HAL
open science

# Apport de la microscopie électronique en transmission à l'étude des mémoires non volatiles de nouvelle génération

Antoine Demolliens

## To cite this version:

Antoine Demolliens. Apport de la microscopie électronique en transmission à l'étude des mémoires non volatiles de nouvelle génération. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université du Sud Toulon Var, 2009. Français. NNT : . tel-00646295

**HAL Id: tel-00646295**

**https://theses.hal.science/tel-00646295**

Submitted on 29 Nov 2011

**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.

Thèse de doctorat de l'Université du Sud Toulon – Var

Ecole Doctorale : Sciences pour l'Ingénieur,
Mécanique Physique Micro et Nanoélectronique
Discipline : Physique
Spécialité : Micro et Nanoélectronique

Présentée par

Antoine DEMOLLIENS

Pour l'obtention du grade de

**Docteur d'Université**

---

# Apport de la microscopie électronique en transmission à l'étude des mémoires non volatiles de nouvelle génération

---

**Thèse dirigée par :** Christophe MULLER

**Commission d'examen :**

Mr CHENEVIER Bernard, Directeur de Recherche au CNRS, laboratoire LMGP, Rapporteur
Mr SNOECK Etienne, Directeur de Recherche au CNRS, laboratoire CEMES, Rapporteur
Mr NOZIERES Jean-Pierre, Directeur de Recherche au CNRS, CTO de la Société Crocus Technology, Président
Mr FARES Lahouari, Ingénieur Docteur, Société STMicroelectronics, Examinateur
Mr MULLER Christophe, Professeur à l'Université de Provence, Laboratoire IM2NP, Examinateur
Mr TURQUAT Christian, Maître de Conférence, Attaché Scientifique, Consulat Général de France à Toronto, Examinateur

Thèse CIFRE préparée en collaboration entre la société STMicroelectronics et l'Institut Matériaux Microélectronique et Nanosciences de Provence (IM2NP)

# Remerciements

Cette thèse a été réalisée en collaboration entre la société STMicroelectronics à Rousset et l'Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence (IM2NP), dans le cadre d'une convention CIFRE avec l'Association Nationale de la Recherche Technique (ANRT). Je tiens donc à remercier les personnes qui ont contribué à la mise en place, au financement et au bon déroulement de cette thèse, en particulier, Gérald Haller, responsable du RCCAL (Rousset Central Characterization Analysis Laboratory) et Rachid Bouchakour, directeur de l'IM2NP.

J'aimerais ensuite remercier tout d'abord Christophe Muller, mon directeur de thèse, pour ses conseils judicieux et son soutien de tous les instants durant ces trois années.

Mes sincères remerciements vont également aux membres du jury, Messieurs Etienne Snoeck et Bernard Chenevier qui ont accepté d'être rapporteurs ainsi que Jean-Pierre Nozières qui a accepté de présider le jury.

Un grand merci aussi à Lahouari Fares, responsable industriel de cette thèse et responsable de l'équipe TEM de STMicroelectronics sur le site de Rousset, pour son accueil et son encadrement de très grande qualité.

Merci également à Christian Turquat, le co-directeur de cette thèse, pour son aide et son support en microscopie.

Je tiens également à remercier toutes les personnes avec qui j'ai travaillé durant ces trois années: Je pense notamment aux collègues du groupe TEM, aux équipes « Failure Analysis », « Analyse Physique », et « Caractérisation Electrique » du RCCAL, mais aussi aux personnes de la société Crocus Technology, de l'IMEC et du groupe de T. Skotnicki et P. Mazoyer de la société STMicroelectronics à Crolles avec qui nous avons pu collaborer sur les analyses physiques.

Pour l'entraide, les pauses café et leur bonne humeur durant ces trois années: un grand merci à tous les copains thésard, post-doc et stagiaires du RCCAL ou de l'IM2NP : Nicolas, Christophe, Aziz, Fabien, Claire, Christelle, Lorène, Maryline, Julien, et tous ceux que j'ai oublié.

Enfin, je terminerai par remercier mon proche entourage, Virginie et mes parents pour leurs encouragements, leur soutien et surtout la patience infinie qu'ils ont su témoigner à mon égard tout au long de cette thèse.

# Sommaire

**INTRODUCTION GENERALE** ..... **7**

1. INTRODUCTION ..... 7
2. CONTEXTE ET OBJECTIFS DES TRAVAUX REALISES ..... 8
3. CLASSIFICATION DES MEMOIRES ..... 9
   *3.1. Mémoires non volatiles à stockage de charge* ..... *11*
      3.1.1. Mémoires ferroélectriques FeRAM ..... 11
      3.1.2. Mémoires SQeRAM ..... 11
   *3.2. Mémoires non volatiles à commutation de résistance* ..... *12*
      3.2.1. Mémoires magnétorésistives MRAM ..... 12
      3.2.2. Mémoires à changement de phase PCM ..... 14
      3.2.3. Mémoires résistives ReRAM ..... 15
   *3.3. Bilan* ..... *18*
4. ORGANISATION DE LA THESE ET PLAN DU MANUSCRIT ..... 20
   *4.1. Travaux effectués* ..... *20*
   *4.2. Plan du manuscrit* ..... *21*
REFERENCES ..... 23

**METHODOLOGIE D'ANALYSES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION TEM** ..... **25**

1. INTRODUCTION ..... 25
2. DIFFERENTES METHODES DE PREPARATION D'ECHANTILLONS ..... 25
   *2.1. Découpe à l'aide d'un laser femto-seconde* ..... *26*
   *2.2. Préparation par amincissement ionique* ..... *26*
   *2.3. Découpe par faisceau d'ions focalisés* ..... *27*
3. IMAGERIES TEM ET ANALYSES ASSOCIEES ..... 29
   *3.1. Imagerie en mode HRTEM* ..... *29*
   *3.2. Imagerie en mode balayage avec détecteur HAADF* ..... *31*
   *3.3. Analyse chimique par spectroscopie EDX* ..... *32*
4. QUELQUES MOTS SUR LA METHODOLOGIE D'ANALYSES… ..... 33
REFERENCES ..... 34

**CHAPITRE 1 : MEMOIRES A GRILLE FLOTTANTE EEPROM** ..... **35**

1. TECHNOLOGIE MEMOIRE EEPROM ..... 35
   *1.1. Concept du transistor à grille flottante (nMOS)* ..... *35*
   *1.2. Fonctionnement d'une cellule mémoire EEPROM* ..... *38*
   *1.3. Fiabilité des mémoires EEPROM* ..... *40*
      1.3.1. Test de rétention des cellules EEPROM ..... 40
      1.3.2. Test d'endurance des cellules EEPROM ..... 41
   *1.4. Limites de miniaturisation du transistor à grille flottante* ..... *42*
2. ETUDE PAR TEM DE LA DEGRADATION DE CELLULES EEPROM APRES CYCLAGE ..... 43
   *2.1. Première analyse de cellules EEPROM cyclées à température ambiante* ..... *45*
      2.1.1. Etude de cellules ayant subi $10^3$ cycles d'écriture/effacement ..... 45
      2.1.2. Hypothèses sur l'origine des défauts observés ..... 47
      2.1.3. Modification du protocole de préparation par FIB des lames TEM ..... 48
   *2.2. Seconde analyse de cellules EEPROM cyclées à température ambiante* ..... *50*
   *2.3. Claquage de l'oxyde tunnel d'une cellule EEPROM cyclée à 150°C* ..... *54*
3. SYNTHESE DU CHAPITRE 1 ..... 56
REFERENCES ..... 58

**CHAPITRE 2 : MEMOIRES « QUASI NON VOLATILES » SQERAM .....61**

1. TECHNOLOGIE MEMOIRE SQERAM .....61
*1.1. Etapes de fabrication .....61*
*1.2. Principe de fonctionnement du dispositif .....63*
1.2.1. Lecture .....64
1.2.2. Ecriture .....64
1.2.3. Effacement .....66
1.2.4. Rétention .....66
*1.3. Positionnement du travail de thèse .....67*
2. CARACTERISATION DE CELLULES SQERAM PAR TEM .....67
*2.1. Caractérisation de la cellule de référence .....68*
*2.2. Caractérisation physique d'une cellule sollicitée sous tension continue .....74*
*2.3. Dégradation induite par l'injection de porteurs chauds .....78*
3. SYNTHESE DU CHAPITRE 2 .....81
REFERENCES .....83

**CHAPITRE 3 : MEMOIRES MAGNETORESISTIVES A ECRITURE ASSISTEE THERMIQUEMENT (TA-MRAM) .....85**

1. PREAMBULE .....85
2. PRINCIPES DE BASE DE L'ELECTRONIQUE DE SPIN .....85
*2.1. Influence du spin sur les propriétés électroniques dans les métaux ferromagnétiques .....85*
*2.2. Magnétorésistance tunnel (TMR) et jonctions magnétiques tunnel .....86*
2.2.1. Principe de fonctionnement d'une jonction magnétique tunnel .....86
2.2.2. Interprétation de la magnétorésistance tunnel par le modèle de Jullière .....87
3. TECHNOLOGIE MEMOIRE MRAM .....89
*3.1. Introduction .....89*
*3.2. Empilements magnétiques constituant la jonction .....90*
*3.3. Principe de fonctionnement d'une cellule mémoire MRAM conventionnelle .....92*
*3.4. Limitations des cellules conventionnelles – Concept d'écriture assistée thermiquement .....93*
4. APPORT DE LA MICROSCOPIE TEM AU DEVELOPPEMENT DE CELLULES TA-MRAM .....94
*4.1. Caractéristiques des jonctions magnétiques tunnel .....95*
4.1.1. Caractéristiques magnétiques et électriques .....95
4.1.2. Caractéristique physique de l'oxyde tunnel .....96
4.1.3. Caractéristiques physiques des électrodes ferromagnétiques .....97
*4.2. Optimisations successives de la nanostructure magnétique .....98*
4.2.1. Préambule : relations d'épitaxie CoFeB/MgO/CoFeB .....98
4.2.2. Intégration de couches de blocage de l'électrode supérieure .....100
4.2.2.1. Blocage AF/FM/FM de 1ère génération .....100
4.2.2.2. Blocage AF/FM/M/FM .....103
4.2.2.3. Blocage AF/FM/FM de 2ème génération .....105
4.2.3. Intégration de barrières thermiques .....107
4.2.3.1. Barrières thermiques de 1ère génération .....107
4.2.3.2. Barrières thermiques de 2ème génération .....111
4.2.4. Bilan des études sur les empilements magnétiques « pleine plaque » .....113
*4.3. Développement du procédé de gravure des empilements magnétiques .....113*
4.3.1. Procédé de gravure de 1ère génération .....113
4.3.2. Procédé de gravure de 2ème génération .....116
*4.4. Intégration des jonctions au sein d'une architecture microélectronique .....116*
4.4.1. Différentes architectures .....116
4.4.2. Etude des premiers prototypes réalisés .....118
4.4.2.1. Qualification des empilements avec une barrière thermique supérieure .....118
4.4.2.2. Deux exemples d'analyses de défaillance .....125
5. SYNTHESE DU CHAPITRE 3 .....127
REFERENCES .....130

**CHAPITRE 4 : MEMOIRES RESISTIVES ORGANOMETALLIQUES A BASE DE CUTCNQ ..133**

1. TECHNOLOGIE MEMOIRE RERAM .....133
*1.1. Mécanismes de commutation de résistance dans le complexe CuTCNQ .....133*

*1.2. Différentes voies de synthèse du complexe CuTCNQ* ..... *135*
*1.3. Vers l'intégration du complexe CuTCNQ dans des éléments mémoires* ..... *138*
*1.4. Objectifs du projet EMMA et positionnement du travail thèse* ..... *140*
2. ANALYSES TEM DU COMPLEXE CUTCNQ INTEGRE DANS DES VIAS ..... 140
*2.1. Croissance de nanofils de CuTCNQ par réaction solide/gaz* ..... *141*
*2.2. Croissance de « champignons » de CuTCNQ en solution* ..... *145*
*2.3. Croissance de nanocristaux de CuTCNQ en solution* ..... *149*
2.3.1. Premiers essais de croissance de nanocristaux ..... 149
2.3.2. Optimisation du remplissage des vias ..... 152
*2.4. Bilan sur la croissance du complexe CuTCNQ dans des vias* ..... *156*
3. ETUDE PAR TEM DE L'INTERFACE AL/CUTCNQ – MECANISME DE COMMUTATION ..... 158
*3.1. Mise en évidence d'une couche d'oxyde interfaciale* ..... *158*
3.1.1. Nanocristaux de CuTCNQ recouverts d'une électrode d'aluminium ..... 158
3.1.2. Films denses de CuTCNQ recouverts d'une électrode d'aluminium ..... 160
3.1.3. Mécanisme de commutation de résistance ..... 161
*3.2. Nanofils de CuTCNQ déposés sur une couche « interfaciale » de $HfO_2$* ..... *163*
4. SYNTHESE DU CHAPITRE 4 ..... 166
REFERENCES ..... 169

**SYNTHESE GENERALE ..... 173**

1. AIDE AU DEVELOPPEMENT DES PROCEDES TECHNOLOGIQUES ..... 173
2. IDENTIFICATION DE DEFAUTS IMPACTANT LE FONCTIONNEMENT OU LA FIABILITE ..... 174
3. CONTRIBUTION A LA COMPREHENSION DES MECANISMES DE PROGRAMMATION ..... 176
4. CONCLUSION ..... 176

**LISTE DE TRAVAUX ..... 179**

# Introduction générale

## *1. Introduction*

L'industrie de la microélectronique, depuis la réalisation du premier circuit dans les années 1960, est en perpétuelle évolution. Elle reste surprenante à la fois sur le plan économique en étant un acteur principal de l'économie mondiale mais également sur le plan technologique en repoussant continuellement les limites de miniaturisation des composants.

La forte croissance de cette industrie repose sur l'ouverture de nouveaux marchés avec des produits de plus en plus sophistiqués et sur la pénétration de nombreux secteurs d'activités comme l'automobile, l'aviation, ou les technologies de l'information. Ce succès est le résultat d'un effort constant visant à réduire la taille des dispositifs élémentaires des circuits intégrés, *i.e.* le transistor. Cette miniaturisation, décrite depuis les années 1970 par la « loi de Moore » (Fig. 1) permet aujourd'hui d'intégrer plusieurs centaines de millions de transistors sur microprocesseur de quelques centimètres carrés.

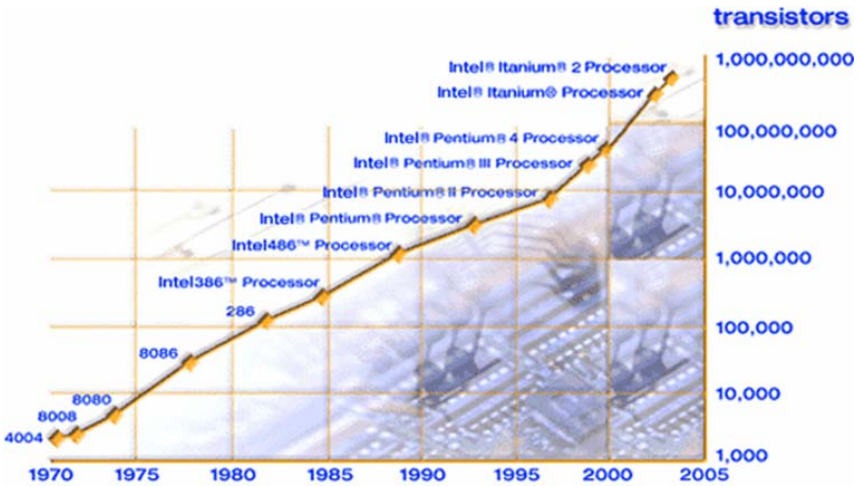



*Fig. 1. Graphique illustrant la loi de Moore : le nombre de transistors intégrés sur une puce de silicium double tous les deux ans (source Intel).*

Cet essor a permis, au fil du temps, d'enrichir notre quotidien de nombreux produits électroniques, tels que les téléphones portables, les appareils photos numériques, les clés USB, les lecteurs MP3 ou encore les navigateurs GPS. Toutes ces applications ont un besoin croissant de stockage de données, qui repose actuellement sur des mémoires non volatiles de type EEPROM (Electrically Erasable Programmable Read Only Memory) et Flash capables de conserver l'information même sans alimentation électrique externe. L'un des principaux défis technologiques actuels est de faire évoluer ces mémoires vers des dispositifs à densité d'intégration plus grande, moins chers et plus rapides, tout en conservant le même niveau de fiabilité.

## *2. Contexte et objectifs des travaux réalisés*

L'obtention de mémoires fonctionnelles et fiables (donc commercialisables) passe, entre autres, par le développement de nouveaux procédés de fabrication, la caractérisation physique des défaillances des dispositifs et la compréhension des problèmes de fiabilité. En effet, de par la miniaturisation poussée des mémoires à l'heure actuelle, ces dernières intègrent un grand nombre de matériaux différents sous forme de couches ultra-minces (d'épaisseur de l'ordre du nanomètre pour certaines) et selon des motifs géométriques répondant aux exigences des nœuds technologiques sub-90 nm. Elles exploitent également les propriétés physiques, électriques et microstructurales des matériaux qui les composent. La fabrication de tels dispositifs se heurte donc inévitablement à certaines contraintes technologiques (sélectivité des procédés de gravure, incompatibilité de certains matériaux entre eux, phénomènes d'inter-diffusion lors des recuits…) et doit répondre à des conditions de fonctionnement drastiques (endurance quasi-infinie, excursion en température, rétention de 10 ans…).
La politique de l'industrie du semiconducteur en matière de qualité est draconienne. Afin de rester compétitif, non seulement les rendements de production doivent être les plus élevés possible mais il faut également éviter les retours clients, ce qui constitue un véritable défi dans le cas du secteur automobile notamment, dont l'exigence est de 0 ppm de pièces défectueuses. Les produits fabriqués doivent donc posséder une excellente fiabilité et sont soumis à des conditions de test drastiques. Pour caractériser les défauts détectés au cours de ces tests et générés pendant la fabrication ou lors du fonctionnement du composant dans son environnement, il est nécessaire d'utiliser des techniques permettant de mener des analyses chimiques et microstructurales très localisées, avec une précision de l'ordre de l'Angström. La microscopie électronique en transmission (notée TEM dans la suite du manuscrit) et ses techniques d'analyses associées (analyses chimiques, diffraction,…) sont sans aucun doute les plus adaptées pour répondre à ce cahier des charges (Fig. 2).

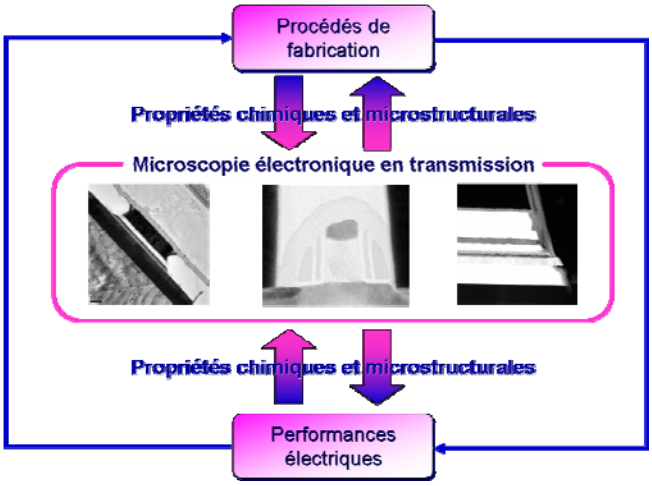



*Fig. 2. La microscopie électronique en transmission (TEM) et ses techniques d'analyse associées contribuent à l'optimisation des procédés de fabrication et à l'amélioration des performances des dispositifs mémoires.*

Dans ce contexte, le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a été centré sur l'apport de la microscopie TEM à la caractérisation physique de mémoires non volatiles de nouvelle génération, soit en production dans la société STMicroelectronics, soit encore au stade de la R&D. Avant d'introduire précisément les technologies étudiées, il est nécessaire d'établir un panorama général des mémoires.

## *3. Classification des mémoires*

Les mémoires peuvent être regroupées en deux grandes familles distinctes selon leur aptitude à conserver ou non une information en l'absence d'alimentation électrique. On distinguera ainsi les mémoires volatiles et non volatiles (Fig. 3).

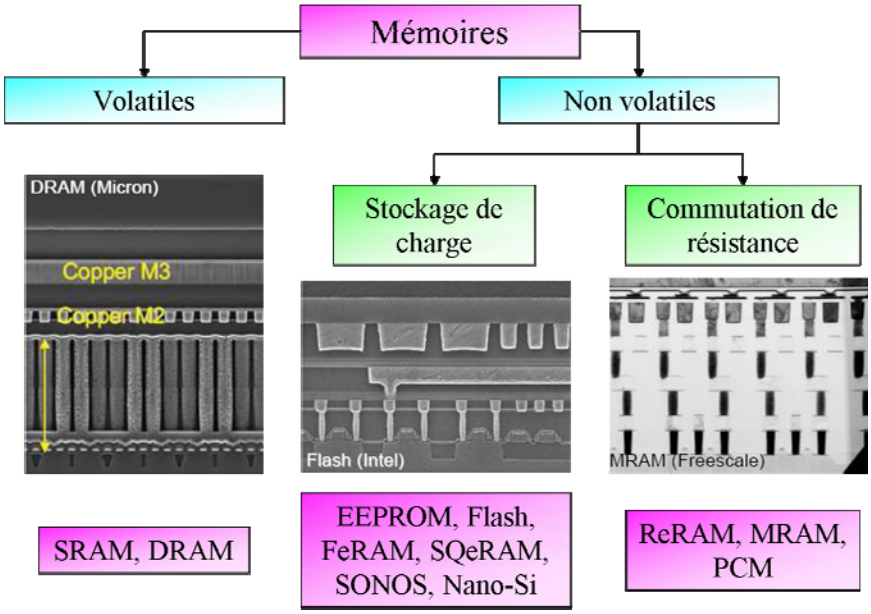



*Fig. 3. Classification des mémoires selon leur caractère volatile ou non, puis, pour les mémoires non volatiles, selon le mécanisme de stockage de l'information.*

Les mémoires volatiles sont représentées essentiellement par les mémoires SRAM (Static Random Access Memory) et DRAM (Dynamic Random Access Memory). Elles sont caractérisées par une grande rapidité de fonctionnement en écriture et en lecture et par une haute densité d'intégration. En revanche, l'information qu'elles contiennent est perdue lorsque l'alimentation extérieure est coupée, ceci nécessitant des cycles de rafraichissement réguliers.

Dans le cadre de cette thèse, un intérêt particulier a été porté aux mémoires non volatiles, capables de garder l'information stockée même en l'absence d'alimentation externe. Cette catégorie de mémoires est dominée par les mémoires à grille flottante (Flash, EEPROM…), qui sont utilisées avec un grand succès commercial dans les applications portables (téléphonie mobile, lecteurs MP3…). Néanmoins, ces mémoires ont un temps

d'écriture élevé (>10 µs) et nécessitent de fortes tensions de programmation (>10 V). Elles présentent également un certain nombre de limitations physiques, notamment en ce qui concerne leur aptitude à supporter une réduction de leurs dimensions caractéristiques :

(i) Lors des opérations d'écriture et d'effacement, les perturbations entres cellules adjacentes d'un plan mémoire augmentent avec la diminution des dimensions [Kim06] ;

(ii) La réduction de l'épaisseur de l'oxyde tunnel des cellules affecte la rétention et l'endurance des cellules ;

(iii) La diminution des dimensions de la grille flottante limite également la quantité de charges stockées. Concrètement, moins de 100 électrons seront injectés et conservés dans la grille des technologies sub-45 nm [Kim05]. Cela implique directement une discrimination plus difficile des deux états binaires d'une cellule mémoire et une diminution des performances en rétention (*i.e.* aptitude à conserver une information pendant un temps donné).

Les technologies de mémoires non volatiles à grille flottante semblent donc proches de leurs limites d'intégration. Dans le cas de l'architecture Flash NAND, actuellement la moins coûteuse du marché et présentant la plus forte densité d'intégration, la limite devrait être atteinte vers le nœud technologique 45 nm.

Afin d'assurer leur remplacement, différentes solutions de mémoires non volatiles ont émergé ces dernières années. Elles se subdivisent en deux catégories (Fig. 3) : les mémoires basées sur le stockage de charges, fabriquées en utilisant les procédés CMOS standards mais présentant une architecture innovante ; les mémoires exploitant de nouveaux mécanismes de stockage et intégrant des matériaux jusque là jamais utilisés dans le domaine de la microélectronique. Dans la première catégorie, on peut citer les mémoires dites à « grille discrète » (SONOS [Silicon-Oxide-Nitride-Oxide-Silicon], nanocristaux de silicium…) dérivant des mémoires Flash conventionnelles et permettant une amélioration des performances ; et les mémoires dites SQeRAM (« Square RAM ») spécialement conçues pour les applications basse consommation.
Dans la deuxième catégorie, on peut distinguer principalement les mémoires MRAM (Magnetoresistive RAM), PCM (Phase Change RAM) et ReRAM (Resistive RAM). Ces mémoires utilisent des mécanismes de basculement, contrôlés en courant ou en tension, entre deux états de résistance distincts. On parle alors de mémoires à commutation de résistance. L'origine du changement de résistance dépend directement de la nature et de la propriété physique fondamentale du matériau fonctionnel intégré dans l'élément de mémorisation.

D'autres technologies telles que les mémoires FeRAM sont plus délicates à classer. En effet, ces dernières intègrent des matériaux non conventionnels mais utilisent néanmoins l'accumulation permanente de charges sur les armatures d'un condensateur ferroélectrique. Elles peuvent donc être classées dans la catégorie des mémoires à stockage de charges tout en faisant partie des mémoires émergentes.

## 3.1. Mémoires non volatiles à stockage de charge

### 3.1.1. Mémoires ferroélectriques FeRAM

La FeRAM (Ferroelectric Random Access Memory) est une mémoire non volatile dont l'architecture est semblable à celle des DRAM (*i.e.* un transistor associé à un condensateur). Actuellement, la majorité des mémoires FeRAM déjà produites sont basées sur des cellules 2T/2C (2 transistors MOS [Metal-Oxide-Semiconductor] associés à 2 condensateurs).

Le principe de fonctionnement d'une mémoire FeRAM repose sur l'aptitude d'un condensateur ferroélectrique à stocker des charges de manière permanente [Böt03][Sco05]. En pratique, le matériau ferroélectrique est composé de domaines présentant des dipôles électriques permanents. Ces dipôles s'alignent dans la direction du champ électrique appliqué aux bornes des électrodes du condensateur via trois lignes conductrices appelées « Word Line » (WL), « Bit Line » (BL) et « Plate Line » (PL) (Fig. 4). On peut ainsi définir un axe de polarisation au sein du condensateur, les deux états binaires « 0 » et « 1 » de la cellule étant alors associés aux deux sens de la polarisation le long de cet axe.

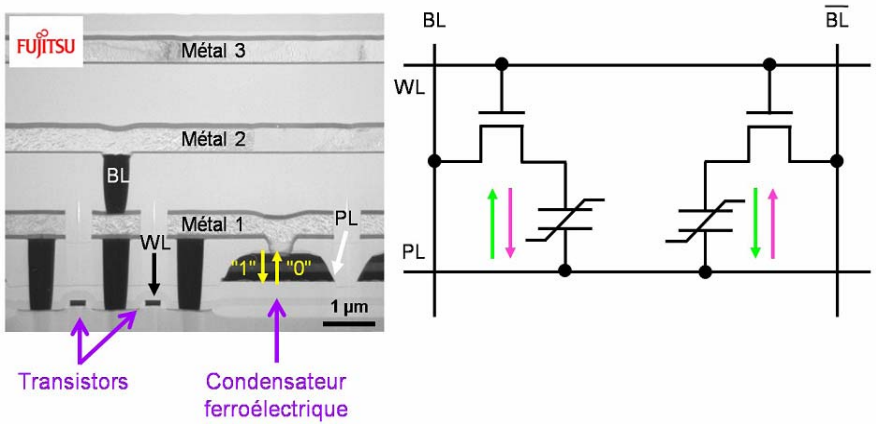



*Fig. 4. Coupe transverse d'une cellule mémoire FeRAM 2T/2C et schéma électrique équivalent* [Mul08].

Les principaux avantages de la FeRAM par rapport aux mémoires non volatiles à grille flottante sont un temps de programmation plus rapide (quelques dizaines de ns), une consommation plus faible et une endurance plus élevée (> $10^{12}$ cycles). Cependant, les procédés d'intégration sont complexes et l'aptitude du condensateur ferroélectrique à supporter la réduction de taille reste très limitée, la discrimination des deux états de polarisation devenant de plus en plus difficile.

### 3.1.2. Mémoires SQeRAM

La technologie SQeRAM [Bos08] correspond à une architecture innovante de mémoire à stockage de charge en développement dans la société STMicroelectronics à Crolles.

Dans ce type d'architecture, les charges ne sont plus stockées dans une grille flottante, mais dans une structure de type ONO (oxyde de silicium/nitrure de silicium/oxyde de silicium) qui permet de diminuer la tension d'alimentation du dispositif et d'envisager son utilisation dans des applications portables nécessitant une faible consommation. Cette architecture de mémoire a été baptisée SQeRAM (« Square » RAM) en raison de la trajectoire en forme de racine carrée suivie par les électrons lors de leur injection dans la zone de stockage (Fig. 5).

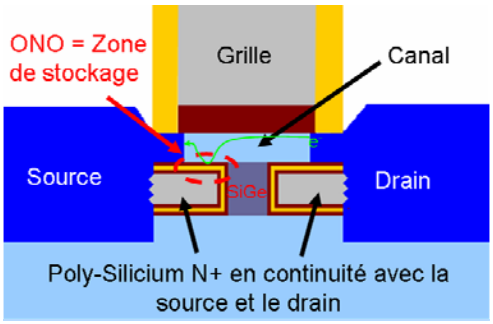



*Fig. 5. Schéma de principe d'une cellule mémoire SQeRAM.*

La rétention de ces dispositifs reste encore un problème majeur : actuellement cette technologie peut être considérée comme « quasi non volatile » avec une rétention beaucoup plus élevée que celle des dispositifs conventionnels volatiles de type DRAM. La complexité des étapes d'intégration a probablement un impact très important sur la microstructure des matériaux et en particulier sur les couches de l'ONO permettant le stockage de charges. Une attention particulière doit être portée sur la rugosité et les inhomogénéités en épaisseur qui peuvent induire des écoulements de charges.

## 3.2. Mémoires non volatiles à commutation de résistance

### 3.2.1. Mémoires magnétorésistives MRAM

Les développements récents de l'électronique de spin [Noz03][Cha05] ont permis l'émergence d'une nouvelle classe de mémoires non volatiles : les MRAM (Magnetoresistive Random Access Memory). La mémoire MRAM est un bon candidat pour les applications dans lesquelles la non volatilité des Flash doit être associée à la rapidité des SRAM et l'endurance illimitée des DRAM (*e.g.* mémoire cache des ordinateurs). Dans cette technologie, l'information n'est plus stockée sous forme de charges électriques mais elle est liée à des changements de résistance au sein d'une nanostructure magnétique complexe.
Chaque cellule MRAM intègre une jonction tunnel magnétique (JTM) constituée d'une couche d'oxyde tunnel d'une épaisseur nanométrique prise en sandwich entre deux couches ferromagnétiques. La couche supérieure possède une aimantation fixe tandis que l'aimantation de la couche inférieure peut être retournée en appliquant un champ magnétique extérieur (Fig. 6).

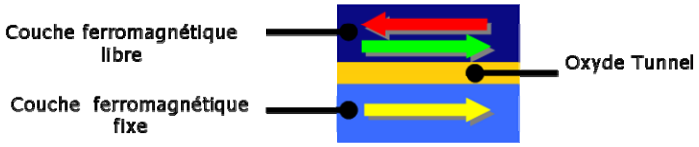



*Fig. 6. Schéma de principe d'une Jonction Tunnel Magnétique (JTM) intégrée dans les mémoires MRAM.*

La lecture d'une cellule s'effectue en mesurant la résistance de la jonction qui dépend des orientations relatives des deux aimantations des couches ferromagnétiques. Si les deux couches ont la même orientation magnétique, la résistance est faible, si les orientations magnétiques sont opposées, la résistance est élevée. L'écriture d'une cellule MRAM conventionnelle requiert l'injection de courants dans deux lignes métalliques perpendiculaires situées au-dessus et en dessous de la jonction et produisant un champ magnétique permettant de réorienter la couche ferromagnétique libre (Fig. 7).

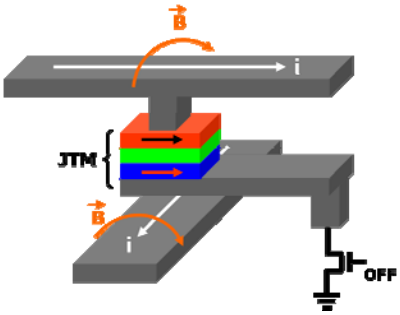



*Fig. 7. Ecriture d'une cellule mémoire élémentaire MRAM.*

Trois problèmes majeurs subsistent dans cette technologie [Noz05] :

(i) la faible variation de résistance entre les états "0" et "1" de la jonction magnétique ;

(ii) la grande sensibilité aux perturbations lors des phases d'écriture ("bit fail") ;

(iii) l'intensité élevée des courants nécessaires au renversement d'aimantation.

Tout d'abord, de manière à élargir la fenêtre de discrimination entre les deux états de résistance de la jonction, la barrière tunnel en oxyde d'aluminium $AlO_x$ amorphe des premières générations de dispositifs a été progressivement remplacée par un oxyde de magnésium MgO cristallisé.
D'autre part, pour réduire la sensibilité aux perturbations et abaisser les courants de programmation, la startup Crocus Technology en collaboration avec le Laboratoire CEA/CNRS Spintec a développé une cellule TA-MRAM (Thermally Assisted-MRAM) dans laquelle le retournement d'aimantation est assisté thermiquement. Ce concept repose sur l'injection d'un courant de chauffage dans la jonction magnétique de la cellule adressée par un transistor de sélection durant les phases d'écriture [Pre04][Sou06] (Fig. 8).

