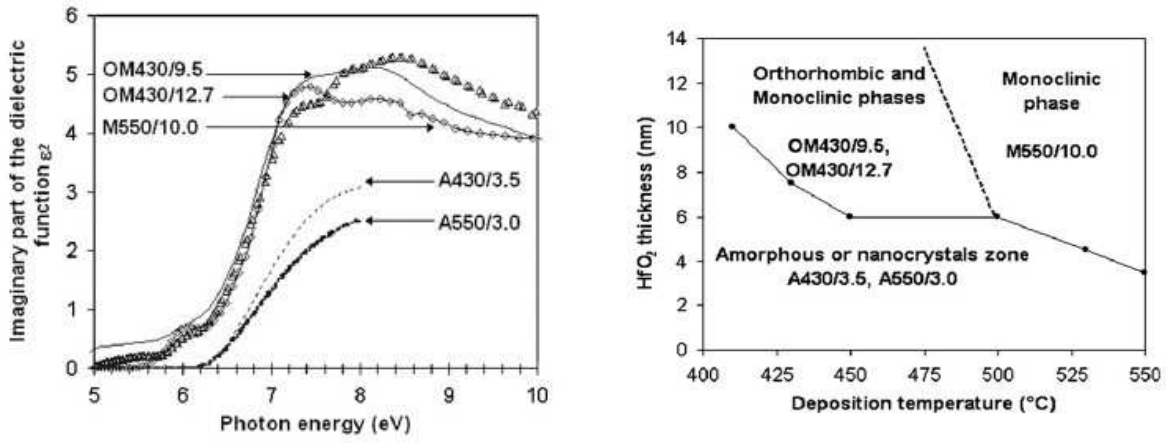
La figure 5.9 montre les permittivités réelle et imaginaire obtenues grâce à un modèle de Tauc-Lorentz [82] en fonction de l'énergie pour les films de Al_2O_3 et HfO_2 13 nm.



(a) (b)

FIG. 5.9 – *Caractérisations d'ellipsométrie spectroscopique 8 eV d'un échantillon de HfO_2 de 13 nm (a) et de Al_2O_3 de 13 nm (b).*

On peut constater que le dépassement du gap permet d'observer l'augmentation de la permittivité imaginaire correspondant au début d'absorbtion. Cela nous permet de caractériser le gap optique des deux matériaux qui est de 5,5 eV et de 6,3 eV pour HfO_2 et Al_2O_3 . On peut, par ailleurs, constater un épaulement sur le spectre de HfO_2 à 7,2 eV. F Ferrieu [83] a relié la présence de cet épaulement au degré de cristallinité du HfO_2 comme nous pouvons le constater sur la figure 5.10. Ainsi, nous allons pouvoir nous servir de la présence ou non de cet épaulement pour discuter de la cristallinité des différents échantillons.



(a) (b)

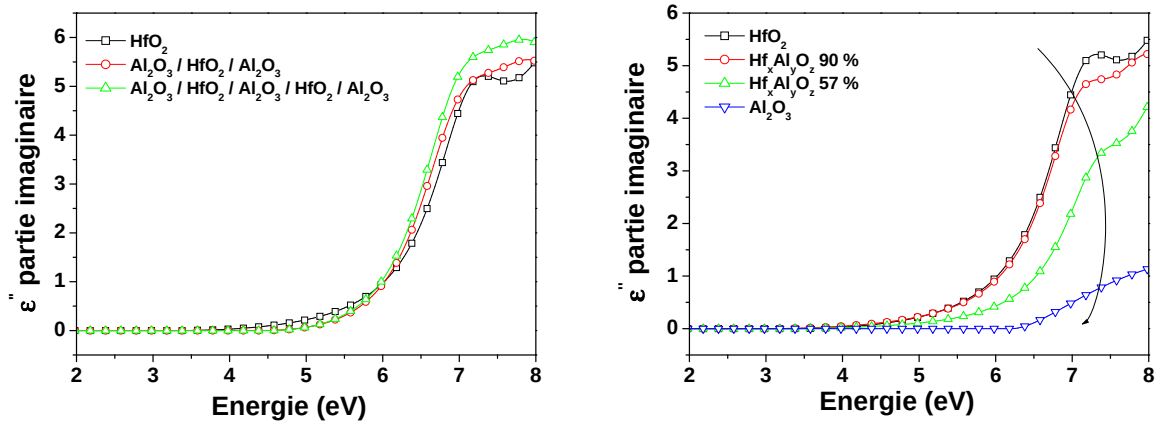
FIG. 5.10 – *Partie imaginaire de la constante diélectrique calculée grâce au modèle de Tauc ?Lorentz (a) et indentification des phase cristalline de HfO_2 grâce à des analyses ATR et XRD (b) d'après la publication de F. Ferrieu [83].*

Caractérisations des structures multicouches et intermixées

La figure 5.11 (a) montre la partie imaginaire de la permittivité relative en fonction de l'énergie, pour un échantillon d'oxyde d'hafnium seul de 13 nm, pour la structure sandwich

et pour la structure nanolaminate. On peut constater la disparition de cet épaulement à 7,2 eV lorsque l'on passe de l'oxyde d'hafnium seul aux structures sandwich et nanolaminate. Les valeurs de la partie imaginaire ainsi que l'allure de ses variations en fonction de l'énergie nous indiquent la stabilisation de phase de plus hautre symétrie qui pourrait être une structure orthorombique avec des phases monocliniques d'après la figure 5.10(a).

Sur la figure 5.11 (b), on peut voir l'évolution de la partie imaginaire de la permittivité relative en fonction de l'énergie pour deux structures intermixées qui sont comparées aux courbes de l'oxyde d'hafnium et d'aluminium. On peut constater que l'épaulement et la valeur de la partie imaginaire de la constante diélectrique diminuent progressivement lorsque l'on passe de l'oxyde d'hafnium, puis aux structures intermixées où la proportion d'aluminium augmente et enfin à l'oxyde d'aluminium.L'augmentation de l'aluminium dans les structures intermixées diminue la cristallinité du film. Le matériau devient totalement amorphe pour l'oxyde d'aluminium. L'échantillon contenant 90 % d'hafnium possède un gap proche de celui de HfO_2 , tandis que celui contenant 57 % d'hafnium possède une valeur de gap intermédiaire (5,9 eV) entre HfO_2 (5,5 eV) et Al_2O_3 (6,3 eV).



(a) (b)

FIG. 5.11 – *Caractérisations d'ellipsométrie spectroscopique 8 eV de système multicouches et intermixées à base d'oxyde d'hafnium et d'aluminium.*

Conclusions

L'ellipsométrie spectroscopique a permis de caractériser le degré de cristallinité des échantillons grâce à la présence ou non d'un épaulement à 7,2 eV. Les conclusions obtenues sont venues confirmer celles des analyses ATR. L'oxyde d'hafnium présente une structure cristalline monoclinique. En structure bicouche ou sandwich le degré de cristallisation diminue. Ensuite, lorsque la structure est de type nanolaminate l'oxyde d'yttrium est alors proche d'un caractère amorphe. L'absence d'épaulement pour les structures intermixées nous fait conclure à une structure de type amorphe.

L'ellipsométrie à 8 eV nous a également permis d'avoir accès aux valeurs de gap des matériaux. On trouve un gap optique de 5,5 eV pour HfO_2 et de 6,3 eV pour Al_2O_3 . Pour les structures multicouches, le gap optique que l'on observe est le plus faible des deux matériaux (HfO_2). Pour les structures intermixées, on obtient des valeurs comprises entre le gap optique de HfO_2 et de Al_2O_3 selon la proportion d'hafnium dans la structure.

5.2.4 Caractérisations TEM

Des caractérisations TEM ont été effectuées afin d'observer la nature de la cristallisation de HfO_2 et de Al_2O_3 . Les caractérisations TEM ont été réalisées par Anne-Marie Papon du CEA-LETI. Les observations ont été faites sur le microscope Akashi 002B, équipé de pièces polaires Haute Résolution (0,19 nm) fonctionnant à 200 keV.

Préparation des échantillons

Les lames 'Fib' ont été préparées par Hugo Dansas sur le Fib DB Strata dual beam du CEA-LETI. La lame est d'abord prélevée sous forme de prisme (ou chunk). Elle est ensuite ré-amincie par balayage du faisceau d'ions Ga jusqu'à une épaisseur d'environ 100 nm. Elle devient alors à faces parallèles. Pour illustration, la figure 5.12 montre une vue d'ensemble de la coupe Fib. Il faut protéger la couche terminale si elle doit être observée, c'est la raison pour laquelle un dépôt de résine a été effectué au laboratoire. La couche de tungstène est la protection finale prévue dans le FIB.

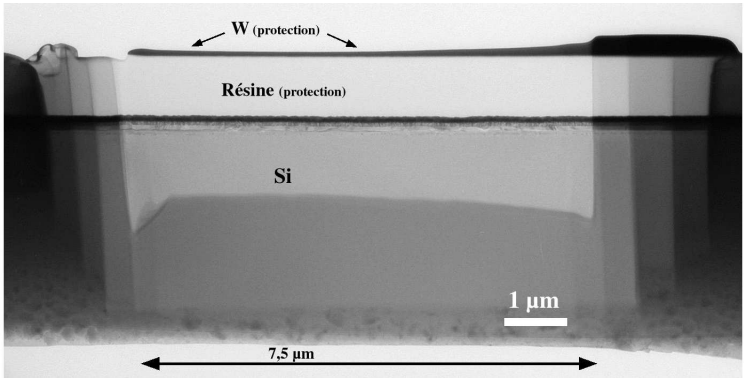


FIG. 5.12 – *Analyses TEM - Vue d'ensemble de la coupe Fib.*

Caractérisations de HfO_2 seul

La figure 5.13 montre la coupe FIB d'un film de HfO_2 13 nm déposé sur l'empilement $WSi_{2,3}$ / TiN / $TiSi_2$ / Si (100). Les couches de TiN et $TiSi_2$ sont cristallines. On peut observer les lignes de dislocation dans la couche de $TiSi_2$ causées par l'implantation des dopants (Si fortement dopé n). La couche de $WSi_{2,3}$ est également cristalline en phase cubique (confirmé par XRD). On peut constater que la couche de HfO_2 est très rugueuse à cause très certainement de la rugosité initiale de la couche de $WSi_{2,3}$ (voir le chapitre 4 et les caractérisations AFM). On peut observer également une couche plus claire entre TiN et $WSi_{2,3}$ d'une dizaine de nanomètre, mais il peut s'agir d'un artefact. Des analyses SIMS sont en cours afin de lever le doute sur l'existence de cette couche.

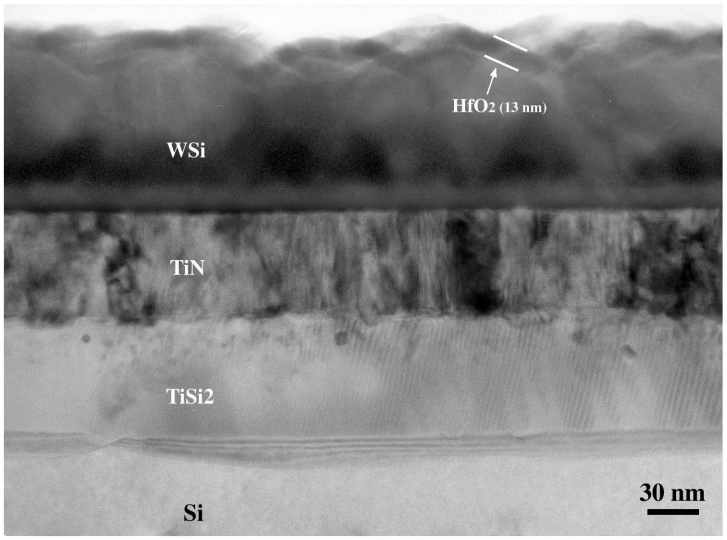


FIG. 5.13 – *Analyses TEM de l'empilement HfO_2 13 nm / $WSi_{2,3}$ / TiN / $TiSi_2$ / Si (100).*

Sur la figure 5.14, on peut observer la couche de HfO_2 de 13 nm et les directions <111> de la structure cristalline (monoclinique). On peut voir d'autres orientations différentes de la direction <111> ce qui prouve que la couche est texturée. L'alternance de zones sombres et claires pourrait être causée par une structure maclée, c'est-à-dire une séquence d'empilement avec des orientations privilégiées différentes dans un même grain. La mesure de la taille d'un grain donne des valeurs entre 22 et 30 nm, ce qui est en accord avec d'autres caractérisations de HfO_2 déposé par ALD[81].

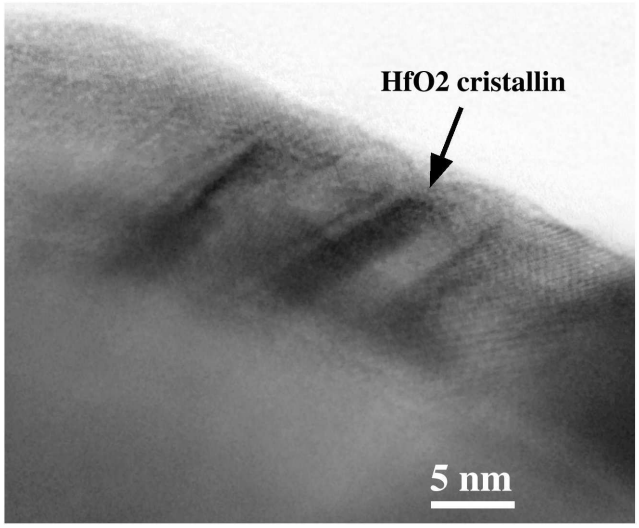


FIG. 5.14 – *Analyses TEM de la couche de HfO_2 13 nm.*

Caractérisations de HfO_2 / Al_2O_3

La figure 5.15 montre une coupe FIB d'une structure bicouche HfO_2 10 nm / Al_2O_3 3 nm. On différencie très bien la couche de 3 nm de Al_2O_3 et celle de HfO_2 de 10 nm. La couche de Al_2O_3 semble être amorphe tandis que l'on peut observer les directions privilégiées de la couche de HfO_2 cristalline monoclinique.

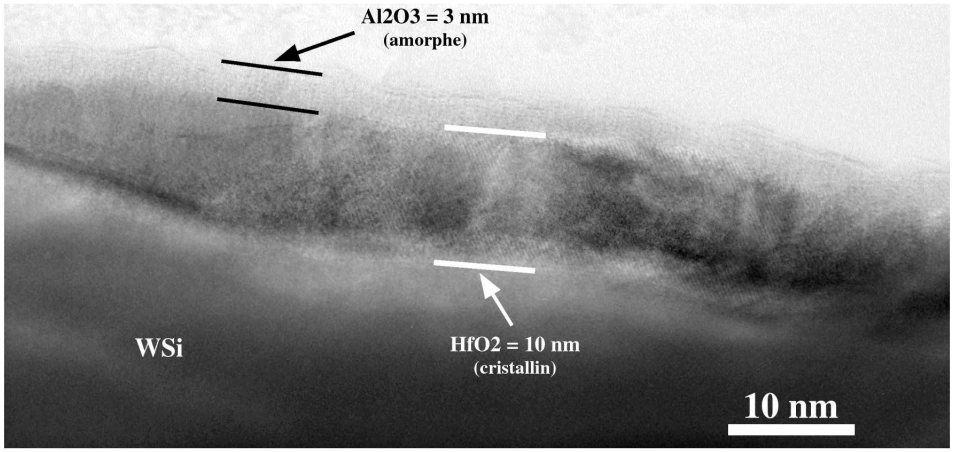


FIG. 5.15 – *Analyses TEM de la structure bicouche HfO_2 10 nm / Al_2O_3 3 nm.*

Conclusions

Les caractérisations TEM ont montré tout d'abord la forte rugosité des couches HfO_2 et HfO_2 / Al_2O_3 due à la rugosité initiale de la couche de $WSi_{2,3}$. Nous avons mis en évidence la cristallinité de la couche de HfO_2 qui possède des grains d'environ 30 nm. La couche de Al_2O_3 déposé sur HfO_2 est amorphe.

5.2.5 Analyses XPS

Dans cette étude tous les spectres ont été normalisés par rapport à leurs maxima et "calés"par rapport à la contribution de pollution surfacique C1s à 285,7 eV. L'angle d'analyse qui a été choisi (66,25°) est le plus perpendiculaire possible à l'échantillon afin de s'affranchir au maximum de l'effet de la pollution surfacique.

Etudes XPS des structures multicouches

La figure 5.16 présente les spectres XPS des régions Hf 4f, Al 2p et O 1s des échantillons d'oxyde d'hafnium et d'aluminium seuls, d'une structure bicouche HfO_2 10 nm / Al_2O_3 3 nm, de la structure sandwich et de la structure nanolaminate.

Sur la région Hf 4f, on peut observer le doublet Hf 4f lié au couplage spin - orbite. Sa position à 17,6 eV est cohérente avec la liaison Hf-O pour l'oxyde d'hafnium seul[84, 85, 86]. On observe un déplacement vers les hautes énergies du doublet de la structure nanolaminate (composante Hf $4f_{7/2}$ 17,8 eV) par rapport à celui de l'oxyde d'hafnium seul (Hf $4f_{7/2}$ à 17,6 eV). Nous attribuons ce déplacement à la présence de liaisons Hf-O-Al à l'interface entre la

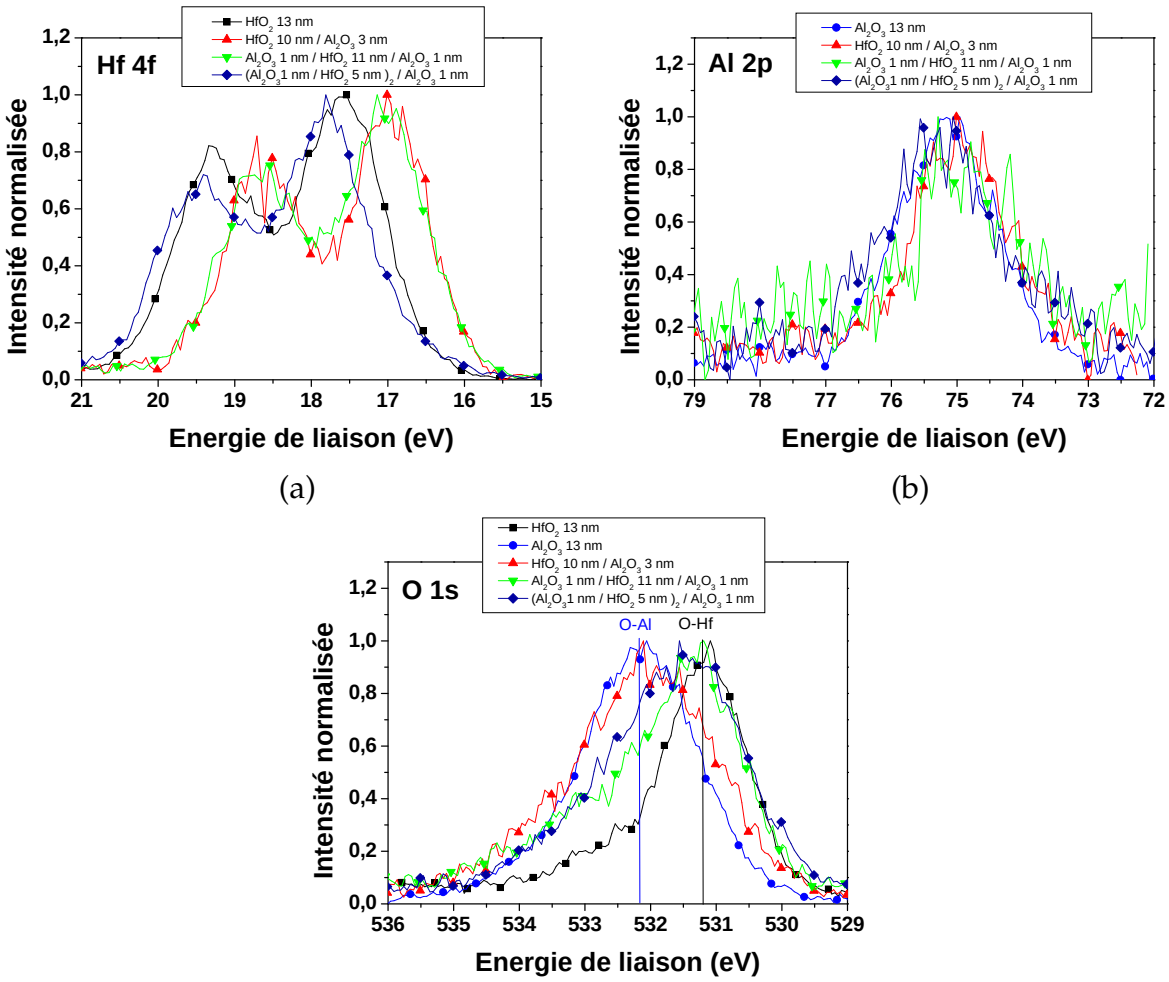


FIG. 5.16 – *Spectres XPS d'une structure bicouche HfO_2 10 nm / Al_2O_3 3nm, de la structure sandwich Al_2O_3 1nm / HfO_2 11 nm / Al_2O_3 1nm et des structures monocouches d'oxyde d'hafnium et d'aluminium concernant les régions Hf 4f (a), Al 2p (b) et O 1s (c).*

couche d'oxyde d'hafnium et d'aluminium. Rappellons que l'électronégativité de l'hafnium est de 1,3, celle de l'aluminium est de 1,7 et celle de l'oxygène est de 3,5 sur l'échelle de Pauling. Ainsi, la liaison Hf-O-Al est plus électronégative que la liaison Hf-O-Hf (influence du second voisin) et le doublet se décale vers les plus hautes énergies.