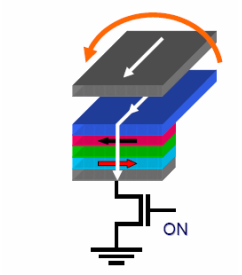



*Fig. 8. Ecriture d'une cellule mémoire TA-MRAM.*

Ce concept a plusieurs avantages : tout d'abord, la sélectivité pendant les opérations d'écriture est accrue et les erreurs d'adressage associées moins fréquentes puisque seules les cellules adressées sont chauffées. De plus, le champ coercitif des électrodes magnétiques diminuant avec l'augmentation de la température de la jonction, le champ magnétique requis pendant les phases d'écriture est diminué, et par voie de conséquence, la consommation du composant abaissée.

Néanmoins, cette technologie nécessite l'insertion de nombreuses couches fonctionnelles (barrières thermiques, couches anti-réflectives, couches de couplage magnétique…) qui sont susceptibles d'impacter la rugosité et l'orientation cristalline de l'oxyde tunnel et par voie de conséquence dégrader les performances électriques de la jonction.

### 3.2.2. Mémoires à changement de phase PCM

Les premiers travaux sur les matériaux à changement de phase ont été publiés en 1968 [Ovs68]. Par la suite, peu d'avancées ont été rapportées sur le sujet durant trente ans. L'année 2001 marque un regain d'intérêt de ces matériaux pour leur utilisation dans des mémoires. Contrairement aux technologies à grille flottante, les mémoires PCM (Phase Change Memory) sont intégrables au-delà du nœud technologique 25 nm, fonctionnent à basse tension et se programment très rapidement (< 50 ns).

Le principe de fonctionnement d'une mémoire PCM est basé sur le changement de phase cristallographique d'un matériau chalcogénure, le plus utilisé dans l'industrie actuellement étant l'alliage $Ge_2Sb_2Te_5$ noté GST. Sa phase amorphe, très résistive correspond à l'état effacé, et sa phase cristalline, peu résistive, correspond à l'état écrit.

En pratique, une cellule mémoire PCM est constituée d'une électrode (ou "heater") traversée par un courant permettant de chauffer localement un volume de GST (Fig. 9). Ce dernier est placé dans l'état cristallin (opération d'écriture ou "set") lorsqu'il est refroidi "lentement" après avoir été chauffé entre ses températures de cristallisation $T_x$ et de fusion $T_m$. En revanche pour le rendre amorphe, il est nécessaire de passer par l'état liquide (*i.e.* au-dessus de sa température de fusion $T_m$) et d'effectuer un refroidissement très rapide ou trempe : il s'agit de l'opération d'effacement ou "reset" (Fig. 9).

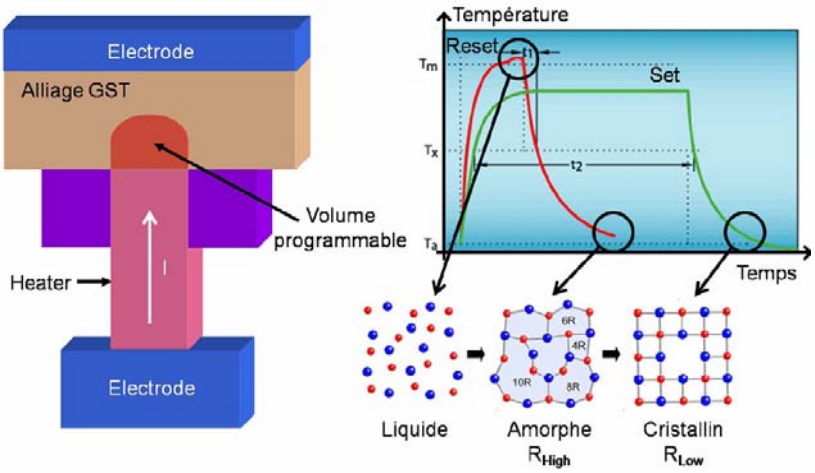



*Fig. 9. Configuration conventionnelle d'un élément mémoire à changement de phase PCM dans lequel une électrode (ou "heater") placée sous le volume programmable de GST permet de contrôler les rampes en température et assurer le changement réversible entre les états amorphe et cristallin* [Mul08].

Actuellement, les mémoires PCM doivent faire face à trois difficultés principales :

(i) le contrôle des rampes en température, un refroidissement mal maîtrisé conduisant à un état intermédiaire métastable ;

(ii) le confinement de la chaleur au niveau de la cellule programmée afin d'éviter que les éléments mémoires adjacents n'atteignent la température de cristallisation et changent d'état ;

(iii) l'abaissement du courant d'effacement de la cellule. Des travaux récents [Czu06][Rao08] ont montré que la diminution de ce courant pourrait s'obtenir via la réduction de la taille de la résistance chauffante, l'augmentation de sa résistivité, ou bien la réduction du volume du GST et l'insertion de dopants dans l'alliage GST.

### 3.2.3. Mémoires résistives ReRAM

Depuis une dizaine d'années, on constate l'émergence de nouveaux concepts mémoires rassemblés sous l'acronyme ReRAM (« Resistive RAM ») et basés sur différents mécanismes de commutation de résistance excluant le changement de phase utilisé dans les mémoires PCM. L'élément mémoire ReRAM se présente, en général, sous la forme de structures MIM (Métal/Isolant/Métal) intégrables au niveau d'interconnexions et autorisant des architectures tridimensionnelles. Chaque élément se trouve à l'intersection de deux pistes métalliques et est accessible individuellement (Fig. 10).

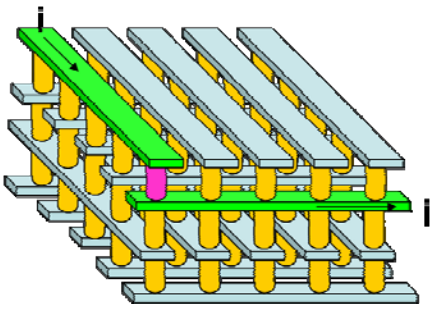



*Fig. 10. Schéma représentant une architecture tridimensionnelle d'une mémoire à commutation de résistance ReRAM.*

Il est possible de classer les mémoires ReRAM en trois sous-catégories, selon la nature du matériau bistable utilisé ainsi que le type de mécanisme de commutation associé :

- Les mémoires OxRRAM (« Oxide Resistive RAM »), intégrant des oxydes de métaux de transition tels que NiO, $TiO_2$ ou $Cu_2O$, mettent en jeu des phénomènes thermiques avec un comportement de type « fusible-anti fusible » correspondant à un claquage diélectrique partiel et réversible [Cou06][Cou07][Cou08]. Dans bon nombre de cas, la commutation est unipolaire c'est-à-dire qu'elle ne dépend pas du signe de la tension ou du courant (Fig. 11). Les opérations de « set » et « reset », mentionnées précédemment pour les PCM, sont effectuées, respectivement, par des rampes contrôlées en courant et en tension.

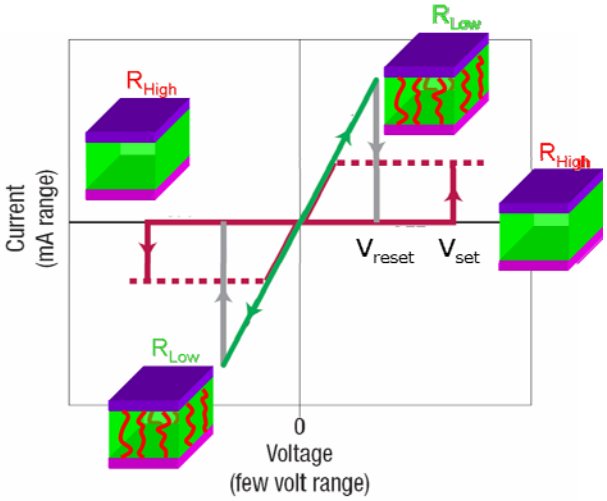



*Fig. 11. Le mécanisme de commutation unipolaire d'une mémoire OxRRAM est relié à la formation/dissolution réversible de filaments conducteurs au sein de l'oxyde bistable.*

- Les mémoires CBRAM (« Conductive Bridge RAM ») et PMC (« Programmable Metallization Cells ») correspondent aux mémoires dites « nanoioniques » [Koz05]. Elles intègrent des structures MIM constituées d'un matériau servant d'électrolyte

solide ($WO_3$, $MoO_3$, GeSe, AgGeSe…) compris entre deux électrodes : l'une inerte chimiquement (W, Pt…) et l'autre oxydable (Ag, Cu…) susceptible de produire des ions diffusant au sein de l'électrolyte (Fig. 12). Le mécanisme de commutation des cellules PMC est bipolaire car il repose sur la formation et la dissolution de chemins de conduction par des phénomènes d'oxydoréduction.

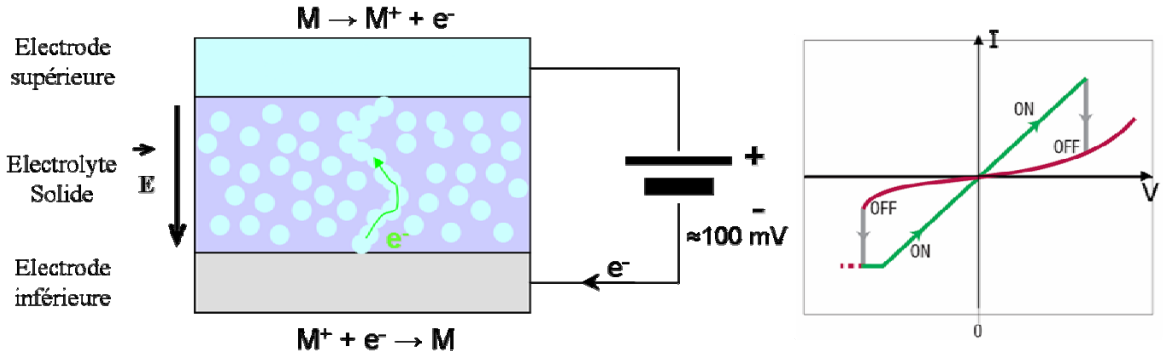



*Fig. 12. Mécanisme bipolaire de formation/dissolution d'un chemin de conduction par phénomène d'oxydoréduction au niveau des électrodes.*

- Contrairement aux mémoires présentées précédemment qui emploient des matériaux inorganiques, les mémoires macromoléculaires utilisent des complexes organométalliques dont le plus connu est CuTCNQ (cuivre 7,7',8,8'-tétracyanoquinodiméthane) [Tho08][Tur07]. Leur domaine d'application est le stockage haute densité à bas coût.

  La découverte de la commutation de résistance du CuTCNQ sous l'application d'un champ électrique est attribuée à Potember en 1979 [Pot79]. Ce dernier avait proposé que la commutation provienne d'un transfert de charges au sein du complexe CuTCNQ selon la réaction suivante :

$$\underbrace{\left[Cu^{+}TCNQ^{-}\right]_{n}}_{forte\ résistance} \Leftrightarrow Cu_{x}^{0} + \underbrace{TCNQ_{x}^{0} + \left[Cu^{+}TCNQ^{-}\right]_{n-x}}_{faible\ résistance}$$

  De nombreux travaux ont été publiés par la suite présentant différentes méthodes d'élaboration du complexe CuTCNQ et leur impact sur ses propriétés morphologiques, cristallographiques et électriques [Hei99]. A l'heure actuelle, il semblerait que le mécanisme de commutation soit imputé à des phénomènes d'interface, un oxyde étant créé spontanément à l'interface entre le complexe CuTCNQ et ses électrodes. Outre la difficulté à démontrer l'un de ces mécanismes de commutation, l'élaboration de ces mémoires est également limitée de par la complexité des procédés d'intégration du complexe organométallique au sein de structures de petites dimensions.

En conclusion, les performances attendues pour les mémoires ReRAM (en particulier les OxRRAM) sont des temps de commutation n'excédant pas 10 ns, des tensions de programmation inférieures à 2 V et des rapports de résistances entre les états isolant et

conducteur compris entre 10 et $10^6$. Les premiers démonstrateurs présentent une endurance de $10^{12}$ cycles en lecture et de l'ordre de $10^6$ dans les opérations de set/reset. Toutefois, les mémoires ReRAM n'en sont encore qu'au stade de la recherche et développement : à l'exception des startups telles que 4DS, Unity Semiconductor ou Adesto créées très récemment, aucune autre société n'envisage pour l'instant leur production. En effet, malgré un fort potentiel en particulier concernant leur aptitude à supporter la réduction de taille, de nombreux problèmes restent posés (forts courants de « reset » ; rétention de 10 ans à 85°C non démontrée ; mécanismes de commutation controversés ; modèles de fiabilité non établis…).

### 3.3. Bilan

Les solutions envisagées pour les mémoires du futur exploitent des mécanismes de stockage de l'information différents et il est difficile d'établir un pronostic afin de savoir quelle sera la mémoire qui s'imposera devant toutes les autres (on emploie couramment le concept de "mémoire universelle"). Si l'on regarde uniquement les potentialités de chacune de ces mémoires en termes de densité d'intégration et de vitesse d'écriture, nous serions tentés de donner l'avantage aux mémoires ReRAM qui se positionnent très favorablement sur ces deux points (Fig. 13).

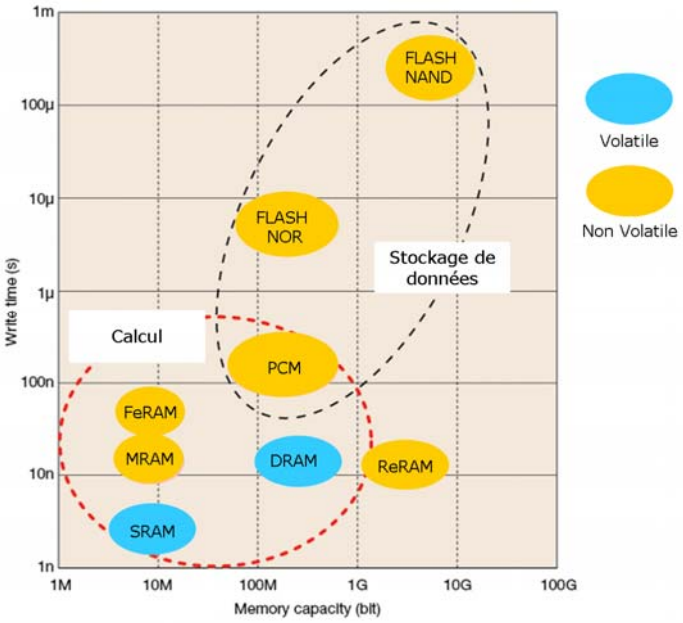



*Fig. 13. Classification des mémoires en fonction de leur densité d'intégration et temps d'écriture (source : http://www.4-d-s.com).*

Néanmoins, toutes ces technologies ne sont pas rigoureusement comparables car ne situant pas au même stade de développement. Les mémoires SQeRAM, par exemple, n'ont été étudiées que dans le cadre d'une thèse de doctorat sur le site de STMicroelectronics à Crolles [Bos08].

Par contraste, les FeRAM sont déjà commercialisées par la compagnie Fujitsu et en cours de développement chez plusieurs autres majeurs de la microélectronique tels que Samsung, Infineon ou encore Toshiba.
Par degré décroissant de maturité, viennent ensuite les mémoires MRAM qui ont fait l'objet de très nombreuses recherches et sont déjà commercialisées par la compagnie Everspin (anciennement Freescale) qui propose un produit 4 Mbits sur une filière CMOS 180 nm.
Enfin, on trouve les technologies PCM et puis les ReRAM qui se positionnent comme solutions alternatives aux mémoires Flash pour des nœuds sub-32 voire sub-22 nm. Il convient tout de même de bien différencier ces deux technologies : alors que des prototypes PCM existent déjà (Alverstone fabriqué par la société Numonyx), les mémoires ReRAM n'en sont encore qu'au stade de la recherche.

Le choix d'une compagnie de s'orienter vers l'une ou l'autre de ces technologies s'opère donc surtout en fonction des coûts de développement et du nombre de verrous technologiques qu'elle estime devoir surmonter.
Le Tableau 1- synthétise les performances de chacune de ces nouvelles technologies.

| Technologie | DRAM | SRAM (6T) | FLASH | SQeRAM | FeRAM | PCM | MRAM | ReRAM |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Taille des cellules [$F^2$] | 8–12 | 50–80 | 4–11 | 4–8 | 4–16 | 5–8 | 6–20 | 4–8 |
| Non volatilité | No | No | Yes | 20 mn | Yes | Yes | Yes | Yes |
| Endurance écriture / effacement | $\infty/\infty$ | $\infty/\infty$ | $10^5/\infty$ | sous investigation | $>10^{12}/>10^{12}$ | $>10^{12}/\infty$ | $>10^{16}/\infty$ | $10^6/10^6$ |
| fenêtre mémoire | 100-200 mV | 100-200 mV | $10^6$µA | 10-20 µA/µm | 100-200 mV | 10–100 x R | 60–200% R | 10-$10^6$ R |
| Vitesse écriture / lecture | 50 ns / 50 ns | 8 ns / 8 ns | 200 µs / 60 ns | 0.1-1 µs / 5ns | 80 ns / 80 ns | 10 ns / 20 ns | 30 ns / 30 ns | 10 ns / 10 ns |
| Vitesse effacement | 50 ns | 8 ns | 1-100 ms (block) | 1-10 µs | 80 ns | 50 ns | 30 ns | 10 ns |
| Intensité / tension de programmation | 1-2 V | 1-2 V | $V_G \approx 10$ V | 1.5 - 4 V | ≈ 5 V | ≈1 mA / ≈ 2 V | ≈35 mA / ≈2 V | 1-10 mA / 1-5 V |
| principales limitations | non volatilité | non volatilité | dégradation oxyde Tunnel /HV | complexité d'intégration, endurance, rétention | complexité d'intégration | courant d'effacement trop important | complexité d'intégration | endurance, rétention |

*Tableau 1- Comparaison des performances de différentes technologies mémoires.La taille des cellules est donnée en $F^2$, F étant relatif à la plus petite dimension lithographique d'un nœud technologique donné.*

On peut ainsi constater que les ReRAM sont intéressantes du point de vue de leur aptitude à supporter une réduction de taille, mais présentent une faible endurance. Les SQeRAM consomment peu comparativement aux Flash mais présentent actuellement une très mauvaise rétention. Les FeRAM et surtout les MRAM affichent des résultats convaincants sur plusieurs points mais leurs procédés de fabrication sont complexes. Enfin, les PCM semblent très prometteuses, du fait de l'abaissement récent des courants d'effacement, malgré une endurance moins bonne que celle des MRAM.

## *4. Organisation de la thèse et plan du manuscrit*

### 4.1. Travaux effectués

Cette thèse s'est déroulée sous convention CIFRE entre la société STMicroelectronics à Rousset et le laboratoire IM2NP (Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence). Le travail a été centré sur **l'apport de la microscopie TEM à la caractérisation physique de mémoires non volatiles de nouvelle génération**. Les différentes technologies étudiées ont été choisies selon les problématiques de STMicroelectronics mais également en fonction de la participation de l'IM2NP à différents projets européens.

Une collaboration avec l'IMEC et l'Université technique de Aachen dans le cadre du projet européen EMMA (« Emerging Materials for Mass-storage Architectures ») a permis d'étudier les mémoires macromoléculaires à base de CuTCNQ. Simultanément, des caractérisations de mémoires TA-MRAM ont été effectuées grâce à un partenariat initié avec Crocus Technology dans le projet TIMI (« Thermally Insulated MRAM Interconnect »). Enfin, des analyses microstructurales ont été menées sur des technologies à stockage de charge de type EEPROM et SQeRAM, toutes deux développées par la société STMicroelectronics.

Etant aussi impliqué dans l'activité du laboratoire central RCCAL à STMicroelectronics Rousset, une part importante de mon temps a été consacrée à des analyses physiques pour différentes divisions. Ce temps englobe la formation aux différents équipements, la préparation d'échantillons, l'apprentissage des différentes technologies développées à Rousset et enfin l'analyse de défaillance de produits ST par SEM (Scanning Electron Microscopy) dans un premier temps puis par TEM. Trois microscopes ont été utilisés au cours de cette thèse (Tecnai 200 kV de l'USTV, TEM CM200 du RCCAL, TITAN 300 kV de la plateforme Caractérisation CIMPACA à Rousset). Néanmoins, la majeure partie des résultats présentés dans ce manuscrit ont été obtenus sur le TITAN. La Fig. 14 synthétise l'ensemble des travaux réalisés sous la forme d'un diagramme de Gantt.

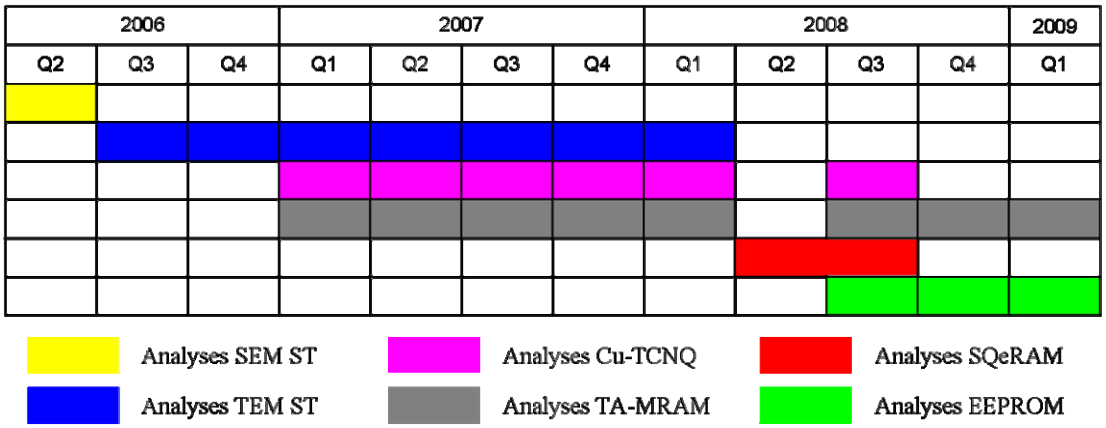



*Fig. 14. Diagramme de Gantt synthétisant l'ensemble des travaux effectués.*

## 4.2. Plan du manuscrit

Le présent manuscrit est scindé en quatre grands chapitres correspondant aux différentes technologies mémoires étudiées, précédés d'une partie détaillant la méthodologie d'analyse adoptée durant la thèse.

Le premier chapitre porte sur la fiabilité d'une technologie EEPROM avancée développée par la société STMicroelectronics. Les études menées ont permis de mettre en évidence, à l'échelle nanométrique, des dégradations microstructurales des matériaux constituant les cellules, suite aux sollicitations électriques et thermiques appliquées lors des tests de fiabilité.

Dans une seconde partie, une architecture innovante de mémoire à stockage de charge, baptisée SQeRAM (« Square » Random Access Memory), actuellement en développement dans la société STMicroelectronics, a été caractérisée par TEM. Les objectifs étaient d'appréhender la microstructure des matériaux constituant le canal de conduction des porteurs et les zones de stockage de charges et de comprendre l'origine physique des faibles performances en rétention de ce type d'architecture.

Le troisième chapitre présentera les résultats obtenus dans le cadre d'une collaboration étroite avec la startup Crocus Technology à Grenoble sur l'étude par TEM des empilements magnétiques constituant les éléments de mémorisation des mémoires magnétorésistives à écriture assistée thermiquement (TA-MRAM). Comme cela a été mentionné précédemment, cette technologie requiert l'insertion de nombreuses couches fonctionnelles (barrières thermiques, couches de couplage magnétique…) susceptibles de modifier la microstructure des couches de la jonction magnétique tunnel. Dans un premier temps nous étudierons l'impact de l'ajout de ces couches sur la microstructure de l'oxyde tunnel et de ses électrodes, en terme de relations d'épitaxie, d'orientation cristallographique, de texture et rugosité, sur des échantillons issus de « dépôts pleine plaque ». Dans un second temps, la technique TEM a permis de qualifier des procédés de gravure et de nettoyage post-gravure des empilements retenus. Enfin, différentes architectures mémoires et les défaillances associées ont été caractérisées.

Le quatrième chapitre portera sur l'étude d'une nouvelle génération de mémoires macromoléculaires non volatiles à commutation de résistance basée sur le complexe organométallique CuTCNQ. Contrairement aux mémoires MRAM déjà commercialisées, les dispositifs macromoléculaires utilisant le complexe CuTCNQ n'en sont encore qu'au stade de la recherche. Ils font actuellement l'objet de très nombreuses investigations et en particulier dans le cadre du projet européen EMMA. L'un des objectifs de ce projet est l'intégration du complexe CuTCNQ dans des structures d'interconnexion (ou vias) de dimension inférieure à 130 nm et compatibles avec des nœuds technologiques agressifs sub-65 nm. Pour cela, il s'avère nécessaire de contrôler la croissance du matériau CuTCNQ dont la forme dépend directement des méthodes de synthèse. Dans le cadre de cette thèse, la microscopie TEM a été utilisée pour étudier la microstructure du complexe CuTCNQ et ses modes de croissance, selon les différents procédés développés à l'IMEC en Belgique et à l'Université technique d'Aachen en Allemagne. Par ailleurs, la

microscopie TEM a contribué à la compréhension du mécanisme de commutation de résistance faisant appel à des phénomènes d'interface.

Ce manuscrit s'achèvera sur une synthèse générale qui permettra d'appréhender de manière globale l'apport de la microscopie électronique en transmission au développement des mémoires non volatiles émergentes et à la compréhension des mécanismes de défaillance qui leur sont propres.

# Références


- [Bos08] Bossu G., Demolliens A., Puget S., Masson P., Portal J.M., Bouchakour R., Mazoyer P., Skotnicki T., *« A new embedded NVM thin film cell for low voltage applications »,* Int. Conference on Solid State Devices and Materials, Tsukuba, Japan, September 2008

- [Böt03] Böttger U., Summerfelt S.R., *« Ferroelectric random access memories »*, Nanoelectronics and Information Technology, R. Waser (editor), Eds. WILEY-VCH, Weinheim, p. 565, 2003

- [Cha05] Chappert C., Fert A., *« Spintronique : le spin s'invite en électronique »,* Images de la Physique, Edition du CNRS, p. 192, 2005
  http://www.cnrs.fr/publications/imagesdelaphysique/couv-PDF/IdP2005/30Chappert.pdf

- [Cou06] Courtade L., Turquat C., Muller C., Lisoni J.G., Goux L., Wouters D.J., Goguenheim D., *« Microstructure and resistance switching in NiO binary oxide films obtained from Ni oxidation »,* IEEE Proc. of Non-Volatile Memory Technology Symposium, p. 94, 2006

- [Cou07] Courtade L., Turquat C., Muller C., Lisoni J.G., Goux L., Wouters D.J., *« Improvement of resistance switching characteristics in NiO films obtained from controlled Ni oxidation »,* IEEE Proc. of Non-Volatile Memory Technology Symposium, p. 1, 2007

- [Cou08] Courtade L., Turquat C., Lisoni J.G., Goux L., Wouters D.J., Deleruyelle D., Muller C., *« Integration of resistive switching NiO in small via structures from localized oxidation of nickel metallic layer »,* IEEE Proc. of European Solid State Device Research Conference, p. 218, 2008

- [Czu06] Czubatyj W., Lowrey T., Kostylev S., Asano I., *« Current Reduction in Ovonic Memory Devices »*, European Phase Change and Ovonics Symposium E*PCOS, 2006
  http://www.epcos.org/library/Library2006.htm

- [Kim05] Kim K., Choi J.H., Choi J., Jeong H.S., *« The future prospect of non volatile memory »*, IEEE Proc. of VLSI TSA, p. 88, 2005

- [Kim06] Kim K., Choi J., *« Future outlook of NAND Flash technology for 40nm and beyond »,* IEEE Proc. of Non-Volatile Semiconductor Memory Workshop, p. 9, 2006

- [Koz05] Kozicki M.N., Park M., Mitkova M., *« Nanoscale memory elements based on solid-sate electrolytes »*, IEEE Trans. Nanotechnology, vol. 4, no. 3, p. 331, 2005

- [Mul08] Muller C., *« Technologies mémoires émergentes : panorama et perspectives »*, L'actualité Composants du CNES, no. 29, p. 2, 2008

- [Noz03] Nozières J.P., « *La Spintronique »,* Encyclopédie Universalis, 2003

- [Noz05] Nozières J.P., *« Magnetic Random Access Memories (M-RAM) : A truly universal memory ? »*, 2005
  http://www.spintec.fr/Magnetic-Random-Access-Memories-M.html

- [Ovs68] Ovshinsky S.R., *« Reversible Electrical Switching Phenomena in Disordered Structures »*, Phys. Rev. Lett., vol. 21, p.1450, 1968

- [Pot79] Potember R.S., Poehler T.O. and Cowan D.O., « Electrical switching and memory phenomena in *Cu–TCNQ* thin-films», Appl. Phys. Lett., vol. 34, p. 405, 1979

- [Pre04] Prejbeanu I. L., Kula W., Ounadjela K., Sousa R. C., Redon O., Dieny B., Nozières J.P. *« Thermally Assisted Switching in Exchange-Biased Storage Layer Magnetic Tunnel Junctions »*, IEEE Trans. on Magnetics, vol. 40, no. 4, p. 2625, 2004

- [Rao08] Raoux S., Burr G.W., Breitwisch M.J.,Rettner C.T., Chen Y.C., Shelby R.M., Salinga M., Krebs D., Chen S.H., Lung H.L., Lam C.H., *« Phase-change random access memory: a scalable technology »,* IBM Journal of Research and Development, vol. 52, no. 4, p. 465, 2008

- [Sco05] Scott J.F., *« Ferroelectric memories »*, Edition Springer, Heidelberg, 2000

- [Sou06] Sousa R.C., Kerekes M., Prejbeanu I.L., Redon O., Dieny B., Nozières J.P., Freitas P.P., *« Crossover in heating regimes of thermally assisted magnetic memories »*, J. Appl. Phys., vol. 99, p. 08N904, 2006

- [Tho08] Thomas M., Deleruyelle D., Kever T., Demolliens A., Turquat C., Muller C., Böttger U., Waser R., *« From micrometric to nanometric scale switching of CuTCNQ-based non-volatile memory structures »*, IEEE Proc. of Non-Volatile Memory Technology Symposium, p. 1, 2008

- [Tur07] Turquat C., Demolliens A., Razafindramora J., Merlen A., Valmalette J.C., Muller C., Muller R., Goux L., Wouters D.J., *« Resistance switching of CuTCNQ nanowires developed for high-density memory devices »*, IEEE Proc. of Non-Volatile Memory Technology Symposium, p. 45, 2007

# Méthodologie d'analyses par Microscopie Electronique en Transmission TEM

## *1. Introduction*

L'analyse microstructurale et chimique des couches minces telles que des oxydes d'épaisseur tunnel intégrés dans les cellules mémoires EEPROM, SQeRAM ou MRAM (*cf.* Chapitres 1, 2 & 3 respectivement) constitue un véritable défi. En effet, ces couches dont les épaisseurs sont de l'ordre du nanomètre nécessitent des moyens d'observation à fort grandissement (supérieur à 100 000) et à fort niveau de contraste que seule la microscopie électronique en transmission (TEM) peut apporter.

La microscopie électronique en transmission et ses techniques d'analyses chimiques associées EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry), EELS (Electron Energy Loss Spectrometry)… sont très bien adaptées à l'observation et à la détermination de la nature chimique de défaillances localisées (contamination aux interfaces, inter-diffusion entre deux couches de matériaux différents,…) [Wil87][Wil96].
Le pré-requis nécessaire à une analyse correcte est la préparation des échantillons qui doit permettre une localisation précise de la zone d'étude et l'obtention de lames minces (épaisseur inférieure à 100 nm) et sans artéfacts de préparation (implantation, amorphisation,…) susceptibles de dégrader la qualité des images et des mesures. De plus, dans un environnement industriel de production, la préparation d'échantillon doit se faire dans un temps très bref.

Dans cette partie, nous présenterons dans un premier temps les différentes méthodes de préparation d'échantillons TEM susceptibles de répondre au cahier des charges qui vient d'être rappelé. Les techniques de découpe laser, d'amincissement ionique et d'amincissement par faisceau d'ions focalisés seront présentées succinctement. Ensuite, les différentes techniques d'analyses TEM utilisées dans le cadre de cette thèse (mode haute résolution HRTEM, imagerie en mode balayage, analyse chimique EDX…) seront passées en revue.

## *2. Différentes méthodes de préparation d'échantillons*

La microscopie électronique en transmission consiste en une observation des échantillons par transparence. Les échantillons se présentent sous la forme de lames de moins de 100 nm d'épaisseur permettant au faisceau électronique de les traverser. De nombreuses méthodes peuvent être utilisées afin de produire de fines lames. Dans le cadre de cette thèse, nous nous concentrerons sur trois méthodes : la découpe à l'aide d'un laser femto-seconde, la découpe par amincissement ionique et la découpe par un faisceau d'ions focalisés.

## 2.1. Découpe à l'aide d'un laser femto-seconde

La découpe à l'aide d'un laser femto-seconde est une technique de préparation d'échantillon nouvelle et originale développée en partenariat entre le laboratoire LP3 (Lasers Plasmas et Procédés Photoniques) à Marseille et la société STMicroelectronics à Rousset (année 2006-2007). L'intérêt principal du laser femto-seconde est l'absence d'échauffement des matériaux lors de la découpe. De plus, cette technique est très rapide pour usiner de larges tranchées, comme lors des premières étapes de préparation d'échantillon TEM (typiquement 20*25*8 µm), comparativement à la découpe FIB. Ce nouveau procédé de préparation d'échantillon a donc fait l'objet de qualifications par SEM et TEM.

Les observations par microscopie électronique à balayage (SEM) réalisées après découpe d'une lame par cette technique dans du silicium monocristallin semblent indiquer une forte rugosité de la surface (Fig. 1). La section transverse TEM de cette lame (double flèche sur la Fig. 1) confirme la forte rugosité des différentes faces. L'imagerie TEM révèle également la présence de régions amorphes sur les différentes faces de l'échantillon sur une épaisseur d'environ 2 µm. Il apparaît donc que cette technique ne peut être utilisée en l'état pour la réalisation de lames adaptées à l'imagerie TEM, mais peut tout de même convenir comme étape préliminaire de préparation. De nouveaux développements sont en cours.