Concernant les structrures bicouches et sandwich, elles sont décalées vers les basses énergies avec une position de la composante Hf $4f_{7/2}$ à 17,0 eV. Le décalage vers les plus basses énergies est plus difficile à comprendre et peut être causé soit par la présence de liaisons métalliques Hf-Al (bien moins électronégatif que Hf-O par l'influence du premier voisin) soit par un oxyde d'hafnium sous stochiométrique en oxygène (comme l'oxygène est l'élément le plus électronégatif de nos couches, une diminution du taux d'oxygène entraîne un déplacement du doublet vers les basses énergies).

Dans le tableau 5.3 sont résumées les positions de la contribution Hf $4f_{7/2}$ des diffé-

rentes structures ainsi que les largeurs à mi-hauteur extraites de l'ajustement des spectres. Nous pouvons constater que la structure nanolaminate présente une largeur à mi-hauteur de 1,4 tandis que les autres structures ont une largeur à mi-hauteur de 1,2-1,3. La largeur à mi-hauteur est plus importante pour cette structure, ce qui est cohérent avec le caractère amorphe, contrairement à tous les autres échantillons.

Structures	**Position (eV)**	**Largeur à mi-hauteur**
HfO_2	17,6	1,3
HfO_2 / Al_2O_3	17,0	1,2
Al_2O_3 / HfO_2 / Al_2O_3	17,0	1,3
Al_2O_3 / HfO_2 / Al_2O_3 / HfO_2 / Al_2O_3	17,8	1,4

TAB. 5.3 – *Tableau montrant la position et la largeur à mi-hauteur de la contribution Hf $4f_{7/2}$.*

Sur la région Al 2p, les spectres des différentes structures présentent un pic à 74,3 eV qui correspond aux liaisons Al-O (reporté entre 73,5 et 75,3 eV dans la littérature [86, 87]. La position et la largeur à mi-hauteur de ce pic (1,7-1,8) ne changent pas de manière significative, preuve d'un environnement de liaison proche pour toutes les structures.

Les spectres de la région O 1s présentent un pic que l'on a déconvolué en trois contributions. Une contribution à 531,1 eV correspond aux environnements de liaisons Hf-O, une autre à 532,1 eV correspond aux liaisons Al-O et une dernière vers 533,5 eV que l'on peut attribuer aux liaisons O-C, dans la couche et de pollution surfacique. Sur le spectre de l'échantillon de HfO_2 seul, le pic correspondant aux liaisons Hf-O se trouve à 531,1 eV. Les paramètres des deux contributions Hf-O et Al-O de la région O 1s sont résumés dans le tableau 5.4.

Type de liaison	**Position (eV)**	**Largeur à mi hauteur**	**Rapport L/G**
O-Hf	530,55	1,45	0,35
O-Al	531,38	2,02	0,35

TAB. 5.4 – *Tableau montrant la contribution O-Hf et O-Al résultant respectivement de la déconvolution des spectres de HfO_2 et de Al_2O_3 concernant la région O 1s.*

Etudes XPS des structures intermixées

La figure 5.17 montre les spectres XPS des structures intermixées pour les régions Hf 4f (a), Al 2p (b) et O 1s (c). Sur la région Hf 4f, on peut constater que les spectres se décalent vers les hautes énergies lorsque la proportion en aluminium dans la structure intermixée augmente, ce qui est cohérent avec l'électronégativité plus importante de l'aluminium (1,7

pour Al et 1,3 pour Hf sur l'échelle de Pauling). Le tableau 5.5 montre que les largeurs à mi-hauteur de la composante Hf $4f_{7/2}$ des structures intermixées ont comme valeur 1,4-1,5 comme la structure nanolaminate. les valeurs de largeur à mi-hauteur sont un peu plus importante que pour la structure HfO_2 en monocouche, ceci pouvant être dû à leurs structures amorphes.

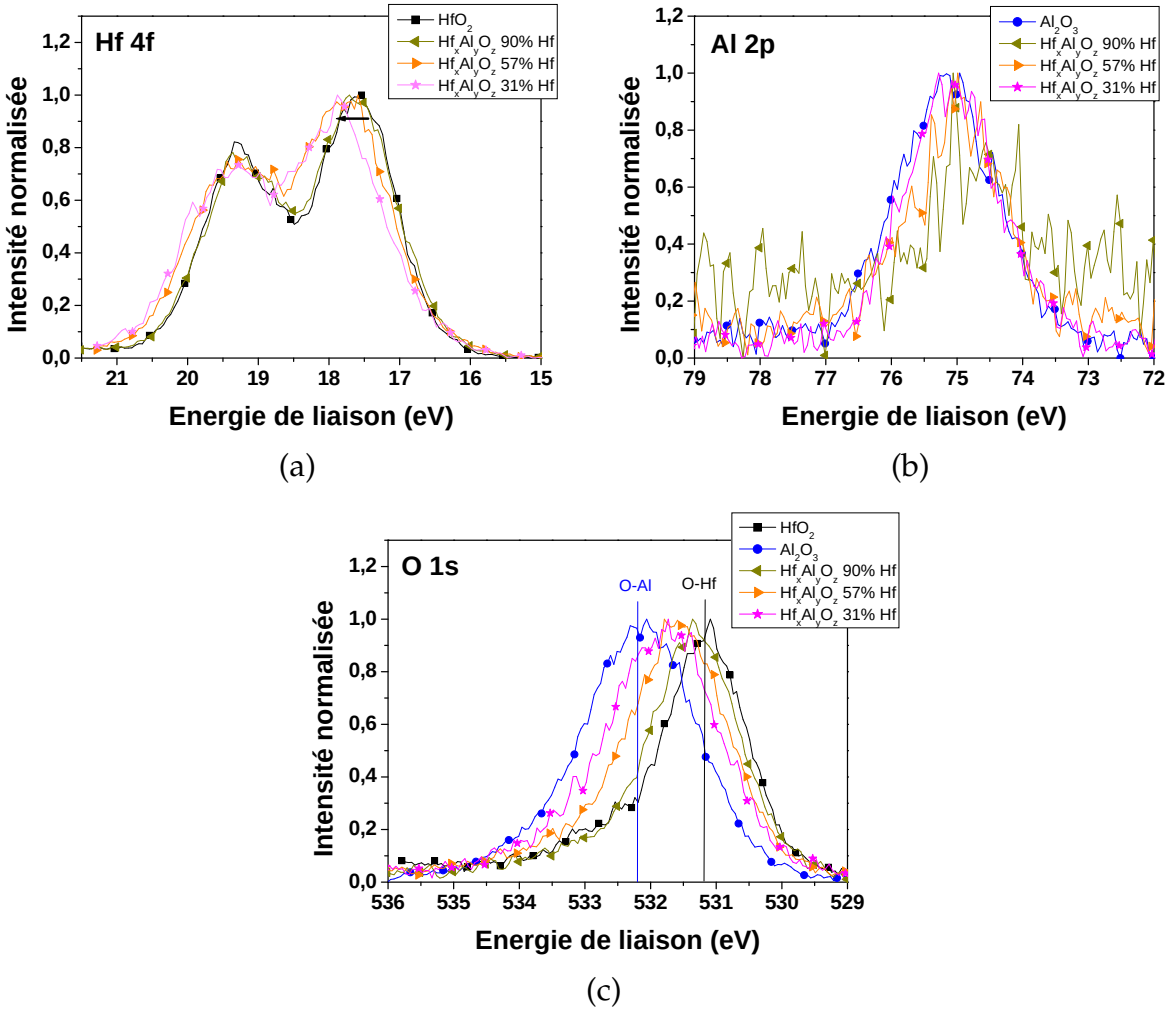


FIG. 5.17 – *Spectres XPS des structures intermixées avec 90, 57 et 31 % d'hafnium dans le ratio hafnium / aluminium et des structures monocouches d'oxyde d'hafnium et d'aluminium concernant les régions Hf 4f (a), Al 2p (b) et O 1s (c).*

Concernant la région Al 2p, bien que les signaux d'analyse soient bruités, les spectres semblent se décaler vers les basses énergies lorsque la proportion en hafnium dans la couche augmente, ce qui cohérent avec les différences d'électronégativité et ce qui est consistant avec les observations sur la région Hf 4f.
Les spectres de la région O 1s montrent un pic qui se situe à 530,5 eV pour l'hafnium seul et qui se déplace vers les hautes énergies lorsque la proportion en aluminium augmente. La largeur à mi-hauteur des structures intermixées est plus importante que celle des échantillons de Al_2O_3 et HfO_2 seuls, du fait de la présence conjointe des contributions relatives aux liaisons Hf-O et Al-O. Plus la part d'aluminium augmente, plus la contribution relative aux liaisons Al-O augmente par rapport à la contribution relative aux liaisons Hf-O.

Structures	Position de Hf $4f_{7/2}$ (eV)	Largeur à mi-hauteur de Hf $4f_{7/2}$
HfO_2	17,6	1,3
$Hf_xAl_yO_z$ 90 % Hf	17,6	1,4
$Hf_xAl_yO_z$ 57 % Hf	17,8	1,5
$Hf_xAl_yO_z$ 31 % Hf	17,9	1,5

TAB. 5.5 – *Tableau montrant la position et la largeur à mi hauteur de la contribution Hf $4f_{7/2}$.*

Le tableau 5.6 montre la largeur à mi-hauteur de la contribution Al 2p ainsi que le maximum de position du pic O1s pour les différentes structures intermixées et les couches seules d'oxyde Al_2O_3 et HfO_2 . On peut constater que lorsque la proportion d'hafnium diminue dans les structures intermixées, la largeur à mi-hauteur de la contribution Al 2p diminue et la position de O 1s se décale de la position des liaisons O-Hf (531,1 eV) vers celle de O-Al (532,1 eV). Cela signifie que les structures intermixées forment bien des liaisons Hf-O-Al et non des liaisons Hf-O-Hf et Al-O-Al dans la même couche [3].

Structures	Largeur à mi-hauteur de Al 2p	Position du pic O 1s (eV)
HfO_2	1,3	531,1
$Hf_xAl_yO_z$ 90 % Hf	1,5	531,3
$Hf_xAl_yO_z$ 57 % Hf	1,6	531,6
$Hf_xAl_yO_z$ 31 % Hf	1,7	531,7
Al_2O_3	1,8	532,1

TAB. 5.6 – *Tableau montrant la position et la largeur à mi-hauteur de la contribution Al 2p et du maximum du pic de la contribution de O 1s.*

Conclusions sur les études XPS

Les analyses XPS ont permis d'étudier l'interface entre l'oxyde d'hafnium et l'oxyde d'aluminium. Le décalage du doublet d'hafnium vers les basses énergies pour la structure bicouche HfO_2 / Al_2O_3 et sandwich montre un environnement de liaison différent par rapport à celui de l'oxyde d'hafium seul, avec soit la présence de liaison Hf-Al soit un environnement de liaisons sous-stochiométriques en oxygène. Le doublet d'hafnium de la structure

[3] Pour les structures multicouches, le maximum de position est centré soit sur la position de O-Hf (structure sandwich et nanolaminate avec seulement 1 nm de Al_2O_3) ou sur celle de O-Al (structure bicouche avec 3 nm de Al_2O_3).

nanolaminate est décalé vers les hautes énergies, ce que l'on a attribué à la présence de liaisons Hf-O-Al à l'interface entre les deux oxydes.

La largeur à mi-hauteur de la contribution Hf $4f_{7/2}$ nous donne une indication sur la cristallinité de la couche. En effet, une valeur de largeur à mi-hauteur de 1,2-1,3 est cohérente avec de l'oxyde d'hafnium cristallin (cas des structures bicouche, sandwich et nanolaminate) tandis qu'une valeur de 1,4-1,5 est cohérente avec une structure amorphe (cas des structures nanolaminates et intermixées).

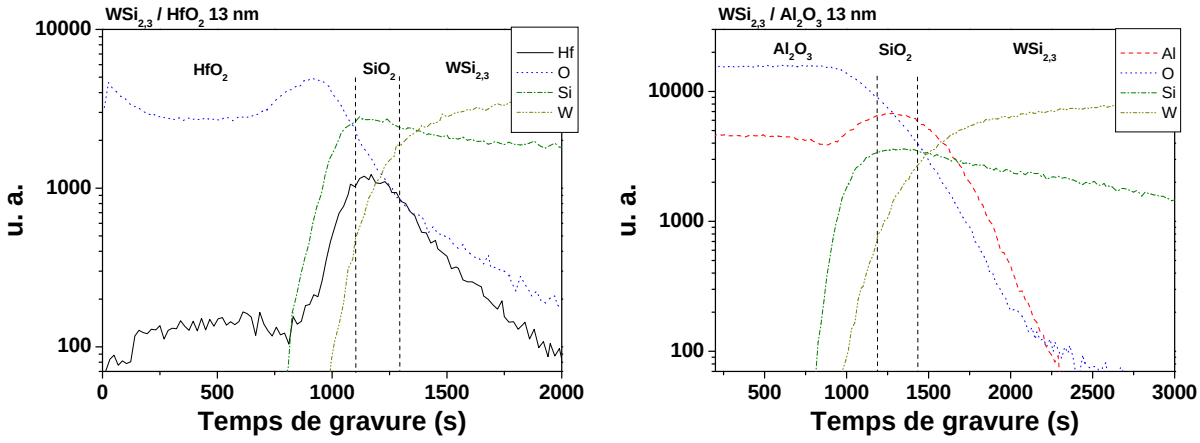
Concernant les structures intermixées, l'augmentation du taux d'aluminium est cohérente avec les déplacements en énergie des contributions Hf $4f_{7/2}$ et Al 2p. Le déplacement du maximum de la contribution de O 1s nous indique qu'il se forme des liaisons Hf-O-Al dans les structures intermixées dont la position dépend de la proportion Hf/Hf+Al.

5.2.6 Analyses SIMS

Des analyses SIMS ont été effectuées sur les différents empilements afin d'observer d'éventuels phénomènes de diffusion pendant les dépôts d'oxyde d'hafnium et d'aluminium. Les analyses ont été réalisées par M. Hopstaken du DRT/LETI/DPTS/SCPIO/LCPO, CEA.

Al_2O_3 et HfO_2 seuls

La figure 5.18 (a) montre l'analyse SIMS du film de HfO_2 . Nous pouvons constater que les profils des l'éléments tungstène et silicium ne sont pas abrupts à cause très certainement du substrat de $WSi_{2,3}$ dont la surface est très rugueuse (voir les caractérisations AFM sur $WSi_{2,3}$ au chapitre 4 et les images TEM de ce chapitre). Ainsi, nous ne pourrons pas caractériser clairement les interfaces entre HfO_2 et Al_2O_3 (comme nous pouvons le voir sur la figure 5.18 (b)) et $WSi_{2,3}$ et observer la présence de silicate d'hafnium (ou d'aluminium).



(a) (b)

FIG. 5.18 – *Spectres SIMS pour un échantillon de HfO_2 de 13 nm (a) et de Al_2O_3 de 13 nm (b).*

Les limites entre les différentes couches ne sont donc pas définies avec précision. Elle ont été ajoutées néanmoins sur les différentes figures pour facililiter la lecture des profils SIMS.

Nous constatons sur la figure 5.18 (a) que l'élément d'hafnium semble présent dans le substrat de $WSi_{2,3}$. Cet effet est attribué à la faible énergie de la liaison Hf-O, l'oxygène étant abrasé préférentiellement à l'hafnium. Ainsi, l'augmentation du profil d'oxygène avant l'interface avec $WSi_{2,3}$, puis l'augmentation du profil d'hafnium dans $WSi_{2,3}$ doivent donc être considérés comme des artefacts de mesure sur toutes les analyses SIMS de cette étude. Cette abrasion préférentielle de l'oxygène a été confirmée par une analyse SIMS sous flux d'oxygène continu. Cet effet rend difficile la lecture des profils SIMS et des interfaces entre les différentes couches.

La figure 5.18 (b) montre les analyses SIMS pour le film de 13 nm d'oxyde d'aluminium. Le profil de tungstène n'est pas abrupt, ce qui rend difficile de conclure sur l'éventuelle formation de couche d'interface. L'augmentation de l'élément Al à l'interface est causé par l'augmentation de Cs^2 et n'est donc pas réelle. Le décalage entre le profil de silicium et celui de tungstène semble indiquer une interface de type SiO_x ou/et Si-O-Al (noté SiO_2 sur la figure).

Structures multicouches

La figure 5.19 montre les analyses SIMS des deux systèmes bicouches (a) et (b), de la structure sandwich (c) ainsi que de la structure nanolaminate (d). Comme pour les couches d'oxyde d'aluminium et d'hafnium seuls, on retrouve les artefacts de mesure liés à la difficulté d'abraser l'hafnium. On peut observer néanmoins les différentes couches d'oxyde grâce aux profils d'aluminium et d'oxygène.

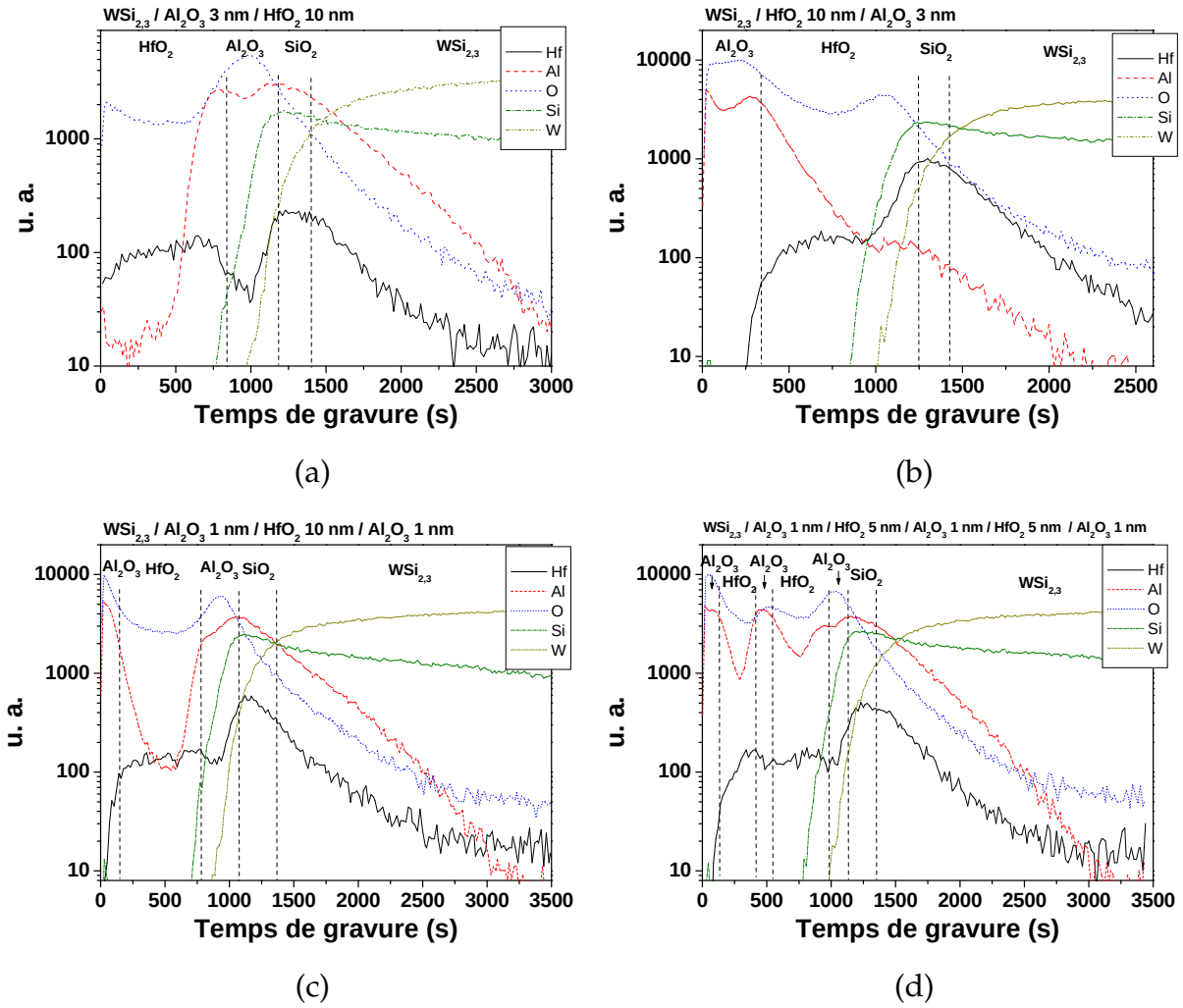


FIG. 5.19 – *Spectres SIMS pour les échantillons bicouches Al_2O_3 / HfO_2 (a) et HfO_2 / Al_2O_3 (b), sandwich (c) et nanolaminate (d).*

Structures intermixées

La figure 5.20 montre les structures intermixées avec 90 (a), 57 et 31 % d'hafnium. Lorsque la proportion d'hafnium diminue, le rapport d'intensité Al/Hf augmente. On peut constater, d'autre part, que les compositions chimiques des films sont très homogènes.

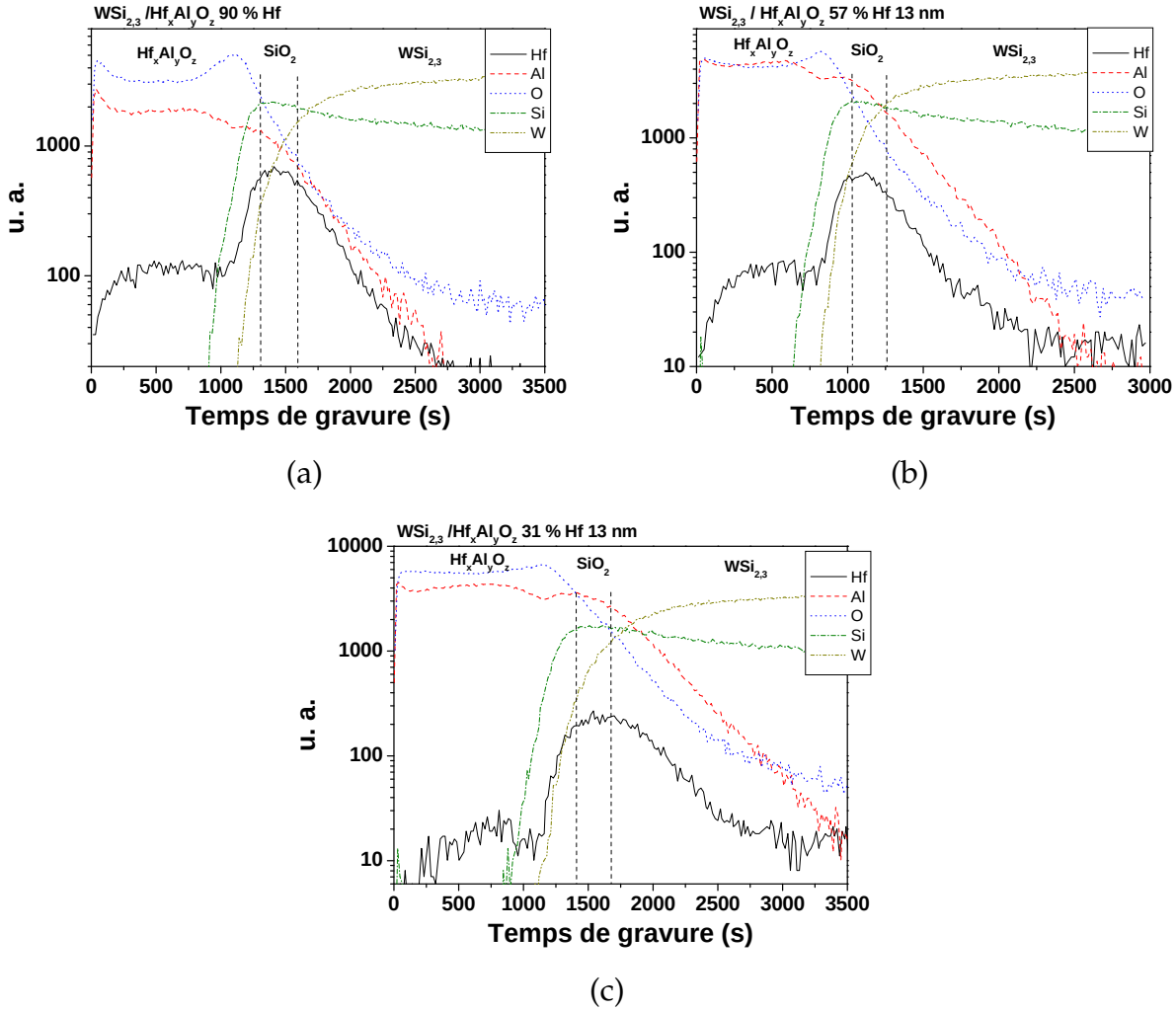


FIG. 5.20 – *Spectres SIMS pour les échantillons intermixées avec 90 % (a), 57 % et 31 % de HfO_2 .*

5.2.7 Conclusions sur les analyses physico-chimiques

Les différentes analyses physico-chimiques ont permis de caractériser les structures à base de HfO_2 et Al_2O_3 en terme de structure cristallographique, environnement de liaison, épaisseur et gap optique. Le tableau 5.7 résume les propriétés physico-chimiques des différentes structures.

Structures	Environnement de liaison	Gap optique (eV)	Structure cristallographique
HfO_2	Hf-O-Hf	5,5	Cristallin - Monoclinique
Al_2O_3	Al-O-Al	6,3	Amorphe
HfO_2 / Al_2O_3	Hf-O-Hf et Al-O-Al	/	Cristallin - Monoclinique
Al_2O_3 / HfO_2	Hf-O-Hf et Al-O-Al	/	Cristallin - Monoclinique
Al_2O_3 / HfO_2	Hf-O-Hf et Al-O-Al	/	Amorphe ou Orthorombique
Al_2O_3 / HfO_2 / Al_2O_3	Hf-O-Hf et Al-O-Al	5,5	Cristallin - Monoclinique
Al_2O_3 / (HfO_2 / Al_2O_3)$_2$	Hf-O-Hf et Al-O-Al	5,5	Cristallin - Monoclinique
$Hf_xAl_yO_z$ 90 % Hf	Al-O-Hf	5,6	Monoclinique
$Hf_xAl_yO_z$ 57 % Hf	Al-O-Hf	5,9	Amorphe / Monoclinique
$Hf_xAl_yO_z$ 31 % Hf	Al-O-Hf	/	Amorphe / Monoclinique

TAB. 5.7 – *Tableau résumant les caractéristiques physico-chimiques des différentes structures.*

5.2.8 Caractéristiques électriques

Caractéristiques C-V

Tous les échantillons ont été analysés électriquement grâce à des caractérisations C-V et I-V. Les paragraphes suivants montrent les variations de la capacité surfacique, de la capacité normalisée par rapport à la capacité à 0 V et les pertes diélectriques (angle de perte tan δ) en fonction de la tension.

Caractéristiques C(V) des échantillons de HfO_2 et Al_2O_3 La figure 5.21 (a) montre la variation de la capacité surfacique en fonction de la tension appliquée. Nous pouvons remarquer que les capacités surfaciques des échantillons de Al_2O_3 et HfO_2 sont très faibles compte tenu de l'épaisseur déposée. En effet, l'oxyde d'hafnium sous forme monoclinique possède une valeur de permittivité relative de 16 et l'oxyde d'aluminium de 9. On s'attendrait donc à obtenir des valeurs de capacité de l'ordre de 10 et 6 $fF/\mu m^2$, pour HfO_2 et Al_2O_3 respectivement. Or les capacités surfaciques obtenues engendrent des valeurs de permittivité relative de 6 et pour HfO_2 et Al_2O_3 respectivement (tableau 5.8). Sur les images TEM nous avons vu une couche de TiO_x d'une dizaine de nanomètres entre TiN et $WSi_{2,3}$ (son existence doit être confirmée par SIMS). Cette couche pourrait être à l'origine de la dégradation des caractéristiques électriques par la mise en série de deux oxydes. En effet, si l'on prend une valeur de permittivité relative entre 5 et 10 pour TiO_x et des valeurs de per-

mittivité entre 16 et 22 pour HfO_2 , on obtient une épaisseur de TiO_x entre 8 et 15 nm.

D'autre part, on peut remarquer que les courbes représentant la capacité normalisée en fonction de la tension (figure 5.21 (b)) n'ont pas une forme quadratique. Le minimum de capacité surfacique de la courbe de HfO_2 est très décalé vers les tensions positives (+ 1,5 V) signe de la présence de charges dans le matériau. Pour les tensions inférieures à 0,5 V, la caractéristique a la forme d'une droite que l'on discutera dans le paragraphe concernant l'extraction des paramètres α et β .

Les pertes diélectriques présentées à la figure 5.21 (c) sont un peu élevées pour l'oxyde d'hafnium seul avec un angle de perte tan $\delta > 0{,}05$. Pour l'échantillon de Al_2O_3 , le minimum de capacité surfacique en fonction de la tension est un peu moins décalé et la pente de la droite est un peu moins prononcée. Les pertes diélectriques de cet échantillon restent raisonnables avec un angle de perte tan $\delta = 0{,}03$.

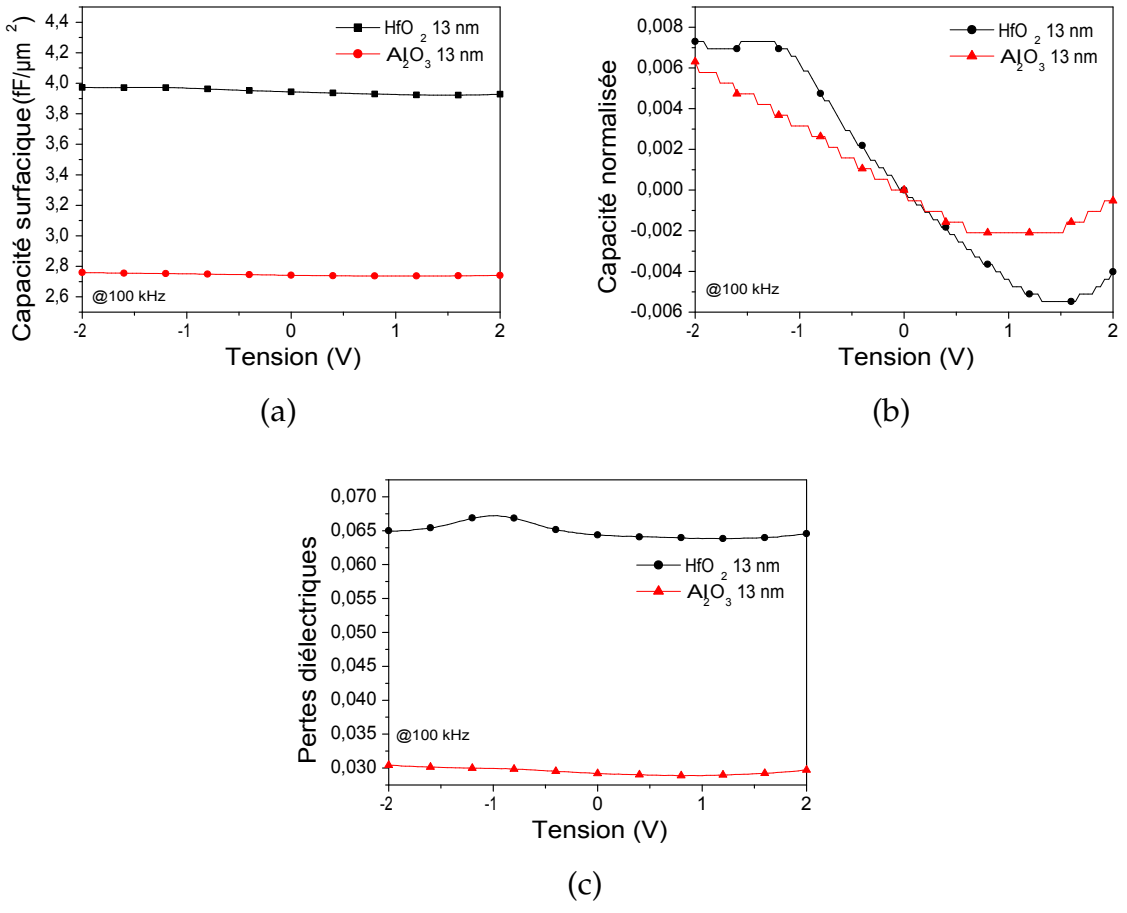


FIG. 5.21 – *Caractéristiques (a) de la capacité surfacique, (b) de la capacité normalisée et (c) des pertes diélectriques en fonction de la tension pour les échantillons HfO_2 et Al_2O_3 13 nm.*

Matériau	Capacité surfacique ($fF/\mu m^2$)	Permittivité relative
HfO_2 13 nm	4	6
Al_2O_3 13 nm	2,8	4

TAB. 5.8 – *Tableau montrant la valeur de capacité surfacique et la permittivité relative de l'oxyde d'hafnium et d'aluminium.*

Caractéristiques C(V) des structures bicouches Nous pouvons voir sur la figure 5.22 (a) que les deux structures bicouches présentent des valeurs de capacité surfacique un peu plus élevées que les capacités attendues d'après le calcul, avec les valeurs de permittivité des couches de Al_2O_3 et HfO_2 seules obtenues précédemment (tableau 5.9). Nous pouvons relier l'augmentation de permittivité relative des deux structures bicouches à la diminution de cristallinité de la couche d'oxyde d'hafnium observée lors de l'étude sur les caractéristiques physico-chimiques. En effet, l'oxyde d'hafnium sous forme amorphe possède une permittivité relative plus importante que sous forme monoclinique (25 contre 16 théoriquement).Les valeurs de permittivité relative restent faibles toutefois, attribuées à la couche de TiO_x entre TiN et $WSi_{2,3}$. L'allure des capacités surfaciques normalisées diffèrent de la forme quadratique, comme nous pouvons le voir sur la figure 5.22 (b) avec une allure linéaire pour les tensions négatives et les tensions positives comme observé précédemment. Les minima de capacité surfacique sont décalés à environ 1 V ce qui montre la présence de nombreuses charges dans l'oxyde. Les pertes diélectriques restent raisonnables (figure 5.22 (c)).

Matériau	Capacité surfacique obtenue ($fF/\mu m^2$)	Permittivité relative calculée	Capacité surfacique attendue ($fF/\mu m^2$)
HfO_2 10 nm / Al_2O_3 3 nm	4,2	6,2	3,6
HfO_2 10 nm / Al_2O_3 3 nm	4,3	6,3	3,6

TAB. 5.9 – *Tableau montrant la valeur de capacité surfacique obtenue et attendue, ainsi que la permittivité relative extraite des deux systèmes bicouches.*

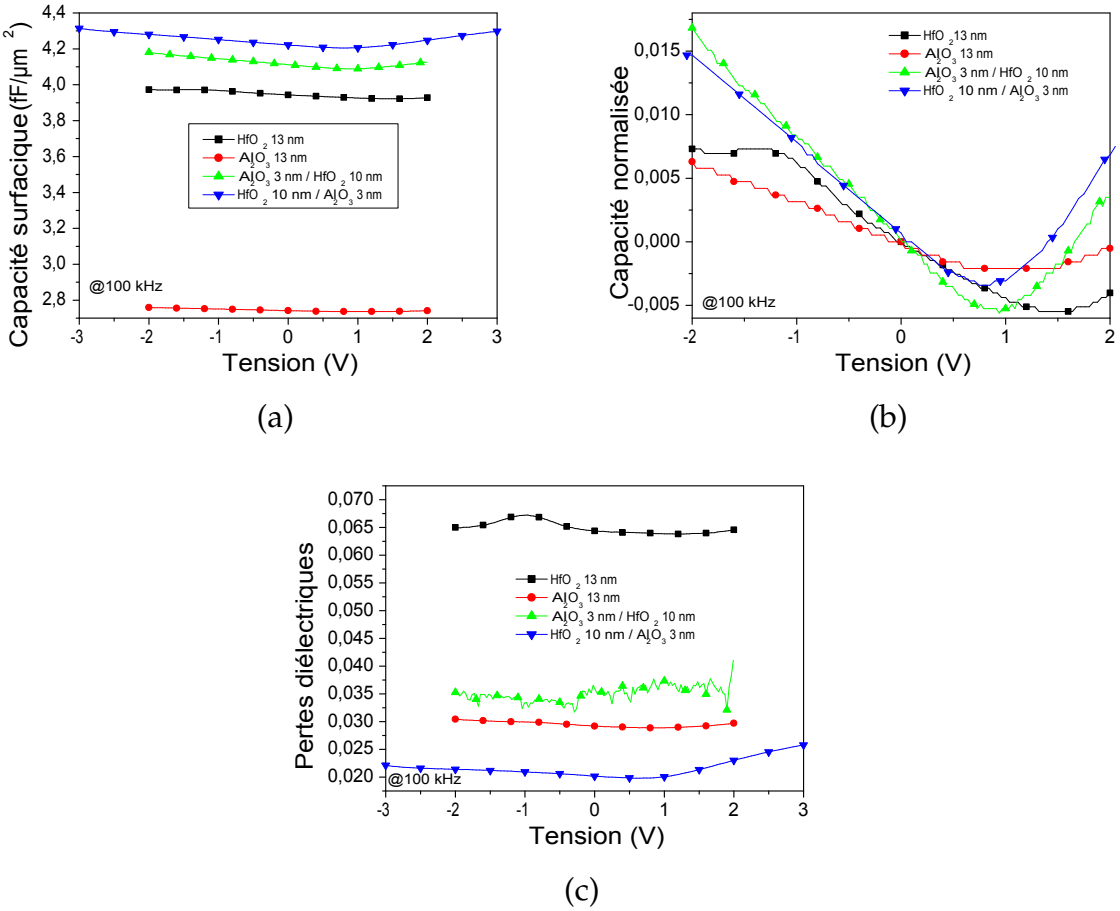


FIG. 5.22 – *Caractéristiques (a) de la capacité surfacique, (b) de la capacité normalisée et (c) des pertes diélectriques en fonction de la tension pour les échantillons Al_2O_3 3 nm / HfO_2 10 nm et HfO_2 10nm / Al_2O_3 13 nm.*

Caractéristiques C(V) des structures sandwich et nanolaminate La figure 5.23 (a) montre les caractéristiques C-V des structures sandwich et nanolaminate. On peut constater que ces deux échantillons présentent les meilleures valeurs de capacités surfaciques avec 4,8 et 4,7 $fF/\mu m^2$ pour la structure sandwich et multicouche respectivement. Comme pour les caractéristiques des structures C-V, ces valeurs sont plus élevées que la capacité surfacique issue du calcul à base des oxydes HfO_2 et Al_2O_3 seuls, preuve d'une modification de valeur de permittivité relative (amorphisation). La structure amorphe des films d'oxyde d'hafnium ne modifie pas significativement les propriétés C-V de la structure nanolaminate. En effet, ces dernières sont proches de la structure sandwich dont la couche de HfO_2 est cristalline monoclinique. Concernant l'allure des capacités normalisées en fonction de la tension (figure 5.23 (c)), elles sont très proches de celles des structures bicouches avec les mêmes conclusions. La figure 5.23 (c) montre les variations de l'angle de perte en fonction de la tension appliquée. On peut constater que la structure sandwich présente des pertes diélectriques plus elevées avec un angle de perte tan δ = 0,04.