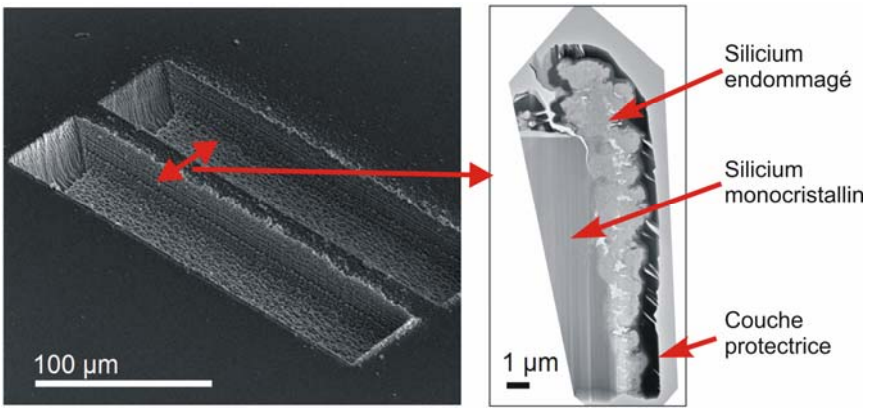



*Fig. 1. Observation SEM d'une lame usinée par découpe à l'aide d'un laser femto-seconde (à gauche) et section transverse TEM associée (à droite).*

## 2.2. Préparation par amincissement ionique

Le principe de cette technique est le suivant : un barreau est aminci mécaniquement jusqu'à obtention d'une épaisseur d'environ 30 µm. Ce barreau est ensuite transféré sur une grille en cuivre avant d'être percé en son centre par un faisceau d'ions non focalisés sous faible incidence et faible énergie (typiquement 0,2 à 5 keV). Les zones observables, *i.e.* minces, se situent alors en bordure du trou (Fig. 2). L'amincisseur ionique utilisé dans le cadre de cette thèse est le PIPS (*Precision Ion Polishing System*) de Gatan©.

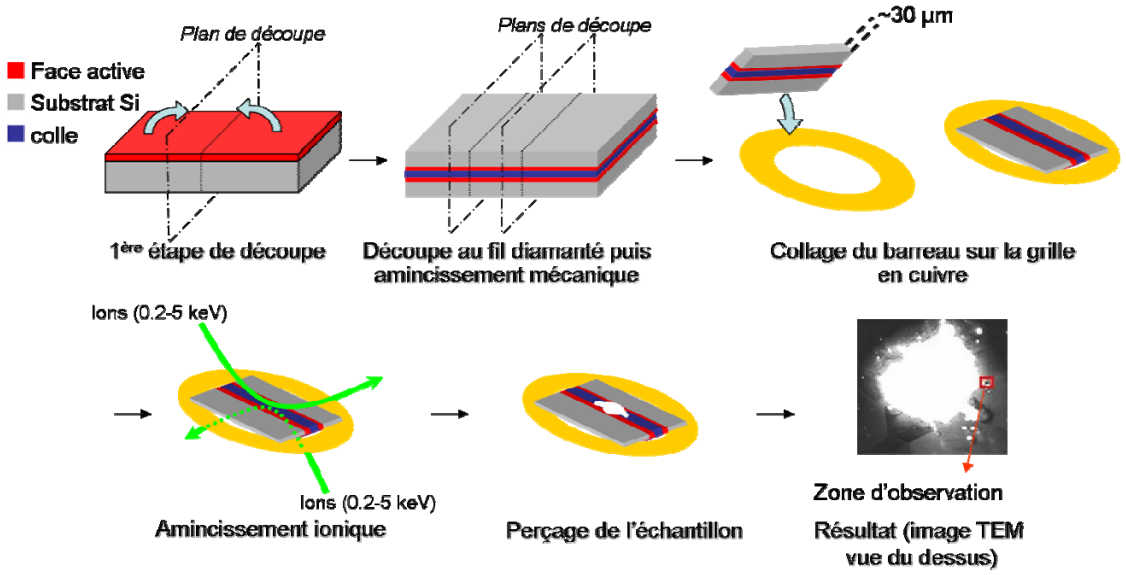



*Fig. 2. Schéma illustrant la préparation d'échantillon pour l'imagerie TEM par la technique PIPS©.*

La méthode d'amincissement ionique permet de préparer des échantillons de bonne qualité présentant des zones amorphes sur les faces dont l'épaisseur n'excède pas 2 nm dans du silicium monocristallin. Cependant, la localisation de la zone d'intérêt et de la zone amincie reste imprécise. Enfin, le temps de préparation est relativement long (2 heures de préparation du barreau suivies d'un amincissement ionique de 6 heures, dans le cas d'un échantillon à base de silicium). En conclusion, cette technique de préparation, bien que fournissant des échantillons de bonne qualité, n'est pas adaptée aux contraintes de production de l'industrie de la microélectronique.

### 2.3. Découpe par faisceau d'ions focalisés

La technique de découpe par faisceau d'ions focalisés, dite FIB pour *Focused Ion Beam*, utilise un faisceau d'ions lourds (généralement du gallium) accélérés afin d'usiner une lame fine observable en microscopie TEM. Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé deux équipements à double faisceaux (FEI DB237 de la société STMicroelectronics et FEI STRATA 400S de la plateforme « Caractérisation » du CIM PACA à Rousset) : un faisceau ionique et un faisceau électronique. Cette configuration dans laquelle les deux faisceaux sont focalisés en un même point, permet d'usiner l'échantillon grâce au faisceau ionique, tout en contrôlant de manière non destructive l'avancement de la découpe grâce au faisceau électronique (imagerie SEM). La localisation de la zone d'intérêt est en général relativement aisée et rapide.
Le principe de la préparation FIB *in situ* est illustré sur la Fig. 3. Dans ce cas, l'équipement est muni d'un système d'extraction de la lame usinée à l'aide d'une sonde en platine asservie en position (en bleu sur le schéma (a) de la Fig. 3) et de transfert de la lame sur une grille de cuivre au sein même de l'enceinte du FIB.

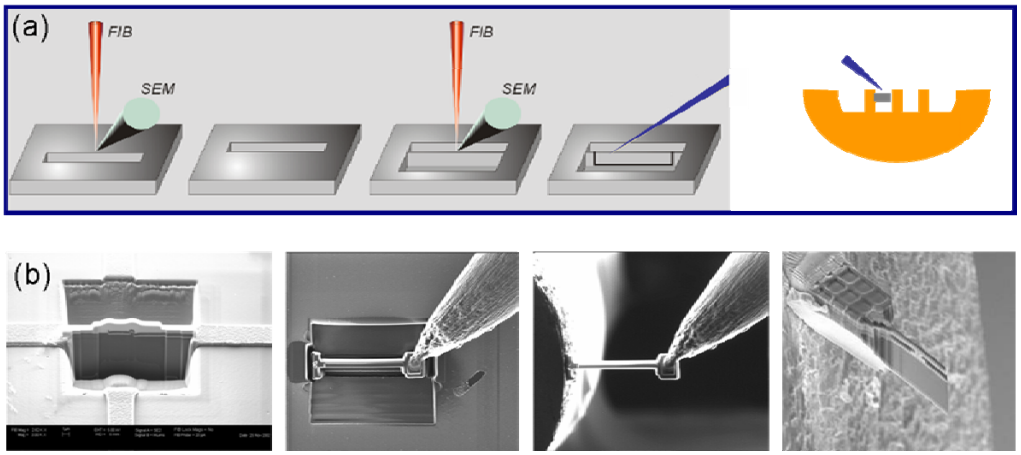



*Fig. 3. Schéma illustrant la préparation d'échantillon par la technique FIB. (a) Usinage d'une lame, extraction et transfert sur une grille de cuivre via le procédé omniprobe© ; (b) observations SEM correspondantes.*

Cependant, la découpe FIB créé sur chacune des faces de la lame une couche amorphe d'une épaisseur de l'ordre de 22 nm dans du silicium monocristallin, pour un faisceau d'ions accélérés à 30 kV. D'autre part, lors de la découpe FIB, un effet d'implantation des ions gallium apparaît engendrant des défauts locaux au sein des structures cristallines (déplacement d'atomes, lacunes…).
L'épaisseur de la région amorphe ainsi que les effets d'implantation peuvent être significativement réduits en diminuant la tension d'accélération des ions. A 5 kV, on obtient 5 à 6 nm de couche amorphe [Wan05]. Néanmoins, la qualité des images TEM obtenues sur des échantillons préparés par FIB à 5 kV reste inférieure à celle des échantillons préparés par PIPS ou Tripod (méthode de préparation mécanique) et observés dans les mêmes conditions. En effet, comme on peut le voir sur les images TEM haute résolution de la Fig. 4, les colonnes atomiques dans le substrat de silicium sont sensiblement mieux définies sur l'échantillon préparé par PIPS.

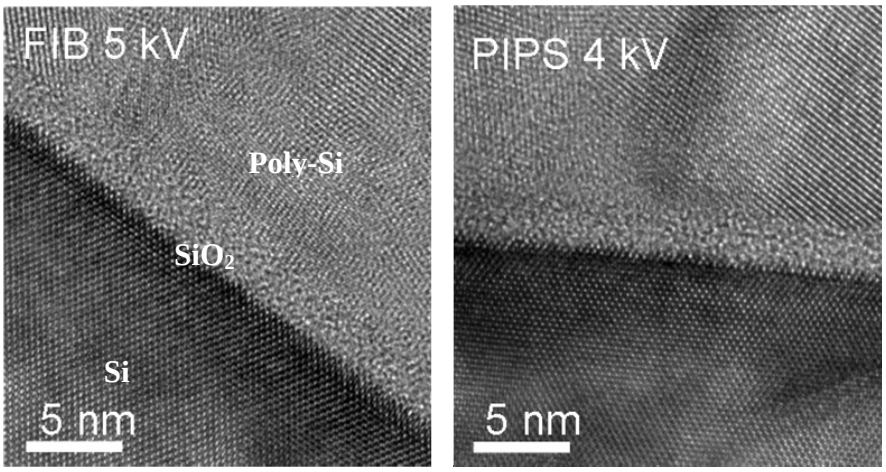



*Fig. 4. Sections transverses TEM haute résolution d'une structure Si/$SiO_2$/poly-Si d'une cellule EEPROM préparée soit par FIB soit par PIPS.*

La technique FIB demeure cependant la technique privilégiée dans l'industrie microélectronique, non seulement pour sa localisation précise de la zone d'intérêt et sa rapidité d'exécution, mais aussi parce que jusqu'à présent les informations utiles en microélectronique restaient à un niveau de résolution où les défauts engendrés par le FIB étaient peu visibles. La miniaturisation des dispositifs change la donne et de nouvelles améliorations en termes de préparation d'échantillons seront nécessaires dans les années à venir, afin d'améliorer la qualité des observations TEM de couches nanométriques telles que les oxydes tunnels employés dans les mémoires EEPROM et MRAM.

Une première optimisation consisterait à combiner les préparations FIB et PIPS. En effet, la localisation de la zone d'intérêt et le pré-usinage jusqu'à une épaisseur de 100 à 150 nm pourraient être effectués par FIB. Ensuite, un nettoyage par PIPS© permettrait, quant à lui, de poursuivre l'amincissement jusqu'à une épaisseur finale de 50 à 70 nm, et d'obtenir des images plus contrastées. De surcroît les artéfacts dus au FIB seraient supprimés. Le temps de préparation total ne dépasserait pas trois heures (2 heures de FIB et 15 à 30 mn de PIPS), satisfaisant ainsi le cahier des charges industriel.

## *3. Imageries TEM et analyses associées*

### 3.1. Imagerie en mode HRTEM

Dans le mode HRTEM (High Resolution TEM), l'échantillon est illuminé par un faisceau d'électrons parallèle à l'axe optique du microscope. Les images ainsi obtenues ne sont pas des représentations directes de la structure de l'échantillon, mais résultent d'interférences entre le faisceau transmis et les faisceaux diffusés par l'échantillon. Ces images d'interférences dépendent donc non seulement de la focalisation mais également de l'épaisseur de l'échantillon, de sa cristallinité, ainsi que des aberrations des lentilles électromagnétiques. Ainsi, l'interprétation d'images TEM n'est pas toujours aisée. Par exemple, les aberrations des lentilles magnétiques provoquent l'apparition d'artéfacts tels que les phénomènes de délocalisation ou de « franges de Fresnel » (franges blanches et noires apparaissant à l'interface de deux matériaux) [Gon06][Mac04]. Ces phénomènes rendent difficile la localisation précise des interfaces. Comme cela sera présenté dans l'étude de cellules mémoires EEPROM (*cf.* Chapitre 1), ce problème de localisation des interfaces a été accentué par la faible différence de contraste entre le polysilicium de la grille et l'oxyde de silicium $SiO_2$.

Néanmoins, ce mode d'observation convient très bien dans la majorité des cas et est donc couramment utilisé dans les laboratoires d'analyse physique de l'industrie du semiconducteur (Fig. 5).

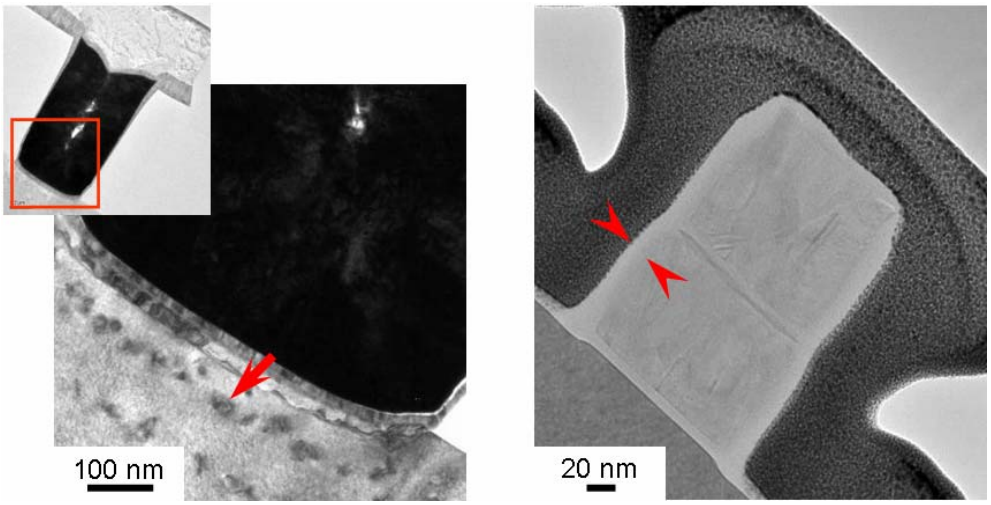



*Fig. 5. Exemple d'application de l'imagerie TEM en microélectronique : détection de lignes de dislocation sous un contact (à gauche) et mesure de l'espaceur bordant la grille du transistor (à droite).*

Différents moyens peuvent être utilisés pour améliorer la qualité des observations : on peut jouer, en particulier, sur la résolution spatiale ou sur la minimisation des artéfacts des lentilles. Pour accroître la résolution spatiale, il suffit de travailler avec des électrons plus énergétiques. Par exemple, en augmentant la haute tension de 200 à 300 kV, la résolution spatiale passe de 2,4 (TEM FEI Tecnai de l'IM2NP installé à l'USTV) à 2,1 Å (TEM FEI TITAN 300 kV de la plateforme « Caractérisation » du CIM PACA à Rousset). Toutefois au-delà de 300 à 400 kV des dégâts d'irradiation électronique commencent à apparaître rendant la technique difficilement utilisable pour l'étude de dispositifs microélectroniques. Pour améliorer encore la qualité des images TEM, il est nécessaire de corriger les artéfacts des lentilles magnétiques et tout particulièrement l'aberration de sphéricité. Jusqu'à il y a peu de temps, l'aberration de sphéricité ne pouvait être corrigée que par l'utilisation de logiciels de traitement d'images [All05][Pri02]. Ces logiciels sont lourds d'utilisation car ils demandent l'acquisition d'une série d'image haute résolution, à différentes focalisations, d'une même zone. Cela suppose l'absence de dérive en position de l'échantillon pendant l'acquisition de la série focale. D'autre part, certains paramètres laissés à l'appréciation de l'utilisateur peuvent influencer l'image finale corrigée. C'est pourquoi de nombreux efforts ont été portés sur la correction physique de l'aberration sphérique et récemment un correcteur d'aberration de sphéricité a été développé et mis sur le marché [Kuj06]. La Fig. 6 présente des images d'un même échantillon pris sans correcteur d'aberration de sphéricité (à gauche) et avec correcteur (à droite). Il apparaît que la qualité de l'image est fortement améliorée avec le correcteur d'aberration de sphéricité, les équipementiers clamant même une résolution spatiale sub-Angström.

Dans le cas de la Fig. 6, l'amélioration de la qualité de l'image est essentiellement due à la supression des effets de délocalisation (franges blanches autour des particules d'or). La délocalisation est un phénomène dû à la défocalisation et aux aberrations de sphéricité, provoquant une sorte de « dédoublement » de l'image. Il s'observe majoritairement sur des structures périodiques, au niveau des interfaces ou de joints de grains.

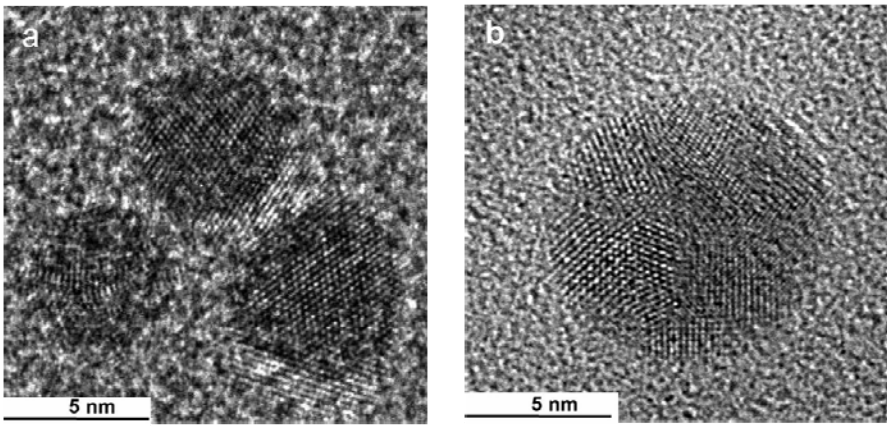



*Fig. 6. Sections transverses TEM à haute résolution de particules d'or sur une membrane de carbone sans (a) ou avec (b) correcteur d'aberration sphérique. Sur l'image corrigée, les effets de délocalisation sont supprimés* [Zei].

### 3.2. Imagerie en mode balayage avec détecteur HAADF

Certains microscopes électroniques en transmission, tels que le TITAN 300 kV de la plateforme « Caractérisation » CIMPACA utilisé au cours de cette thèse, peuvent être utilisés en mode balayage. Le mode balayage ou STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) est réalisé à l'aide d'un faisceau convergent qui balaye la surface de l'échantillon (Fig. 7). Pour chaque position du faisceau sur l'échantillon, les électrons diffusant aux grands angles sont collectés par un détecteur annulaire HAADF (High Angle Annular Dark Field). L'image est ainsi reconstituée point par point.

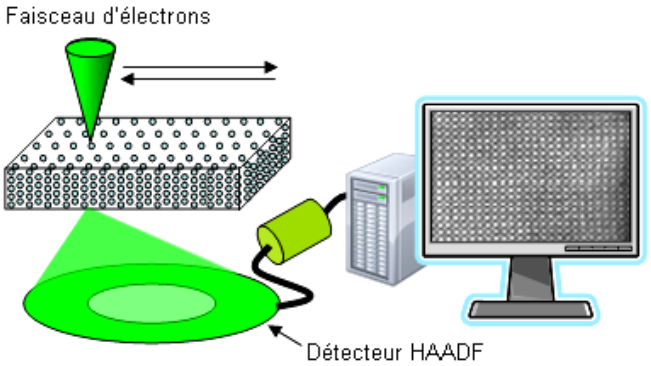



*Fig. 7. Schéma illustrant le fonctionnement du mode STEM dans lequel le faisceau électronique balaye la surface de l'échantillon.*

Le pouvoir diffusant d'un atome dépendant de son numéro atomique, le contraste observé sur les images STEM donne une information chimique sur l'échantillon [Kle06], les zones contenant des éléments légers apparaissant sombres, alors que les régions comportant des éléments lourds sont claires (Fig. 8). Ainsi, contrairement à la microscopie en mode haute résolution, les images STEM sont des représentations directes de la microstructure de l'échantillon et non plus des figures d'interférences. La localisation des interfaces est dès

lors plus aisée et les incertitudes sur les mesures d'épaisseur de couches sont diminuées [Die03]. Enfin, la résolution spatiale standard en mode STEM-HAADF est de l'ordre de 1,4 Å contre 2,1 Å en mode HRTEM sur le microscope TITAN 300 kV non corrigé. Ce mode est donc particulièrement bien adapté pour l'imagerie à très haute résolution.

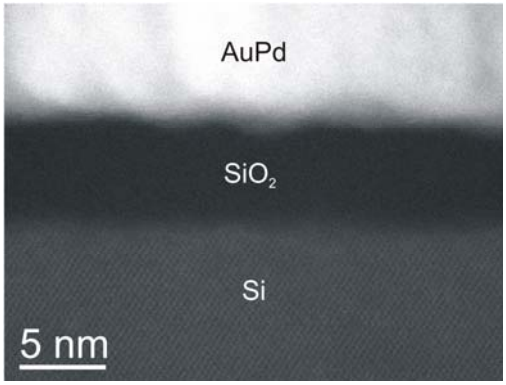



*Fig. 8. Section transverse STEM-HAADF d'un oxyde mince de $SiO_2$.*

### 3.3. Analyse chimique par spectroscopie EDX

Le principe physique de la spectroscopie EDX est le suivant : le faisceau électronique incident provoque l'émission d'électrons de cœur arrachés aux atomes constituant l'échantillon. Les électrons des couches externes repeuplent ensuite les niveaux de cœur, la désexcitation de l'atome s'accompagnant de l'émission des radiations caractéristiques des transitions électroniques et, par voie de conséquence, de la nature de l'élément. Les radiations émises sont dans la gamme des rayons X. Ces rayons X émis sont collectés par un détecteur à semiconducteur dispersif en énergie (Fig. 9).

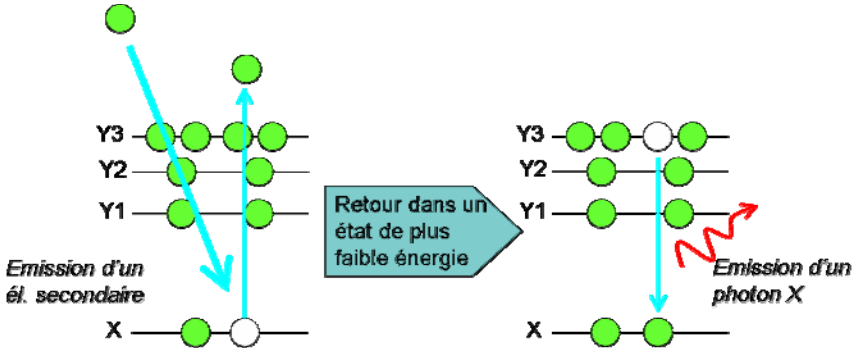



*Fig. 9. Principe physique de la spectroscopie EDX.*

Dans les conditions usuelles d'observation, l'épaisseur de la lame est faible en regard de la diffusion latérale du faisceau (absence de « poire d'interaction » comme dans le cas de la microscopie SEM) et on peut raisonnablement admettre que le volume analysé est le produit de l'épaisseur de la lame par la section de la sonde ou de la surface illuminée.

Comparativement au SEM, ce volume est donc beaucoup plus réduit, ce qui permet une meilleure localisation de l'analyse, mais offre un rapport signal/bruit plus faible.

Dans la pratique, les analyses EDX sont réalisées en mode STEM. En effet, dans ce mode, la sonde électronique focalisée sur la surface de l'échantillon est suffisamment fine pour permettre de réaliser des analyses localisées. De plus, le balayage permet l'acquisition de profils EDX très utiles pour caractériser des interfaces entre deux matériaux. Cependant, en raison de la position du détecteur, en dehors de l'axe optique du microscope et au-dessus de l'échantillon, il est nécessaire de basculer (« tilt ») l'échantillon d'environ 15° afin de maximiser la collection des photons X émis vers le détecteur et augmenter le rapport signal/bruit. En conséquence, si une interface à analyser dans l'échantillon n'est pas perpendiculaire à l'axe de rotation, sa localisation après un tilt de 15° sur le profil EDX est rendue plus délicate (Fig. 10).

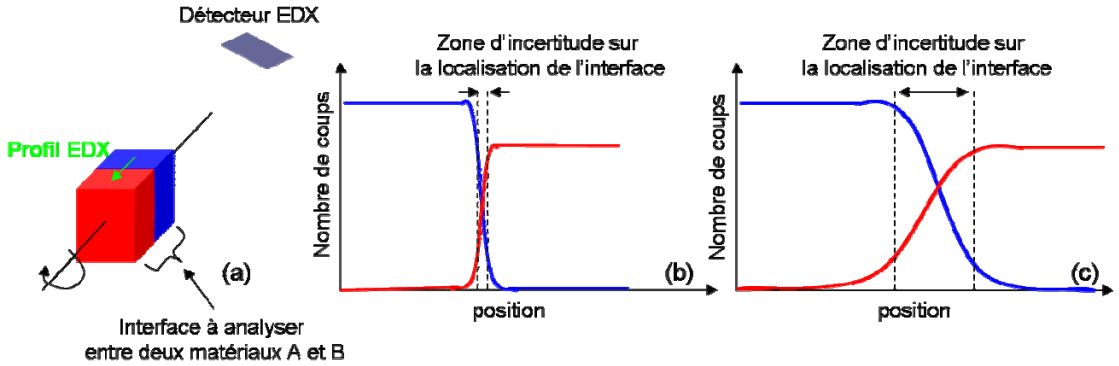



*Fig. 10. (a) Illustration de l'effet du tilt de 15° sur les profils EDX obtenus dans le cas où l'interface à analyser est perpendiculaire à l'axe de tilt (b) ou non (c). L'incertitude sur la localisation de l'interface sur le profil EDX est plus faible lorsque celle-ci est perpendiculaire à l'axe du tilt.*

## *4. Quelques mots sur la méthodologie d'analyses…*

Pour chacune des technologies mémoires étudiées dans les quatre chapitres à suivre, l'obtention d'images de bonne qualité et d'analyses pertinentes est souvent passée par le développement de « boucles d'optimisation » entre la préparation d'échantillon et l'observation des lames par TEM.
Une fois la préparation d'échantillon considérée comme satisfaisante, l'étude de la microstructure et de la chimie locale des couches minces intégrées dans les dispositifs mémoires a été menée en utilisant abondamment les modes d'imagerie HRTEM, STEM-HAADF et des profils EDX. On peut noter, enfin, que le calcul de transformées de Fourier locales à partir des images HRTEM a permis, dans de nombreux cas, de déterminer la direction de croissance de couches d'épaisseur nanométrique (ex : mesure de la texturation de l'oxyde tunnel des mémoires TA-MRAM).

# Références


- [All06] Allen L.J., Oxley M.P., Ishizuka K., « *Electron Microscope Cs Correction Using Iterative Wave-Function Reconstruction* », Microscopy and Analysis, vol. 20, no. 4, p. 15, 2006

- [Die03] Diebold A.C., Foran B., Kisielowski C., Muller D.A., Pennycook S.J., Principe E., Stemmer S., « *Thin Dielectric Film Thickness Determination by Advanced Transmission Electron Microscopy* », Microscopy and Microanalysis, vol. 9, no. 6, p. 493, 2003

- [Gon03] Gontard L.C., Dunin-Borkowski R.E., Hÿtch M.J., Ozkaya D., « *Delocalisation in images of Pt nanoparticles* », Journal Phys.: Conference Series, vol. 26, p. 292, 2006

- [Kle06] Klenov D.O., Stemmer S., « *Contributions to the contrast in experimental high-angle annular dark-field images* », Ultramicroscopy, vol. 106, no. 10, p. 889, 2006

- [Kuj06] Kujawa S., Freitag B., Hubert D., « *An Aberration Corrected (S)TEM Microscope for Nanoresearch* », FEI Company, Eindhoven, The Netherlands, 2006

- [Mac04] Mac Laren I., « *Imaging and thickness measurement of amorphous intergranular films using TEM* », Ultramicroscopy, vol. 99, no. 2-3, p. 103, 2004

- [Pri02] Principe E.L., Watson D.G., Kisielowski C., « *Advancements in the Characterization of Hyper-Thin Oxynitride Gate Dielectrics Through Exit Wave Reconstruction HRTEM and XPS* », Microelectronic Failure Analysis, p. 59, 2002

- [Qia06] Qian Z., Siegelin F., Tippelt B., Müller S., « *Localization and physical analysis of a complex SRAM failure in 90nm Technology* », Microelectronics Reliability, vol. 46, no. 9-11, p. 1558, 2006

- [Wan05] Wang Z., Kato T., Hirayama T., Kato N., Sasaki K., Saka H., « *Surface damage induced by focused-ion-beam milling in a Si/Si p–n junction cross-sectional specimen* », Applied Surface Science, vol. 241, no. 1-2, p. 80, 2005

- [Wil87] Willaine C., « *Initiation à la microscopie électronique par transmission. Minéralogie, sciences des matériaux* », Edition Broché, 1987

- [Wil96] Williams D.B., Carter C.B., « *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science* », Eds. Springer, 2nd ed., 2009

- [Zei] Zeiss, http://www.zeiss.de/C1256E4600307C70/EmbedTitelIntern/Article-EuropeanSemiconductor/$File/CarlZeiss_200503_Eurosemi_2.pdf

# Chapitre 1 : Mémoires à grille flottante EEPROM

## *1. Technologie mémoire EEPROM*

### 1.1. Concept du transistor à grille flottante (nMOS)

Un transistor à grille flottante, représenté selon la longueur de son canal sur la Fig. 1, possède deux grilles en silicium polycristallin (ou polysilicium) séparées par un diélectrique :

- La grille supérieure, appelée « grille de contrôle », est polarisée lors du fonctionnement du transistor.
- La grille inférieure, appelée « grille flottante », est totalement isolée électriquement, ce qui permet d'y stocker des charges électriques. Le potentiel de la grille flottante est imposé par le couplage capacitif relatif aux différentes capacités entourant la grille flottante ainsi que par la présence ou non de charges injectées à travers l'oxyde tunnel.
- L'isolation latérale de la grille flottante est assurée par des espaceurs.
- Le diélectrique séparant les deux grilles est appelé diélectrique inter-polysilicium (ou inter-poly). C'est un diélectrique multicouche constitué d'un empilement $SiO_2 - Si_3N_4 - SiO_2$ (Oxyde-Nitrure-Oxyde ou « ONO »). Il assure une bonne isolation tout en étant suffisamment fin pour permettre un fort couplage capacitif entre la grille de contrôle et la grille flottante. Ceci permet d'optimiser les performances de la cellule.

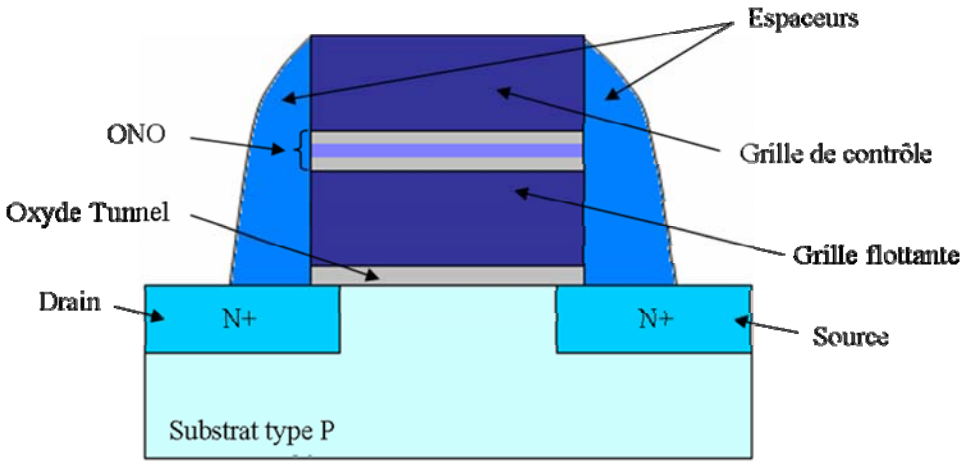



*Fig. 1. Coupe d'un transistor à grille flottante selon la longueur du canal (cas d'un transistor à canal n ou nMOS).*

La Fig. 2 présente le schéma électrique équivalent d'un transistor nMOS à grille flottante. Dans la suite, toutes les équations et explications correspondent au cas d'un transistor nMOS (canal de type n formé dans un substrat de type p).

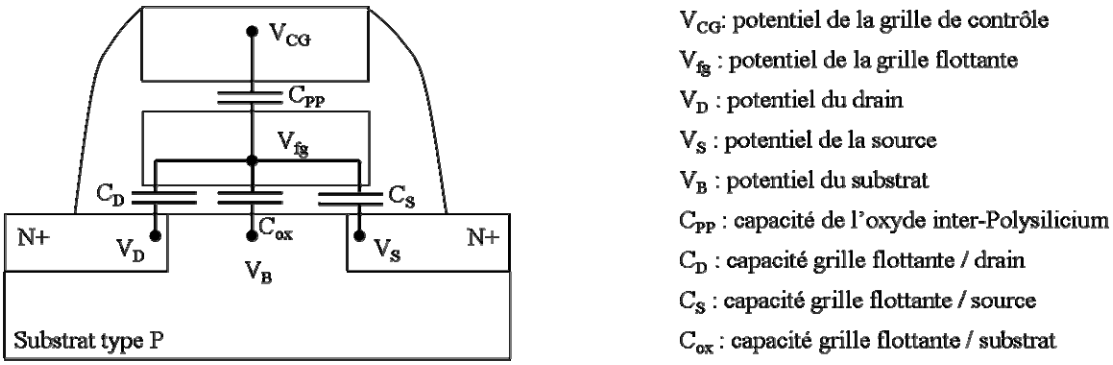



*Fig. 2. Schéma électrique équivalent du transistor nMOS à grille flottante et notations associées.*

A partir de ce modèle, on peut exprimer la tension de la grille flottante, $V_{fg}$, en fonction de sa charge, $Q_{fg}$, et des potentiels appliqués sur les différentes zones du transistor :

$$V_{fg} = \alpha_D \cdot V_D + \alpha_S \cdot V_S + \alpha_{ox} \cdot V_B + \alpha_{pp} \cdot V_{CG} + \frac{Q_{fg}}{C_{tot}}$$

Les facteurs « $\alpha_i$ » désignent les coefficients de couplage de la grille flottante aux autres potentiels de la structure :

$$\alpha i = \frac{C_i}{C_{tot}} \text{ avec } C_{tot} = C_{PP} + C_{ox} + C_D + C_S$$

Lorsque la source et le substrat sont reliés à la masse, et que la polarisation de drain est faible, on obtient :

$$V_{fg} = \alpha_{pp} \cdot V_{CG} + \frac{Q_{fg}}{C_{tot}}$$

Il apparaît donc que le potentiel de la grille flottante dépend directement de la tension de la grille de contrôle et de la charge stockée dans la grille flottante. La Fig. 3 donne une représentation schématique du diagramme de bandes de la cellule mémoire, soit dans l'état écrit (*i.e.* sans charges injectées dans la grille flottante), soit dans l'état effacé (*i.e.* électrons injectés dans la grille flottante). La présence d'électrons dans la grille flottante induit un champ électrique dans l'oxyde tunnel et provoque un déplacement de la tension de seuil $V_T$ du transistor.