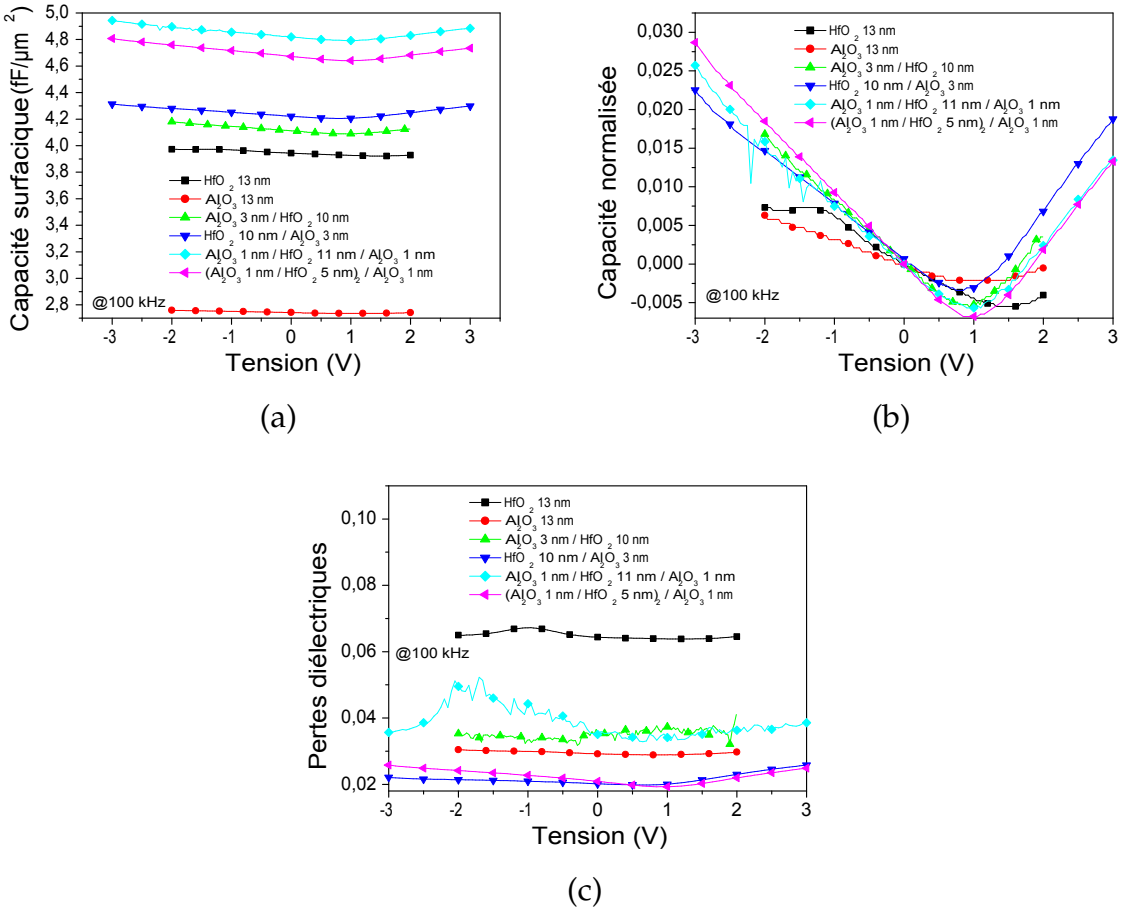


FIG. 5.23 – *Caractéristiques (a) de la capacité surfacique, (b) de la capacité normalisée et (c) des pertes diélectriques en fonction de la tension pour les échantillons composés de Al_2O_3 ou HfO_2 seul, des structrures bicouches, sandwich et multicouches à base de Al_2O_3 et HfO_2 .*

Matériau	**Capacité surfacique obtenue ($fF/\mu m^2$)**	**Permittivité relative calculée**	**Capacité surfacique attendue ($fF/\mu m^2$)**
Al_2O_3 / HfO_2 / Al_2O_3	4,8	7	3,8
Al_2O_3 / (HfO_2 / Al_2O_3)$_2$	4,7	6,9	3,7

TAB. 5.10 – *Tableau montrant la valeur de capacité surfacique obtenue et attendue ainsi que la permittivité relative extraite des systèmes sandwich et nanolaminate.*

Caractéristiques C(V) des structures intermixées Sur la figure 5.24 (a) est représentée la variation de la capacité surfacique en fonction de la tension pour les structures intermixées qui sont comparées aux échantillons Al_2O_3 seul et HfO_2 seul. L'échantillon qui possède la plus grande proportion de Hf (90 %) a une capacité surfacique proche de l'échantillon de HfO_2 comme nous pouvions le prévoir.
L'échantillon qui possède 57 % de Hf a une valeur de capacité surfacique moins élevée que Al_2O_3 seul, ce qui constitue un résultat surprenant et non compris à ce jour. Sur la figure 5.24 (b), on peut constater des allures linéaires pour les tensions négatives et positives comme pour les autres structures et un minimum de capacité qui est décalé à 1 V. Les pertes diélectriques restent raisonnables pour l'ensemble des échantillons (figure 5.24 (c)).

Matériau	**Capacité surfacique ($fF/\mu m^2$)**	**Permittivité relative**
$Hf_xAl_yO_z$ 90 % Hf	3,9	5,7
$Hf_xAl_yO_z$ 57 % Hf	2,7	4
$Hf_xAl_yO_z$ 31 % Hf	3,6	5,3

TAB. 5.11 – *Tableau montrant la valeur de capacité surfacique et la permittivité relative des structures intermixées.*

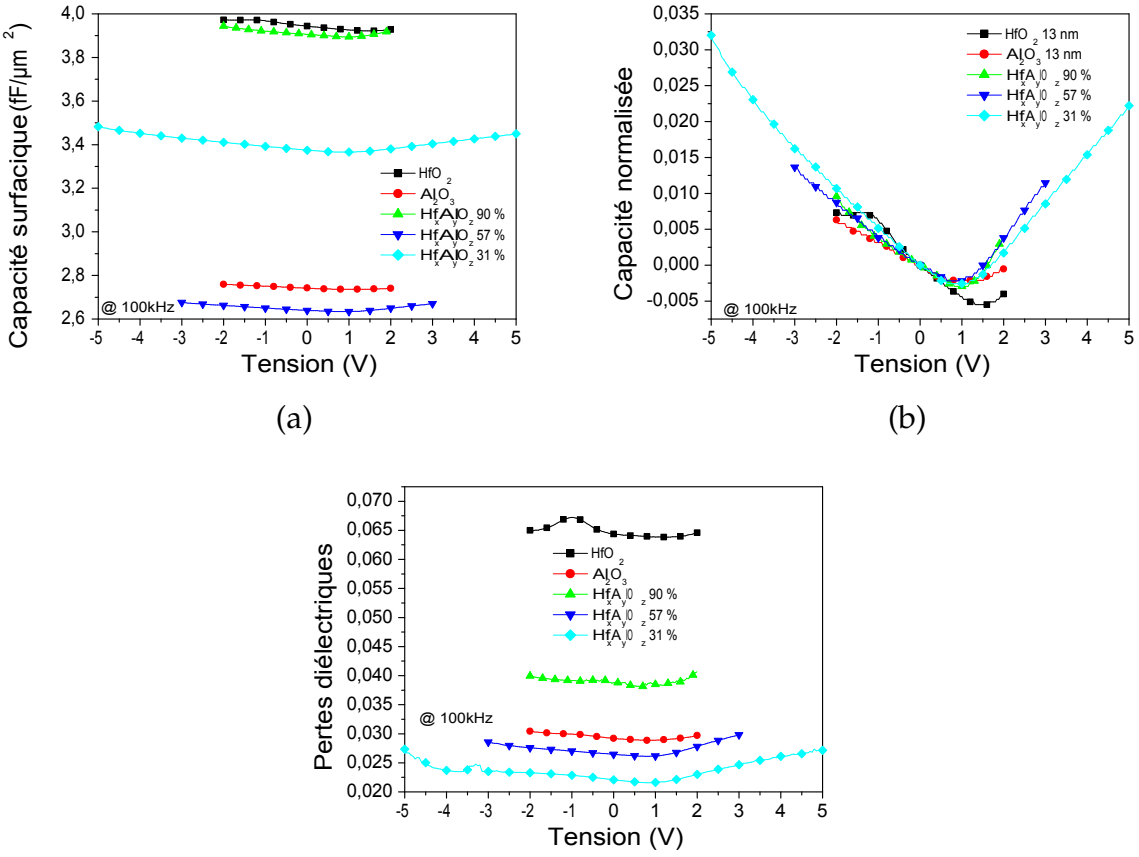


FIG. 5.24 – *Caractéristiques (a) de la capacité surfacique, (b) de la capacité normalisée et (c) des pertes diélectriques en fonction de la tension pour des structures intermixées à base de Al_2O_3 et HfO_2 .*

Extraction des paramètres α et β pour les échantillons HfO_2 et Al_2O_3 Nous avons vu que les courbes $\Delta C(V)/C_0$ présentent des allures linéaires lorsque des tensions "élevées" sont appliquées aux échantillons.

Cela pourrait s'expliquer par la présence d'une faible couche de SiO_2 (de l'ordre de 1 nm pour ne pas être visible en TEM mais caractérisée par ATR) qui modifie la linéarité en tension de la structure. Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, le paramètre α_{SiO_2} est négatif alors que α_{HfO_2} ou $\alpha_{A_2lO_3}$ sont positifs. A "fort" champ le α résultant devient ainsi très faible, voire s'annule. C'est donc l'utilisation du substrat de $WSi_{2,3}$ et sa couche d'interface de SiO_2 engendrée pendant le dépôt qui pourraient être responsables de la compensation des paramètres α . Dans ce cas, on a : $\alpha \cdot V^2 \ll \beta \cdot V$. Il en résulte donc une allure effective linéaire. Par contre, les paramètres β ne se compensent pas, ce qui engendre des courbes C-V décalées dans les tensions positives, contrairement à ce que l'on a vu pour Y_2O_3 où le minimum de capacité se situait dans les tensions négatives.

La figure 5.25 montre les ajustements de la capacité normalisée en fonction de la tension où la caractéristique a été divisée en trois zones : une première partie linéaire jusqu'à 0 V, une partie quadratique entre 0 V et 1,5 V et une dernière partie linéaire. Toutes les courbes

$\Delta C(V)/C_0$ ont été ajustées de la même façon à l'exception de la couche de HfO_2 qui n'a pas pu être ajustée dans la deuxième partie linéaire.

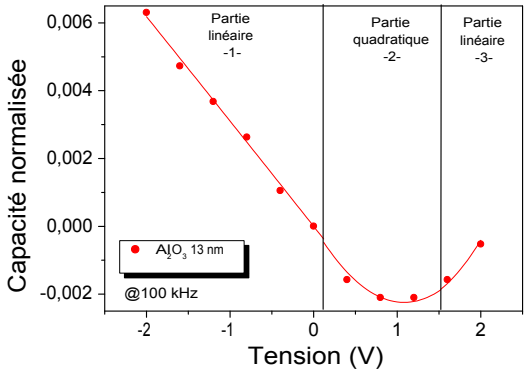


FIG. 5.25 – *Ajustement de la capacité normalisée en fonction de la tension en trois parties pour l' échantillon Al_2O_3 13 nm.*

Les paramètres α et β sont résumés dans le tableau 5.12 pour les trois zones. Dans la première partie linéaire, les structures avec une seule couche possèdent un paramètre β qui est plus faible que celles qui ont plusieurs couches.

On peut également constater que dans la partie quadratique, les valeurs des paramètres α sont très élevées par rapport aux valeurs de capacités surfaciques obtenues. En effet, c'est la couche seule de HfO_2 qui possède le meilleur paramètre $\alpha/C_s{}^2$ avec 70. Les paramètres $\alpha/C_s{}^2$ des structures multicouches sont dix fois supérieures à ce que l'on pouvait espérer avec ces structures.

Sur la troisième partie linéaire, les valeurs de β sont beaucoup plus importantes pour les systèmes multicouches que pour la couche de Al_2O_3 seule. De plus, lorsque l'on diminue la proportion d'hafnium dans les couches des structures intermixées, le paramètre β diminue. On peut donc faire l'hypothèse que ce paramètre β est dépendant de charges présentes dans l'oxyde d'hafnium. L'échantillon d'oxyde d'hafnium seul n'a d'ailleurs par pu être mesuré dans cette région (claquage de la capacité MIM).

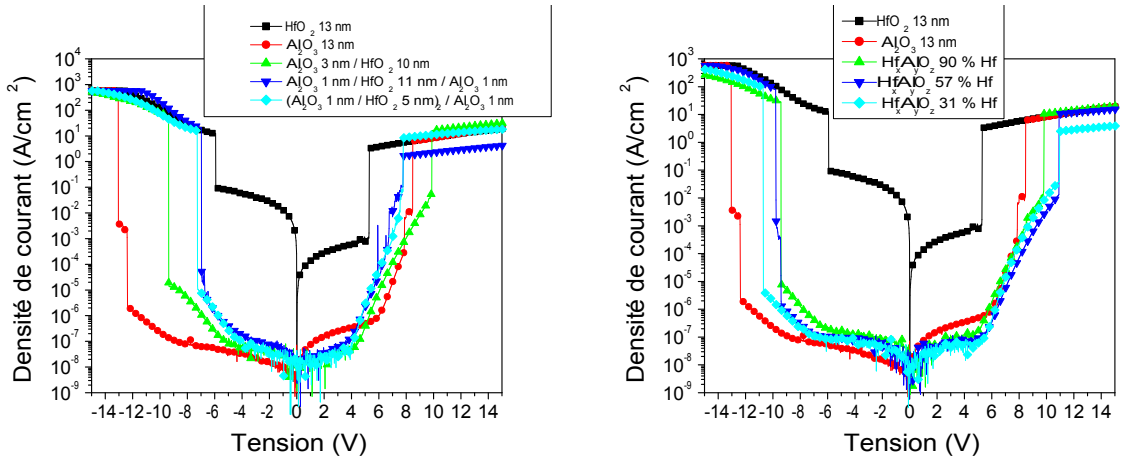
Caractéristiques I-V

Les caractéristiques I(V) des échantillons sont montrées à la figure 5.26. Les valeurs des courants de fuite de l'échantillon de HfO_2 seul sont très élevés, de l'ordre de 2,8·10^{-4} A/cm^{-2} à +2V et 2,8·10^{-4} A/cm^{-2} à -2V par rapport aux propriétés électriques de HfO_2 que l'on a pu observer par ailleurs [88, 12]. Les tensions de claquage sont de 4,6 V pour les tensions positives et de 5,2 V pour les tensions négatives, ce qui donnent des champs de claquage compris entre 4 et 4,6 MV/cm, valeurs comparables à celles de la littérature (voir entre autres [88]).

L'échantillon Al_2O_3 13 nm possède des courants de fuite conforme aux spécifications exigées par l'ITRS [8] avec des valeurs de densités de courant de 1,4·10^{-8} A/cm^{-2} à +2V et 1,5·10^{-7} A/cm^{-2} à-2V conforme aux données de la littérature [9]. Les champs de claquage

Types d'échantillons	Partie linéaire 1	Partie quadratique 2			Partie linéaire 3
	β (ppm/V)	α (ppm/V^2)	β (ppm/V)	α/C_s^2	β (ppm/V)
HfO_2	-5260	1140	-5535	70	/
Al_2O_3	-3170	1915	-4145	245	3031
Al_2O_3 / HfO_2	-8010	7335	-12285	385	11885
HfO_2 / Al_2O_3	-7015	5840	-8400	330	12000
Al_2O_3 / HfO_2 / Al_2O_3	-8080	4100	-9840	180	11220
$(Al_2O_3$ / $HfO_2)_2$ / Al_2O_3	-9280	6830	-13200	260	11650
$Hf_xAl_yO_z$ 90 % Hf	-4580	3550	-6280	110	10100
$Hf_xAl_yO_z$ 57 % Hf	-4531	3580	-5560	490	7910
$Hf_xAl_yO_z$ 31 % Hf	-5425	3420	-5970	260	6725

TAB. 5.12 – *Tableau montrant les paramètres α et β dans trois domaines de tension pour tous les échantillons.*



(a) (b)

FIG. 5.26 – *Caractéristiques I-V (a) pour les structures bicouches, sandwich et nanolaminates et (b) pour les structrures intermixées.*

calculés à partir des valeurs de tensions de claquage sont de 9,5 MV/cm pour les tensions négatives et de 6,5 MV/cm pour les tensions positives.

Les structures multicouches présentent des valeurs de courants de fuite plus importants que la couche de Al_2O_3 seule. L'augmentation du nombre de couches d'oxyde augmente les courants de fuite. Les interfaces doivent être le siège de nombreuses charges. Lorsque l'on augmente le nombre d'interfaces, cela conduit ainsi à une augmentation des densités de courants de fuite. L'amorphisation des couches de HfO_2 ne semble pas avoir d'influence sur les densités de courants de fuite. En effet, la structure nanolaminate qui possède des films d'oxyde d'hafnium amorphe a des courants de fuite proches des autres systèmes dans lesquels l'oxyde d'hafnium est cristallin monoclinique.

La figure 5.26 (b) montre les densités de courant en fonction de la tension pour les structures intermixées. Les trois structures ont des valeurs de densités de courant de fuite comparables. Toutefois, l'augmentation de la proportion d'aluminium dans la structure améliore les courants de fuite.

Les valeurs des densités de courant, des tensions de claquage et des champs de claquage sont résumés dans le tableau 5.13 pour toutes les structures.

Types d'échantillons	**I_f(-2V)** (A/cm^{-2})	**I_f(+2V)** (A/cm^{-2})	**V_C(-)** **(V)**	**V_C(+)** **(V)**	**E_C(-)** **(MV/cm)**	**E_C(+)** **(MV/cm)**
HfO_2	$2{,}8{\cdot}10^{-2}$	$2{,}8{\cdot}10^{-4}$	-6	5,2	4,6	4
Al_2O_3	$1{,}8{\cdot}10^{-8}$	$1{,}5\cdot10^{-7}$	-12,4 V	8,5	9,5	6,5
Al_2O_3 / HfO_2	$4{,}1{\cdot}10^{-8}$	$2{,}0{\cdot}10^{-8}$	-9,4	9,9	7,2	7,6
Al_2O_3 / HfO_2 / Al_2O_3	$7,4\cdot10^{-8}$	$3{,}7{\cdot}10^{-8}$	-6,9	7,5	5,3	5,8
$(Al_2O_3$ / $HfO_2)_2$ / Al_2O_3	$4{,}6{\cdot}10^{-8}$	$1{,}5{\cdot}10^{-8}$	-7,2	7,5	5,5	5,8
$Hf_xAl_yO_z$ 90 % Hf	$9{,}4{\cdot}10^{-8}$	$4{,}0{\cdot}10^{-8}$	-9,4	9,7	7,2	7,5
$Hf_xAl_yO_z$ 57 % Hf	$3{,}1{\cdot}10^{-8}$	$4{,}8{\cdot}10^{-8}$	-9,7	10,9	7,5	8,4
$Hf_xAl_yO_z$ 31 % Hf	$3{,}9{\cdot}10^{-8}$	$4{,}1{\cdot}10^{-8}$	-10,8	10,9	8,3	8,4

TAB. 5.13 – *Tableau montrant les valeurs des densités de courant à ± 2V, les tensions de claquage pour les parties positives et négatives ainsi que les champs de claquage, calculés à partir des épaisseurs pour les différentes structures.*

5.2.9 Conclusions sur les caractéristiques électriques

Plusieurs structures à base de HfO_2 et Al_2O_3 ont été étudiées par des analyses ATR, XPS, et des caractéristions électriques. Les propriétés électriques des systèmes à base d'oxyde

d'hafnium et l'aluminium ont été en deçà de nos espérances par rapport à ce que l'on a pu observer dans la littérature[25]. Les capacités surfaciques sont faibles et donnent des valeurs de permittivité relative de 6 et 4 pour HfO_2 et Al_2O_3 respectivement, ce qui constitue des valeurs extrêmement faibles. Les courbes de capacités normalisées ont des allures linéaires dans les tensions négatives et dans les tensions positives à partir de 1,5V. Cet effet a été attribué à la compensation des paramètres α entre les couches de Al_2O_3 et/ou de HfO_2 et la couche de SiO_2 mais pas du paramètre β . Nous avons relié le paramètre β des tensions négatives aux charges d'interface (β d'autant plus important que le nombre d'interfaces est important) et le paramètre β des tensions positives aux charges présentes dans la couche de HfO_2 (β augmente avec la proportion d'hafnium pour les systèmes intermixés et avec l'épaisseur de la couche de HfO_2). Les paramètres $\alpha/{C_s}^2$ dans la partie quadratique sont très élevés par rapport à d'autres types d'oxydes.

Concernant les caractéristiques I-V, les champs de claquage de HfO_2 et Al_2O_3 sont du même ordre de grandeur que ceux signalés dans la littérature. Les valeurs de densités de courants de fuite sont très importantes pour l'oxyde d'hafnium. Elles restent raisonnables pour l'oxyde d'aluminium. Les courants de fuite des multicouches augmentent avec le nombre d'interfaces contrairement à d'autres études [25]. Les courants de fuite sont conformes aux spécifications ITRS pour les systèmes multicouches et intermixées.

5.2.10 Conclusions sur les structures à base de HfO_2 et Al_2O_3

Dans ce chapitre, nous avons étudié différentes structures à base d'oxyde d'hafnium et d'aluminium sur siliciure de tunsgtène. Les analyses ATR ont montré la formation d'une couche d'interface de SiO_2 d'épaisseur équivalente sur tous les échantillons mais pas visible en TEM. Cette couche est donc extrêmement fine, de l'ordre du nanomètre. Les analyses ATR ont également permis de caractériser l'état cristallographique de HfO_2 et Al_2O_3 . Nous avons conclu que Al_2O_3 est amorphe tandis que HfO_2 est cristallin monoclinique lorsque son épaisseur est égale ou supérieure à 8 nm et qu'il est déposé directement sur $WSi_{2,3}$ ou Al_2O_3 avec une épaisseur de 1 nm. Sinon, 3 nm de Al_2O_3 inhibe la cristallisation (bicouche Al_2O_3 3 nm / HfO_2 10 nm) et lorsque l'épaisseur de HfO_2 est de 5 nm, il est alors amorphe (cas de la structure nanolaminate). Les structures intermixées se sont révélées amorphes.
La cristallinité des structures a été confirmée par des analyses d'ellipsomètrie spectroscopique 8 eV, des caractérisations TEM (sur HfO_2 et HfO_2 /Al_2O_3) et des analyses XPS. Ces dernières ont permis de montrer que les structures intermixées étaient réellement composées de liaisons Hf-O-Al et non d'un mélange de HfO_2 et Al_2O_3 . Les propriétés électriques des structures sont par contre assez décevantes et ne correspondent pas aux caractéristiques usuellement rencontrées pour HfO_2 et Al_2O_3 en capacités MIM dues certainement à la formation d'une couche deTiO_x entre TiN et $WSi_{2,3}$.

SECTION 5.3

Les capacités MIM titanate de strontium / oxyde d'yttrium

Afin d'améliorer le compromis entre la capacité surfacique et la linéarité en tension, nous nous sommes appuyés sur les résultats interessants obtenus au chapitre précédent en utilisant comme matériau d'électrode WSi_x . En effet, la couche d'interface de SiO_2 possède une courbure $\Delta C/C_0$ qui s'oppose à celle de la plupart des matériaux high κ . Ainsi, on parvient à améliorer la non-linéarité à capacité surfacique équivalente . Cependant, utiliser de l'oxyde de silicium a comme inconvénient de diminuer la capacité surfacique résultante à cause de sa faible valeur de permittivité ($\kappa = 3,9$).

Dans ce chapitre, nous associons à Y_2O_3 du titanate de strontium $SrTiO_3$ qui a l'avantage de posséder une très forte valeur de permittivité lorqu'il est polycristallin dans un structure pérovskite et "une courbure négative" comme SiO_2 . De ce fait, la permittivité relative globale est limitée par celle du medium κ Y_2O_3 . Il devrait en résulter une forte valeur de capacité surfacique couplée à une non-linéarité nulle ou fortement diminuée par les courbures opposées des deux matériaux.

Afin de pouvoir réaliser des structures bicouches avec du titanate de strontium, une collaboration a été engagée avec Emmanuel Defay du DRT/DIHS/LCR/CEA et Christophe Dubarry (LITEN/CEA) qui ont une expertise sur ce matériau. J. Guillan a effectuée une thèse de doctorat sur $SrTiO_3$ pour des capacités MIM variables [89].

5.3.1 Introduction

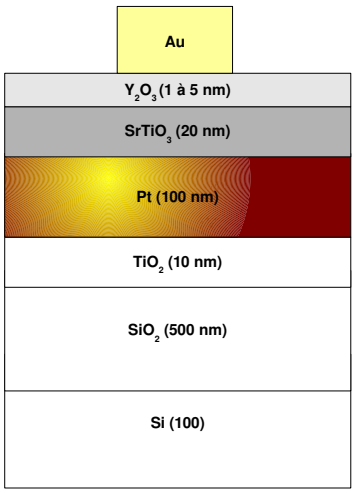


FIG. 5.27 – *Empilement réalisé pour l'étude des bicouches $SrTiO_3$ / Y_2O_3 .*

Pour élaborer les bicouches $SrTiO_3$ / Y_2O_3 , 20 nm de $SrTiO_3$ ont été déposés par IBS sur un substrat de platine. Puis, un recuit de cristallisation à 450 °C pendant 30 min a été réalisé afin de cristalliser $SrTiO_3$. Ensuite, de l'oxyde d'yttrium (1, 3 et 5nm) a été déposé sur cette couche de $SrTiO_3$ par MOCVD à 500°C. Le platine a été déposé sur du TiO_2 10 nm / SiO_2 500nm / Si (100). L'empilement complet est montré sur la figure 5.27.

5.3.2 Caractérisations physico-chimiques des structures oxyde d'yttrium / titanate de strontium

Dans cette section sont présentées des analyses XPS réalisées avec des cycles de gravure afin d'étudier les liaisons mises en jeu dans les différentes couches. Ensuite, des analyses XRD ont été effectuées afin de vérifier la cristallinité de la couche de $SrTiO_3$.

Analyses XPS

Analyse qualitative Les figures 5.28 montrent les analyses XPS en profondeur pour la région Y 3d (a), Sr 3d (b), et O 1s (c) avec 10 niveaux de gravure. Avant gravure, une première analyse XPS est effectuée. Puis, des successions de gravures / analyses XPS sont effectuées. La gravure est réalisée à l'aide d'ions Ar^+ d'une tension de 3 kV et avec une intensité de 1 μA sur une surface de 2 mm^2. Chaque cycle de gravure dure 30s. Après la première gravure les spectres sont décalés de quelques eV. C'est un artefact provoqué par le fait que l'échantillon est isolant et se charge en surface. Il ne s'agit donc pas d'une modification des environnements de liaison.

La région O 1s avant gravure présente deux pics. Le premier vers 531 eV que l'on peut attribuer essentiellement aux liaisons O-Y dans la couche de Y_2O_3 , et aux liaisons O-Sr et O-Ti dans la couche d'oxyde $SrTiO_3$. Un deuxième pic à plus haute énergie est majoritairement attribué aux liaisons O-C dû à la pollution carbonée ainsi qu'aux liaisons O-C dans les couches Y_2O_3 et $SrTiO_3$.

La région Y 3d présente deux pics liés au couplage spin - orbite 5/2 et 3/2. Ce pic est la superposition de deux contributions Y-O-C dont l'une d'elles est plus carbonée que l'autre, d'où un décalage vers les plus hautes énergies. La position de la contribution Y $3d_{5/2}$ à 159 eV est cohérente avec l'environnement de liaisons Y-O-C[1].

Enfin, la région Sr 3d présente deux pics correspondant au doublet 5/2 et 3/2. La contribution $3d_{5/2}$ se situe à 134,7 eV et est cohérente avec des liaisons O-Sr. La largeur à mi-hauteur du pic de Sr 3d est de 1,1, ce qui pourrait indiquer que la couche de $SrTiO_3$ est cristalline. Lorsque $SrTiO_3$ est amorphe , la largeur à mi-hauteur du pic Sr $3d_{5/2}$ est de l'ordre de 1,6 et lorsque $SrTiO_3$ est cristallin le pic présente deux contributions, l'une avec une largeur à mi-hauteur de 1,1 et l'autre à plus haute énergie avec une largeur à mi-hauteur de 1,6 [90]. Après gravure, on observe un décalage en énergie des spectres dû aux chargements électrostatiques de l'échantillon et qui ne provient donc pas d'un changement de la nature du film. Lorsque le temps de gravure augmente, le doublet de la région Y 3d diminue au profit de celui de la région Sr 3d qui atteint un maximum vers 270 s. La largeur à mi hauteur du doublet $Sr3d_{5/2}$ passe de 1,1 à 1,6, ce qui semblerait indiquer que la couche de $SrTiO_3$ s'amorphise. Cet effet est causé par l'abrasion ionique et a été vu par ailleurs [91, 92].

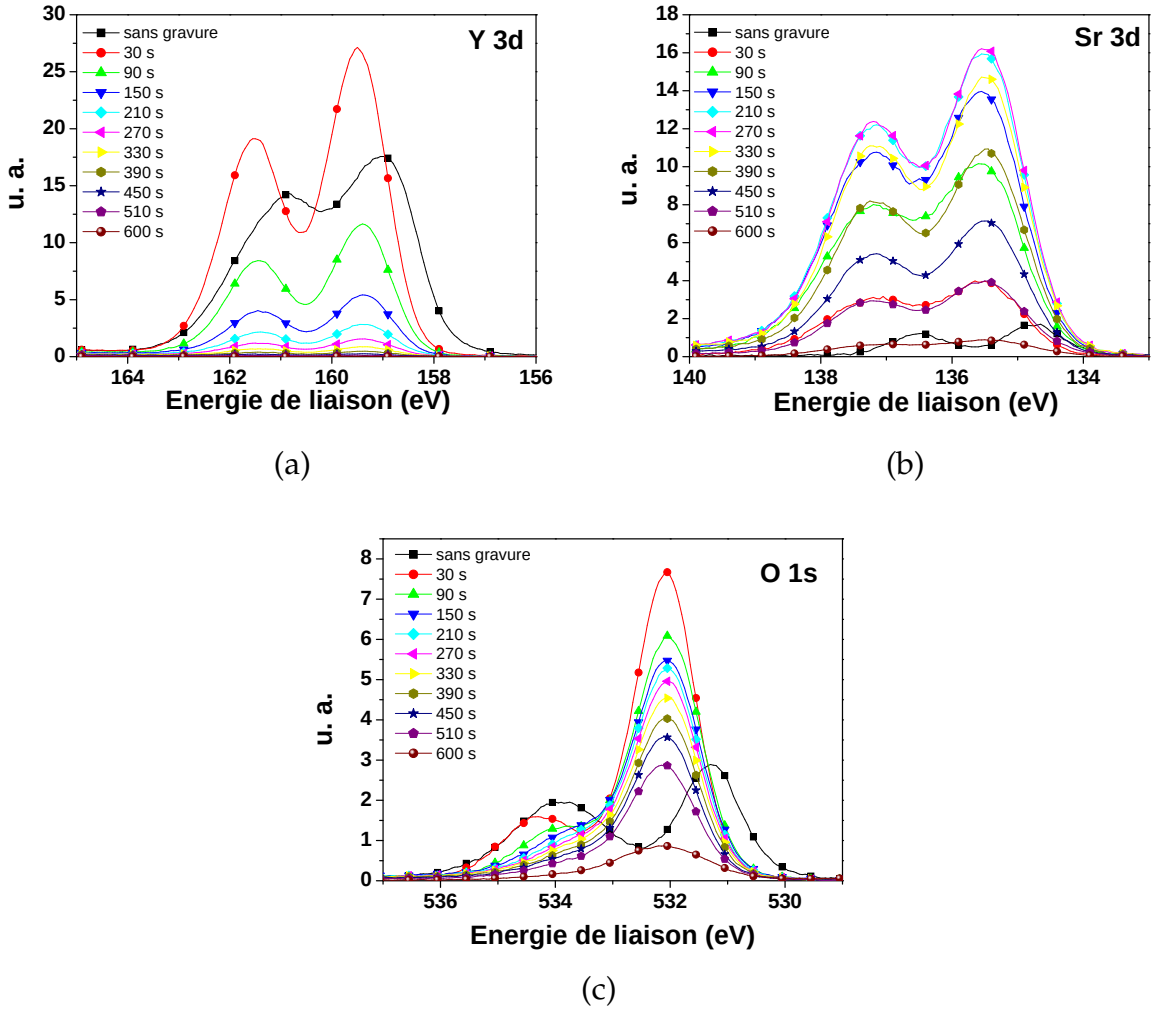


FIG. 5.28 – *Caractérisations des analyses XPS pour les bicouches $SrTiO_3$ / Y_2O_3 des régions Hf 4f (a), O 1s (b), Sr 3d (c) et Ti 2p (d).*

Conclusions Les bicouches $SrTiO_3$ / Y_2O_3 ont été analysées par XPS puis ont subi des cycles de gravures / analyses XPS. L'oxyde d'yttrium présente deux environnements de liaisons avec l'un d'eux plus carboné. La position du pic de strontium est cohérente avec des liaisons Sr-O et sa largeur à mi-hauteur avec une couche de $SrTiO_3$ cristallisée.

Les analyses XPS en profondeur montrent une diminution du doublet Y 3d et une augmentation du pic de Sr 3d avec le temps de gravure, preuve que l'on passe d'une couche de Y_2O_3 à celle de $SrTiO_3$. Puis, les spectres de la région Y 3d disparaissent totalement et ceux de la région Sr 3d codu doublet $Sr3d_{5/2}$ passe de 1,1 à 1,6, ce qui semblerait indiquer que la couche de $SrTiO_3$ s'amorphise. Cet effet est causé par l'abrasion ionique et a été vu par ailleurs [91, 92].

Conclusions Les bicouches $SrTiO_3$ / Y_2O_3 ont été analysées par XPS puis ont subi des cycles de gravures / analyses XPS. L'oxyde d'yttrium présente deux environnements de liaisons avec l'un d'eux plus carbonés. La position du pic de strontium est cohérente avec des liaisons Sr-O et sa largeur à mi hauteur avec une couche de $SrTiO_3$ cristallisée.
mmencent à diminuer en intensité puisque c'est la couche de $SrTiO_3$ qui est alors gravée.

Analyses XRD

La figure 5.29 montre les analyses XRD pour un échantillon de $SrTiO_3$ seul et une bicouche $SrTiO_3$ / Y_2O_3 . Nous observons pour les deux échantillons les pics de cristallisation 110, 111 et 222 de $SrTiO_3$. La couche de $SrTiO_3$ est bien cristalline dans tous les cas et texturée car normalement c'est le pic 110 qui est le plus intense pour $SrTiO_3$ polycristallin.

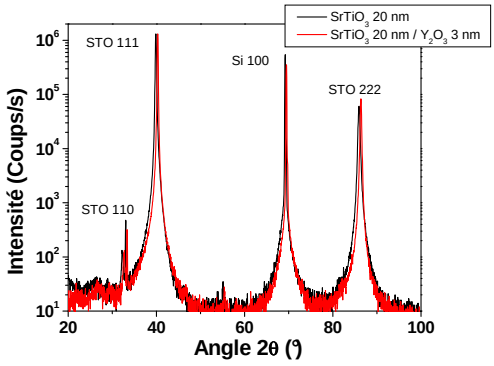


FIG. 5.29 – *Analyses XRD des échantillons $SrTiO_3$ / Y_2O_3 sur substrat de platine.*

Conclusions

Les analyses physico-chimiques ont permis d'identifier l'environnement de liaisons et la cristallinité de $SrTiO_3$ et Y_2O_3 . Les analyses XPS, grâce à l'étude de la largeur à mi-hauteur du pic de $Sr3d_{5/2}$ et les analyses XRD ont montré que la couche de $SrTiO_3$ est cristalline et que celle de Y_2O_3 est amorphe. Nous allons voir dans les prochains paragraphes les caractérisations électriques de ces structures.