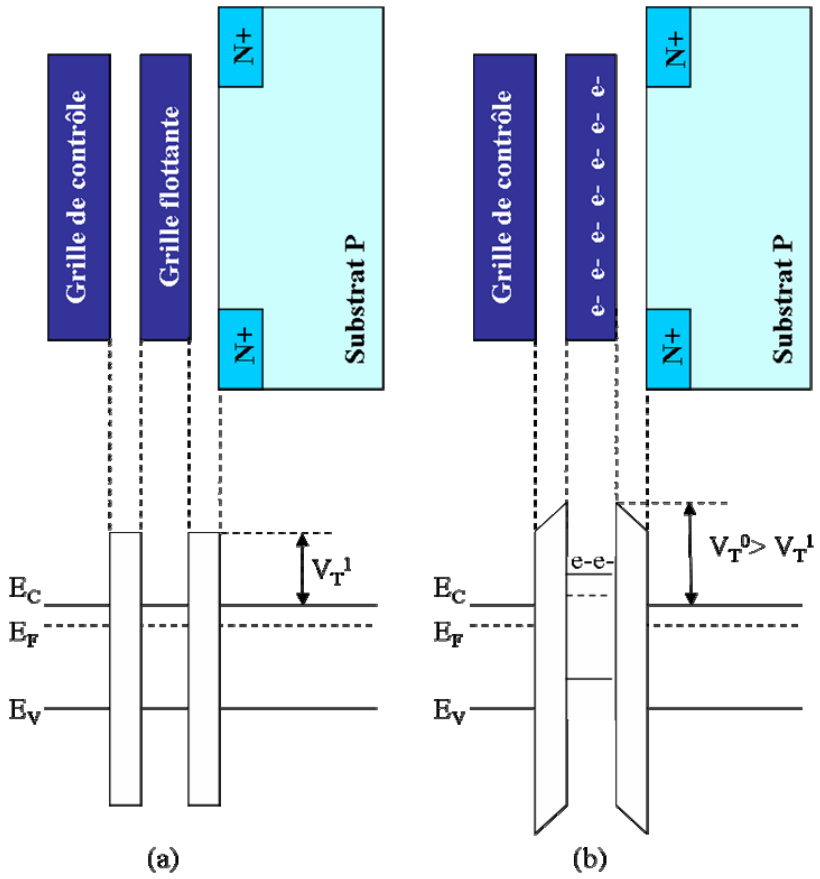



*Fig. 3. Diagramme de bandes d'un transistor à grille flottante nMOS (a) lorsque la grille flottante n'est pas chargée (état « écrit » 1) et (b) après injection d'électrons dans la grille flottante (état « effacé » 0).*

Le seuil d'inversion du canal du transistor est contrôlé par la valeur du champ électrique qui règne dans l'oxyde tunnel et par conséquent par le potentiel de la grille flottante. Si on note $V_{fg}^T$, le potentiel de la grille flottante permettant d'atteindre le seuil d'inversion et $V_{CG}^T$, la tension de seuil vue depuis la grille de contrôle, on a alors :

$$V_{CG}^T(Q_{fg}) = \frac{1}{\alpha_{pp}} V_{fg}^T - \frac{Q_{fg}}{\alpha_{pp} \cdot C_{tot}}$$

Contrairement à $V_{CG}^T$, la valeur de $V_{fg}^T$ est indépendante de l'état de charge de la grille flottante, puisqu'il faut toujours la même différence de potentiel entre la grille flottante et le canal pour atteindre le seuil d'inversion. Par conséquent, le déplacement de la tension de seuil $\Delta V_T$ correspondant à une variation de charge $\Delta Q_{fg}$ sur la grille flottante est donnée par :

$$\Delta V_T = V_{CG}^T(Q_{fg1}) - V_{CG}^T(Q_{fg0}) = \frac{\Delta Q_{fg}}{C_{pp}}$$

Le déplacement de la tension de seuil $\Delta V_T$, nécessaire pour une bonne discrimination des états écrit et effacé du transistor, doit être supérieur à environ 3 V.

La Fig. 4 illustre la méthode utilisée pour lire l'état d'un transistor après les opérations d'écriture et d'effacement. Pour cela, on applique une tension de lecture $V_{CG_lec}$ sur la grille de contrôle. Lorsque la charge stockée est $Q_{fg1}$, le transistor est passant. Si la charge stockée est égale à $Q_{fg0}$, le transistor est bloqué. En mesurant le courant entre le drain et la source $I_{DS}$ pour une tension de grille de contrôle préalablement définie, il est donc possible de déterminer l'état du transistor.

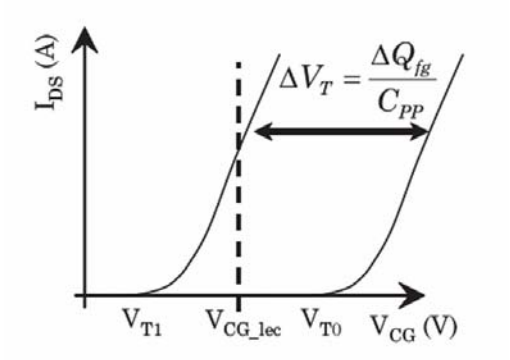



*Fig. 4. Caractéristiques $I_{DS}(V_{CG})$ (courant drain-source en fonction de la tension de grille flottante) pour deux charges différentes dans la grille flottante. L'opération de lecture du transistor est effectuée en polarisant la grille de contrôle à $V_{CG_lec}$* [Rég07].

## 1.2. Fonctionnement d'une cellule mémoire EEPROM

La mémoire EEPROM (Electrically Erasable Programmable Read Only Memory) repose sur le fonctionnement d'un transistor à grille flottante qui vient d'être décrit. L'effacement est assuré électriquement contrairement aux mémoires EPROM de la génération précédente dans lesquelles il était assuré par une illumination de rayonnements ultraviolets. La Fig. 5 donne une représentation schématique d'une cellule mémoire EEPROM conventionnelle. Cette cellule est constituée d'un transistor de sélection et d'un transistor à grille flottante servant au stockage de l'information et appelé transistor d'état. L'écriture et l'effacement de la cellule mémoire se fait, respectivement, par extraction ou injection d'électrons dans la grille flottante, par courant Fowler-Nordheim [Fow28]. Ces opérations sont effectuées dans la « zone tunnel » où l'oxyde d'isolation entre le canal et la grille flottante présente une épaisseur très faible permettant un passage des porteurs de charge par effet tunnel.

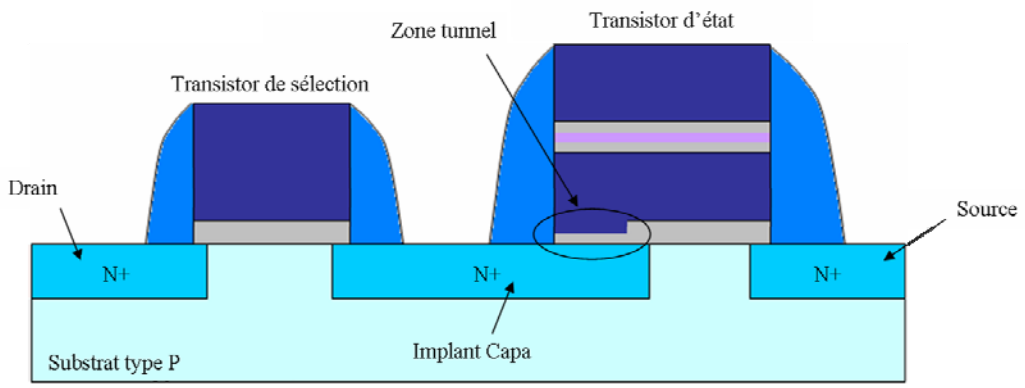



*Fig. 5. Coupe schématique d'une cellule mémoire EEPROM (transistors nMOS).*

Pour injecter des électrons dans la grille flottante, une impulsion de tension d'environ 12 à 15 V est appliquée sur la grille de contrôle du transistor d'état ($V_{CG}$)**.** Le drain, la source et le substrat du transistor d'état sont connectés à la masse et le transistor de sélection est passant ($V_{CGsel}$ = 3 V). Durant cette impulsion, le champ électrique à travers l'oxyde tunnel augmente jusqu'à permettre l'injection d'électrons par effet Fowler-Nordheim dans la grille flottante. Ceci a pour conséquence une augmentation de la tension de seuil de la cellule : la cellule mémoire est effacée (opération de « reset », état « 0 »).

Pour l'opération d'écriture, le drain du transistor d'état est polarisé positivement (12 à 15 V) et le champ électrique aux bornes de l'oxyde le plus fin induit un courant tunnel de type Fowler-Nordheim. Dans ce cas, les électrons sont extraits de la grille flottante vers le drain, ceci entraînant une diminution de la quantité de charges dans la grille flottante et par conséquent une diminution de la tension de seuil : la cellule mémoire est écrite (opération de « set », état « 1 »).

On appelle « fenêtre de programmation » de la cellule la différence entre les tensions de seuil des états écrit et effacé. Généralement, cette fenêtre est de l'ordre de 4 V pour les cellules EEPROM conventionnelles. Il est à noter que pendant l'écriture, la polarisation du drain du transistor d'état est appliquée via le transistor de sélection. De ce fait, il faut que ce transistor présente une résistance de canal la plus faible possible de manière à ce que la tension appliquée sur le transistor d'état soit la plus proche de celle du drain du transistor de sélection. Le potentiel appliqué sur la grille du transistor de sélection est donc porté à 3 V pendant cette opération. La Fig. 6 résume les conditions de polarisation d'une cellule mémoire EEPROM en effacement (Fig. 6a) et en écriture (Fig. 6b).

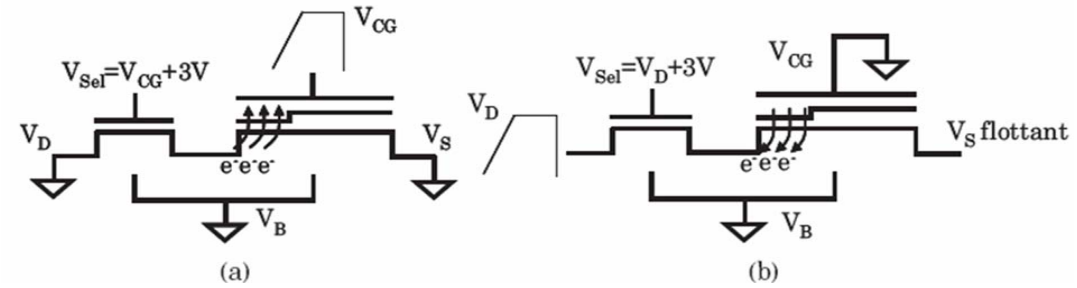



*Fig. 6. Conditions de polarisation d'une cellule mémoire EEPROM lors des phases d'effacement (a) et d'écriture (b)* [Rég07].

## 1.3. Fiabilité des mémoires EEPROM

La fiabilité a toujours été l'une des principales préoccupations liée au développement des technologies de mémoires non volatiles. La fiabilité d'une cellule mémoire repose sur deux caractéristiques essentielles :

- La rétention qui correspond à l'aptitude de la cellule à conserver l'information le plus longtemps possible ;
- L'endurance, la cellule mémoire devant également être capable de supporter un grand nombre de cycles d'écriture/effacement ($\approx 10^5$ à $10^6$ cycles) tout en assurant une discrimination des deux états logiques.

### 1.3.1. Test de rétention des cellules EEPROM

Dans le cas des mémoires EEPROM, la rétention correspond à l'aptitude de la cellule à conserver la charge injectée dans la grille flottante. Typiquement, la spécification définie par les fabricants de mémoires non volatiles est une rétention de 10 ans à 85°C.

Concrètement, pour appréhender la rétention d'une mémoire EEPROM, on mesure la dérive dans le temps de la tension de seuil de la cellule programmée initialement dans un état écrit ou effacé (Fig. 7). On définit le temps de rétention comme le temps au bout duquel la cellule a perdu 20% de la charge stockée à l'instant initial.

Pour limiter la durée du test, les pertes de charges sont activées thermiquement par des recuits (« bake »). Il existe deux types de pertes de charges impliquant des mécanismes soit intrinsèques à l'oxyde, soit extrinsèques.

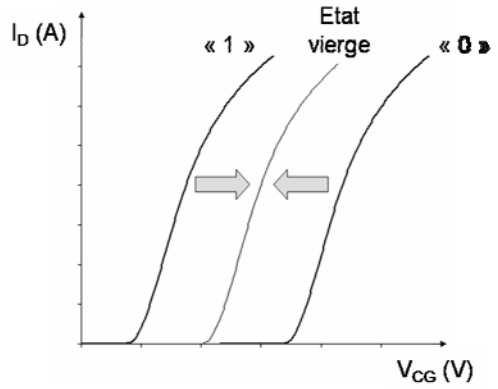



*Fig. 7. Fermeture de la fenêtre de programmation lors du test de rétention* [Ler08].

Les mécanismes intrinsèques sont liés aux propriétés fondamentales des diélectriques et concernent donc la majorité des cellules d'un plan mémoire. Les mécanismes extrinsèques sont, quant à eux, liés à la présence de contaminants autour de la grille flottante ou à des défauts apparaissant dans l'oxyde tunnel après un grand nombre de cycles d'écriture/effacement. Les cellules impactées sont considérées comme défectueuses, car elles perdent plus de charges que les autres cellules du plan mémoire soumises aux mêmes conditions. La perte de charges extrinsèque est généralement mise en évidence par des tests de cyclage et de rétention à température ambiante, les températures élevées pouvant, dans certains cas, avoir un effet curatif des défauts générés lors du cyclage.

### 1.3.2. Test d'endurance des cellules EEPROM

Comme cela a déjà mentionné, l'endurance caractérise l'aptitude des cellules à supporter un grand nombre de cycles d'écriture/effacement sans perdre l'information stockée. Ddes cycles répétés dégradent fortement les performances des cellules mémoires en altérant l'oxyde tunnel à travers lequel transitent les charges entre le drain et la grille flottante. Le courant qui traverse cet oxyde tunnel peut créer des pièges à l'interface et/ou dans le volume de l'oxyde, ainsi qu'une accumulation de charges fixes dans l'oxyde. Les principales conséquences de ce type de sollicitation électrique sont :

- Une dégradation des caractéristiques électriques du transistor à grille flottante avec une diminution de la mobilité des électrons et du courant de drain. Ceci peut provoquer une lecture erronée.
- Une fermeture de la fenêtre de programmation, des charges piégées dans l'oxyde diminuant la transparence tunnel par effet d'écrantage. Les courants tunnel de programmation diminuent alors entraînant une réduction de la charge stockée dans la grille flottante et, par voie de conséquence, une réduction de la largeur de la fenêtre entre les états écrit « 1 » et effacé « 0 ».
- Claquage de l'oxyde tunnel : les pièges créés sont de plus en plus nombreux et provoquent à terme le claquage diélectrique de l'oxyde tunnel.

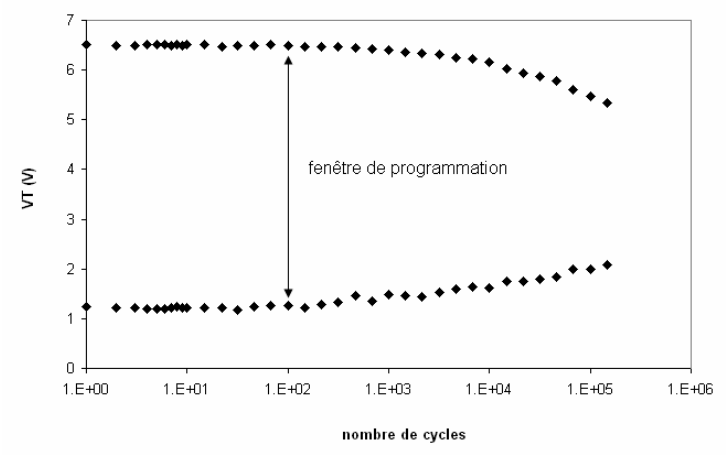



*Fig. 8. Illustration de la fermeture de la fenêtre de programmation entre les états écrit et effacé suite au cyclage d'une cellule EEPROM [Ler08].*

## 1.4. Limites de miniaturisation du transistor à grille flottante

Les dimensions du transistor à grille flottante suivent les lois de réduction de taille des technologies CMOS conventionnelles. Cependant, les spécifications en rétention et en endurance des mémoires EEPROM ne permettent pas une réduction aussi drastique de l'épaisseur de l'oxyde intégré dans la cellule. Par ailleurs, il existe une autre limitation directement liée à la taille de la grille flottante : le nombre minimum d'électrons stockés nécessaire à la discrimination des deux états logiques. Ce nombre d'électrons, qui est de l'ordre de 20 000 pour les technologies 0,13 µm, est estimé à quelques centaines pour les technologies les plus avancées (*e.g.* 65 nm). Ceci peut entraîner des problèmes importants en termes de fiabilité [Del04]. Des études ont montré que, dans les dispositifs à peu d'électrons, le chargement ou déchargement de la grille flottante se fait de manière aléatoire [Mol04], entrainant des dispersions dans les caractéristiques électriques.
Néanmoins, à court terme, les limitations de la miniaturisation du transistor à grille flottante sont essentiellement attribuées aux réductions d'épaisseur des différents oxydes entourant la grille flottante et en particulier l'oxyde tunnel. En effet, afin de garantir les spécifications en rétention, l'épaisseur de cet oxyde doit être suffisamment grande pour éviter un écoulement de charges par un effet tunnel non contrôlé. La rétention des cellules à grille flottante a fait l'objet de nombreuses études : il en ressort que la limite de l'épaisseur d'oxyde tunnel pour garantir 10 ans de rétention à 85°C est estimée à environ 6 nm [Lai98]. Cependant, même si une épaisseur d'oxyde de 6 nm semble suffisante pour garantir le bon fonctionnement de la mémoire, les dégradations induites au sein de l'oxyde tunnel nécessitent d'augmenter cette épaisseur.

La Fig. 9 illustre les principales conséquences des dégradations que peut subir l'oxyde : le claquage, le quasi-claquage et le SILC :

- Le claquage correspond à une destruction locale de l'oxyde, celui-ci ne jouant plus son rôle de diélectrique. On observe alors de très forts courants pour des tensions faibles, c'est la dégradation ultime de l'oxyde.

- Le quasi-claquage est caractérisé par une augmentation du courant à faibles champs électriques. A forts champs électriques, l'oxyde conserve un comportement de type Fowler-Nordheim. C'est une dégradation locale et plusieurs quasi-claquages peuvent se produire avant le claquage final [Bri97].
- Le troisième type de courant est le courant de type SILC (Stress Induced Leakage Current). Il est attribué à la création de charges positives dans l'oxyde qui permettent aux électrons de traverser l'oxyde tunnel par un mécanisme tunnel assisté par pièges [Mas82] ou à la génération de charges positives à l'interface $Si/SiO_2$, qui produisent un abaissement local de la barrière tunnel à franchir [Oli88].

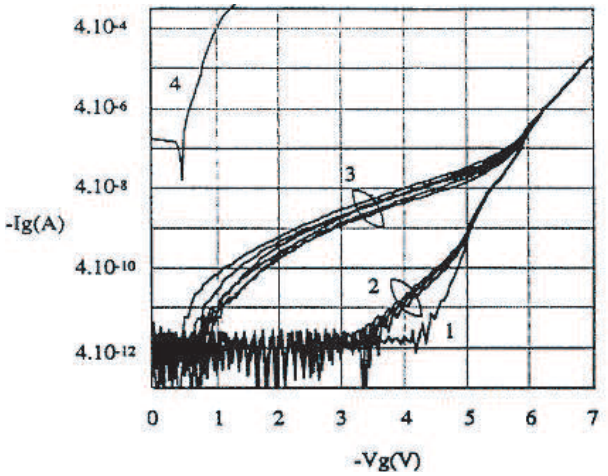



*Fig. 9. Représentation des trois types de courants de fuite que l'on peut observer pour des oxydes très minces. On distingue les régimes de claquage (4), quasi-claquage (3) et SILC (2). La courbe (1) correspond au courant Fowler-Nordheim d'une cellule vierge [Bri97].*

## 2. Etude par TEM de la dégradation de cellules EEPROM après cyclage

Comme nous venons de le voir dans la première partie, l'oxyde tunnel est soumis à de forts champs électriques (supérieurs à 10 $MV.cm^{-1}$) lors des phases de programmation et la succession de sollicitations électriques dynamiques lors du cyclage peut provoquer des dégradations irréversibles de l'oxyde tunnel. Ces dégradations présentent une « signature » électrique caractéristique, mais leur origine physique reste encore mal connue.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons donc caractérisé, par microscopie électronique en transmission TEM, l'évolution des dégradations subies par une cellule EEPROM en fonction du nombre de cycles d'écriture/effacement, de la température et des tensions d'écriture et d'effacement utilisées. Le plan d'expérience suivi est présenté sur la Fig. 10a.

Les structures dont ont été extraites les lames TEM n'étaient pas des mémoires EEPROM de produits, mais des matrices mémoires intégrées dans les lignes de découpe et servant uniquement au test (TEG, Test Elementary Group). Au sein de cette matrice, les cellules

sont associées par paire et seule la paire centrale, qui a fait l'objet de notre étude, était connectée électriquement (Fig. 10c). Des lames TEM, découpées par FIB, ont été extraites au niveau d'une paire de cellules (« odd » et « even ») partageant le même contact de drain (Fig. 10d). Seule la cellule « odd » était cyclée, la cellule « even » servant de référence.

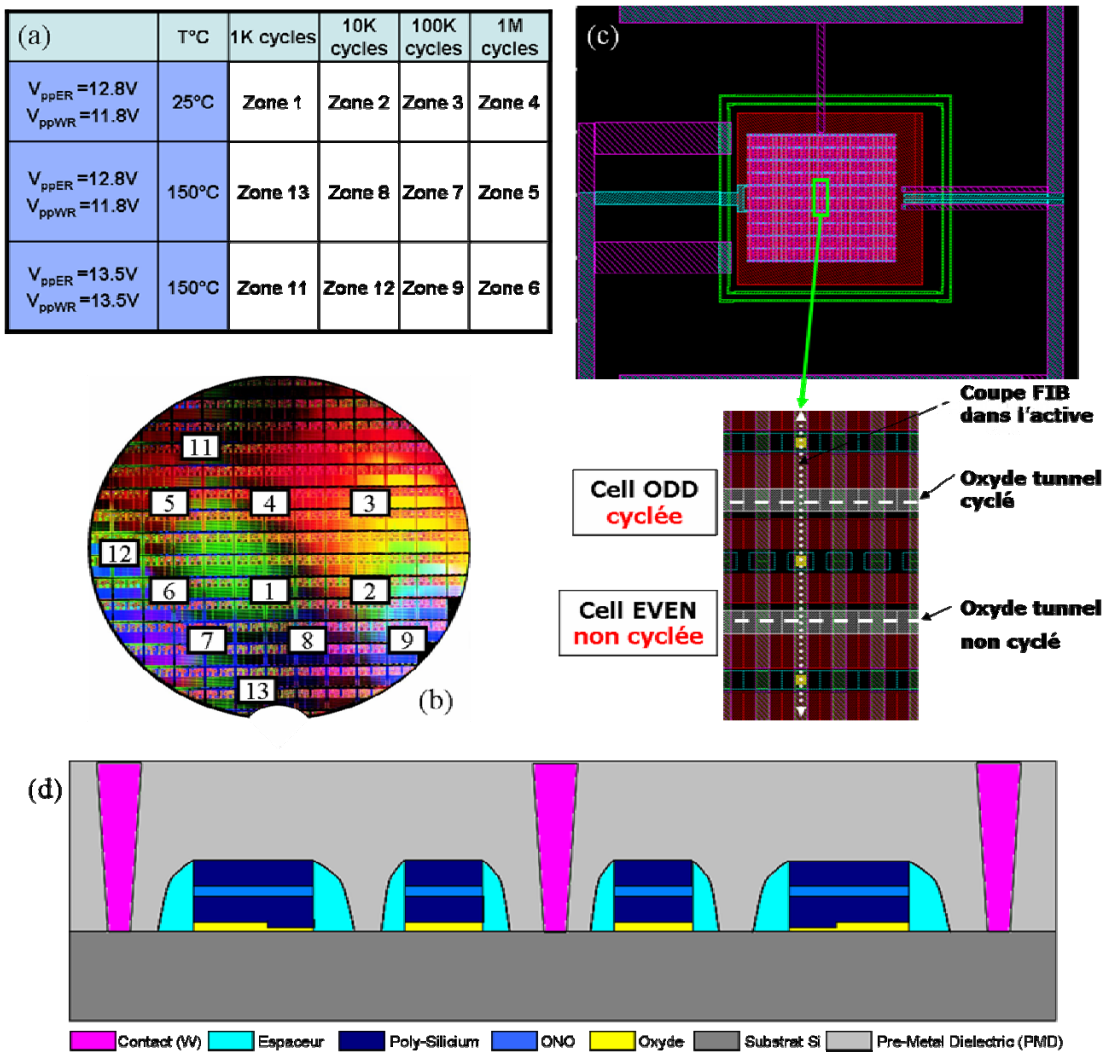



*Fig. 10. (a) Tableau indiquant la localisation de cellules EEPROM testées sur un même wafer (b) en fonction de différents paramètres (nombre de cycles, tension d'effacement $V_{ppER}$, tension d'écriture $V_{ppWR}$, température) ; (c) schéma en vue de dessus de la structure comprenant les cellules testées. Il s'agit d'une matrice de cellules associées par paires (« odd » et « even »), dont une seule, au centre, est connectée électriquement. Seule la cellule « odd » était cyclée, la cellule « even » servant de référence. (d) Coupe schématique transverse passant par ces deux cellules.*

## 2.1. Première analyse de cellules EEPROM cyclées à température ambiante

### 2.1.1. Etude de cellules ayant subi $10^3$ cycles d'écriture/effacement

En tout premier lieu, une cellule EEPROM cyclée $10^3$ fois à température ambiante a été analysée. Pour ce nombre de cycles, aucun défaut n'était attendu, la cellule étant encore parfaitement fonctionnelle à l'issue du test. Une section transverse TEM représentant cette cellule, perpendiculairement à la grille de polysilicium, est présentée sur la Fig. 11.

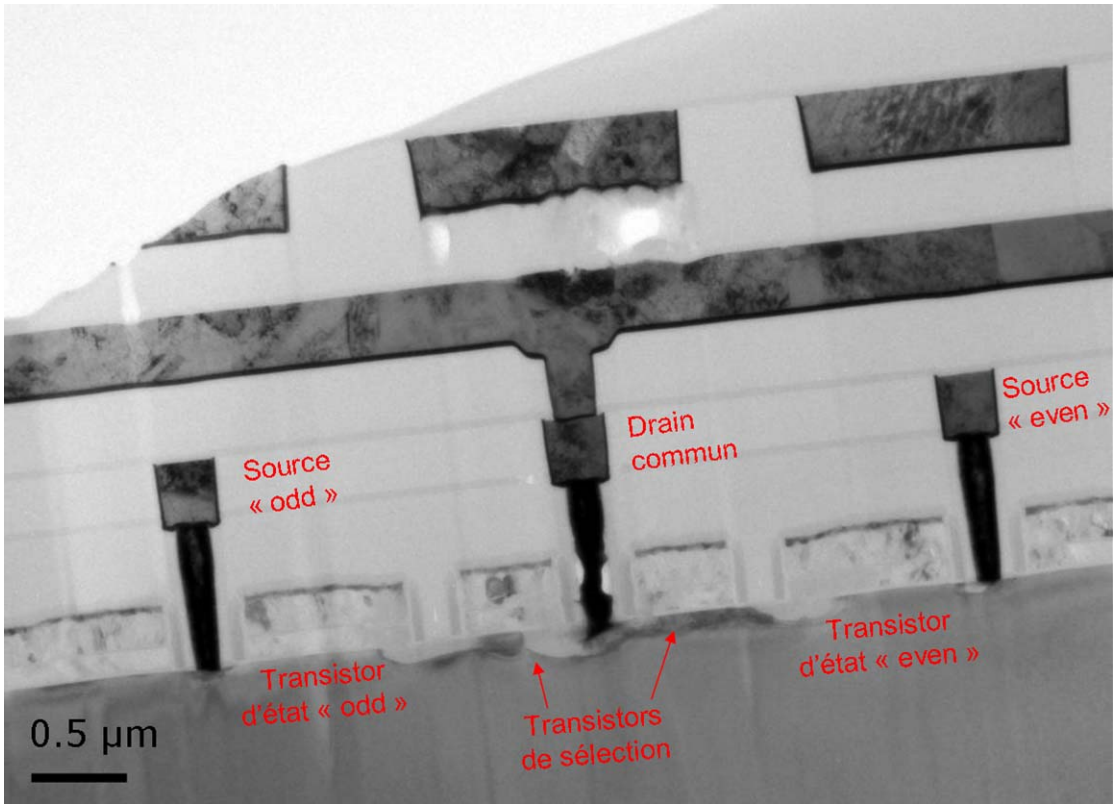



*Fig. 11. Section transverse TEM de deux cellules EEPROM « odd » et « even ». Seule la cellule « odd » a subi $10^3$ cycles d'écriture/effacement.*

Sur la section transverse TEM présentée sur la Fig. 11, on constate la présence de cavités au niveau du drain ainsi qu'un contraste anormal dans le silicium du substrat entre les transistors de sélection et d'état. Cette observation est faite sur les cellules « odd » comme « even ». Il est également important de noter que des observations similaires ont été faites sur plusieurs échantillons de ce type. Il ne s'agit donc pas d'un cas isolé. A plus fort grandissement (Fig. 12), on observe que le silicium situé entre les deux transistors est amorphe et que l'oxyde tunnel n'est plus discernable de la couche de polysilicium supérieur et du substrat de silicium sous-jacent.

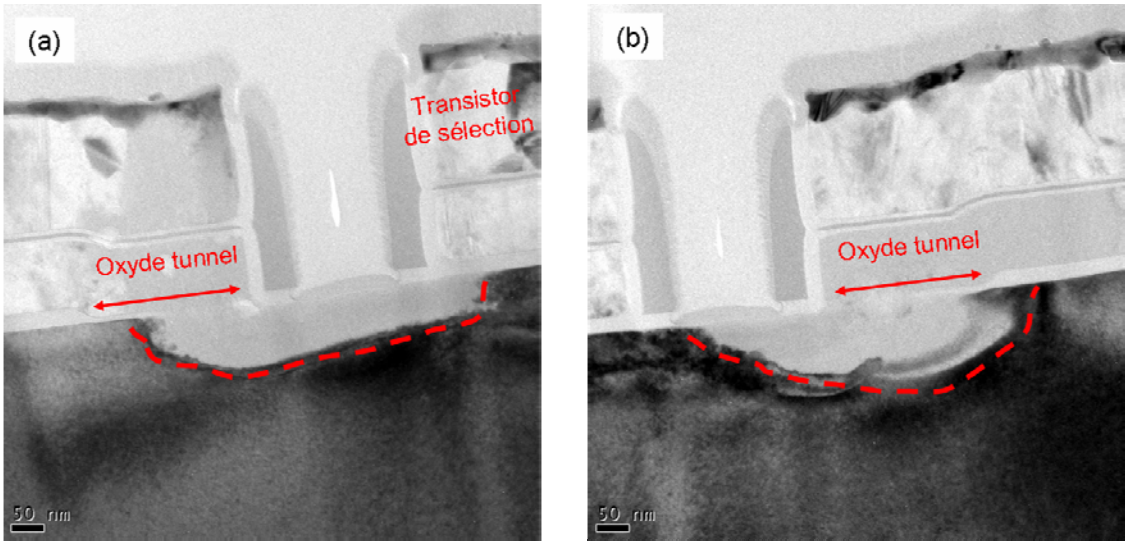



*Fig. 12. Sections transverses TEM des cellules « odd » (a) et « even » (b), centrées sur les régions de silicium amorphe (soulignées en rouge) présentes entre l'oxyde tunnel et le transistor de sélection.*

Les sections transverses TEM présentées sur la Fig. 13 confirment la présence de cavités au niveau du contact métallique sur le drain commun (Fig. 13b). De plus, la zone à l'aplomb du contact est extrêmement dégradée, une large région du silicium étant amorphe (en particulier dans la direction du transistor « odd »).

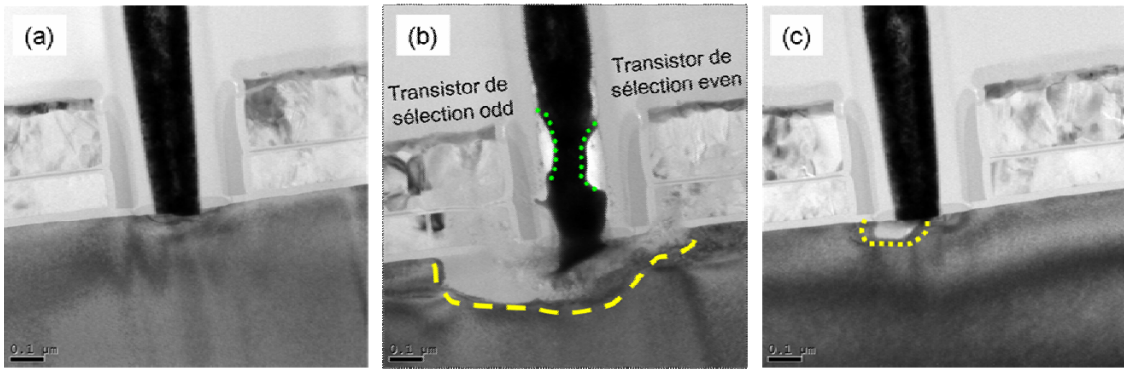



*Fig. 13. Sections transverses TEM des contacts : (a) source de la cellule « odd », (b) drain commun et (c) source de la cellule « even ».*

On constate, enfin, que le contact sur la source de la cellule « odd » est parfaitement intègre contrairement à celui de la cellule « even » présentant une petite zone de silicium amorphe à sa base (Fig. 13c).