5.3.3 Caractérisations électriques de $SrTiO_3$ seul

Les figures 5.30 (a), (b) et (c) montrent les variations de la capacité surfacique, de la capacité normalisée ainsi que les pertes diélectriques en fonction de la tension pour un échantillon de $SrTiO_3$ 20 nm sur substrat de platine.

Grâce à la forte valeur de permittivité relative de 72, une valeur élevée de capacité surfacique est obtenue avec 32 $fF/\mu m^2$. Comme pour la plupart des structures perovskites, la courbure des variations de la capacité normalisée en fonction de la tension est négative [14]

et très prononcée, avec une valeur de α de -26 650 ppm/V^2 .

Les pertes diélectriques sont modérées à 0 V mais augmentent très rapidement avec le champ électrique jusqu'à un angle de perte tan δ de 0,2. Ce matériau n'est donc pas usuellement utilisé dans les structures MIM pour les applications analogiques ou de découplage RF à cause de sa forte non-linéarité, de sa faible tenue en tension et de pertes diélectriques importantes.

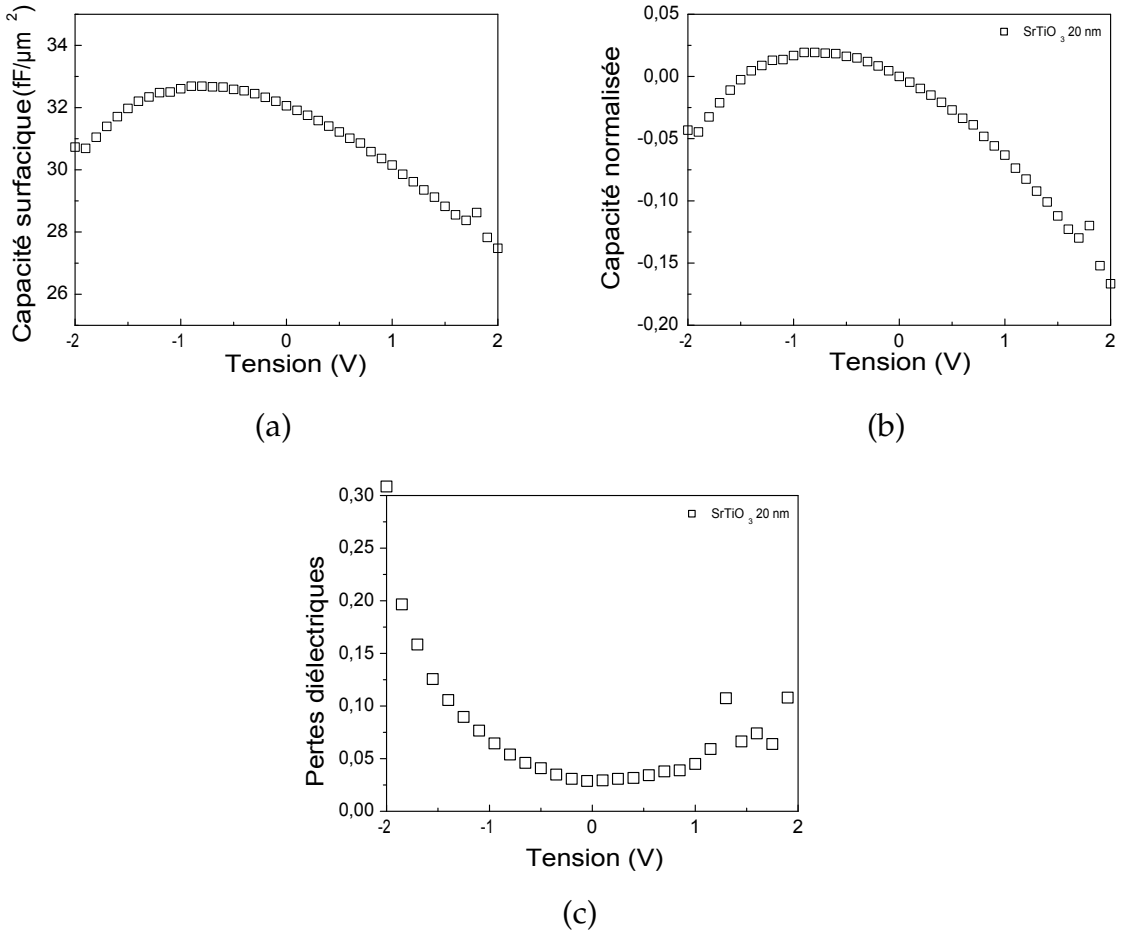


FIG. 5.30 – *Capacité surfacique (a), capacité normalisée (b), et pertes diélectrique (c) en fonction de la tension pour les dépôts de titanate strontium sur substrat de platine.*

Type de matériau	$\mathbf{C}_s$ **(**$fF/\mu m^2$ **)**	ϵ	**tan** δ	α **(**ppm/V^2 **)**	α **/**$\mathbf{C}_s{}^2$
$SrTiO_3$ 20 nm	32	72	0,035	-26 650	26

TAB. 5.14 – *Propriétés extraites des analyses C(V) pour les dépôts de titanate de strontium sur substrat de platine.*

5.3.4 Caractérisations électriques titanate de strontium / oxyde d'yttrium

Analyses C-V

La figure 5.31 montre les caractéristiques C-V des bicouches $SrTiO_3$ / Y_2O_3 . Sur la figure 5.31 (a), on peut constater que le titanate de strontium seul a une forte non linéarité mais une forte valeur de capacité surfacique (32 $fF/\mu m^2$). Lorsque l'on ajoute 1 nm de Y_2O_3 sur $SrTiO_3$ 20 nm, la capacité surfacique diminue mais atteint tout de même une valeur de 20 $fF/\mu m^2$, la capacité surfacique peut tenir 5 V et la linéarité en tension est améliorée. Puis, lorsque l'on augmente encore l'épaisseur de Y_2O_3 sur $SrTiO_3$, on diminue la valeur de capacité surfacique mais on diminue aussi graduellement la courbure de la capacité surfacique normalisée en fonction de la tension et donc le paramètre α . Les pertes diélectriques sont également améliorées avec un angle de perte qui est de 0,13 à 2 V sans Y_2O_3 et de 0,01 à 5 V avec 5 nm de Y_2O_3 . La figure 5.31 (b) montre la courbe $\Delta C/C_0$ en fonction du champ électrique pour un échantillon $SrTiO_3$ 20 nm / Y_2O_3 1 nm. On peut constater que la courbure de $SrTiO_3$ est négative, celle de Y_2O_3 est positive et l'association des deux oxydes présente alors une courbure qui se compense grâce à la courbure opposée des deux oxydes. Ainsi, les valeurs de α passent de -26 650 ppm/V^2 sans oxyde d'yttrium à -750 avec 5 nm de Y_2O_3 (pour une capacité surfacique de 10 $fF/\mu m^2$). Cela constitue une très bonne valeur car il est difficile d'obtenir une valeur de α inférieure à 1000 ppm/V^2 tout en ayant une valeur de capacité surfacique supérieure ou égale à 10 $fF/\mu m^2$. D'ailleurs le paramètre $\alpha/{C_s}^2$ est seulement de 7,5 pour $SrTiO_3$ 20 nm / Y_2O_3 5 nm, ce qui constitue la meilleure valeur que nous ayons obtenue ainsi qu'une des meilleures valeurs de la littérature.

Epaisseur de Y_2O_3 (nm)	**Cs ($fF/\mu m^2$)**	α ppm/V^2	$\alpha/{C_s}^2$	**tan δ**
0	32	-26650	26	0,13 @ 2V
1	22,5	-16200	32	0,3 @ 5V
3	13	-2980	17	0,04 @ 5V
5	10	-750	7,5	0,01 @ 5V

TAB. 5.15 – *Tableau récapitulant les capacités surfaciques, le paramètre α , le paramètre $\alpha/{C_s}^2$ et les pertes diélectriques des bicouches Y_2O_3 / $SrTiO_3$. Nous pouvons constater comment l'addition de Y_2O_3 diminue le paramètre $\alpha/{C_s}^2$ qui est même de 7,5 pour 5 nm de Y_2O_3 .*

Lorsque l'on trace les valeurs de α en fonction la capacité surfacique pour de nombreux matériaux étudiés dans la littérature, on s'aperçoit que tous suivent une pseudo-loi $\alpha = f(C_s) = K \cdot C_s^2$ (figure 5.32), ce qui montre la difficulté d'obtenir à la fois une valeur de capacité surfacique supérieure à 10 $fF/\mu m^2$ et un paramètre α inférieur à 100 ou 1000 ppm/V^2 .

Cependant, cette courbe montre également que l'association de matériaux à courbure négative comme SiO_2 ou $SrTiO_3$ avec un matériau medium κ à courbure positive, permet de

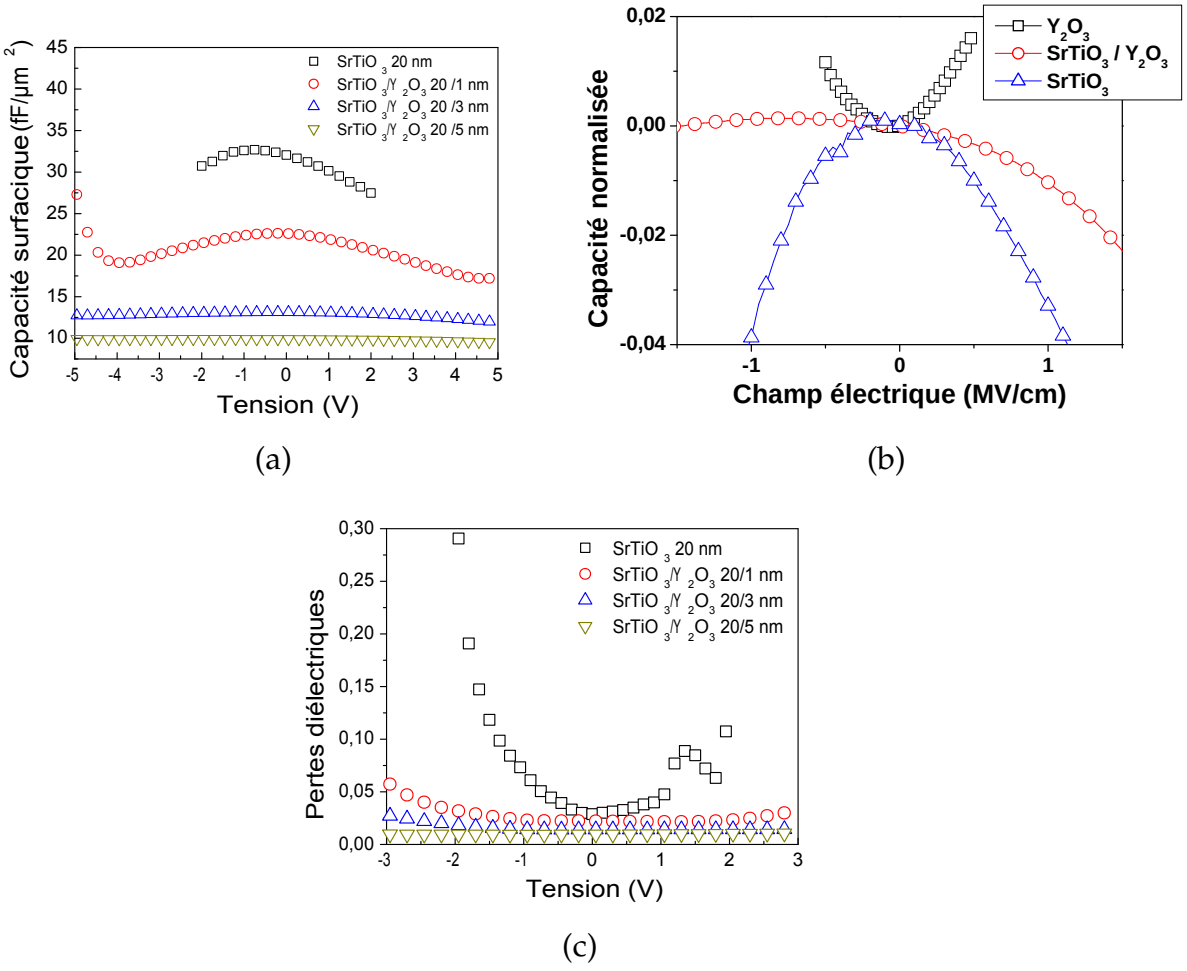


FIG. 5.31 – *Capacité surfacique (a), capacité normalisée (b), et pertes diélectriques (c) en fonction de la tension pour les dépôts bicouches oxyde d'yttrium / titanate de strontium sur platine.*

déplacer cette pseudo-loi vers de meilleurs compromis α / C_s.

Les résultats obtenus avec les bicouches $SrTiO_3$ / Y_2O_3 pourraient être encore améliorés en optimisant les épaisseurs, puisqu'en augmentant encore l'épaisseur de Y_2O_3 , on pourrait obtenir une valeur de α proche de 0 avec une capacité surfacique assez élevée. Cependant pour obtenir simultanément une valeur de capacité surfacique supérieure à 10 $fF/\mu m^2$ et une valeur de α inférieure à 100 ppm/V^2 , il faudrait également diminuer l'épaisseur de titanate de strontium.

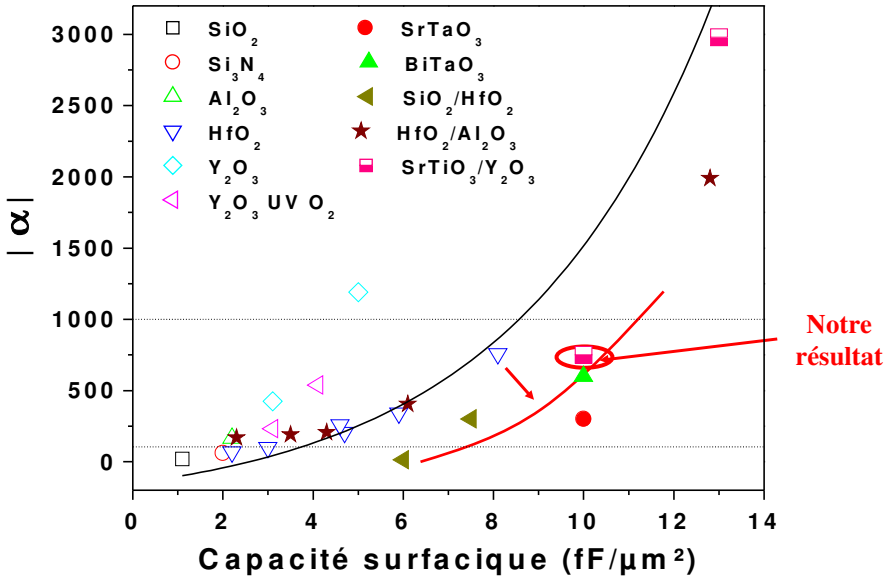


FIG. 5.32 – *Paramètre α en fonction de la capacité surfacique pour différents oxydes de la littérature (SiO_2 and Si_3N_4 [63, 18], Al_2O_3 [25], HfO_2 [63], Ta_2O_5 [93], Y_2O_3 and Y_2O_3 UVO_2 [10], Y_2O_3/$LaAlO_3$ [94], $SrTaO_3$ and $BiTaO_3$ [73], SiO_2/HfO_2 [63], and HfO2/Al_2O_3 [95]). Nous pouvons voir comment les bicouches à base de SiO_2 ou de Y_2O_3 permettent d'obtenir un meilleur compromis entre la non-linéarité et la capacité surfacique.*

Analyses I-V

La figure 5.33 montre les caractéristiques électriques I-V pour un échantillon de $SrTiO_3$ 20 nm seul et une bicouche $SrTiO_3$ 20 nm / Y_2O_3 5 nm. Nous pouvons noter que l'oxyde d'yttrium améliore les courants de fuite de la structure de façon très significative. Cependant, les densités de courant restent trop élevées (de l'ordre de 10^{-5} A/cm^{-2}) pour satisfaire les critères exigeant des capacités MIM en terme de valeur de courants de fuite. Ceci est causé par le caractère cristallin de $SrTiO_3$ et la faible épaiseur de Y_2O_3 .

5.3.5 Discussions sur l'étude des bicouches $SrTiO_3$ / Y_2O_3

Les caractéristiques électriques ont montré que l'association de titanate de strontrium et d'oxyde d'yttrium permet d'améliorer la linéarité en tension puisque les non-linéarités

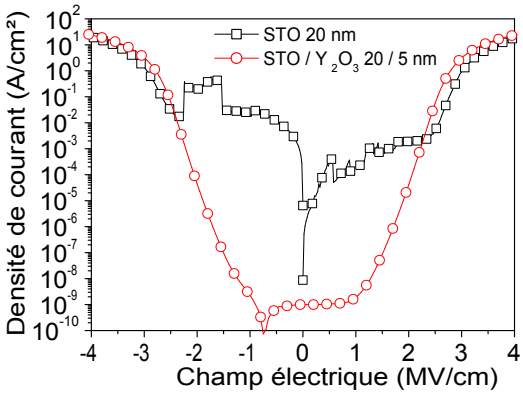


FIG. 5.33 – *Caractérisations montrant les variations des densités de courant en fonction de la tension pour les bicouches $SrTiO_3$ / Y_2O_3 .*

des deux oxydes se compensent. Une capacité surfacique de 10 $fF/\mu m^2$ et une valeur du paramètre α de - 750 ppm/V^2 ont été obtenues ce qui constitue un résultat à très fort potentiel. En effet, cette étude montre que les structures combinant un medium κ et du $SrTiO_3$ peuvent permettre d'aboutir à des propriétés électriques (à l'exception du courant de fuite) conformes aux spécifications de l'ITRS à long terme [8].

Dans cette étude les courants de fuite sont cependant trop importants. Ceci est provoqué par le fait que la couche de Y_2O_3 est trop mince pour réduire significativement les densités de courant importantes dues à $SrTiO_3$ polycristallin.

Pour diminuer les courants de fuite, il faudrait donc déposer une couche plus épaisse de Y_2O_3 (pour une même épaisseur de $SrTiO_3$), mais alors on diminuerait la capacité surfacique. La seule façon de garder une capacité surfacique de 10 $fF/\mu m^2$ et de réduire les courants de fuite est d'utiliser un medium κ avec une plus forte permittivité relative pour pouvoir déposer une épaisseur plus importante. Pour déterminer un candidat, on sait que la capacité surfacique globale est donnée par :

$$C(V) = \frac{C_1(V_1) \times C_2(V_2)}{C_1(V_1) + C_2(V_2)} = C_0 \cdot (1 + \beta \cdot V + \alpha \cdot V^2) \tag{5.1}$$

On peut alors trouver une relation donnant α en fonction des coefficients α_1 et α_2 des deux matériaux. Elle s'exprime par [63] :

$$\alpha = \delta_1^3 \alpha_1 + \delta_2^3 \alpha_2 \tag{5.2}$$

avec $V_1 = \delta_1 V$ tension aux bornes du premier oxyde et $V_2 = \delta_2 V$ tension aux bornes du second oxyde ; $\delta_1 = \frac{C_0}{C_{01}}$ et $\delta_2 = 1 - \delta_1 . C_{01}$ étant la capacité surfacique à 0 V du premier oxyde.

A partir des données rapportées dans la littérature pour plusieurs oxydes, nous avons calculé dans le tableau 5.16 les épaisseurs nécessaires afin d'obtenir une valeur α'=0 où $\alpha' = \alpha \cdot t^2$, t étant l'épaisseur du médium κ combiné à 20 nm de $SrTiO_3$.

On peut constater qu'il faut juste 2 nm de Y_2O_3 pour obtenir un $\alpha^{'}$ = 0, ce qui n'a pas été observé dans cette étude. En fait, en deçà d'une certaine épaisseur critique d'oxyde, des mécanismes de conduction apparaissent dans l'oxyde et modifient le comportement de la capacité surfacique qui ne dépend plus seulement du champ électrique (voir [1]). Le paramètre α de cet oxyde augmente alors plus rapidement avec la tension.

Si on compare les différents oxydes proposés on peut noter que c'est HfO_2 qui a le potentiel le plus important. En effet, 14,5 nm de HfO_2 sur 20 nm de $SrTiO_3$ donnerait une capacité surfacique supérieure à 8 $fF/\mu m^2$. Pour obtenir une valeur de capacité surfacique plus élevée, il faudra déposer 11 nm de HfO_2 sur 15 nm de $SrTiO_3$ ce qui devrait aboutir à une capacité surfacique de 11 $fF/\mu m^2$ avec un $\alpha^{'}$ = 0. Des structures bicouches $SrTiO_3$ / HfO_2 sont en cours de réalisation en collaboration avec le CEA-LETI.

	Si_3N_4	**Al_2O_3**	**Ta_2O_5**	**HfO_2**	Y_2O_3	**$PrTiO_3$**
ϵ_r	7	9	23	18,5	8	13
$\alpha^{'}$ (ppm.cm^2/V^2)	180	2275	3600	2800	2100	2640
Epaisseur (nm)	12,2	2	21,7	14,5	<2	5,3
C_s $fF/\mu m^2$	4,4	-	7,2	8,3	-	12,8

TAB. 5.16 – *Tableau montrant l'épaisseur nécessaire de medium κ sur 20 nm de $SrTiO_3$ pour obtenir $\alpha^{'}$ = 0. Pour le calcul nous avons pris $\alpha^{'}_{SrTiO_3}$=-120 000 ppm.cm^2/V^2.*

5.3.6 Conclusions générales sur les bicouches à base de $SrTiO_3$

Dans ce chapitre nous avons étudié des systèmes bicouches comprenant $SrTiO_3$ et de l'oxyde d'yttrium. En effet, une telle structure peut permettre d'obtenir à la fois une forte valeur de capacité relative et une valeur de α qui peut être nulle.

Pour cela, il faut tout d'abord que $SrTiO_3$ soit cristallin (structure pérovskite) afin qu'il présente une forte valeur de permittivité relative ainsi qu'une courbure négative. Les structures $SrTiO_3$ / Y_2O_3 avec différentes épaisseurs de Y_2O_3 ont permis d'apprécier l'effet du medium κ sur la capacité surfacique résultante ainsi que sur la non-linéarité. Nous avons montré que ce type de structure avait un grand potentiel et pouvait satisfaire les exigences de l'ITRS sur le long terme, à l'exception des courants de fuite trop élevés. L'utilisation d'un medium κ avec une valeur de permittivité relative plus élevée et un jeu d'épaisseurs adéquat devrait permettre de satisfaire tous les critères.

SECTION 5.4

Conclusions

L'utilisation de structures bicouches à base de La-Al-O et Y_2O_3 a permis d'améliorer grandement les performances électriques des capacités MIM par rapport aux systèmes avec un oxyde seul de La-Al-O ou de Y_2O_3 . Le recuit d'oxygène a permis d'améliorer la linéarité en tension, ce que l'on a attribué à la diminution de lacunes d'oxygène dans le matériau qui conduit à une réduction de la conductivité et donc des courants de fuite.

Nous avons également étudié des structures multicouches et intermixées à base de HfO_2 et Al_2O_3 déposées sur des substrats de tungstène. Les études ATR ont permis de caractériser la structure cristallographique des couches de Al_2O_3 et de HfO_2 pour les différents empilements. HfO_2 est le plus souvent sous forme monoclinique et Al_2O_3 est amorphe lorsque ces deux oxydes sont déposés par ALD à 350 °C. Les structures intermixées passent d'un mélange d'amorphe / monclinique lorsque la proportion d'hafnium est importante à une structure totalement amorphe. Les caractérisations TEM ont confirmé le caractère cristallin de HfO_2 et amorphe de Al_2O_3 . Cette cristallinité a également été confirmée grâce à des caractérisations par spectroscopie ellipsométrique. Les analyses TEM ont montré la possible existence d'une couche de TiO_x entre TiN et $WSi_{2,3}$ qui vient dégrader les caractéristiques électriques dont les résultats ne sont pas à la hauteur de nos espérances. Des analyses SIMS complémentaires sont en cours pour confirmer la présence de cette couche. Les analyses SIMS ont montré que les films intermixés sont très homogènes et les analyses XPS prouvent la présence de liaisons Hf-O-Al.

Le troisième type de structure que nous avons vu dans ce chapitre concerne des bicouches à base de titanate de strontium et d'oxyde d'yttrium. Nous avons élaboré différentes épaisseurs de Y_2O_3 sur $SrTiO_3$ qui ont permis d'apprécier l'effet du medium κ sur la capacité surfacique et la linéarité en tension. Les résultats se sont révélés excellents en terme de compromis capacité surfacique et linéarité en tension avec une valeur du paramètre $\alpha/{C_s}^2$ de 7,5. Cependant les courants de fuite sont encore un peu trop élevés pour satisfaire pleinement les applications visées.

Le tableau 5.17 récapitule les principales propriétés électriques des trois types de structures étudiées dans ce chapitre. Nous pouvons constater que les bicouches La-Al-O / Y_2O_3 montre un potentiel intéressant. Un paramètre $\alpha/{C_s}^2$ de 17 (contre 42 pour Y_2O_3 seul et de 22 pour La-Al-O seul) et de faibles courants de fuite ont été obtenus. Une optimisation des épaisseurs des deux matériaux ainsi qu'une étude avec des structures multicouches permettraient d'améliorer encore les performances électriques.
Les structures à base de HfO_2 et Al_2O_3 montrent les résultats les moins bons que l'on attribue à la possible présence d'une couche de TiO_x de l'ordre d'une dizaine de nanomètre. Ces structures devront être à nouveau réalisées sur siliciure de tungstène en prenant soin d'enchaîner rapidement les étapes de dépôt de TiN et de dépôt de $WSi_{2,3}$.
Les bicouches $SrTiO_3$ / Y_2O_3 ont montré que l'association d'une structure pérovskite avec un medium κ est une voie prometteuse pour satisfaire toutes les exigences électriques. Nous sommes parvenus à compenser les courbures des oxydes $SrTiO_3$ et Y_2O_3 en les associant. Cependant, l'épaisseur de Y_2O_3 qu'il faut pour obtenir une capacité surfacique de 10 $fF/\mu m^2$

est trop faible pour limiter les courants de fuite. Nous avons donc envisagé une nouvelle collaboration avec le CEA-LETI afin de remplacer Y_2O_3 par un oxyde à plus forte permittivité comme HfO_2 . Ainsi, pour obtenir une valeur de capacité sufacique équivalente, l'épaisseur déposée de HfO_2 sera plus importante afin d'obtenir des courants de fuite conformes aux spécifications.

	$\mathbf{C}_s$ ($fF/\mu m^2$)	α (ppm/V^2)	$\alpha/\mathbf{C}_s{}^2$	$\mathbf{J}_s$ (A/cm^{-2})
La-Al-O / Y_2O_3	8,5	1000	17	$<10^{-8}$
HfO_2 / Al_2O_3 [4]	4-5	1200-7000	100-500	$\sim 10^{-8}$
$SrTiO_3$ / Y_2O_3	10	-750	7,5	$\sim 10^{-5}$

TAB. 5.17 – *Tableau montrant les caractéristiques électriques principales des trois types de structures étudiées dans ce chapitre.*

Conclusions

Lors de ce travail de thèse, nous avons utilisé plusieurs matériaux d'électrode (TiN,WSi_x, Pt et Au), oxydes (Y_2O_3 , Al_2O_3 , HfO_2 , $SrTiO_3$ et La-Al-O), type d'empilements (structure monocouche, bicouche, multicouche et intermixée) et méthodes d'élaboration (MOCVD avec ou sans assistance plasma, basse fréquence ou radiofréquence). Cela nous a permis de comparer différentes solutions et de mettre en oeuvre différentes stratégies pour atteindre les performances exigées par l'ITRS, notamment en termes de capacité surfacique Cs et de linéarité.

Procédés de dépôt

Sur le réacteur 200 mm de chez Trikon qui possède une assistance plasma BF, nous avons tout d'abord amélioré la reproductibilité des films en utilisant un solvant d'octane à la place du cyclohexane. Ce changement de solvant a de plus permis de diminuer le taux de carbone dans les couches.
Des traitements post-dépôt à l'aide d'un plasma d'oxygène ont été effectués et ont montré que les puissances plasmas modérées (70 W) sont préférables car elles provoquent moins de défauts dans le film. La nature des films pourrait encore être améliorée en augmentant le temps d'exposition.

Nous avons ensuite élaboré des films par MOCVD sans assistance plasma dans le réacteur petit échantillon. Nous avons optimisé la température de dépôt afin d'améliorer la nature physico-chimique du film. De l'oxyde d'yttrium a été obtenu pour une température de 500 °C. Cependant, à cette température, les caractéristiques électriques sur nitrure de titane ont montré des courbes C-V dégradées, en particulier pour les tensions positives. Cette dégradation a été attribuée à la formation d'une épaisse couche de TiO_x à l'interface.

Nous avons alors décidé de remplacer le substrat de nitrure de titane par du siliciure de tungstène en matériau d'électrode inférieure. Les résultats électriques obtenus avec cette électrode inférieure et de l'oxyde d'yttrium comme isolant ont montré un bon compromis

entre le paramètre α et la valeur de capacité surfacique, en particulier pour les tensions positives, ce qui a été attribué à la couche de SiO_2 interfaciale.

Comme à 500 °C le budget thermique imposé par l'ITRS n'est pas respecté, nous avons implanté une assistance plasma dans ce procédé de dépôt. Après avoir réalisé l'assistance plasma à l'aide d'un générateur RF, d'une boîte d'accord et de nombreuses modifications de la chambre de dépôt, nous avons alors optimisé les films d'oxyde d'yttrium sur siliciure de tungstène en faisant varier la puissance plasma, la distance inter-électrode et le débit d'oxygène.

Nous avons également pulsé le plasma pendant le dépôt afin d'essayer d'améliorer les performances. Nous avons élaboré des échantillons avec un plasma discontinu durant le dépôt d'oxyde d'yttrium avec trois largeurs de cycle différentes 25, 50 et 75 %. Les caractéristiques électriques ont montré que l'échantillon, dont le plasma est continu, présente les meilleures caractéristiques électriques. L'augmentation de la largeur du cycle dégrade les performances électriques des capacités MIM.

Enfin, les différentes techniques de dépôt ont été comparées. Les dépôts à l'aide d'une assistance plasma RF présentent les moins bonnes propriétés électriques à cause de charges dans le film plus nombreuses. Pour un même substrat, les dépôts sans assistance plasma présentent un paramètre $\alpha/{C_s}^2$ et des densités de courant de fuite largement meilleures.

La comparaison entre les différents procédés de dépôt a montré que la PE-MOCVD basse fréquence est une technique qui permet d'obtenir un oxyde d'yttrium sous forme amorphe avec de très bonnes propriétés électriques. Cette technique de dépôt constitue une méthode de choix pour le dépôt d'oxydes à basse température dans les technologies microélectroniques.

Rôle du matériau d'électrode

Nous avons montré que le matériau d'électrode et son interface jouent un rôle clé sur les propriétés électriques des capacités MIM en comparant trois électrodes inférieures : le nitrure de titane, le platine et le siliciure de tungstène avec deux stochiométries différentes (WSi_x , x=2,3 et 2,7).

Nous avons vu que les densités de courant dans les tensions négatives dépendent fortement du type d'électrode utilisée. Elles sont les plus faibles pour le platine qui ne forme pratiquement pas d'interface avec l'oxyde pendant le dépôt, puis ensuite pour le siliciure de tungstène qui forme une interface de type SiO_2 et enfin pour le nitrure de titane à cause de son interface de TiO_2 . Les capacités normalisées en fonction de la tension sont meilleures sur WSi_x grâce à la couche d'interface de SiO_2 qui linéarise les variations de la capacité en fonction de la tension (ou du champ). Pour les autres métaux les variations de α en fonction de l'épaisseur suivent le travail de sortie. Robertson [65] a montré que les métaux dont les travaux de sortie sont les plus élevés forment les couche d'interface les moins stables. De plus, cette couche d'interface est réalisée en subtilisant l'oxygène au high κ , d'où la présence de lacunes d'oxygène. Le meilleur choix est donc un matériau d'électrode qui possède un

fort travail de sortie avec une interface quasi inexistante afin d'éviter la création de lacunes d'oxygène dans le matériau pour optimiser la linéarité en tension.

Un modèle de double couche a été proposé par Gonon et al. [24] et qui repose sur le déplacement de lacunes d'oxygène sous l'effet du champ électrique, créant une polarisation supplémentaire dans l'oxyde. Ce modèle a été testé pour Y_2O_3 et l'ajustement de la courbe expérimentale est très bon. Ce modèle, basé sur le déplacement de lacunes d'oxygène, est en adéquation avec le type de charge de nos analyses C-V et I-V.

Association de plusieurs oxydes

Pour diminuer la non-linéarité, une autre solution consiste à associer deux matériaux possédant des courbures $\Delta C/C_0(V)$ opposées. Nous avons vu que l'association de Y_2O_3 avec du SiO_2 permet de diminuer de façon notable le paramètre $\alpha/{C_s}^2$. Par contre, la capacité surfacique résultante est alors pilotée par la permittivité relative de SiO_2 . L'association de Y_2O_3 dont la courbe $\Delta C/C_0(V)$ possède une courbure dite positive avec $SrTiO_3$ dont la courbure est dite négative (comme SiO_2 mais une valeur de permittivité relative de 70) a permis d'obtenir de très bonnes performances électriques, à l'exception de courants de fuite élevés. Une valeur de capacité surfacique de 10 $fF/\mu m^2$ a été obtenue avec simultanément un paramètre α de -750 ppm/V^2 . Le paramètre $\alpha/{C_s}^2$ est alors de 7,5, ce qui constitue de loin notre meilleur résultat électrique et l'un des meilleurs de la littérature en terme de compromis entre la capacité surfacique et la linéarité en tension.

Une autre stratégie pour améliorer les performances électriques des capacités MIM a consisté en l'étude de multicouches et de structures intermixées à base de HfO_2 et Al_2O_3 sur siliciure de tunsgtène. Les analyses ATR ont montré la présence d'une couche d'interface de SiO_2 extrêmement fine (de l'ordre du nanomètre car pas visible par les analyses TEM) sur tous les échantillons. Les analyses ATR ont également permis de mettre en évidence la structure amorphe de Al_2O_3 ainsi que la structure cristalline monoclinique de HfO_2 sur les échantillons. Nous avons montré qu'une couche de Al_2O_3 située en dessous de la couche de HfO_2 diminue sa cristallinité. Les structures intermixées, quant à elles, se sont révélées amorphes. Les propriétés électriques obtenues ne correspondent pas aux caractéristiques usuellement rencontrées pour HfO_2 et Al_2O_3 en capacités MIM, ce que nous avons attribué à la présence d'une couche d'interface de TiO_x entre TiN et $WSi_{2,3}$.

Les caractéristiques électriques des bicouches La-Al-O /Y_2O_3 ont également montré un fort potentiel avec un paramètre $\alpha/{C_s}^2$ de seulement 17 et des courants de fuite de l'ordre de $10^{?8}$ A/cm^{-2} . L'optimisation des épaisseurs des deux oxydes et l'utilisation de structures nanolaminates pourraient permettre d'améliorer fortement les performances des structures.

Perspectives

Nous avons montré dans cette thèse le fort potentiel des systèmes multicouches pour améliorer les caractéristiques électriques des capacités MIM et notamment des structures $SrTiO_3$ /medium κ. Des systèmes $SrTiO_3$ /HfO_2 sont en cours de réalisation et seront prochainement étudiés afin d'obtenir le même effet linéarisant pour réduire le paramètre $\alpha/{C_s}^2$

tout en ayant des courants de fuite conformes aux spécifications. Puis, dans l'avenir des systèmes multicouches ($SrTiO_3$ /medium $\kappa)_n$ pourraient être envisagés.

Concernant l'effet de l'électrode, des dépôts avec différentes électrodes supérieures pourraient être effectués par évaporation afin de ne pas former de couche d'interface pour mesurer directement l'effet du travail de sortie sur le paramètre α d'une part, et les courants de fuite d'autre part.

Le rôle de la cristallinité des couches d'oxyde a été effleuré pendant cette thèse. Nous n'avons pas pu mettre en évidence l'effet de différentes phases d'un même oxyde sur la linéarité en tension. Une expérimentation avec un oxyde amorphe comparé à d'autres oxydes possédant une structure cristalline pourrait donner des renseignements intéressants sur la dépendance du paramètre α en fonction de la cristallinité de l'oxyde.

Nous nous sommes appuyés sur un modèle basé sur le déplacement de lacunes d'oxygène pour expliquer les variations de la linéarité en tension. Il serait intéressant de pouvoir mesurer la densité de lacunes d'oxygène et de la relier au paramètre α .