Ces résultats sont globalement assez déroutants, ceci pour plusieurs raisons :

- Les dégradations observées sont plus importantes sur la cellule « even » vierge que sur la cellule « odd » cyclée ;

- Il est difficile d'envisager que le passage du courant lors des cycles d'écriture/effacement puisse être à l'origine d'une telle dégradation du contact de drain commun et du substrat de silicium à l'aplomb de ce contact ;
- Il est impossible que le dispositif soit encore fonctionnel dans cet état.

### 2.1.2. Hypothèses sur l'origine des défauts observés

Deux hypothèses peuvent être proposées pour expliquer ces résultats surprenants :

- Hypothèse no. 1 : le testeur automatique sous pointes génère des impulsions de courant ou des tensions parasites à la fin du cyclage qui dégradent les cellules mémoires ;
- Hypothèse no. 2 : la préparation des lames TEM par FIB peut être elle-même à l'origine de la création de ces défauts. En effet, seules deux cellules sont connectées électriquement. Le plot de connexion de drain commun se situant quasiment à l'aplomb des cellules (contrairement aux plots de connexion des sources « odd » et « even » davantage déportés), celui-ci peut collecter les charges produites à la surface de l'échantillon pendant la découpe FIB (phénomène de « wafer charging »). Il est ensuite envisageable que le courant de charges ainsi créées s'écoule par les contacts (et notamment le contact de drain) et dégrade les cellules.

Afin de vérifier l'hypothèse no. 1, une nouvelle analyse TEM a été menée sur une cellule testée « manuellement » après cyclage et certifiée fonctionnelle. Ainsi, si les analyses TEM révèlent encore la présence de dégradations importantes, elles seront nécessairement dues à la préparation FIB et l'hypothèse 1 pourra être écartée. La Fig. 14 présente la section transverse TEM obtenue.

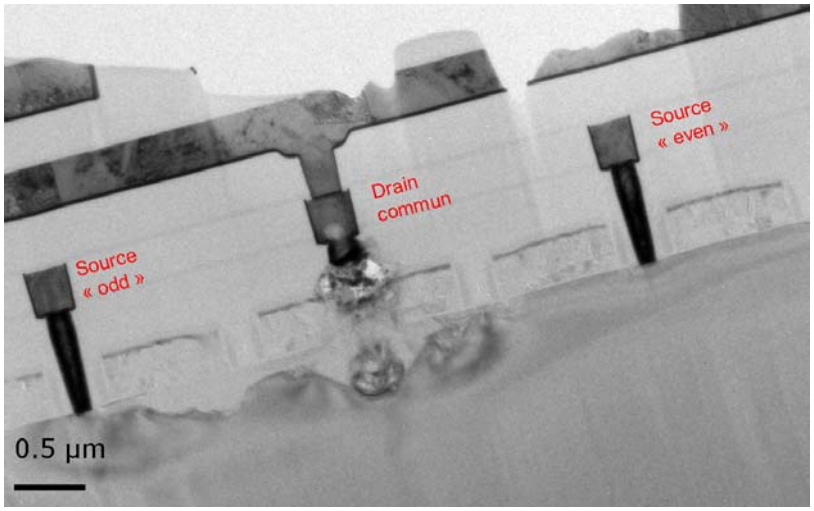



*Fig. 14. Section transverse TEM d'une cellule ayant subi $10^4$ cycles d'écriture/effacement. Cette cellule a été certifiée fonctionnelle après un test manuel.*

Comme le montre la Fig. 14, d'importantes dégradations sont observées : destruction du contact de drain commun ; amorphisation du silicium entre le contact de drain commun et le transistor d'état de la cellule « odd » ; disparition de l'oxyde tunnel de la cellule « odd ». Dans ces conditions, la cellule ne peut être fonctionnelle et l'hypothèse no. 1 peut donc être écartée. La préparation des lames par FIB semble donc être responsable des dégradations observées.
Afin de confirmer ou infirmer l'hypothèse no. 2, une lame TEM a été préparée selon le même mode opératoire sur une cellule EEPROM non cyclée (Fig. 15).

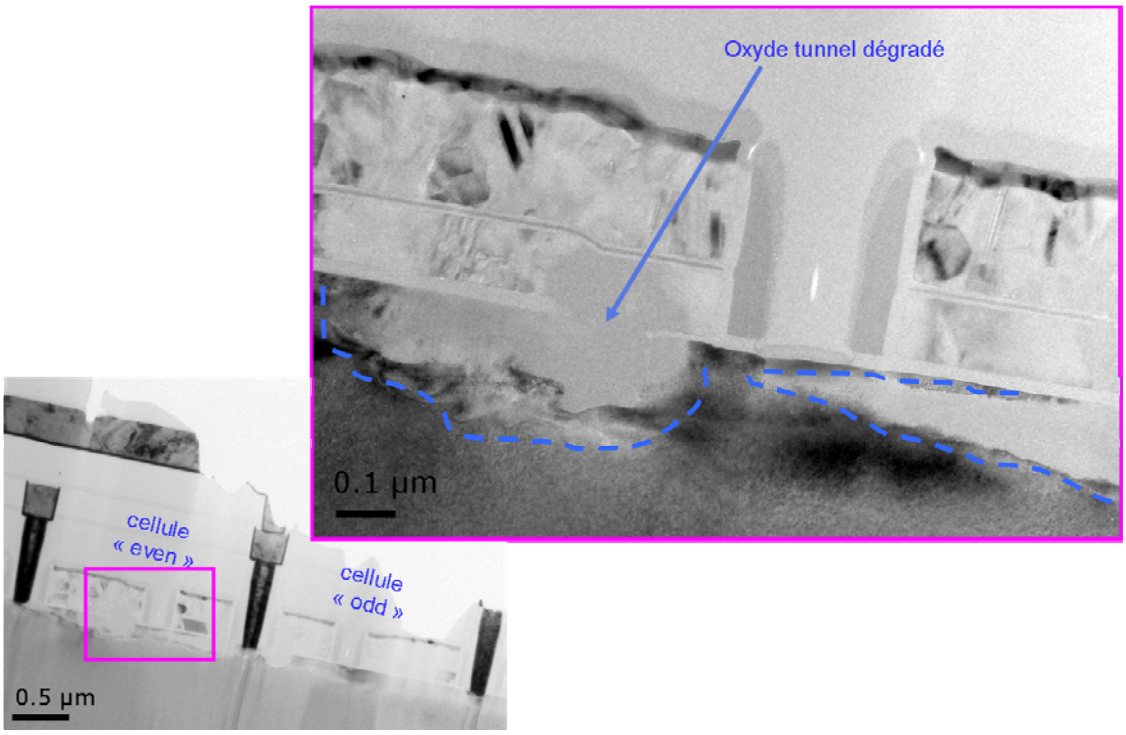



*Fig. 15. Section transverse TEM d'une cellule non cyclée préparée par FIB.*

On constate à nouveau de fortes dégradations sur les sections transverses TEM. Le substrat de silicium est amorphe sous les transistors de sélection et d'état et une destruction partielle de l'oxyde tunnel est observée. En revanche, dans ce cas précis, les défauts sont créés préférentiellement du côté de la cellule « even », ceci soulignant le caractère aléatoire des dégâts occasionnés par la découpe FIB.

### 2.1.3. Modification du protocole de préparation par FIB des lames TEM

Les résultats précédents semblent montrer que la préparation FIB est bien à l'origine des dégradations observées. Pour valider l'hypothèse no. 2, une nouvelle lame a été préparée par FIB, sur une cellule EEPROM non cyclée, en suivant un nouveau mode opératoire : préalablement à la découpe par FIB, un décapage par la face avant (ou « déprocessing ») a été effectué jusqu'au niveau des contacts. Une attaque plasma a tout d'abord permis

d'enlever les couches de $SiO_2$ et de $Si_3N_4$ formant la couche protectrice de passivation, puis un polissage mécanique a permis d'atteindre les contacts. De cette manière, les plots de connexion et les pistes de métal les reliant aux trois contacts de la structure étudiée ont été coupés, ceci supprimant l'effet d'antenne ou évitant l'écoulement de charges liées à la découpe FIB.
La Fig. 16 présente une section transverse TEM obtenue dans les conditions qui viennent d'être détaillées. Contrairement aux cas précédents, aucune dégradation manifeste n'est observée et les oxydes tunnel semblent parfaitement intègres sur toute leur longueur.

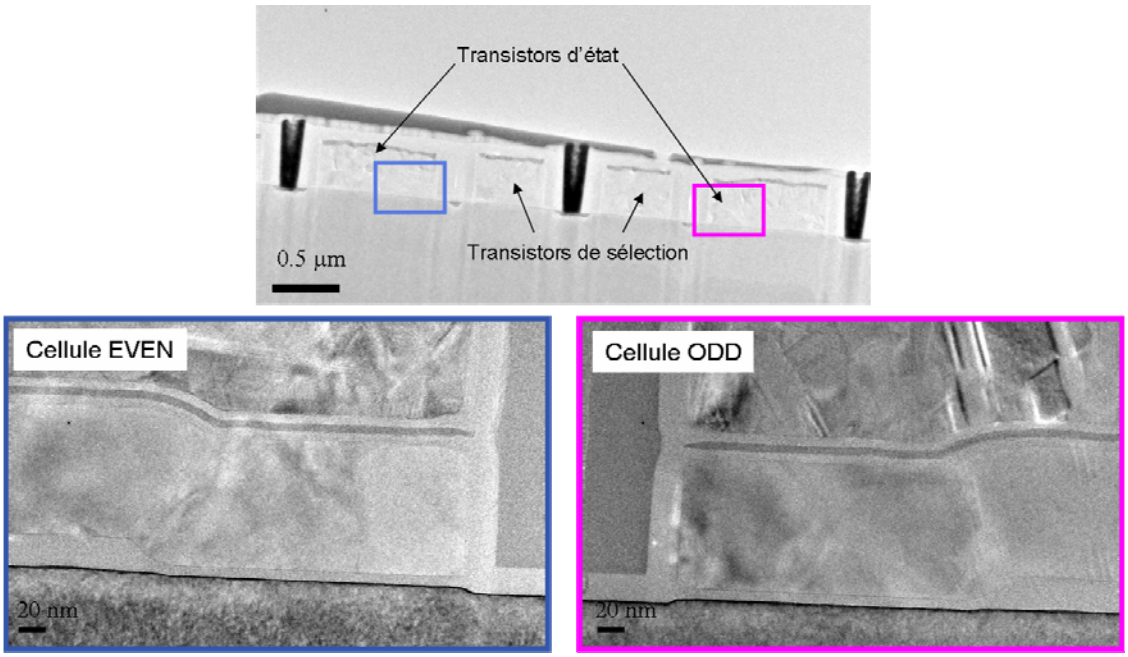



*Fig. 16. Sections transverses TEM d'une cellule non cyclée découpée par FIB et ayant préalablement subi un décapage jusqu'au niveau des contacts.*

La suppression du lien physique entre les plots de connexion et les contacts permet manifestement de résoudre les problèmes de dégradation induite par la préparation FIB. Néanmoins, il était nécessaire d'appréhender le moment critique de la préparation. Pour cela, une nouvelle lame TEM a été découpée par FIB dans une cellule EEPROM non cyclée et ayant subi un décapage par la face avant. La seule différence par rapport au protocole précédent est que la surface de l'échantillon a été exposée à des faisceaux électroniques et ioniques préalablement au décapage par la face avant et à la découpe par FIB. Les conditions d'exposition étaient celles utilisées habituellement pour le repérage des structures avant la découpe FIB.
Les sections transverses TEM présentées sur la Fig. 17 démontrent sans ambiguïté la présence de zones de silicium amorphe sous les transistors d'état ainsi que de fortes dégradations des oxydes tunnel des cellules « odd » et « even ». Ainsi, l'origine des dégradations peut être incontestablement attribuée à l'écoulement de charges lors du repérage des structures par SEM et FIB, préalablement à la découpe.

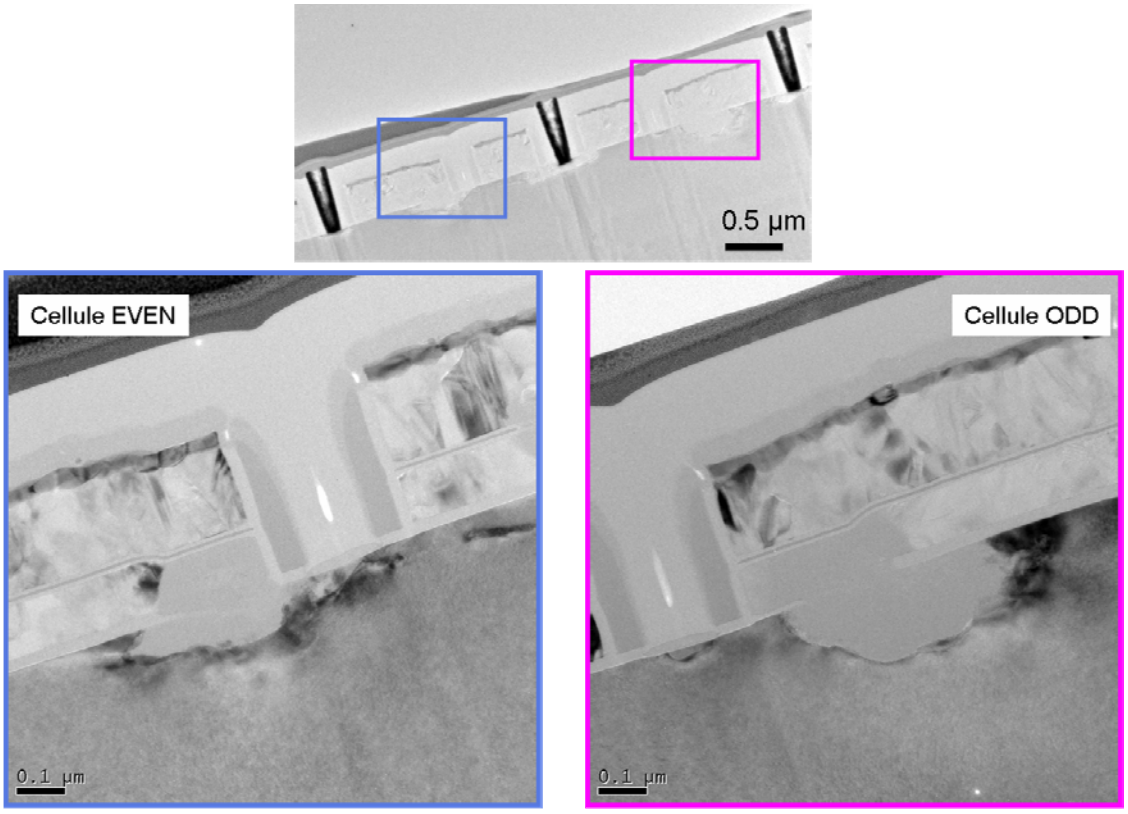



*Fig. 17. Sections transverses TEM d'une cellule EEPROM non cyclée dont la surface a été irradiée sous faisceaux électronique et ionique préalablement au décapage des couches supérieures et à la découpe par FIB.*

## 2.2. Seconde analyse de cellules EEPROM cyclées à température ambiante

Toute l'étude présentée dans la section 2.1. a permis d'optimiser la préparation des lames pour les observations par microscopie électronique en transmission. Ainsi, l'analyse de cellules EEPROM cyclées a été reprise en tirant les enseignements des expériences précédentes. Une nouvelle lame TEM a donc été préparée sur une cellule ayant subi $10^6$ cycles d'écriture/effacement à température ambiante (*cf.* Fig. 10a et b, zone 4) en prenant les précautions nécessaires permettant d'éviter les artéfacts précédemment observés.

Les premières sections transverses TEM observées (Fig. 18a) ne montrent aucun défaut particulier, les oxydes tunnels paraissant intègres pour les cellules « odd » comme pour les cellules « even ». Néanmoins, à plus fort grandissement, on remarque que l'oxyde tunnel de la cellule cyclée présente, à quelques endroits, une épaisseur plus faible, de l'ordre de 6 à 10% comparativement à l'oxyde tunnel de la cellule non cyclée (Fig. 18b et c).

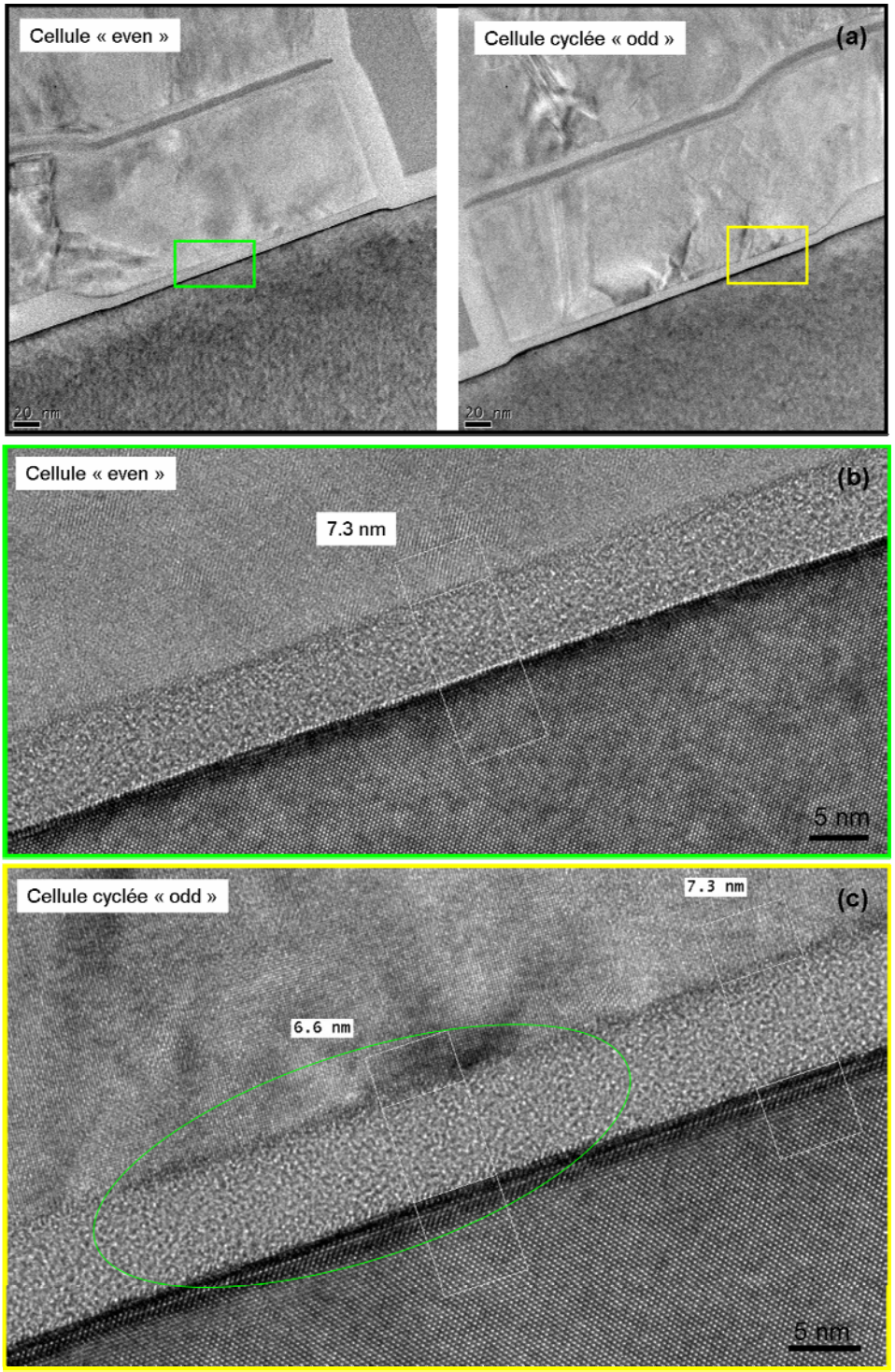



*Fig. 18. Sections transverses TEM d'une cellule EEPROM ayant subi $10^6$ cycles d'écriture/effacement à température ambiante. (a) Vues d'ensemble des oxydes tunnel des cellules « odd » et « even ». (b) Image haute résolution de l'oxyde tunnel de la cellule « even » ne montrant aucunes variations locales d'épaisseur contrairement à la cellule « odd » (c).*

Il fallait toutefois s'assurer que cet amincissement était bien lié au cyclage et non aux conditions d'observation. L'étude de l'orientation des cristallites de polysilicium a montré que celles situées au-dessus des régions où l'oxyde tunnel est aminci sont orientées selon un axe de zone de faibles indices de Miller (Fig. 19). Ceci est en faveur de l'apparition de phénomènes de délocalisation de l'image (*cf.* Fig. 6, chapitre « Méthodologie d'analyses »), conduisant à une diminution locale apparente de l'épaisseur de l'oxyde tunnel sur les images TEM. En effet, plus la périodicité des strucutures est marquée, plus l'effet de délocalisation est prédominant.

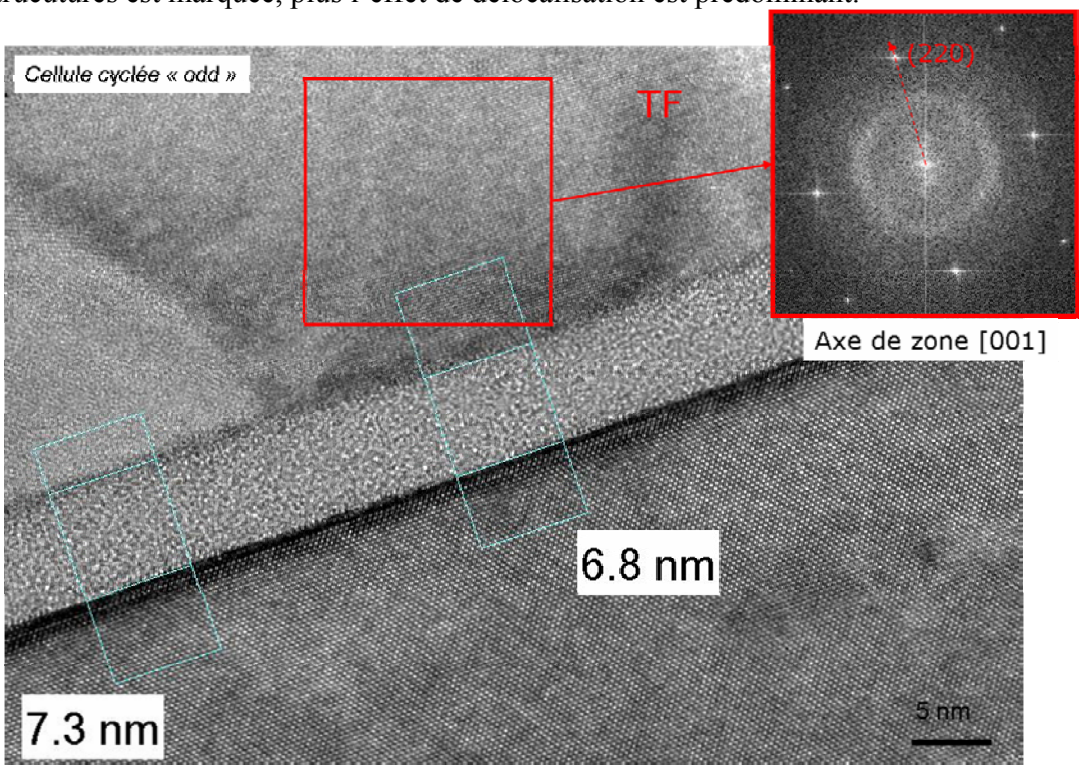



*Fig. 19. Section transverse TEM haute résolution d'une cellule après $10^6$ cycles d'écriture/effacement à température ambiante. La cristallite de polysilicium situé au-dessus de la région de l'oxyde tunnel présentant un rétrécissement est orientée selon un axe de zone de faibles indices de Miller.*

D'autre part, compte tenu de l'épaisseur de la lame TEM, on remarque la présence de franges de Fresnel (franges noires à l'interface $Si/SiO_2$) qui contribuent également à la diminution apparente de l'épaisseur de l'oxyde tunnel [Die03]. Ces franges ainsi que les phénomènes de délocalisation évoqués précédemment dépendent principalement de l'épaisseur de la lame, de la défocalisation de l'image et de l'aberration sphérique de la lentille objectif du microscope [Cer06][Mac04].

Pour limiter les incertitudes de mesures liées à la mauvaise localisation des interfaces résultant de ces artéfacts d'observation, il convient, tout d'abord, de travailler sur des lames les plus minces possibles. Il a donc été décidé de ré-amincir la lame TEM et de recommencer les mesures. La Fig. 20 compare les sections transverses avant et après ré-amincissement.

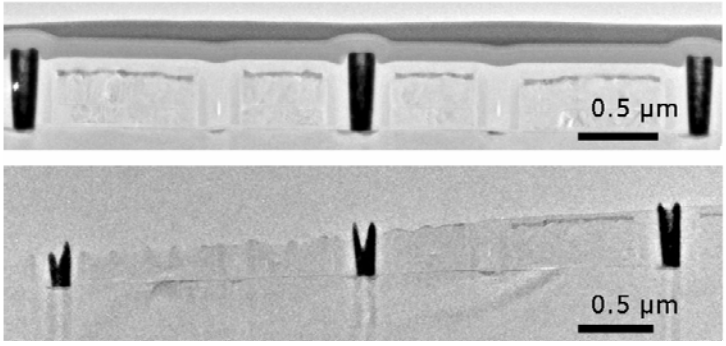



*Fig. 20. Comparaison des sections transverses TEM avant (au-dessus) et après (en dessous) un ré-amincissement de la lame TEM par FIB.*

Après ré-amincissement de la lame, les franges de Fresnel ainsi que les phénomènes de délocalisation ont quasiment disparu sur les sections transverses TEM (Fig. 21). Dès lors, plus aucune différence ne permet de distinguer les cellules « odd » cyclées des cellules « even » vierges. L'épaisseur de l'oxyde tunnel est uniforme et égale à (8,6 ± 0,2) nm.

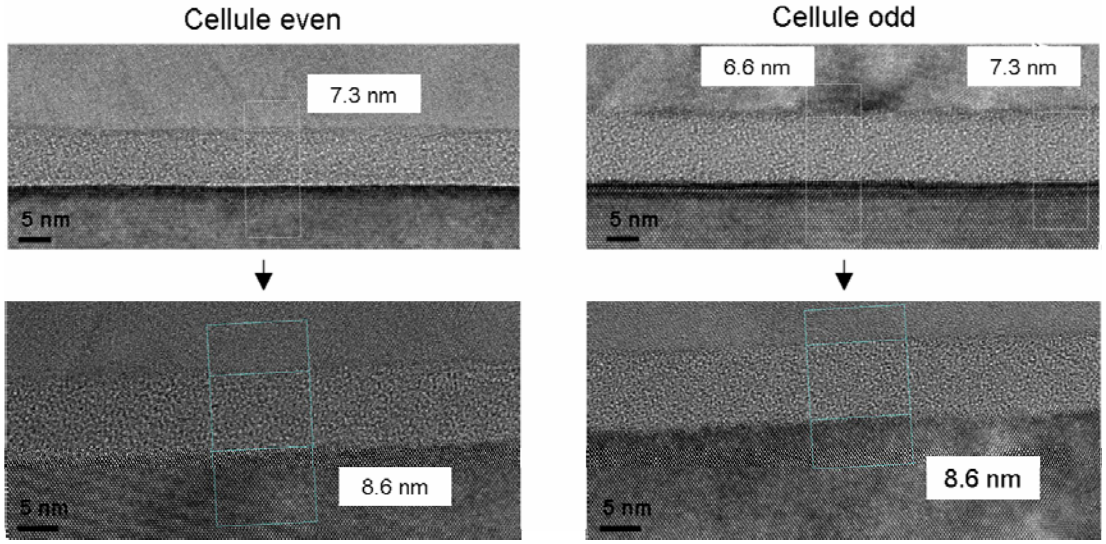



*Fig. 21. Comparaison des sections transverses TEM haute résolution obtenues avant et après ré-amincissement par FIB.*

On a donc une différence d'environ 15% entre les mesures effectuées avant et après le ré-amincissement de la lame TEM. Les transformées de Fourier du substrat de silicium des cellules « even » et « odd », avant et après ré-amincissement, sont identiques indiquant une même calibration du microscope.

Cette différence est néanmoins en accord avec une étude publiée récemment montrant que les mesures d'épaisseur en TEM conventionnel ne peuvent être obtenues pour des précisions meilleures que 10% [Tay01], en raison des variations d'épaisseur, du tilt de

l'échantillon et de la défocalisation de la lentille objectif. Le seul moyen de surmonter ces problèmes est d'utiliser des méthodes de correction de l'aberration sphérique de la lentille objectif (microscope corrigé ou techniques logicielles de reconstruction de phase [Ali06][Pri02]).

En conclusion, aucune dégradation physique n'a été observée sur les cellules EEPROM présentant une fermeture significative de la fenêtre de programmation après $10^6$ cycles d'écriture/effacement. Cette étude souligne très bien la différence de sensibilité entre les analyses physiques par TEM et les tests électriques. Cette caractéristique rend très ardue la corrélation entre la diminution des performances électriques et l'observation de défauts expliquant celle-ci. Néanmoins, une nouvelle étude a été réalisée sur une cellule ayant subi un claquage diélectrique, ce dernier cas semblant *a priori* plus favorable à l'observation de défauts microstructuraux au sein de l'oxyde tunnel.

## 2.3. Claquage de l'oxyde tunnel d'une cellule EEPROM cyclée à 150°C

Le protocole décrit dans le paragraphe 2.1.3. a été réutilisé pour étudier des cellules EEPROM présentant un claquage diélectrique après $10^5$ cycles d'écriture/lecture à 150°C. Les sections TEM révèlent une variation d'épaisseur de l'oxyde tunnel de la cellule « odd » cyclée (Fig. 22a et b) en raison d'une courbure du substrat de silicium sous-jacent. Un ré-amincissement additionnel de la lame TEM a permis de constater que cette courbure apparemment monolithique est en réalité liée à la croissance des cristallites à la surface du silicium (Fig. 22c). Le caractère cristallin est attesté par l'observation de franges sur les sections transverses haute résolution HRTEM.

D'après plusieurs travaux [Tun02][Tun03][Tun05][Pey04][Pey07][Sel05], ces cristallites, d'une taille moyenne de 2 à 3 nm, peuvent être attribuées à la croissance épitaxiale de silicium induite par des phénomènes d'électromigration consécutifs au claquage de l'oxyde. On parle alors de phénomène de DBIE, Dielectric Breakdown Induced Epitaxy. En accord avec les résultats présentés par Tung *et al.* [Tun03][Pey04], ces cristallites croissent depuis le substrat de silicium vers la grille lorsque celle-ci est polarisée positivement (cas d'un transistor nMOS), alors que ces îlots cristallins se forment depuis la grille de polysilicium vers le substrat lorsque celle-ci est polarisée négativement (cas d'un transistor pMOS). Ainsi, dans ce dernier cas d'étude, il semble possible de corréler le claquage diélectrique doux (« soft breakdown ») à l'observation de défauts microstructuraux à l'interface entre l'oxyde tunnel $SiO_2$ et le substrat de silicium. Comme cela est proposé sur la Fig. 22c, il est possible d'envisager que les chemins de claquage se situent à l'aplomb des îlots de silicium formés à partir du substrat.