ANNEXE

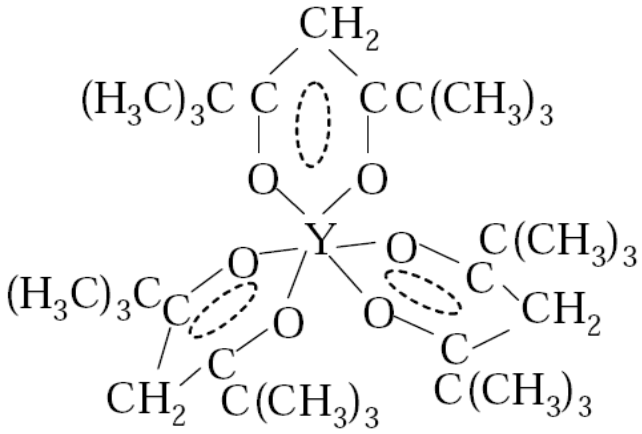
A

Fiche d'identité du précurseur $Y(tmhd)_3$

Formule chimique : $Y(C_{11}H_{19}O_2)_3$

Dénomination : Tri(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)yttrium (III)

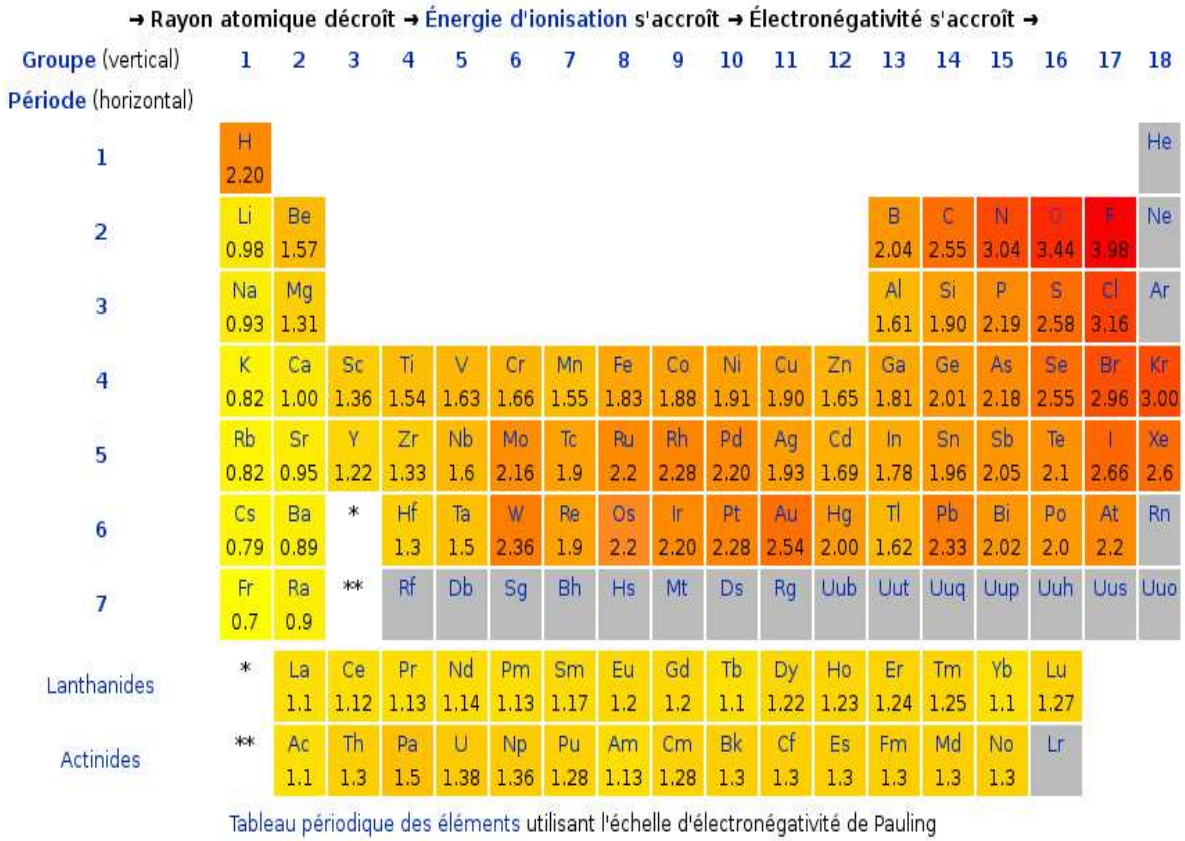
Représentation :



ANNEXE

B

Electronégativité



→ Rayon atomique décroît → Énergie d'ionisation s'accroît → Électronégativité s'accroît →

Groupe (vertical)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Période (horizontal)																		
1	H 2.20																	He
2	Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne
3	Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar
4	K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00
5	Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.6	Mo 2.16	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.1	I 2.66	Xe 2.6
6	Cs 0.79	Ba 0.89	*	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.36	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.20	Pt 2.28	Au 2.54	Hg 2.00	Tl 1.62	Pb 2.33	Bi 2.02	Po 2.0	At 2.2	Rn
7	Fr 0.7	Ra 0.9	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
Lanthanides	*	La 1.1	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.2	Gd 1.2	Tb 1.1	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.1	Lu 1.27		
Actinides	**	Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.5	U 1.38	Np 1.36	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.3	Cf 1.3	Es 1.3	Fm 1.3	Md 1.3	No 1.3	Lr		

Tableau périodique des éléments utilisant l'échelle d'électronégativité de Pauling

BIBLIOGRAPHIE

[1] DURAND (C.), *Elaboration par PE-MOCVD à injection de couches minces d'oxyde d'yttrium pour des applications en microélectronique avancée*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - LTM/CNRS, Grenoble, 2004.

[2] MOORE (G.), « Cramming more components onto integrated circuits », *Electronics*, vol. 38, 1965.

[3] KINGON (A.), MARIA (J.-P.) et STREIFFER (S.), « Alternative dielectrics to silicon dioxide for memory and logic devices », *Nature*, vol. 406, 2000, p. 1032–1038.

[4] GREEN (M.), SORSCH (T.), TIMP (G.) *et al.*, « Understanding the limits of ultrathin SiO_2 and Si-O-N gate dielectrics for sub-50 nm cmos », *Microelectronic Engineering*, vol. 48, 1999, p. 25–30.

[5] ULRICH (R.), BROWN (W.), ANG (S.) *et al.*, « Getting aggressive with passive devices », *IEEE Circuits and Devices Magazine*, vol. 16, n° 5, 2000, p. 16–25.

[6] MCPHERSON (J.), KIM (J. Y.), SHANWARE (A.) et MOGUL (H.), *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, 2003, p. 2121.

[7] AARIK (J.), AIDLA (A.) et MANDAR (H.), *J. Crys. Growth*, vol. 220, 2000, p. 105.

[8] *http ://www.itrs.net/*.

[9] CHEN (S.), LAI (C.), CHIN (A.) *et al.*, « High-density mim capacitors using Al_2O_3 and $AlTiO_x$ dielectrics », *IEEE Electron Device Letters*, vol. 23, n° 4, 2002, p. 185–187.

[10] DURAND (C.), VALLÉE (C.), DUBOURDIEU (C.) *et al.*, « Electrical property improvements of yttrium oxide-based metal-insulator-metal capacitors », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 24, n° 3, 2006, p. 459–466.

[11] WENGER (C.), SORGE (R.), SCHROEDER (T.) *et al.*, « Mim capacitors using amorphous high κ $PrTi_xO_y$ dielectrics », *Microelectronics engineering*, vol. 80, 2005, p. 313–316.

[12] KIM (S.), CHO (B.), LI (M.) *et al.*, « Pvd HfO_2 for high-precision mim capacitor applications », *IEEE Electron Device Letters*, vol. 24, n° 6, 2003, p. 387–389.

[13] LINES (M.) et GLASS (A.), *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*. Oxford.

[14] BASCERI (C.), STREIFFER (S. K.), KINGON (A. I.) *et al.*, *J. Appl. Phys.*, vol. 82, 2003, p. 2497.

[15] KAMOULAKOS (G.), KELAIDIS (C.), PAPADAS (C.) *et al.*, *J. Appl. Phys.*, vol. 86, 1999, p. 5131.

[16] BESSET (C.), BRUYÈRE (S.), BLONKOWSKI (S.) *et al.*, *Microelectronics Reliability*, vol. 43, 2003, p. 1237.

[17] HUYLENBROECK (S. V.) et AL., *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 23, 2002, p. 191.

[18] BABCOCK (J. A.), BALSTER (S.), PINTO (A.) *et al.*, *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 22, 2001, p. 230.

[19] COELHO (R.), *Revue Phys. Appl.*, vol. 18, 1983, p. 137.

[20] BLONKOWSKI (S.), REGACHE (M.) et HALIMAOUI (A.), *J. Appl. Phys*, vol. 90, 2001, p. 1501.

[21] MACDONALD (R.), *J. Phys. Rev.*, vol. 92, 1953, p. 4.

[22] C. ZHU (X. Y. S. J. K. A. C. M. F. L. B. J. C. e. D. L. K. H. Hu), *IEEE Int. Electron Devices Meet., Tech. Dig.,*, 2003, p. 879.

[23] BLONKOWSKI (S.), *Appl. Phys. Letters*, vol. 91, 2007, p. 172903.

[24] GONON (P.) et VALLÉE (C.), « Modeling of nonlinearities in the capacitance-voltage characteristics of high κ metal-insulator-metal capacitors », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, 2007, p. 142906.

[25] HU (H.), S.J. DING (H. L.), ZHU (C.) *et al.*, « High performance ald HfO_2 -Al_2O_3 laminate MIM capacitors for rf and mixed signal ic applications », *EDM Technical Digest*, 2003.

[26] DUBOURDIEU (C.), *Etude de la microstructure et de l'impédance de surface de films supraconducteurs d'$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ élaborés par dépôt chimique en phase vapeur*. Thèse de doctorat, UJF, 1995.

[27] FELTEN (F.), *Synthèse et caractérisation de couches minces d'oxydes déposées par CVD à injection*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, 1996.

[28] DUBOURDIEU (C.), SÉNATEUR (J.) et WEISS (F.), « Control of epitaxy », *Crystal Growth in Thin Solid Films édité par M. Guilloux-Viry et A. Perrin (Research Signpost, Kerala, 2002)*, 2002.

[29] SÉNATEUR (J.), MADAR (R.), WEISS (F.) *et al.*, *Brevet français FR 2707671 (1993), Brevet européen EP 730671 (1994), Brevet américain US 945162*, 1999.

[30] « http ://www.jipelec.com ».

[31] « http ://www.aixtron.com ».

[32] ROSINA (M.), *Thèse de doctorat Elaboration par MOCVD à injection et caractérisation structurale et physique de super-réseaux $(La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3/SrTiO_3)_n$* . Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, 2002.

[33] TURBAN (G.), dans JOURNÉES D'ÉTUDES À OLÉRON87, éditeur, *Interaction plasma froids matériaux*, p. 79. Les éditions de physique, édition scientifique Greco 57 du CNRS, 1987.

[34] ANDOSCA (R.) et AL., *J. Appl. Phys.*, vol. 72, 1992, p. 1126.

[35] DESHMUKH (S.) et AYDIL (E.), *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. A 13, 1995, p. 2355.

[36] THERY (J.), *Elaboration par MOCVD à injection pulsée d'oxydes de fer et de $BiFeO_3$* . Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - LTM/CNRS, Grenoble, 2006.

[37] LISOVSKIY (V.), YAKOVIN (S.) et YEGORENKOV (V.), *J. Phys. D*, vol. 33, 2000, p. 2722.

[38] SHIRLEY (D. A.), *Phys. Rev. B.*, vol. 5, 1972, p. 4709.

[39] GREEN (M. L.), GUSEV (E. P.), DEGRAEVE (R.) et GARFUNKEL (E. L.), *Applied Physics Reviews*, vol. 90, 2001, p. 2057.

[40] LU (Z. H.), MCCAFFREY (J. P.), BRAR (B.) *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, 1997, p. 2764.

[41] VALLÉE (C.), *Dépôt à basse température de couches minces d'oxyde de silicium élaborées en plasma oxygène/organosilicié dans un réacteur hélicon*. Thèse de doctorat, Université de Nantes, Nantes, 1999.

[42] CHEW (N. G.) et GULLIS (A. G.), *Ultramicroscopy*, vol. 23, n° 175, 1987.

[43] HOLLIGER (P.), LAUGIER (F.) et DUPUY (J. C.), *Surf. Interface Anal.*, vol. 34, n° 472, 2002.

[44] *JCPDS,Y_2O_3 cubique, fiche n° 41-1105*.

[45] *JCPDS,WSi_x tétragonal, fiche n° 11-0195*.

[46] *JCPDS,TiN cubique face centrée, fiche n° 38-1420*.

[47] SUN (S.) et CHEN (T.), « Effects of electrode and annealing ambients on the electrical properties of TiO_2 thin films by metaloraganics chemical vapor deposition », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 36, 1997, p. 1346–1350.

[48] KIM (Y.), LEE (Y.), LIM (K.) et SUNG (M.), « The effect of Al_2O_3 - Ta_2O_5 topographic interface roughness on the leakage current of Ta_2O_5 thin films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, 1999, p. 2800–2802.

[49] GAILLARD (N.), PINZELLI (L.), MARIOLLE (D.) *et al.*, « Study of TiN morphology impact on high κ MIM capacitors electrical properties : roughness and work function micro analyses », dans *Nouveaux oxydes à forte permittivité dans l'intégration des semi-conducteurs Autrans (Isère)*, p. 221.

[50] GAILLARD (N.), MARIOLLE (D.), BERTIN (F.) *et al.*, « Characterization of electrical and crystallographic properties of metal layers at deca-nanometer scale using kelvin probe microscope », *Microelectronics engineering*, vol. 83, 2006, p. 2169–2174.

[51] JIANG (N.), ZHANG (H.), BAO (S.) *et al.*, « XPS study for reactively sputtering titanium nitride thin films deposited under different substrate bias », *Physica B*, vol. 353, 2004, p. 118–126.

[52] SAHA (C.) et TOMPKINS (G.), « Titanium nitride oxidation chemistry : An x-ray photoelectron spectroscopy study », *J. Appl. Phys*, vol. 72, 1992, p. 3072–3079.

[53] ESAKA (F.), FURUYA (K.), SHIMADA (H.) *et al.*, « Comparison of surface oxidation of titanium nitride and chromium nitride films studied by x-ray absorption and photoelectron spectroscopy », *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 15, 1997, p. 2521–2528.

[54] KIM (K.), WINOGRAD (N.) et DAVIS (R.), « Electron spectroscopy of platinium-oxygen surface and application to electrochemical studies », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 17, 1971, p. 6296–6298.

[55] OLSSON (L.) et FRIDELL (E.), « The influence of Pt oxide formation and Pt dispersion on the reactions $NO_2 \Leftrightarrow NO + 1/2\ O_2$ over Pt $/Al_2O_3$ and Pt $/BaO\ /Al_2O_3$ », *J. of Catalysis*, vol. 210, 2002, p. 340–353.

[56] PITCHON (V.) et FRITZ (A.), « The relation between surface state and reactivity in the $DeNO_x$ mechanism on platinium-based catalysts », *J. of Catalysis*, vol. 186, 1999, p. 64–74.

[57] SELL (B.), WILLER (J.), POMPLUN (K.) *et al.*, « Interface characteristics between tungsten silicide electrodes and thin dielectrics », *Microelectronics engineering*, vol. 55, 2001, p. 197–203.

[58] SANTUCCI (S.), LOZZI (L.), PASACANTANDO (M.) *et al.*, « Studies on structural, electrical, compositional, and mechanical proporties of WSi_x thin films produced by low-pressure chemical vapor deposition », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 16, 1998, p. 1207–1212.

[59] BRADBURY (C.) et FILLMORE (D.), « Tungsten silicide composition analysis by rutherford backscattering spectroscopy, auger electron spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 16, 1998, p. 1103–1105.

[60] CHIANG (K.), HUANG (C.), PAN (H.) *et al.*, « Thermal leakage improvement by using a high work function Ni electrode in high κ TiHfO metal-insulator-metal capacitors », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, 2007, p. G54–G57.

[61] NORBY (T.) et KOFSTAD (P.), *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 67, 1984, p. 786.

[62] NORBY (T.) et KOFSTAD (P.), *Solid State Ionics*, vol. 20, 1986, p. 169.

[63] KIM (S. J.), CHO (B. J.), LI (M.-F.) *et al.*, *IEEE Electron Device Letters*, vol. 25, 2004, p. 538.

[64] KAMEL (F. E.), GONON (P.) et VALLÉE (C.), « Experimental evidence for the role of electrodes and oxygen vacancies in voltage nonlinearities observed in high κ metal-insulator-metal capacitors », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, 2007, p. 172909.

[65] ROBERTSON (J.), SHARIA (O.) et DEMKOV (A.), « Fermi level pinning by defects in HfO_2 - metal gate stacks », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, 2007, p. 132912.

[66] BEAUMONT (J.) et JACOBS (P.), *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 28, 1967, p. 657.

[67] JONSCHER (A.), *Dielectric Relaxation in Solids*, vol. Chap. 5, 247-251. Chelsea Dielectrics, London, 1983.

[68] JONSCHER (A. K.), *J. Phys.*, vol. D 32, 1999, p. R57.

[69] HILL (R.), *Philos. Mag.*, vol. 23, 1971, p. 69.

[70] O'DWYER (J.), *The theory of electrical conducting and breakdown in solid dielectrics*, vol. Chap. 4, 110. Clarendon, Oxford, 1973.

[71] BÉCU (S.), S.CRÉMER et AUTRAN (J.-L.), *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, 2006, p. 052902.

[72] HU (H.), LU (C. Z. Y. F.), WU (Y. H.) *et al.*, *J. Appl. Phys.*, vol. 94, 2003, p. 551.

[73] GOUX (L.), MEEREN (H. V.) et WOUTERS (D. J.), *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, 2006, p. F132–F136.

[74] MIKHELASHVILI (V.), EISENSTEIN (G.) et LAHAV (A.), *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, 2007, p. 013506.

[75] B.EA-KIM, P.AUBERT, F.AYGUAVIVES *et al.*, *Vac. Sci. Technol. A*, vol. 16, n° 5, 1998.

[76] ROCHAT (N.), CHABLI (A.), BERTIN (F.) *et al.*, *J. Appl. Phys.*, vol. 91, 2002, p. 5029.

[77] ROCHAT (N.), KABERTRAND (K.), COSNIER (V.) *et al.*, *Phys. stat. sol. (c)*, vol. 0, n° 8, 2003, p. 2961.

[78] DUBOURDIEU (C.), RAUWEL (E.), MILLON (C.) *et al.*, *Chem. Vap. Deposition*, vol. 12, 2006, p. 187.

[79] RAUWEL (E.), DUBOURDIEU (C.), HOLLÉNDER (B.) *et al.*, *Appl. Phys. Letters*, vol. 89, 2006, p. 012902–1.

[80] COSNIER (V.), BESSON (P.), LOUP (V.) *et al.*, *Microelectronics engineering*, vol. 84, 2007, p. 1886.

[81] BLIN (D.), *Croissance et propriétés de films minces de HfO_2 déposés par Atomic Layer Deposition pour des applications microélectroniques*. Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 2003.

[82] LORENTZ (T.) et AL., *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, 1996, p. 371.

[83] FERRIEU (F.), DABERTRAND (K.), LHOSTIS (S.) *et al.*, *J. of Non-Crystalline Solids*, vol. 353, 2007, p. 658.

[84] SUZER (S.), SAYAN (S.), HOLL (M. M. B.) *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 21, 2003, p. 106.

[85] LIAO (M.), GOTOH (Y.), TSUJI (H.) et ISHIKAWA (J.), *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 22, 2003, p. 214.

[86] LI (Q.), WANG (S.), NG (T.) *et al.*, *Thin Solid Films*, vol. 504, 2006, p. 45.

[87] KATAMREDDY (R.), INMAN (R.), JURSICH (G.) *et al.*, *Thin Solid Films*, vol. 515, 2007, p. 6931.

[88] KIM (S. J.), CHO (B. J.), ZHU (C. Z.) *et al.*, p. 77. Symposium on VLSI Technology Digest of Technical Papers, 2003.

[89] GUILLAN (J.), *Etude de capacitées en couches minces à base d'oxydes métalliques à très forte constante diélectrique, $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ et $SrTiO_3$ / $BaTiO_3$ déposées par pulvérisation par faisceau d'ions*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, CEA-LETI/DIHS/LCRF, LTM/CNRS, STMicroelectronics, Grenoble, 2005.

[90] KAHN. « Etude de structures bicouches $SrTiO_3$ / HfO_2 pour des applications capacitées MIM ». Etude non publié, 2007.

[91] NAGAKAR (P.) et AL., *J. Appl. Phys.*, vol. 69, n° 459, 1991.

[92] SALICIO (O.), *Elaboration par MOCVD et caractérisation de couches minces de $SrTiO_3$ - Diélectrique à très forte permittivité pour applications en microélectronique*. Thèse de doctorat, INPG, Grenoble, 2007.

[93] TU (L. Y.), LIN (H. L.), CHAO (L. L.) *et al.*, « Characterization and comparaison of high κ metal-insulator-metal (MIM) capacitors in 0.13 μ cu beol for mixed-mode and rf applications », n° 79-80. Symposium on VLSI Technology Digest of Technical Papers, 2003.

[94] KAHN (M.), VALLÉE (C.), DUBOURDIEU (C.) *et al.*, « MIM capacitors based on yttrium oxide - lanthanum aluminate stacks », n° 215-219. Nouveaux oxydes forte permittivit dans l'intgration des semi-conducteurs, SFV Edition, 2005.

[95] DING (S.) et AL., « Rf, dc, and reliability characteristics of ald HfO_2 - Al_2O_3 laminate mim capacitors for si rf ic applications », *IEEE Trans. Electron Devices*, 2004.