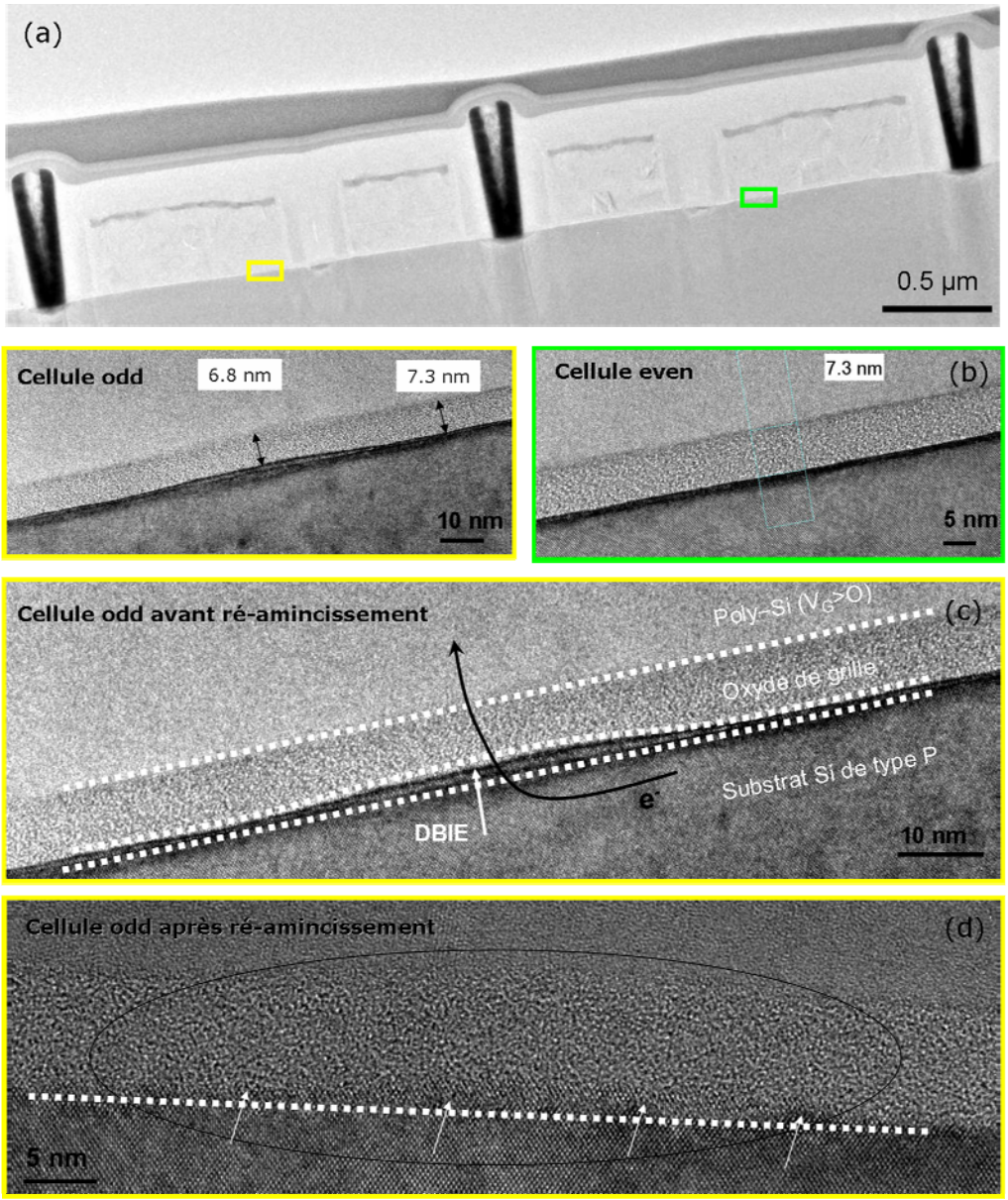



*Fig. 22. Sections transverses TEM d'une cellule EEPROM ayant subi un claquage diélectrique. (a) Vue d'ensemble des cellules « odd » et « even ». (b) Images haute résolution de l'oxyde tunnel. La cellule « odd » cyclée (à gauche) présente une courbure apparente du substrat de silicium diminuant de ce fait localement l'épaisseur de l'oxyde tunnel. La cellule « even » (à droite) ne présente pas cette anomalie et l'épaisseur de l'oxyde tunnel est uniforme. (c) Illustration du mécanisme de DBIE (Dielectric Breakdown Induced Epitaxy [Tun03][Pey04][Sel05]) : dans le cas de transistors nMOS, le flux d'électrons injectés dans la grille lors des phases d'effacement favorise la migration d'atomes de silicium vers l'oxyde de grille et par voie de conséquence la croissance d'îlots épitaxiés. (d) Section transverse haute résolution HRTEM de la zone de courbure du substrat de silicium dans la cellule « odd » (après ré-amincissement de la lame par FIB).*

Pour résumer, comparativement aux études précédentes sur des cellules EEPROM cyclées qui se sont révélées peu concluantes (sections 2.1. et 2.2.), l'analyse par TEM de cellules ayant subi un claquage diélectrique a permis : (i) de discriminer les cellules « odd » et « even » ; (ii) de mettre en évidence des défauts microstructuraux à l'interface $Si/SiO_2$ sur la cellule claquée ; (iii) de corroborer un mécanisme (*i.e.* DBIE) proposé dans la littérature.

## *3. Synthèse du chapitre 1*

Dans ce chapitre, une attention particulière a été portée sur l'observation de défauts microstructuraux consécutifs à la sollicitation électrique de cellules mémoires EEPROM. Les études se sont portées principalement sur l'oxyde $SiO_2$ d'épaisseur tunnel susceptible de présenter des défauts expliquant un claquage diélectrique, un quasi-claquage ou encore des courants de fuite induit par des sollicitations électriques (SILC). Ces phénomènes ont des « signatures » électriques bien connues, mais l'observation des défauts microstructuraux responsables de la défaillance reste extrêmement délicate et difficile.

Tout d'abord, les structures étudiées se sont révélées constituer un cas d'étude intéressant d'artéfact de préparation de lames par FIB. En effet, les échantillons étudiés étaient constitués de deux cellules EEPROM connectées électriquement aux plots externes. Il a été montré que le courant de charges générées lors du repérage des structures par SEM et de la découpe par FIB créé des défauts très importants qui ne peuvent être expliqués par les sollicitations électriques appliquées aux cellules mémoires. Parmi ces défauts, il a été montré une dégradation accentuée des contacts de drain, une amorphisation du silicium du substrat entre les transistors d'état et de sélection des cellules et la disparition partielle de l'oxyde tunnel.
Afin de remédier à ces défauts inhérents à la préparation des lames TEM, un décapage par la face avant (ou « déprocessing ») a été effectué jusqu'au niveau des contacts. Cette étape consistait en une attaque plasma suivie d'un polissage mécanique. La suppression du lien physique entre les plots de connexion et les contacts de drain a permis de résoudre les problèmes de dégradation induite par la préparation FIB.
En utilisant ce nouveau protocole de préparation, des cellules EEPROM, cyclées ou claquées, ont alors été étudiées. Concernant les cellules cyclées, quel que soit le nombre de cycles d'écriture/effacement effectués, aucun défaut n'a été observé. Dans certains cas, la réduction d'épaisseur apparente de l'oxyde tunnel n'était que le résultat d'artéfacts d'observation tels que les phénomènes de délocalisation d'image et de franges de Fresnel. Ces effets dépendent de l'aberration de sphéricité de la lentille objectif du microscope, de la défocalisation, mais aussi de l'épaisseur de la lame et des conditions de tilt de l'échantillon. Des expériences de ré-amincissement de lames par FIB ont permis de quantifier l'influence de l'épaisseur des lames sur les mesures par microscopie électronique en transmission en mode HRTEM. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux des études théoriques publiées sur le sujet.

Le résultat le plus probant reste la mise en évidence d'une croissance d'îlots de silicium sur des cellules présentant une signature électrique de claquage (« soft breakdown »). En effet, en accord avec les observations par TEM de l'équipe de Tung *et al.*

[Tun02][Tun03][Pey04][Sel05], le claquage de l'oxyde tunnel peut être associé au phénomène de DBIE, Dielectric Breakdown Induced Epitaxy. L'observation de la croissance de cristallites depuis le substrat de type p vers la grille est en accord avec la polarisation positive sur la grille pendant l'effacement des cellules (*i.e.* injection d'électrons dans la grille flottante). Même si la localisation de chemins de conduction au sein de l'oxyde tunnel reste délicate, ce résultat a permis néanmoins d'établir une corrélation avec la signature électrique et de proposer un mécanisme de défaillance des cellules EEPROM.

# Références


- [All06] Allen L.J., Oxley M.P., Ishizuka K., « *Electron Microscope Cs Correction Using Iterative Wave-Function Reconstruction* », Microscopy and Analysis, vol. 20, no. 4, p. 15, 2006

- [Bri97] Brière O., Halimaoui A., Ghibaudo G., *« Breakdown characteristics of ultra thin gate oxides following field and temperature stresses »,* Solid State Electronics, vol. 41, p. 981, 1997

- [Cer06] Cervera-Gontard L., Dunin-Borkowski R.E., Hÿtch M.J., Ozkaya D., *« Delocalisation in images of Pt nanoparticles* », J. Phys.: Conference Series, vol. 26, p. 292, 2006

- [Del04] Deleruyelle D., *« Etude de dispositif MTJ (Multiple Tunnel Junctions) et intégration de matériaux high-κ pour les mémoires Flash à haute densité d'intégration »*, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 2004

- [Die03] Diebold A.C., Foran B., Kisielowski C., Muller D.A., Pennycook S.J., Principe E., Stemmer S., *« Thin Dielectric Film Thickness Determination by Advanced Transmission Electron Microscopy »,* Microscopy and Microanalysis, vol. 9, p. 493, 2003

- [Fow28] Fowler R.H., Nordheim L., *« Electron in intense electric field »*, Proc. Soc. London Ser. A, vol. 119, p. 173, 1928

- [Lai98] Lai S., *« Tunnel Oxide and ETOX Flash Scaling limitation »*, IEEE Proc. of Non-Volatile Memory Tech. Conf., p. 6, 1998

- [Ler08] Leroux C., *« Etude de la fiabilité des mémoires non volatiles à grille flottante »*, Thèse de l'Université de Provence Aix-Marseille I, 2008

- [Mac04] MacLaren I., *« Imaging and thickness measurement of amorphous intergranular films using TEM »,* Ultramicroscopy, vol. 99, no. 2-3, p. 103, 2004

- [Mas82] Maserjian J., Zamani N., *« Observation of positively charged state generation near the Si/$SiO_2$ interface during Fowler-Nordheim tunneling »*, J. Vac. Sci. Tech., vol. 20, p. 743, 1982

- [Mol04] Molas G., Deleruyelle D., De Salvo B., Ghibaudo G., Gely M., Jacob S., Lafond D., Deleonibus S., *« Impact of few electron phenomena on floating-gate memory reliability* », IEEE Proc. of Int. Electron Device Meeting, p. 877, 2004

- [Oli88] Olivo P., Nguyen T.N., Ricco B., *« High-Field-induced degradation in ultra-thin $SiO_2$ films »,* IEEE Trans. Electron Dev., vol. 35, p. 2258, 1988

- [Pey03] Pey K.L., Ranjan R. Tung C-H., Tang L.J., Lin W.H., Radhakrishnan M.K., *« Gate dielectric degradation mechanism associated with DBIE evolution »*, IEEE Proc of Reliability Physics Symposium, p. 117, 2004

- [Pey07] Pey K.L., Tung C-H. *« Physical character of breakdown in metal-oxide-semiconductor transistors »*, SPIE, 2007 (http://spie.org/x17096.xml?highlight=x2400&ArticleID=x17096)

- [Pri02] Principe E.L., Watson D.G., Kisielowski C., *« Advancements in the Characterization of Hyper-Thin Oxynitride Gate Dielectrics Through Exit Wave Reconstruction HRTEM and XPS »*, Microelectronic Failure Analysis, p. 59, 2002

- [Rég07] Régnier A., *« Concept, modélisation et intégration d'architectures alternatives de mémoires non-volatiles à grille flottante »*, Thèse de l'Université de Provence Aix-Marseille I, 2007

- [Sel05] Selvarajoo T.A.L., Ranjan R., Pey K-L., Tang L-J., Tung C-H., Lin W., *« Dielectric-Breakdown-Induced Epitaxy: A Universal Breakdown Defect in Ultrathin Gate Dielectrics »*, IEEE Trans. Device Materials Reliability, vol. 5, no. 2, p. 190, 2005

- [Tay01] Taylor S., Mardinly J., O'Keefe M. A., Gronsky R., *« HRTEM image simulations for gate oxide metrology »*, AIP Conf. Proc., vol. 550, p. 130, 29, 2001

- [Tun02] Tung C-H., Pey K.L., Lin W.H., Radhakrishnan M.K, *« Polarity-dependent dielectric breakdown-induced epitaxy (DBIE) in Si MOSFETs »*, IEEE Electron Dev. Lett., vol. 23, no. 9, p. 526, 2002

- [Tun03] Tung C-H., Sheng G.T.T., Lu C-Y., *« ULSI semiconductor technology atlas »*, Edition Wiley and Sons, Hoboken, USA, p. 197, 2003

- [Tun05] Tung C-H., Pey K.L., Tang L.J., Cao Y., Radhakrishnan M.K, Lin W.H. *« Fundamental Narrow MOSFET Gate Dielectric Breakdown Behaviors and Their Impacts on Device Performance »*, IEEE Electron Dev. Lett., vol. 52, no. 4, p. 526, 2005

# Chapitre 2 : Mémoires « quasi non volatiles » SQeRAM

## *1. Technologie mémoire SQeRAM*

La fabrication des mémoires Flash conventionnelles à grille flottante doit faire face à des défis technologiques de plus en plus difficiles [Nog07]. En effet, la réduction de taille imposée par la loi de Moore doit être satisfaite tout en gardant un coefficient de couplage maximum entre la grille flottante et la grille de contrôle. Ceci permet de maintenir des bonnes performances en rétention et ce malgré l'utilisation de tensions d'alimentation très importantes pouvant entraîner de fortes dégradations.

Des solutions de remplacement permettant de contourner ces problèmes font donc actuellement l'objet d'études approfondies. Ainsi, certaines technologies émergentes, qui conservent une architecture proche de celle des mémoires Flash, intègrent une grille flottante discrète, formée soit de nanocristaux de silicium [Sal04], soit de diélectriques présentant une forte densité de pièges tels que le nitrure dans les mémoires SONOS [Wu07][Ran05] ou TANOS [Lee06].

Avec ces nouvelles solutions, les tensions d'opération peuvent être diminuées, même si la fiabilité reste un problème majeur. En effet, dans les mémoires Flash, lors de l'injection de « porteurs chauds » (*i.e.* électrons fortement accélérés dans un transistor nMOS), l'oxyde de grille se dégrade progressivement au cours des cycles d'effacement (*i.e.* lors de l'injection des électrons dans la grille flottante). Une solution basée sur la technologie SON « Silicon-On-Nothing » [Oh06] permet de résoudre ce problème, mais au prix d'une mauvaise sélectivité des opérations mémoire.

Une nouvelle solution, permettant un fonctionnement à faibles tensions et autorisant une meilleure sélectivité des opérations mémoire, a été étudiée dans le cadre de la thèse CIFRE de G. Bossu par la société STMicroelectronics à Crolles [Bos09]. Il s'agit de la technologie SQeRAM, « SQuare embedded Quasi Non-Volatile Random Access Memory ». Dans le cadre d'une collaboration entre les sites de Crolles (groupe de T. Skotnicki et P. Mazoyer) et de Rousset (RCCAL) de la société STMicroelectronics, il a été possible de mener des études par TEM sur des cellules mémoires SQeRAM. Les résultats de ces analyses seront présentés dans la seconde partie de ce chapitre.

### 1.1. Etapes de fabrication

Les étapes de fabrication de la technologie SQeRAM, illustrées sur la Fig. 1, se résument de la manière suivante. Après avoir ouvert des tranchées d'isolation latérales STI (Shallow Trench Isolation), une épitaxie de l'alliage SiGe sur Si est réalisée, suivie d'un dopage (P) du canal de conduction, puis par la réalisation de l'empilement de grille (Fig. 1a).

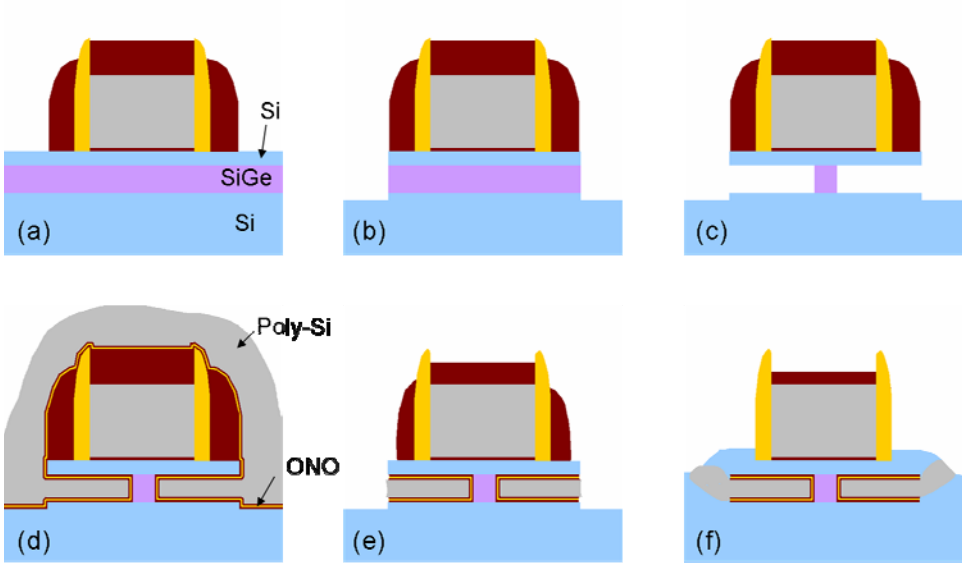



*Fig. 1. Etapes de fabrication d'une mémoire SQeRAM.*

Une gravure permet d'accéder par la suite à la couche enterrée de SiGe (Fig. 1b), dont une partie est retirée sélectivement de manière à créer deux cavités, baptisées « ailettes » (Fig. 1c). S'ensuit un dépôt, sur l'ensemble de la structure, d'un empilement diélectrique de type ONO (Oxyde/Nitrure/Oxyde) puis de polysilicium dopé $N^+$ (Fig. 1d). On réalise alors une gravure anisotrope du polysilicium et de l'ONO (Fig. 1e). Enfin, les surfaces sont nettoyées avant de réaliser une épitaxie de silicium permettant de reconstituer la source et le drain du dispositif et de les connecter au canal (Fig. 1f). La suite du procédé de fabrication se déroule selon un schéma classique en technologie CMOS. La Fig. 2 présente une section transverse TEM du dispositif final obtenu.

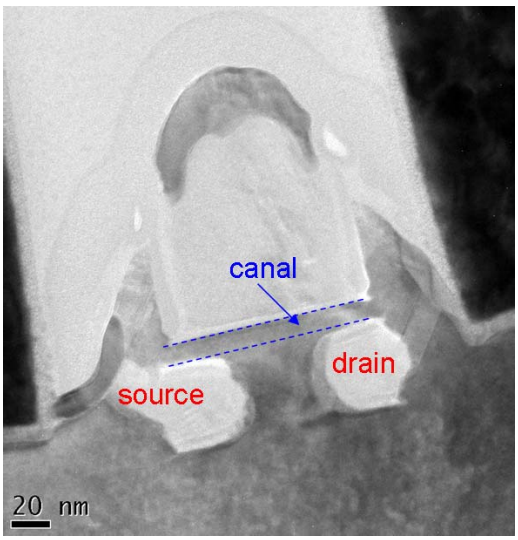



*Fig. 2. Section transverse TEM d'une cellule mémoire SQeRAM (coupe perpendiculaire à la grille de polysilicium).*

### 1.2. Principe de fonctionnement du dispositif

Dans la technologie SQeRAM, la différence de potentiel, de part et d'autre de l'ONO (empilement « tri-couches » Oxyde-Nitrure-Oxyde), est appliquée entre le canal et l'une des ailettes. Les deux ailettes sont connectées aux électrodes 1 et 2, représentant respectivement la source et le drain du dispositif. La faible épaisseur des couches de l'ONO (typiquement 3 nm) permet l'utilisation de tensions de fonctionnement faibles. La Fig. 3 présente l'architecture SQeRAM.

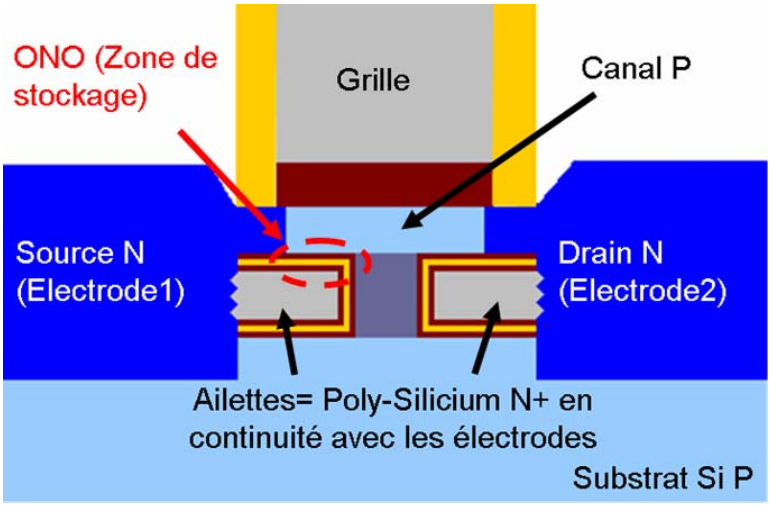



*Fig. 3. Schéma représentant une cellule mémoire SQeRAM.*

La sélectivité des opérations est ensuite obtenue selon différentes combinaisons des potentiels appliqués sur la source ($V_1$), le drain ($V_2$) et la grille ($V_G$). Ces différentes conditions de polarisation sont résumées dans le tableau de la Fig. 4.

| | V1 | V2 | VG | t | Mécanisme |
|---|---|---|---|---|---|
| Lecture | 0V | 0.1V à 1V | 0.5 à 1.5 V | ≈5ns | NMOS |
| Écriture | 2 à 4 V | 0V | 0.5 à 1.5V | ≈100ns-1µs | Injection de porteurs chauds |
| Effacement | 2 à 4V | 0V | 0V | ≈10-100µs | Tunnel |
| Rétention | 0V | 0V | 0V | ≈1 mois | Tunnel parasite |

*Fig. 4. Tableau résumant les différentes conditions de polarisation permettant une bonne sélectivité des opérations mémoire [Bos06].*

### 1.2.1. Lecture

Des simulations ont montré dans une étude récente [Bos08] que la présence de charges sous le canal modifie la tension de seuil $V_T$ du transistor. Ce déplacement de la tension $V_T$ est ensuite exploité pour discriminer les deux états logiques de la cellule, à l'instar des transistors à grille flottante. Un dispositif a été simulé sous TCAD Synopsis avec les caractéristiques suivantes : une grille de 70 nm de longueur, un oxyde de grille de 30 Å d'épaisseur, un dopage de canal de $2\times10^{18}$ $cm^{-3}$, un canal de silicium d'épaisseur de 10 nm, une épaisseur de SiGe de 30 nm, un empilement ONO de 30/30/30 Å et une distance entre les ailettes de 20 nm. Bossu *et al.* ont montré que pour différentes charges stockées dans l'ONO, de 0 à $10^{13}$ $e^-/cm^2$, et pour une polarisation de drain de 0,1 V, une variation de la tension de seuil d'environ 140 mV est obtenue, pour un courant correspondant de 100 µA/µm en régime linéaire [Bos08]. La Fig. 5 présente une caractéristique du courant de drain $I_D$ en fonction de la tension de grille $V_G$ illustrant ce phénomène.

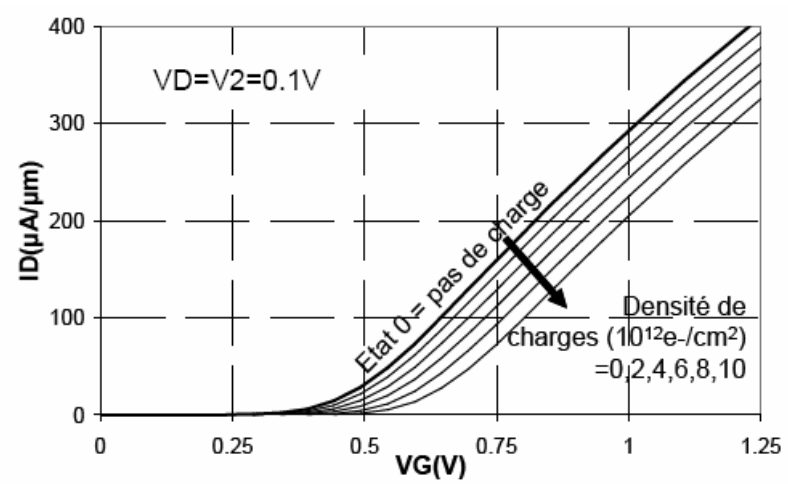



*Fig. 5. Caractéristique $I_D(V_G)$ simulée pour différentes densités de charges stockées dans l'ONO [Bos08].*

### 1.2.2. Ecriture

La cellule est programmée par injection de porteurs chauds. Ce mécanisme physique consiste en l'injection d'électrons fortement accélérés dans la zone de stockage proche de la source. Pour cela, un potentiel de l'ordre de 2 à 4 V est appliqué sur la source (électrode 1), tandis qu'un plus faible potentiel, de l'ordre de 0,5 à 1,5 V est appliqué sur la grille. Une simulation du courant d'électrons dans le canal, pour une polarisation de 3 V sur l'électrode 1 et de 1 V sur la grille, a été réalisée par Bossu *et al.* [Bos08], en utilisant les mêmes caractéristiques de dispositif que précédemment (Fig. 6).

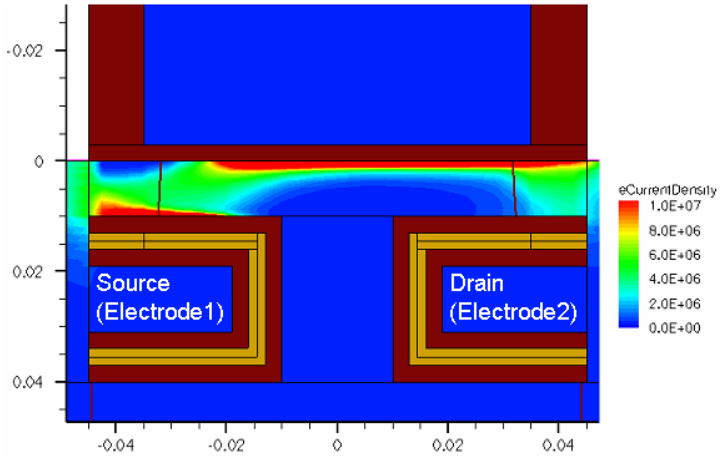



*Fig. 6. Simulation du courant en conditions d'écriture* [Bos08].

Sur cette simulation, on remarque que les électrons provenant du drain sont tout d'abord déviés vers la grille, puis traversent le canal avant d'être stockés dans l'ONO du côté de la source. Plus précisément, 5 phases distinctes se succèdent (Fig. 7) :

- De par les polarisations $V_2 = 0$ V et $V_G > 0$ V, une couche d'inversion est créée sous l'oxyde de grille et matérialise le début du parcours emprunté par les électrons.
- Les électrons sont accélérés dans le canal situé entre les ailettes.
- Les électrons sont déviés sous l'influence du potentiel appliqué sur l'ailette 1, puis injectés dans l'ONO.
- Les porteurs restants poursuivent leur chemin jusqu'au drain.
- L'injection de porteurs chauds est en compétition avec la fuite par effet tunnel d'électrons à travers l'oxyde, vers l'ailette. Cependant, la cinétique d'injection est suffisamment importante pour contrebalancer la fuite tunnel. De l'équilibre entre ces deux mécanismes résulte le stockage d'électrons à l'origine de l'effet mémoire.

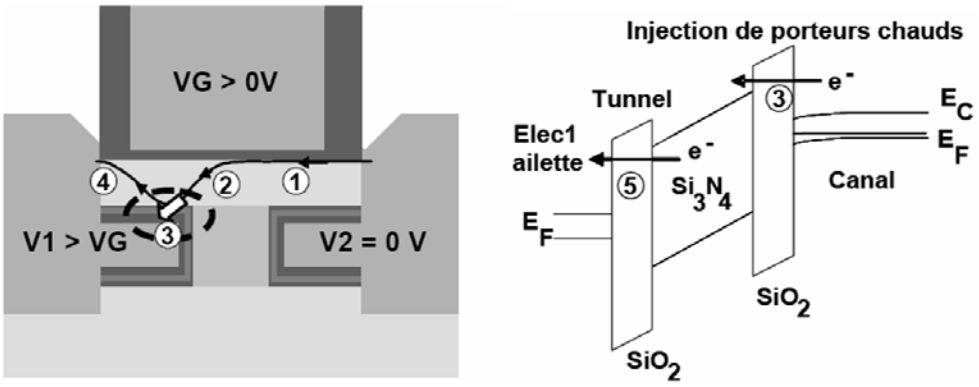



*Fig. 7. Mécanisme d'écriture d'une cellule mémoire SQeRAM* [Bos08].

On notera que l'injection de porteurs ne se fait pas dans l'oxyde de grille, sauf en cas de dégradation de ce dernier. De ce facteur dépendra donc grandement l'endurance de la cellule.

### 1.2.3. Effacement

Durant l'effacement, le potentiel de l'électrode 1 est le même que pendant l'écriture mais le potentiel de grille est mis à 0 V. Dans ces conditions, aucun électron ne circule dans le canal et il n'y a plus d'injection de porteurs chauds. Ceci provoque alors une fuite par effet tunnel des électrons de la zone de stockage vers l'ailette 1. Il peut cependant apparaître une injection de charge venant parasiter l'opération d'effacement (Fig. 8, phase 6). L'équilibre entre la fuite de courant par effet tunnel (phase 5, Fig. 8) et la fuite parasite aboutit à une densité d'électrons dans le nitrure correspondant à l'état effacé.

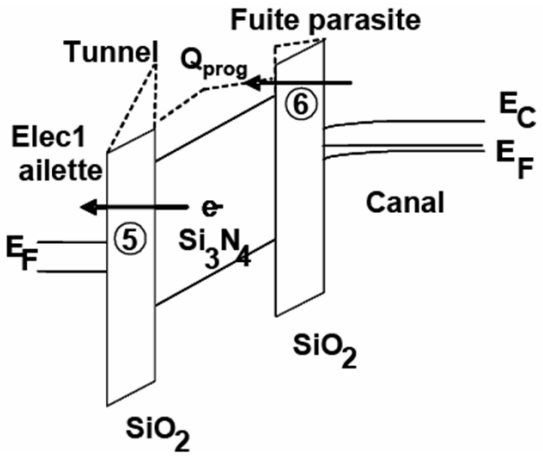



*Fig. 8. Mécanismes mis en œuvre lors de l'effacement d'une cellule mémoire SQeRAM* [Bos08].

Par ailleurs, la présence d'électrons (*i.e.* charge $Q_{prog}$) dans l'ONO provoque un champ électrique local plus important à l'interface avec l'ailette 1. De ce fait, une faible tension appliquée sur le drain suffit pour obtenir l'effacement.

### 1.2.4. Rétention

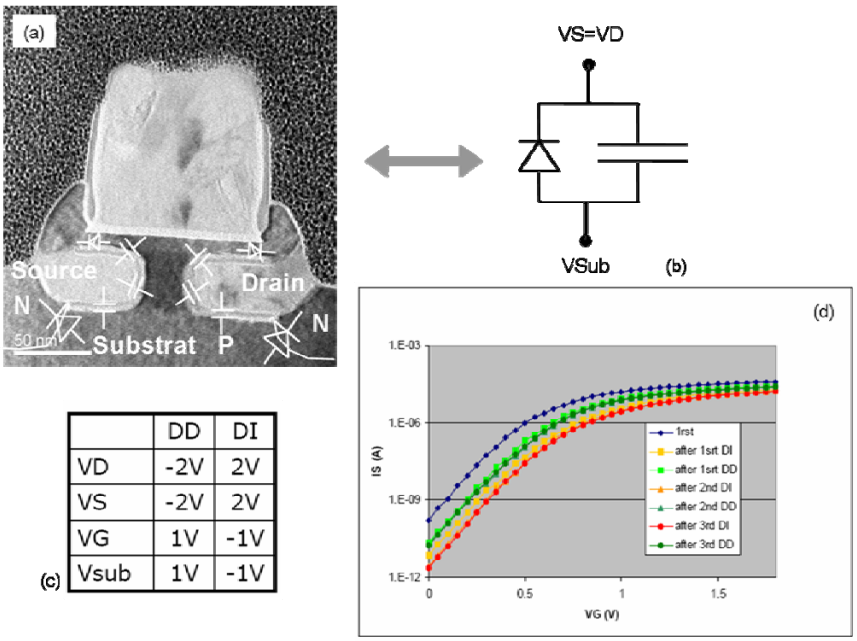
Les propriétés de rétention de la cellule découlent d'un compromis : plus l'épaisseur des oxydes de l'empilement ONO est grande, meilleure sera la rétention, mais au prix de tensions de fonctionnement plus élevées. L'objectif fixé pour les mémoires non volatiles est une rétention de 10 ans à 85°C. Dans le cas des mémoires SQeRAM, on ne peut espérer qu'une rétention de l'ordre d'un mois tout au plus à température ambiante, pour des épaisseurs des couches d'oxyde de l'ONO d'environ 3 nm et des tensions d'opération de l'ordre de 3 V. Ce type de mémoire n'est donc pas « non volatile » mais plutôt « quasi non volatile », un rafraîchissement de l'information étant nécessaire pour garantir la non volatilité de l'information sur des durées supérieures à un mois.

### 1.3. Positionnement du travail de thèse

Comme cela vient d'être précisé, la rétention des mémoires SQeRAM dépend principalement de l'épaisseur des couches de l'ONO. Toutefois, il est probable que l'intégrité physique de ces couches joue également un rôle dans l'aptitude de la cellule à conserver la charge injectée. Dans ce manuscrit, une attention particulière a été portée sur la microstructure des différentes zones situées sous l'oxyde de grille. Pour cela, une analyse comparative par TEM a été menée sur trois dispositifs fabriqués selon les mêmes procédés, issus du même wafer, mais ayant subi des sollicitations électriques différentes.

## *2. Caractérisation de cellules SQeRAM par TEM*

Afin de mettre en évidence d'éventuels défauts dans l'ONO à l'origine de la faible rétention des mémoires SQeRAM, trois cellules ont été étudiées. Elles ont été obtenues dans les mêmes conditions, aux variations de procédés de fabrication près. Les principales caractéristiques géométriques sont les suivantes : longueur de grille de 65 nm, épaisseur d'oxyde de grille de 30 Å, canal de silicium d'une épaisseur de 10 nm, épaisseur de SiGe de 40 nm, empilement « tri-couches » ONO de 30/30/30 Å et distance entre les ailettes de 40 nm. La fenêtre de programmation de chaque cellule a été estimée selon une méthode consistant à imposer directement une différence de potentiel, de part et d'autre de l'ONO, en polarisant successivement les diodes substrat-source et substrat-drain en direct (DD) et en inverse (DI) (Fig. 9).




(c)

| | DD | DI |
|---|---|---|
| VD | -2V | 2V |
| VS | -2V | 2V |
| VG | 1V | -1V |
| Vsub | 1V | -1V |

*Fig. 9. (a) et (b) Circuits électriques équivalents d'une cellule mémoire SQeRAM. (d) Caractéristiques $I_S$ en fonction de $V_G$ après plusieurs polarisations des diodes source-substrat et drain-substrat trois. (c) Potentiels de drain, source, grille et substrat dans les deux configurations DD et DI.*

Après avoir polarisé l'ONO en configuration DI, la caractéristique $I_S(V_G)$ de la cellule est déplacée vers le bas. En effet, bien que n'étant pas tout à fait en condition d'écriture, des charges sont tout de même injectées dans l'ONO, produisant le déplacement vers le bas de la caractéristique $I_S(V_G)$. L'effet inverse est constaté après avoir polarisé l'ONO en configuration DD. La différence entre ces deux caractéristiques permet d'évaluer la largeur de la fenêtre de programmation. Dans le cadre de cette étude, la fenêtre de programmation a été évaluée après 3 cycles DI/DD.
Sur les trois cellules étudiées, l'une a servi de référence, une autre a subi une sollicitation électrique correspondant à la configuration DD en continu pendant 1 000 s et la dernière a été soumise à plusieurs rampes de tension $V_D$ jusqu'à 3 V afin d'évaluer la dégradation induite par les porteurs chauds.

### 2.1. Caractérisation de la cellule de référence

La première cellule testée présentait une fenêtre mémoire de 14 µA/µm dans le sens DD-DI après 3 cycles de polarisations successives en DI et DD et une rétention de 20 minutes (Fig. 10).

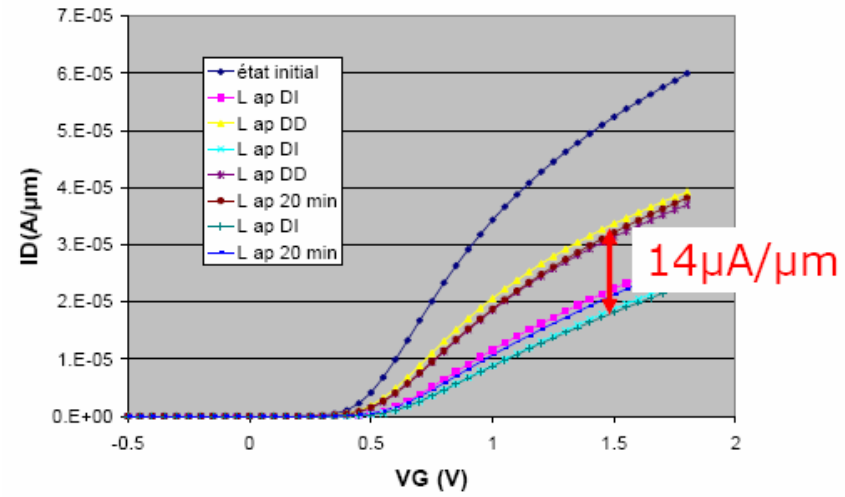



*Fig. 10. Mesure de la fenêtre mémoire de la cellule SQeRAM de référence, dans le sens DD-DI.*

Afin de procéder à une analyse de construction détaillée de la cellule de référence, une lame TEM a été extraite du wafer selon le schéma (a) de la Fig. 11, au niveau de l'une des 4 rangées de contacts utilisées pour injecter le courant.

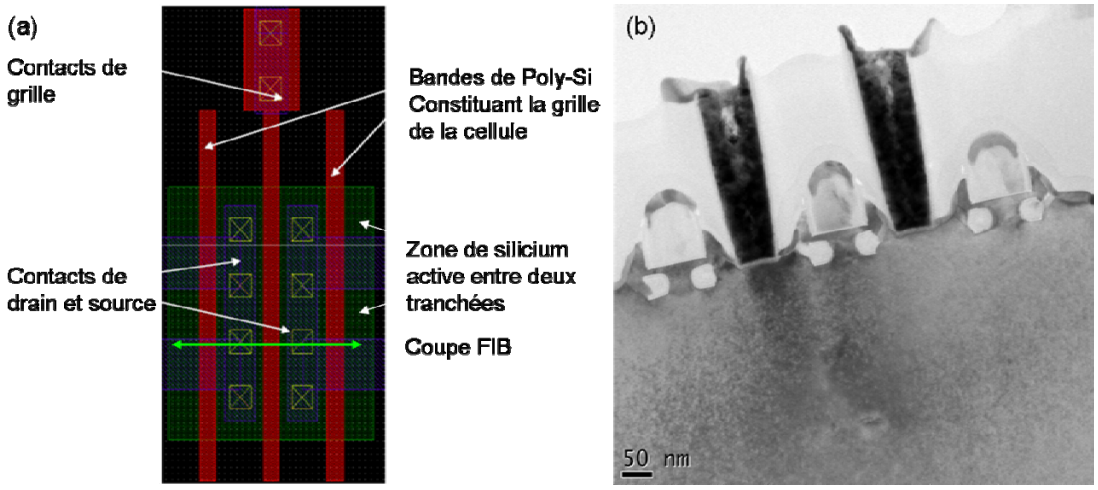
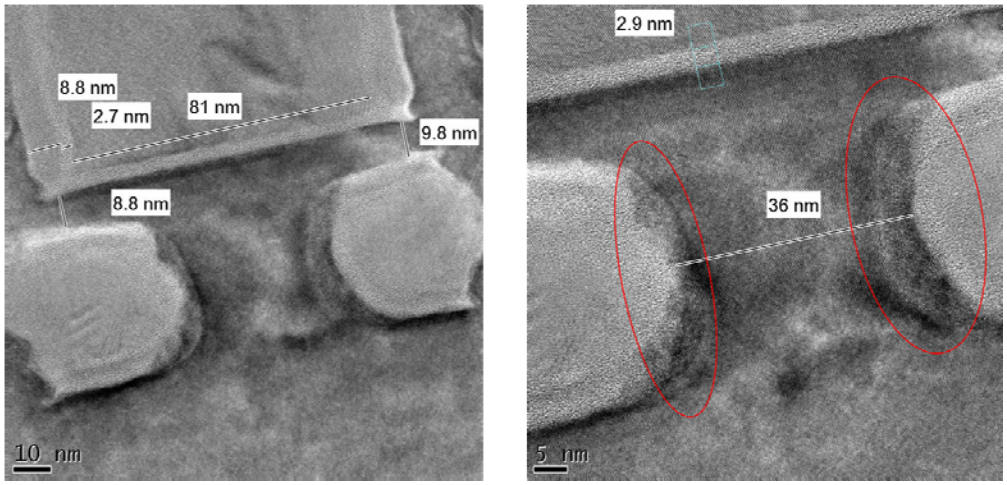



*Fig. 11. (a) Dessin (« layout ») des cellules mémoires SQeRAM. La flèche verte indique la direction selon laquelle la découpe FIB a été réalisée. (b) Section transverse TEM correspondante. Seule la cellule centrale est connectée électriquement.*

Comme le montre le schéma de la Fig. 11a, seule la cellule centrale possède des contacts de drain, source et grille. En conséquence, sur la section transverse TEM de la Fig. 11b, seule la cellule centrale présente un intérêt. Des images à plus fort grandissement centrées sur la zone centrale de l'alliage SiGe (Fig. 12) ont permis de mesurer les principales caractéristiques dimensionnelles de la cellule et de les comparer à celles attendues.




| | Largeur SiGe | Epaisseur de l'oxyde de grille | Epaisseur du canal | Longueur de la grille |
|---|---|---|---|---|
| Mesures | 36 nm | 2,9 nm | 8,8 – 9,8 nm | 81 nm |
| Dimensions attendues | 40 nm | 3 nm | 10 nm | 65 nm |

*Fig. 12. Sections transverses TEM centrées sur le pilier de SiGe de la cellule de référence et tableau récapitulatif des caractéristiques dimensionnelles.*

En raison d'une forte rugosité des flancs de l'alliage SiGe (zones entourées en rouge sur la Fig. 12), la largeur du pilier central de SiGe mesurée est 10% plus faible que la valeur ciblée. On observe le phénomène inverse pour la longueur de grille mesurée à 81 nm au lieu de 65 nm. Les épaisseurs de l'oxyde de grille et du canal sont, quant à eux, conformes aux attentes.

A fort grandissement, les sections transverses TEM des ailettes (Fig. 13) révèlent des couches d'ONO dont les limites sont mal définies, probablement en raison de la rugosité induite par la gravure de l'alliage SiGe. Ce phénomène n'est *a priori* pas imputable à un quelconque effet de dégradation sous le faisceau électronique du microscope, l'échantillon ayant été observé dans les mêmes conditions que celles utilisées usuellement pour la qualification des couches d'ONO de transistors à grille flottante fabriqués par la société STMicroelectronics. Cette rugosité des couches d'ONO pourrait être à l'origine des faibles performances en rétention des cellules mémoires SQeRAM.

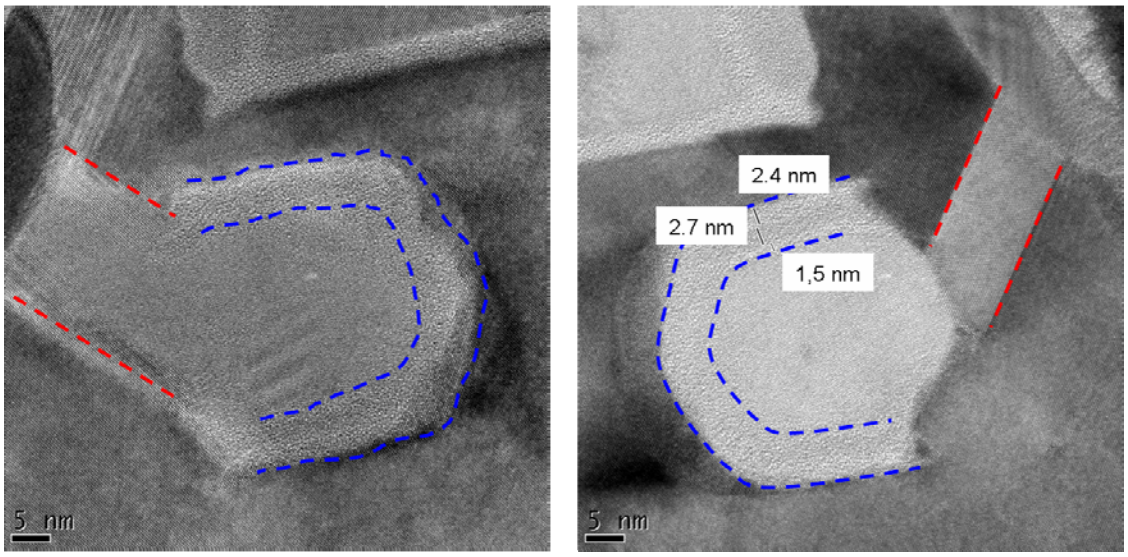



*Fig. 13. Sections transverses TEM à fort grandissement des ailettes de la cellule SQeRAM de référence. Les couches de l'ONO (entourées en bleu) présentent des limites mal définies et leur interface avec l'alliage SiGe est très rugueuse. Le polysilicium épitaxié sur les côtés des ailettes est mono-cristallite (entouré en rouge).*

Néanmoins, l'ONO présente quelques régions au sein desquelles il est possible de discerner l'empilement des couches le constituant. Les épaisseurs de ces dernières ont été estimées à 2,4/2,7/1,5 nm, dans l'ordre selon lequel elles ont été déposées. Ces valeurs sont inférieures à celles attendues, en particulier pour la couche d'oxyde à l'interface avec l'électrode. Ceci peut favoriser la fuite d'électrons selon le mécanisme 5 décrit sur la Fig. 8.

On remarque également sur les sections transverses de la Fig. 13 la présence d'une cristallite unique reliant les ailettes au siliciure sous les contacts, côté drain comme côté

source. Ces deux cristallites sont symétriques et présentent des interfaces nettes avec le silicium monocristallin les entourant, probablement selon des plans cristallins identiques.

L'analyse des transformées de Fourier locales (Fig. 14) indique que cette cristallite présente un plan de macle (111) avec le silicium du canal et du substrat, avec une symétrie par rotation de 16° autour de l'axe de zone [110].

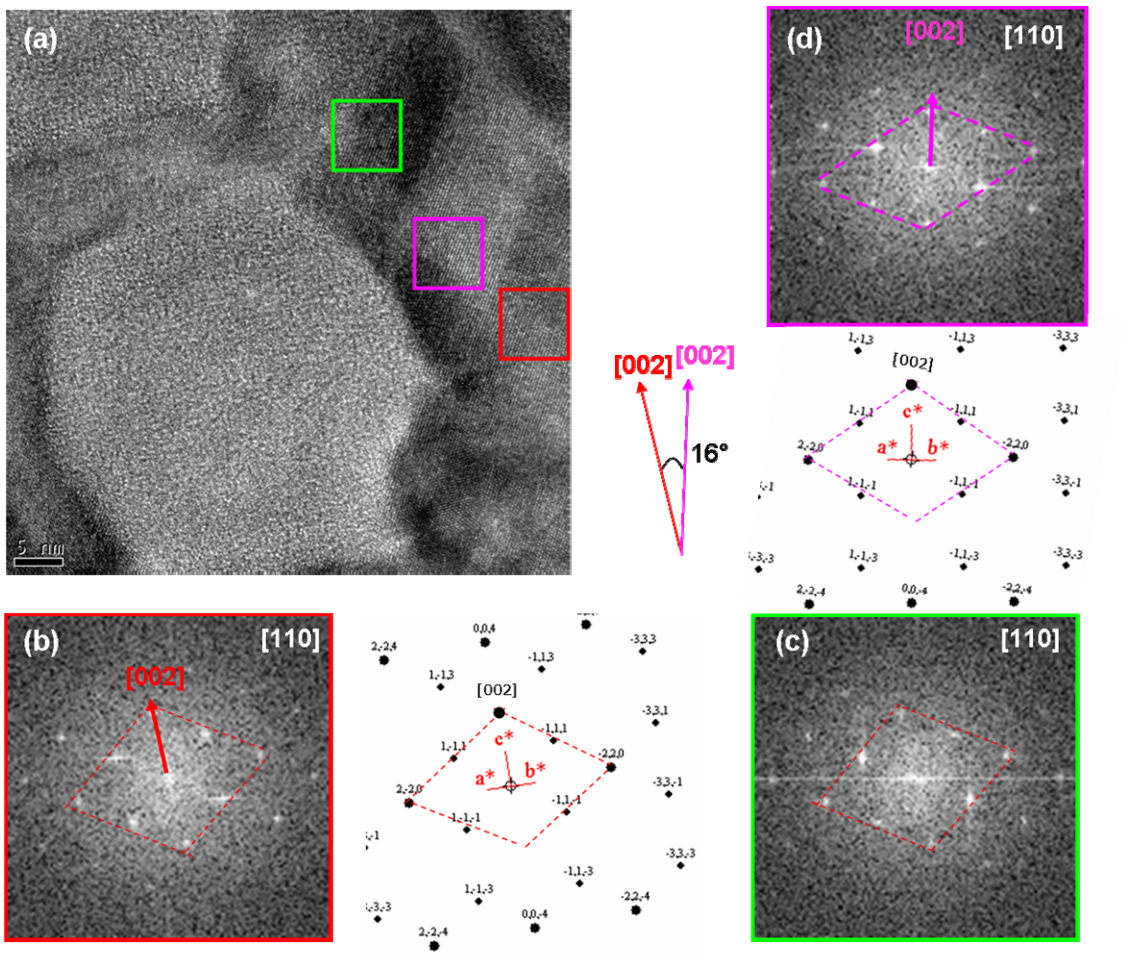



*Fig. 14. (a) Section transverse TEM de l'ailette du drain de la cellule de référence. Transformées de Fourier du silicium dans les régions du silicium du substrat (b), du canal (c) et de l'ailette (d).*

L'analyse des transformées de Fourier locales du pilier central de SiGe indique, comme cela était attendu, que celui-ci est en relation d'épitaxie avec le canal et le substrat de silicium (Fig. 15).

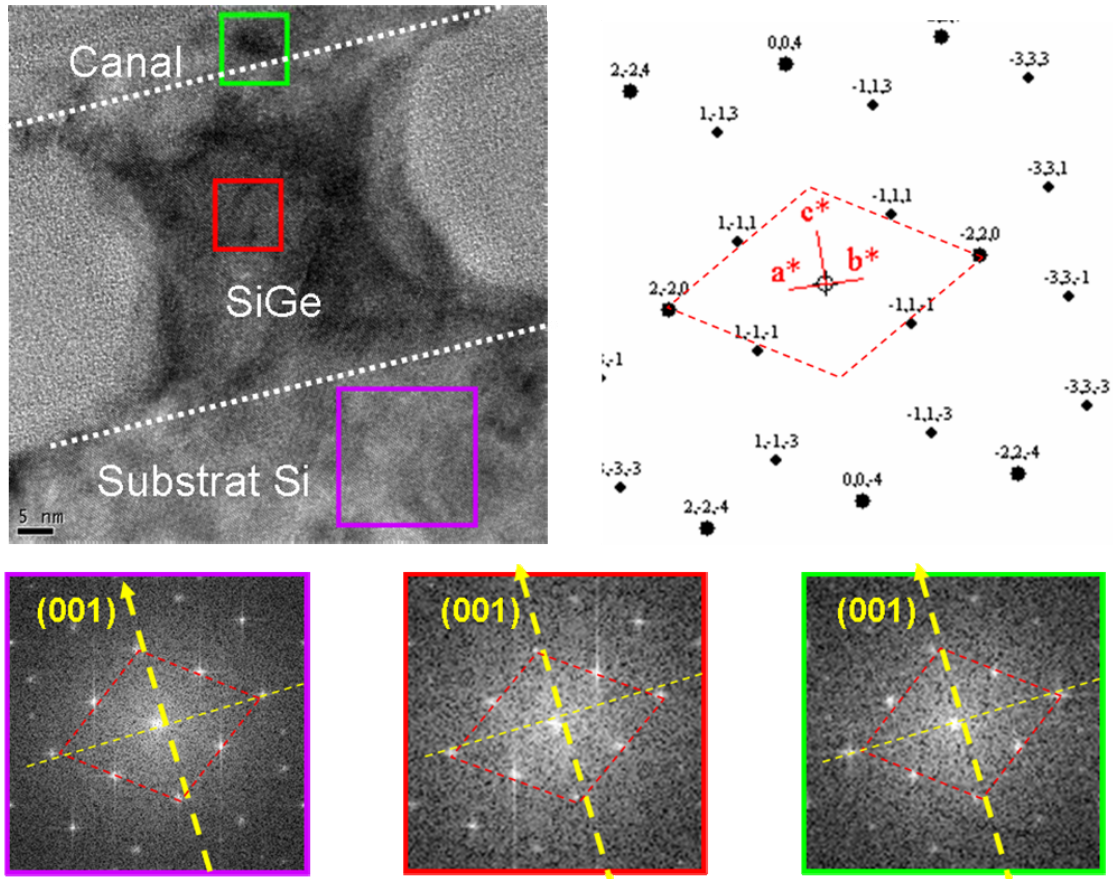



*Fig. 15. Section transverse TEM du pilier central de SiGe de la cellule de référence et transformées de Fourier locales du substrat de Si, de l'alliage SiGe et du canal, indiquant que ces trois différentes zones sont en relation d'épitaxie (axe de zone [110] et orientation de croissance (001)).*

Enfin, il a été remarqué une zone de silicium épitaxié sur l'un des deux flancs de la grille présentant ce qui pourrait s'apparenter à des fautes d'empilements (Fig. 16a). Néanmoins, l'épaisseur de la lame (de l'ordre de 100 nm) interdisait toute analyse cristallographique fine. Un ré-amincissement de la lame TEM par PIPS a donc été réalisé. D'après les conditions expérimentales utilisées (inclinaison des canons ioniques à ± 6°, tension de 1 kV pendant 10 minutes, puis de 600 V pendant 15 minutes, puis 200 V pendant 30 minutes), l'épaisseur de la lame résiduelle a pu être estimée à 20-30 nm. La qualité des sections transverses haute résolution HRTEM obtenues confirme une épaisseur significativement plus faible (Fig. 16b). Ce mode de préparation des échantillons ouvre des perspectives intéressantes concernant la métrologie des couches minces, permettant de diminuer fortement les effets de délocalisation et de franges de Fresnel, tout en conservant la possibilité d'extraire des lames de manière localisée (contrairement au PIPS ou à la méthode d'amincissement mécanique par Tripod).

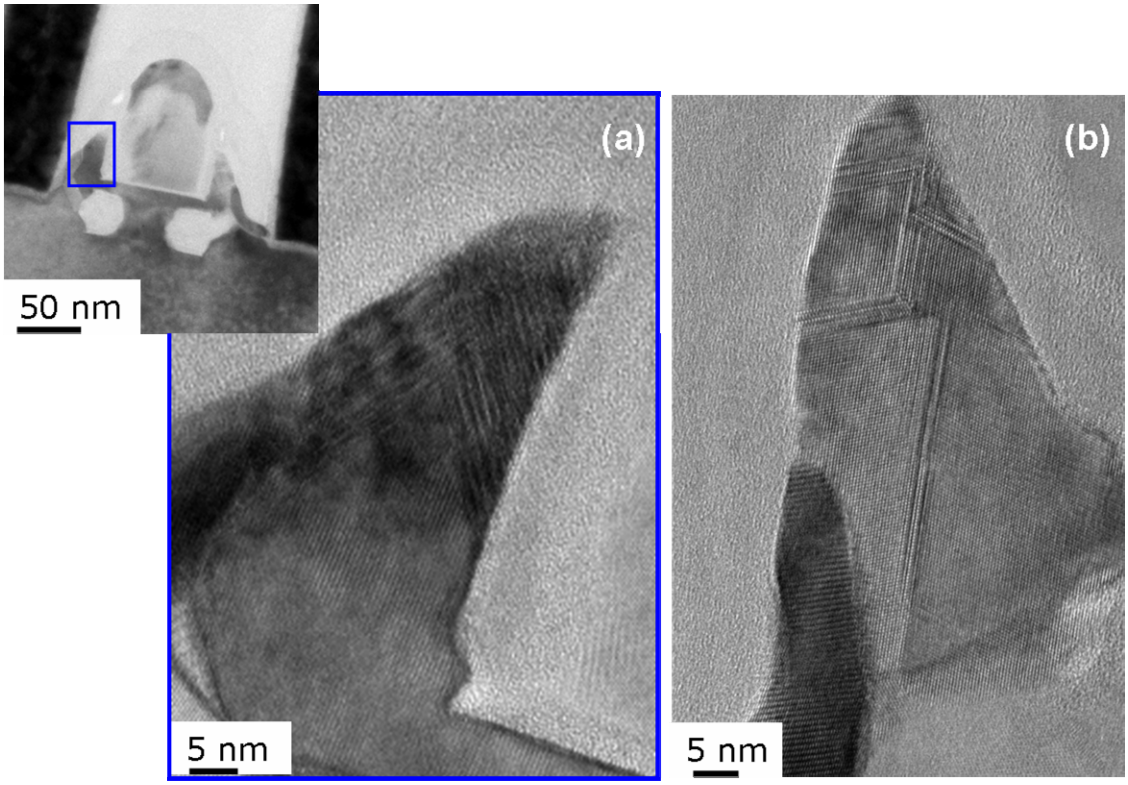



*Fig. 16. Sections transverses TEM du silicium épitaxié en bordure de la grille avant (a) et après ré-amincissement par PIPS (b).*

La section transverse TEM de la Fig. 16b semble révéler, non pas la présence de fautes d'empilements, mais plutôt l'existence de macles. En effet, il est possible d'observer, dans l'espace réel comme dans l'espace réciproque, des relations cristallographiques entre des cristallites de silicium adjacentes (Fig. 17).

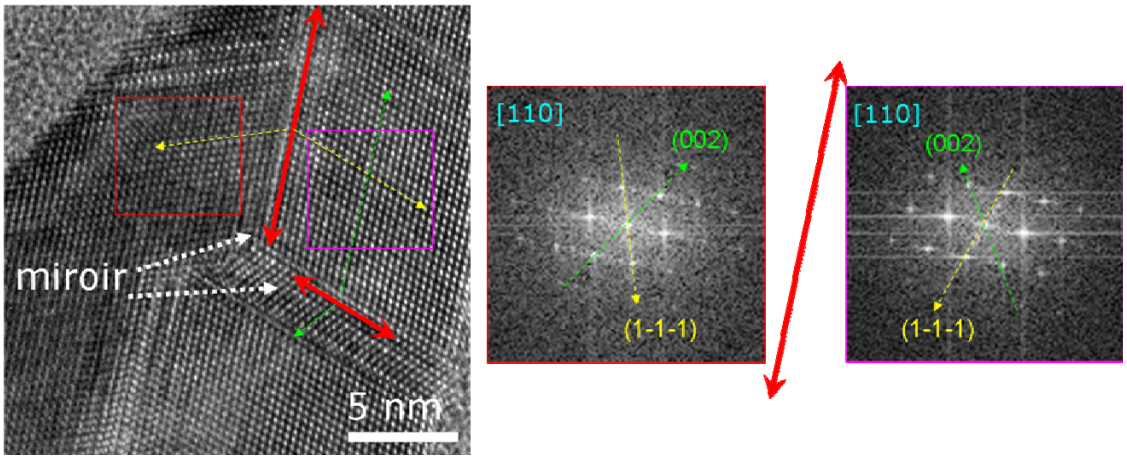



*Fig. 17. Section transverse TEM haute résolution et transformées de Fourier locales du silicium épitaxié (en bordure de la grille) mettant en évidence des relations cristallographiques entre les différentes cristallites de silicium.*

Une étude plus fine des transformées de Fourier de la Fig. 17 permet de montrer que les cristallites adjacentes présentent une symétrie par miroir mais également une symétrie par rotation de 70° autour de leur axe de zone [110] (Fig. 18). Cela permet de mettre en évidence un plan de macle (111) à l'interface entre les deux cristallites étudiées.

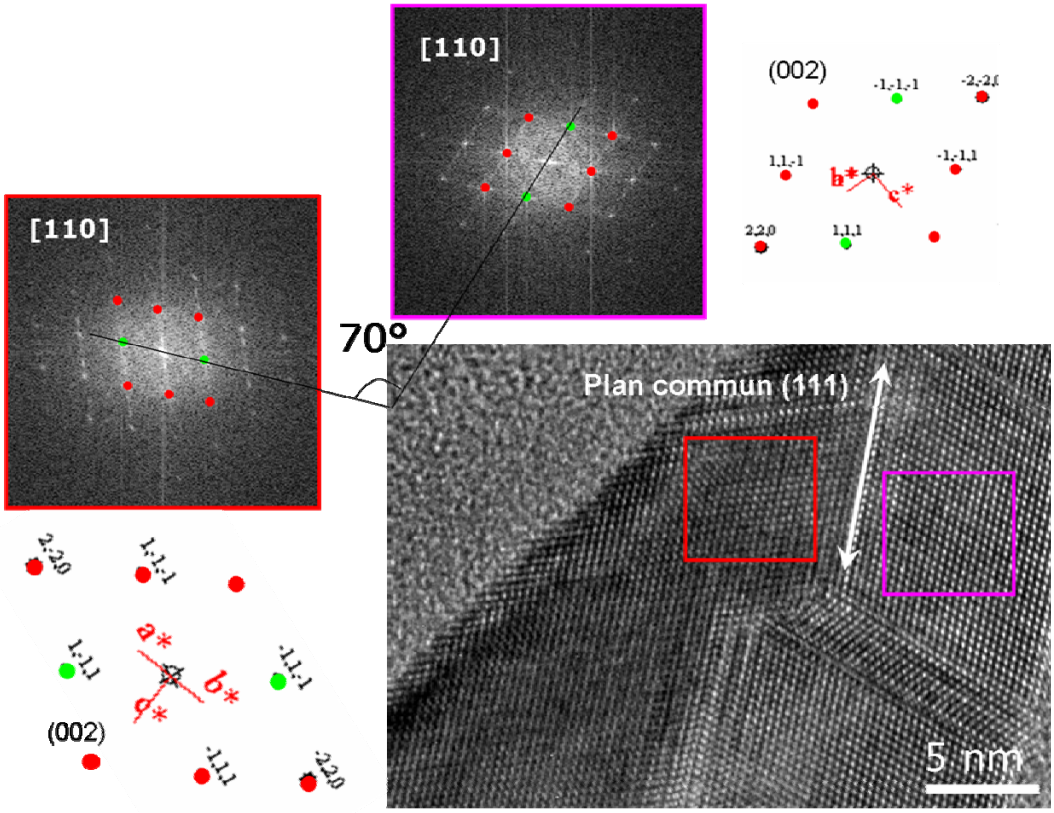



*Fig. 18. Section transverse TEM en haute résolution et transformées de Fourier locales du silicium épitaxié en bordure de la grille. Mise en évidence d'un plan de macle (111) entre les deux cristallites de silicium adjacentes, symétriques l'une de l'autre par rotation de 70° autour de la direction [110].*

## 2.2. Caractérisation physique d'une cellule sollicitée sous tension continue

Comme cela a été déjà été mentionné, la deuxième cellule analysée avait subi 3 cycles de polarisations successives en configurations DI et DD. Cette cellule présentait une fenêtre mémoire de 12 µA/µm, sensiblement plus faible que celle de la cellule de référence (14 µA/µm).

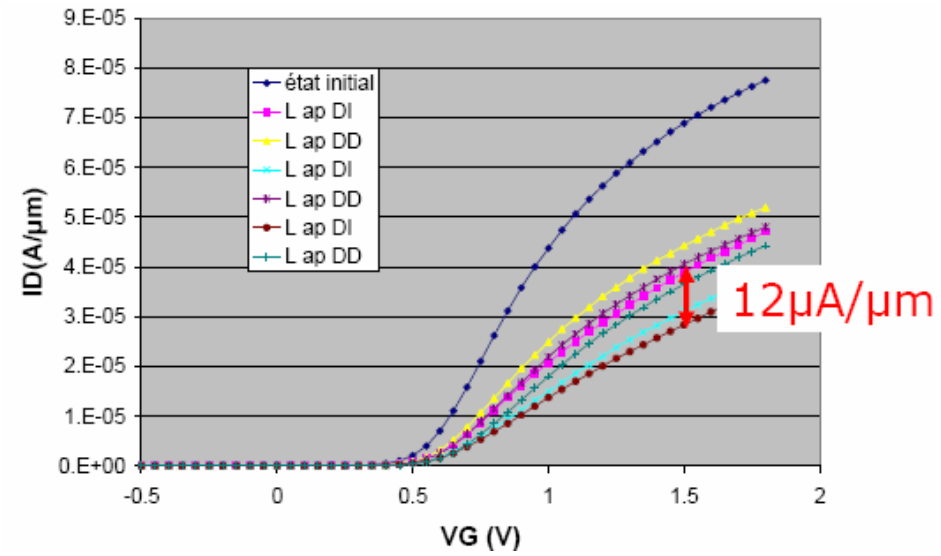



*Fig. 19. Mesure de la fenêtre mémoire d'une cellule SQeRAM, dans le sens DD-DI, avant le stress DD en continu pendant 1000s.*

Sur les premières sections transverses TEM présentées sur la Fig. 20, on constate la présence d'excroissances d'ONO sous les ailettes des cellules. Bien que cela n'explique pas la fermeture de la fenêtre mémoire observée, cette observation permet néanmoins de souligner que, pour ce dispositif, le temps de gravure du polysilicium et de l'ONO (étape décrite sur la Fig. 1e) était probablement insuffisant.

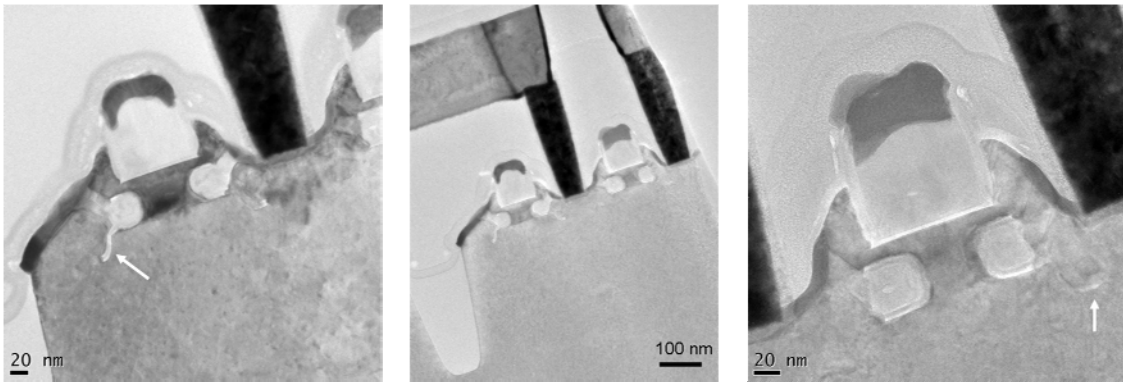
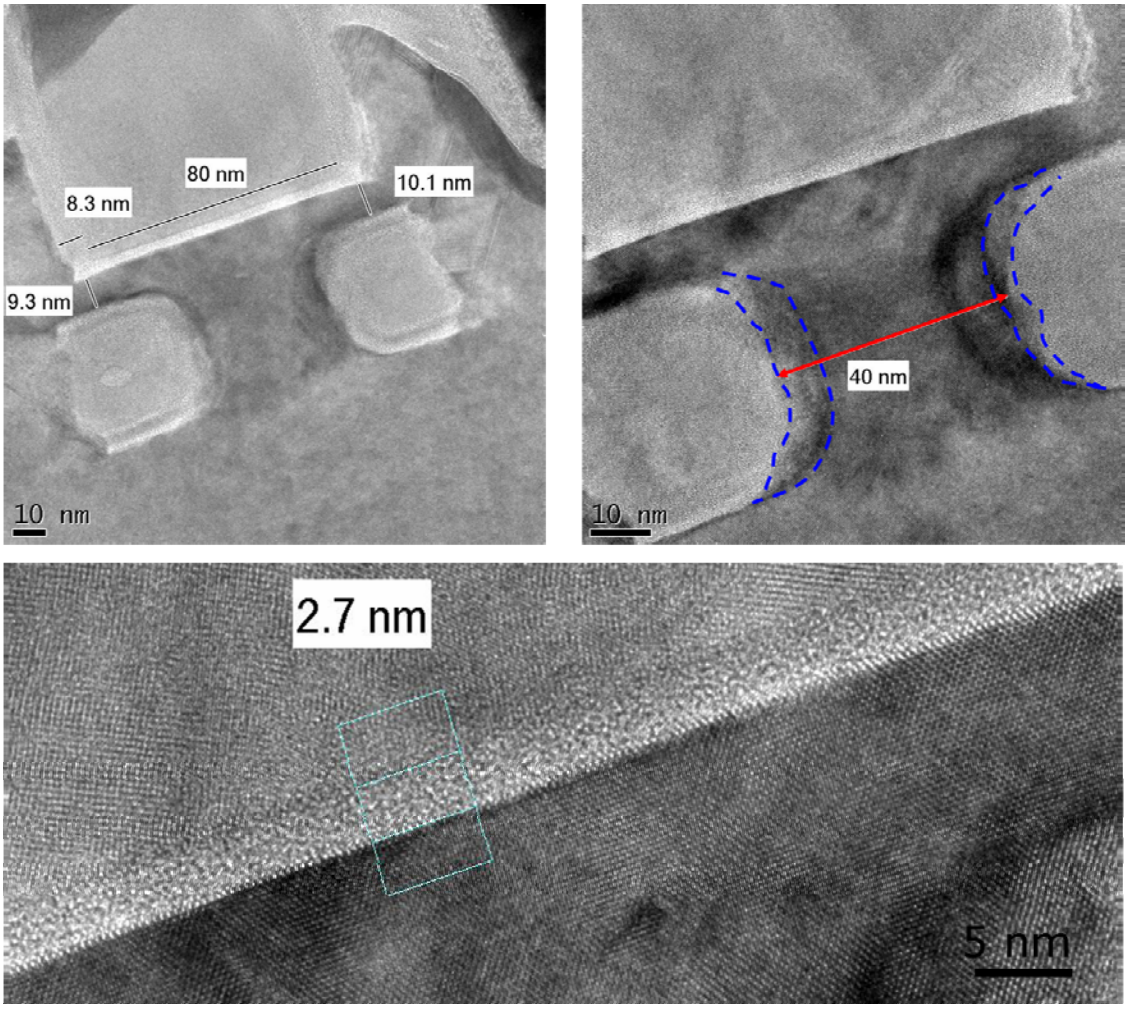



*Fig. 20. Sections transverses TEM d'une cellule mémoire SQeRAM sollicitée sous tension continue. Les flèches blanches sur les images de gauche et de droite indiquent des excroissances de l'empilement ONO.*

D'après les mesures effectuées sur les sections transverses TEM de la Fig. 21, les caractéristiques dimensionnelles de la cellule sollicitée sont comparables à celles de la cellule de référence, excepté pour le pilier central de SiGe dont la longueur est 10% supérieure à celle de la cellule de référence. Par ailleurs, on constate toujours une forte rugosité à l'interface entre l'alliage SiGe et l'empilement ONO (zones entourées en bleu sur la Fig. 21).




| | Largeur SiGe | Epaisseur de l'oxyde de grille | Epaisseur du canal | Longueur de la grille |
|---|---|---|---|---|
| Dimensions attendues | 40 nm | 3 nm | 10 nm | 65 nm |
| Mesures sur la cellule de référence | 36 nm | 2,9 nm | 8,8 - 9,8 nm | 81 nm |
| Mesures sur la cellule sollicitée | 40 nm | 2,7 nm | 9,3 - 10,1 nm | 80 nm |

*Fig. 21. Sections transverses TEM de la cellule sollicitée et tableau récapitulatif de ses caractéristiques dimensionnelles.*

En ce qui concerne les couches de l'empilement ONO, les épaisseurs respectives, depuis l'intérieur des ailettes vers l'extérieur, sont de 1,3/3,2/2,1 nm contre 1,5/2,7/2,4 nm pour la cellule de référence (Fig. 22). Malgré de faibles dispersions des épaisseurs des couches de l'ONO d'une cellule à l'autre, l'épaisseur totale de l'empilement est identique pour les deux cellules. Ici encore, il est difficile de proposer une origine physique à la différence

des fenêtres de programmation entre les deux cellules et les effets liés à la sollicitation électrique ne sont pas évidents.

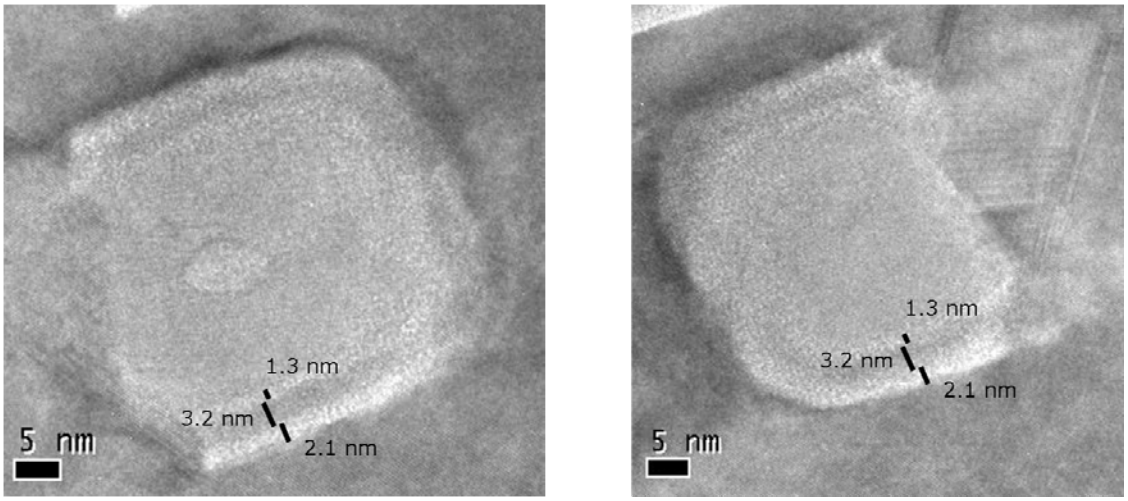



*Fig. 22. Sections transverses TEM des ailettes de la cellule sollicitée et permettant la mesure des épaisseurs des couches de l'empilement ONO.*

Enfin, comme dans le cas de la cellule de référence, on remarque la présence d'une cristallite de polysilicium unique reliant les ailettes au siliciure sous les contacts (Fig. 23).

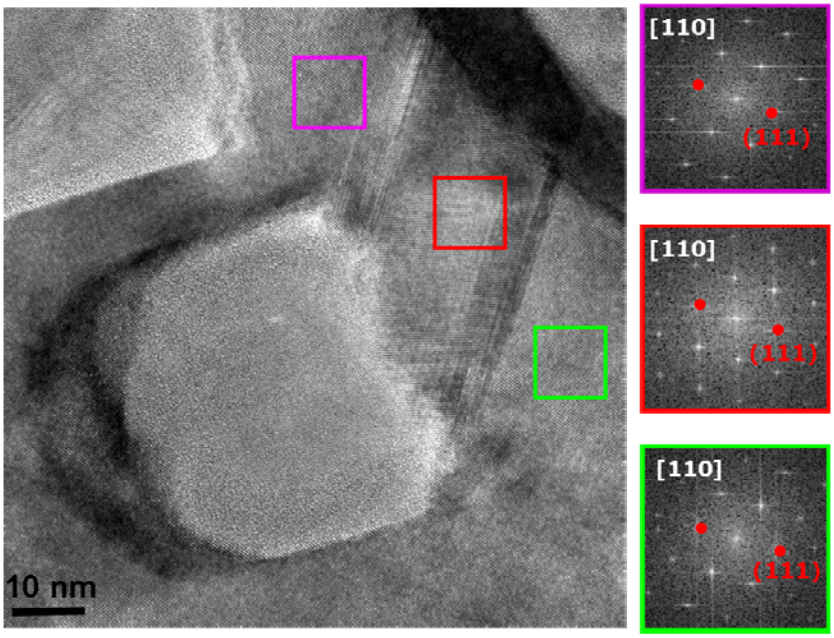



*Fig. 23. Section transverse TEM de l'ailette (côté drain) de la cellule sollictée et transformées de Fourier locales.*

Les transformées de Fourier locales présentées sur la Fig. 23 montrent, à nouveau, que le silicium de l'ailette présente un plan de macle (111) avec le silicium du canal et du substrat.
Pour résumer, de manière objective, l'étude par TEM de cette seconde cellule SQeRAM n'a pas permis de mettre en évidence une origine physique expliquant la fermeture de la fenêtre de programmation.

### 2.3. Dégradation induite par l'injection de porteurs chauds

La troisième cellule avait subi plusieurs rampes de tension $V_D$ jusqu'à 3 V afin d'observer les dégradations induites par l'injection de porteurs chauds. Initialement, cette cellule présentait une fenêtre mémoire de 21 µA/µm dans le sens DD-DI après 3 cycles de polarisations successives en configurations DI et DD (Fig. 24). C'est donc la plus performante des trois cellules étudiées dans ce chapitre.

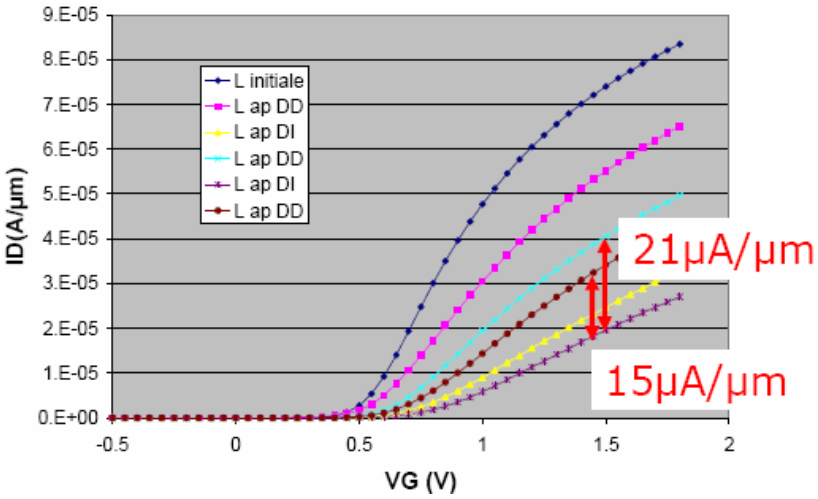
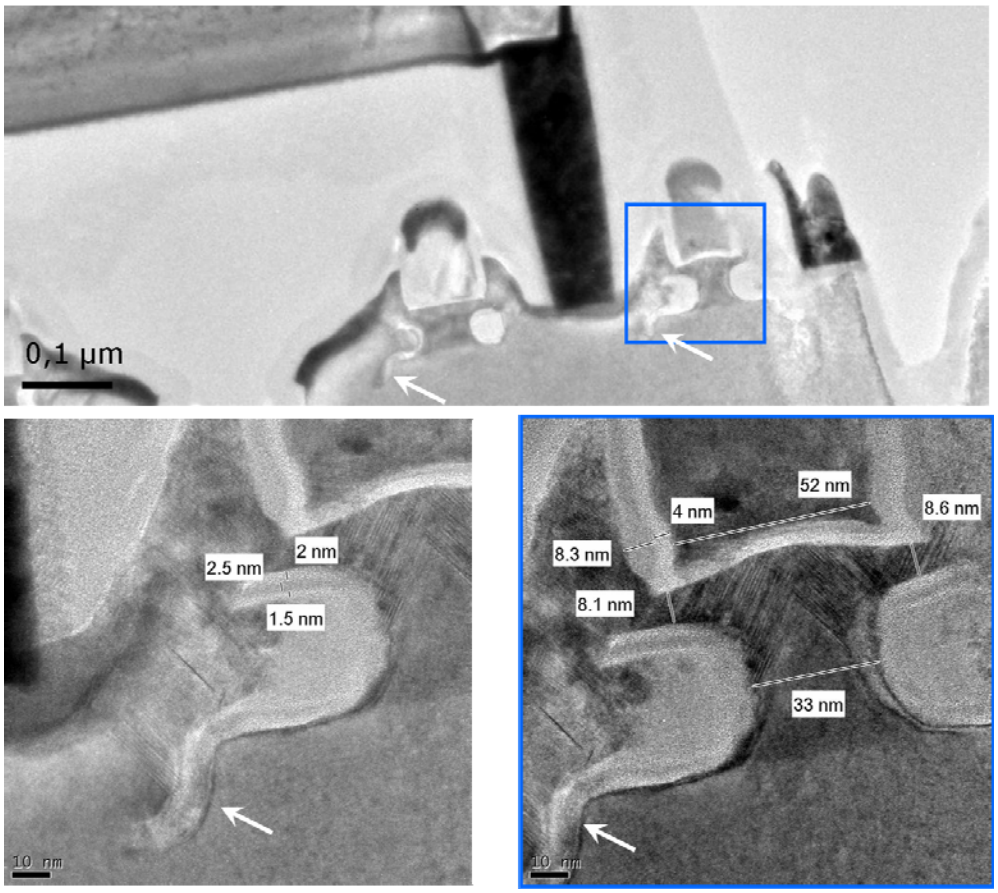



*Fig. 24. Mesure de la fenêtre mémoire de la troisième cellule SQeRAM, dans le sens DD-DI et DI-DD, préalablement aux dégradations induites par les rampes en écriture.*

Comme le montrent les sections transverses TEM de la Fig. 25, cette cellule présente une microstructure totalement atypique. Tout d'abord, ces dimensions latérales sont surprenantes : la longueur de grille est seulement de 52 nm et la largeur du pilier central de SiGe est de 33 nm. D'autre part, ce pilier présente une courbure importante, qui est également observée sur l'oxyde de grille. Cette microstructure n'est sans doute pas due aux rampes de tension, ni consécutif à la gravure des ailettes (Fig. 1c). La courbure était probablement présente avant la croissance de l'oxyde de grille.
Les épaisseurs des couches de l'empilement ONO sont respectivement de 1,5/2,5/2 nm, en partant du centre des ailettes et sont comparables à celles des deux premières cellules. On remarque également que l'interface entre l'ONO et l'alliage SiGe présente toujours une forte rugosité, rendant la discrimination des couches verticales de l'ONO impossible comparativement aux couches horizontales contre le canal et le substrat de silicium.

D'autre part, comme dans le cas de la deuxième cellule, on constate à nouveau la présence d'excroissances d'ONO sous les ailettes. Enfin, on observe la présence d'une cristallite unique de polysilicium entre les ailettes et les contacts, celle-ci présentant les mêmes caractéristiques cristallographiques que celles des deux autres cellules.




| | Largeur SiGe | Epaisseur de l'oxyde de Grille | Epaisseur du canal | Longueur de la grille |
|---|---|---|---|---|
| Dimensions attendues | 40 nm | 3 nm | 10 nm | 65 nm |
| Mesures sur la cellule de référence | 36 nm | 2,9 nm | 8,8 - 9,8 nm | 81 nm |
| Mesures sur la deuxième cellule | 40 nm | 2,7 nm | 9,3 - 10,1 nm | 80 nm |
| Mesures sur la troisième cellule | 33 nm | 2,6 nm | 8,1 – 8,6 nm | 52 nm |

*Fig. 25. Sections transverses TEM de la troisième cellule ayant subi des rampes en tension. Tableau récapitulatif de ses caractéristiques dimensionnelles.*

Des analyses supplémentaires STEM-HAADF montrent que, contrairement à une cellule normale (Fig. 26a), le canal de conduction ne présente pas de différence de contraste avec le SiGe sous-jacent, suggérant que du germanium ait pu diffuser dans le canal (Fig. 26b).

Des analyses EDX permettant de valider ceci n'ont pu être effectuées, en raison d'une importante contamination carbone de l'échantillon sous le faisceau électronique. Ceci étant, il n'est pas exclu que cet effet soit du à la présence de contraintes, comme dans le cas de la grille, apparaissant en blanc sur la Fig. 26b.

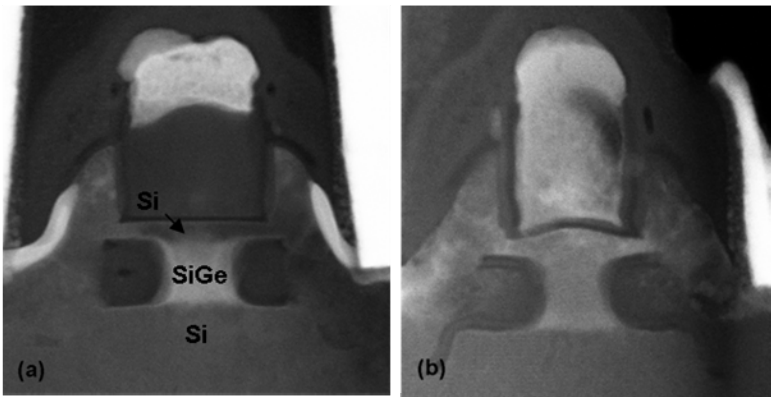



*Fig. 26. Sections transverses STEM-HAADF de la seconde (a) et de la troisième cellule SQeRAM (b) analysées.*

La section transverse haute résolution HRTEM et les transformées de Fourier locales de la Fig. 27 montrent que l'alliage SiGe présente de nombreux défauts avec une microstructure en « chevrons », s'apparentant à des plans de mâcles de type (111).

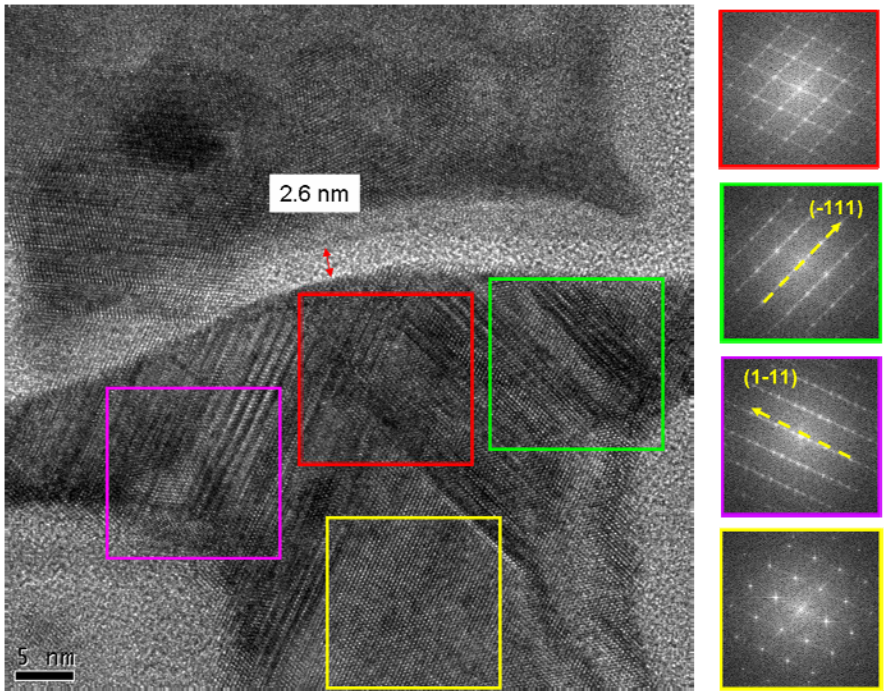



*Fig. 27. Section transverse haute résolution HRTEM et transformées de Fourier locales de l'alliage SiGe de la troisième cellule mettant en évidence de nombreux défauts.*

Ces deux réseaux de défauts se rejoignent parfaitement au centre du pilier de SiGe, sous le bombement. Ainsi, l'effet de symétrie du bombement d'une part et des défauts d'autre part avec les ailettes, laissent penser que ces deux caractéristiques microstructurales sont très probablement liées à des évènements postérieurs à la gravure des ailettes (Fig. 1c) et non pas antérieurs au dépôt de l'oxyde de grille comme cela avait tout d'abord été supposé. En effet, le bombement parfaitement au centre des ailettes ne peut être uniquement du au hasard et les réseaux de défauts présentant la même symétrie renforcent cette idée.

Néanmoins, il est inenvisageable que la gravure des ailettes ait pu provoquer l'émergence du bombement, suivi de la déformation de l'oxyde de grille et du polysilicium situé au-dessus. Il est également totalement exclu que de simples rampes de programmation à 3V puissent occasionner tant de dégâts et de déplacement de matière et qui plus est de manière ordonnée.
Nous pouvons dès lors émettre l'hypothèse que le bombement était présent avant la gravure du SiGe. Ensuite, en raison de la longueur de canal plus courte (52 nm au lieu de 80 nm), les phénomènes de relaxation de contraintes de l'empilement Si/SiGe occasionés lors de l'amincissement de la lame TEM ont provoqué l'émergence des plans de mâcles, favorisant dès lors éventuellement la diffusion de germanium dans le canal.

## *3. Synthèse du chapitre 2*

Dans ce chapitre, trois cellules SQeRAM ont été analysées par microscopie électronique en transmission : une cellule a été prise comme référence et les deux autres ont subi des sollicitations électriques.

La fenêtre mémoire de chaque cellule a été mesurée puis les caractéristiques dimensionnelles principales (épaisseur des couches de l'empilement ONO, épaisseur de l'oxyde de grille, largeur de la grille, largeur du SiGe) ont été mesurées à partir de sections transverses TEM.

Dans tous les cas, en comparaison des dispositifs à grille flottante conventionnels, une forte rugosité de l'empilement ONO au contact des flancs de l'alliage SiGe a été observée, celle-ci favorisant la fuite d'électrons et pouvant expliquer l'origine des faibles performances en rétention des cellules mémoires SQeRAM. Un meilleur contrôle du procédé de gravure des ailettes semble donc primordial. En effet, afin de diminuer les dispersions au niveau des caractéristiques électriques des dispositifs, la rugosité du SiGe induite par la gravure doit être diminuée et la dispersion des largeurs du pilier de SiGe après gravure doit être réduite (dispersion observée entre 33 et 40 nm).

De plus, cette forte rugosité, indépendamment des sollicitations électriques infligées aux cellules, masque les dégradations que l'ONO a pu subir et rend de ce fait impossible la détermination des signatures physiques de la sollicitation DD continue et des rampes de programmation.

Ensuite, nous avons pu constater que plus la largeur de SiGe est faible et plus la fenêtre mémoire sera grande, la proximité de la source et du drain conduisant vraisemblablement à l'obtention de champs électriques plus forts lors des phases d'écriture et favorisant de ce fait l'injection des charges dans l'ONO.

Enfin, les études de macles et des fautes d'empilements rencontrées sur ces échantillons ont conduit à réaliser des expériences originales de ré-amincissement par PIPS de lames TEM initialement préparées par FIB. Nous ainsi avons pu montrer qu'il était possible de passer d'une épaisseur d'échantillon initiale de 100 nm à environ 20-30 nm. De plus, l'utilisation d'un faisceau d'ions $Ar^+$ de basse énergie (200 eV) permet d'éviter les phénomènes d'amorphisation inhérents au FIB (même à 5 keV) et d'améliorer la qualité des sections transverses et *in fine* la précision sur les mesures.

# Références


- [Bos06] Bossu G., Charbuillet C., Ranica R., Villaret A., Chanemougame D., Monfray S., Borel S., Leverd F., Masson P., Mazoyer P., Skotnicki T., *« SQeRAM: a quasi non volatile low power memory cell »*, IEEE Proc. of silicon Nanoelectronics Workshop, p. 107, 2006

- [Bos08] Bossu G., Mazoyer P., Masson P., *« SQeRAM : une mémoire embarquée quasi-non-volatile à faible tension d'alimentation »*, JNRDM, 2008

- [Bos09] Bossu G., *« Architectures innovantes de mémoires non volatiles embarquées »*, Thèse de l'Université de Provence Aix-Marseille I, 2009

- [Lee06] Chang-Hyun Lee, Jungdal Choi, Changseok Kang, Yoocheol Shin, Jang-Sik Lee, Jongsun Sel, Jaesung Sim, Sanghun Jeon, Byeong-In Choe, Dukwon Bae, Kitae Park, Kinam Kim, *« Multi-Level NAND Flash Memory with 63 nm-node TANOS (Si-Oxide-SiN-$Al_2O_3$-TaN) Cell Structure »*, IEEE Proc. of VLSI Technology, p. 21, 2006

- [Nog07] Noguchi M., Yaegashi T., Koyama H., Morikado M., Ishibashi Y., Ishibashi S., Ino K., Sawamura K., Aoi T., Maruyama T., Kajita A., Ito E., Kishida M., Kanda K., Hosono K., Miyamoto S., Ito F., Hemink G., Higashitani M., Mak A., Chan J., Koyanagi M., Ohshima S., Shibata H., Tsunoda H., Tanaka S., *« A High-performance Multi-level NAND Flash Memory with 43nm-node Floating-gate Technology »*, IEEE Proc. of Int. Electron Devices Meeting, p. 445, 2007

- [Oh06] Chang Woo Oh, Sung Hwan Kim, Na Young Kim, Yong Lack Choi, Yong Seok Lee, Won Jun Jang, Hyo San Lee, Heung Sik Park, Dong-Won Kim, Donggun Park, Byung-Il Ryu, *« A Novel Multi-Functional Silicon- On-ONO (SOONO) MOSFETs for SoC Applications: Electrical Characterization for High Performance Transistor and Embedded Memory Applications »*, IEEE Proc. of VLSI Technology, p. 48, 2006

- [Ran05] Ranica R., Villaret A., Mazoyer P., Monfray S., Chanemougame D., Masson P., Regnier A., Dray C.N., Bez R., Skotnicki T., *« A new 40nm SONOS Structure Based on Back side trapping for Nanoscale Memories »*, IEEE Trans. Nanotechnology, vol. 4, no. 5, p. 581, 2005

- [Sal04] De Salvo B., Gerardi C., van Schaijk R., Lombardo S.A., Corso D., Plantamura C., Serafino S., Ammendola G., van Duuren M., Goarin P., Mei W.Y., van der Jeugd K., Baron T., Gely M., Mur P., Deleonibus S., *« Performance and Reliability Features of Advanced Nonvolatile Memories Based on Discrete Traps (Silicon Nanocrystals, SONOS) »*, IEEE Trans. Device Materials Reliability, vol. 4, no. 3, p. 377, 2004

- [Wu07] Wu J.Y., Kuo M-C., Hsu T-H., Chen K-F., Chen Y-J., Lai E-K., Lee M-H., Hsieh K-Y., Liu R., Lu C-Y., *« A NAND type Flash memory using impact ionization generated substrata hot electron programming (>20Mb/s) and hot hole erasing »*, IEEE Proc. of Int. Electron Devices Meeting, p. 87, 2007

# Chapitre 3 : Mémoires magnétorésistives à écriture assistée thermiquement (TA-MRAM)

## *1. Préambule*

Les développements récents en électronique de spin ont permis l'émergence d'une nouvelle classe de mémoires non volatiles : les MRAM (Magnetic Random Access Memory). La grande endurance, la rétention et l'accès rapide en font des candidats prometteurs pour remplacer, par exemple, les mémoires SRAM embarquées dans bon nombre d'applications. Dans cette technologie, l'information n'est plus stockée sous forme de charges électriques comme dans les mémoires à semiconducteur classiques de type EEPROM ou Flash. Elle est basée sur des changements de résistance au sein d'une nanostructure magnétique complexe.

## *2. Principes de base de l'électronique de spin*

Au-delà de la charge de l'électron, l'électronique de spin [Noz03][Cha04] exploite la propriété quantique du spin des électrons dans le but de générer des fonctions nouvelles, dont le stockage d'information.

### 2.1. Influence du spin sur les propriétés électroniques dans les métaux ferromagnétiques

Outre leurs mouvements orbitaux autour du noyau des atomes, les électrons sont aussi en rotation sur eux-mêmes. Ce mouvement leur confère un moment magnétique propre appelé moment de spin ou spin, quantifié selon deux valeurs +1/2 (« up » ou haut) et –1/2 (« down » ou bas). Dans les métaux usuels (cuivre, aluminium…), les populations de spin up et down s'équilibrent, si bien que le moment de spin ne joue aucun rôle. En revanche, dans les métaux de transition ferromagnétiques tels que Co, Fe, Ni…, on observe une dissymétrie entre les populations de spin up et down, qui se traduit par une aimantation globale non nulle. Plus précisément, on parle de phénomène de polarisation en spin à l'origine de l'aimantation globale du ferromagnétique.

Ainsi, pour un couple d'électrons de spin up et down à une énergie donnée, dans un métal ferromagnétique, l'électron couplé parallèlement à l'aimantation voit son niveau d'énergie diminuer et celui couplé antiparallèlement voit son niveau d'énergie augmenter. A l'échelle du solide on peut alors représenter les densités d'états en considérant des bandes de spin up et down, qui subissent ce décalage dans leur ensemble (Fig. 1).

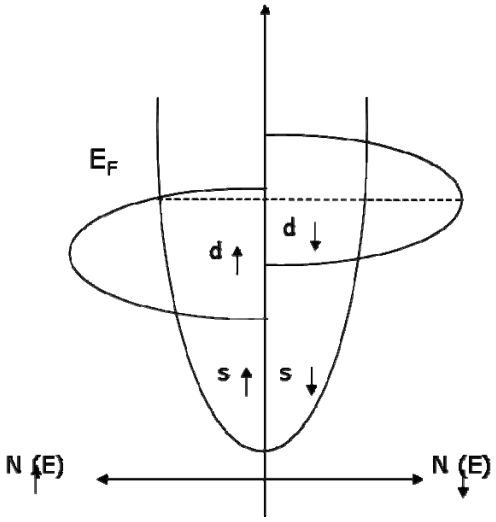



*Fig. 1. Densités d'états N(E) correspondant aux deux directions de spin, dans un métal ferromagnétique.*

Les bandes d'énergie des deux directions de spin présentant une asymétrie, il s'ensuit des densités d'états différentes au niveau de Fermi pour chacun de ces deux types d'électrons. Or, les probabilités de diffusion des électrons (et donc le courant) dans les métaux dépendent de la densité d'états au niveau de Fermi. Il en résulte donc une dépendance en spin des propriétés de transport électronique, qui sera à l'origine de l'effet de magnétorésistance tunnel que nous allons décrire.

## 2.2. Magnétorésistance tunnel (TMR) et jonctions magnétiques tunnel

### 2.2.1. Principe de fonctionnement d'une jonction magnétique tunnel

La magnétorésistance tunnel s'observe dans des systèmes multicouches FM/I/FM appelés jonctions magnétiques tunnel, constituées de deux électrodes ferromagnétiques (FM) séparées par une barrière isolante (I) (Fig. 2). Dans la suite du manuscrit les jonctions magnétiques tunnel seront notées MTJ en accord avec l'appellation anglo-saxonne « Magnetic Tunnel Junction ».

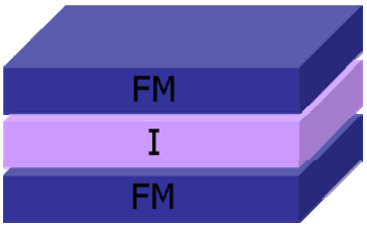



*Fig. 2. Schéma d'une Jonction Tunnel Magnétique (notée MTJ).*

Les électrons passant à travers une telle jonction sont polarisés par l'aimantation de la première électrode, puis traversent la barrière par effet tunnel. Ce passage dépend de la

densité d'états au niveau de Fermi dans les deux électrodes entourant la barrière et par conséquent de l'aimantation des électrodes. Ainsi une configuration antiparallèle des aimantations des deux électrodes donne lieu à un état de forte résistance de la MTJ, tandis qu'une configuration parallèle entraîne un état de faible résistance.

Afin de caractériser la variation relative de la résistance de la MTJ entre ses deux valeurs extrêmes, on définit la magnétorésistance tunnel (TMR, Tunnel Magneto-Resistance), qui s'exprime par la relation suivante :

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P}$$

$R_P$ et $R_{AP}$ représentent respectivement les résistances de la jonction lorsque les aimantations des couches ferromagnétiques sont parallèles ou antiparallèles.

En 1975, Jullière fut le premier à observer une magnétorésistance tunnel, alors de quelques pourcents, sur des jonctions Fe/Ge/Co [Jul75]. Ce n'est qu'en 1995 que de fortes amplitudes de magnétorésistance tunnel ont été obtenues à température ambiante sur des jonctions à base d'alumine $Al_2O_3$ [Moo95]. La possibilité d'utiliser d'autres oxydes comme barrière isolante a été étudiée par la suite et il a été proposé théoriquement que l'oxyde de magnésium MgO sous une forme cristallisée pouvait permettre d'atteindre des TMR de l'ordre de 1000% sur des structures épitaxiées de type Fe(001)/MgO(001)/Fe(001) [But01][Mat01][Yua04].

Il a été montré par la suite expérimentalement que des empilements polycristallins de type CoFeB/MgO/CoFeB pouvaient avoir des TMR supérieures à 200% [Dja05]. Pour ces MTJ, l'alliage CoFeB initialement amorphe cristallise pendant le recuit et adapte son réseau cristallin sur celui du MgO, ceci favorisant de grandes TMR.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes concentrés plus précisément sur des nanostructures de type $CoFe_{20}B_{20}/MgO/Co_{70(60)}Fe_{30(20)}(B_{20})$.

### 2.2.2. Interprétation de la magnétorésistance tunnel par le modèle de Jullière

Le spin de l'électron étant conservé lors de son passage dans un métal (approximation de Mott) et, sachant que le franchissement de l'isolant par effet tunnel est sans influence sur le spin des électrons, le modèle de Jullière stipule que le courant total traversant la MTJ ne dépend plus que de l'épaisseur et de la densité d'états au niveau de Fermi des deux électrodes entourant la barrière et par conséquent de l'aimantation des électrodes (Fig. 3).

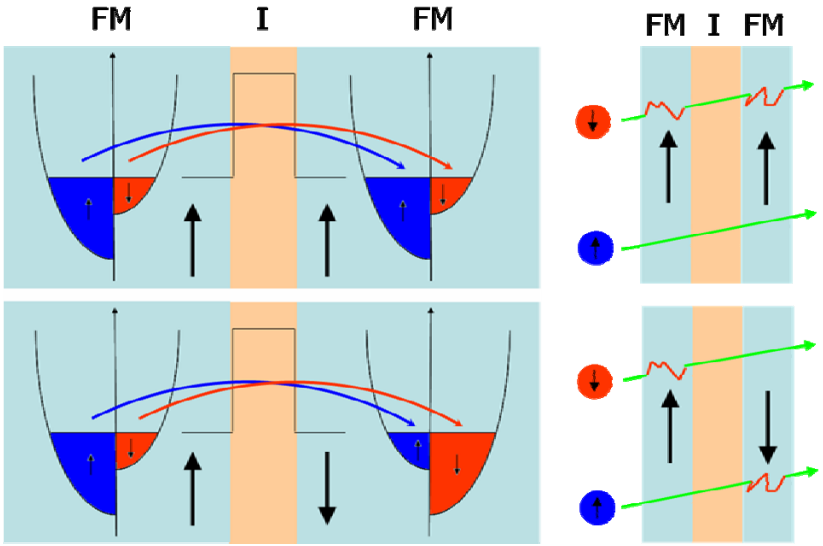



*Fig. 3. Modèle de Jullière illustrant l'effet tunnel entre deux métaux ferromagnétiques séparés par une barrière isolante.*

En effet, on peut montrer que la conductance globale de la MTJ à 0 K est proportionnelle au produit des densités d'états au niveau de Fermi des deux électrodes, soit :

$$G_{T=0\,K} \propto n_1(E_F).\, n_2(E_F)$$

Où $n_1(E_F)$ et $n_2(E_F)$ sont les densités d'états au niveau de Fermi dans les deux électrodes, et G la conductance. En prenant en compte le spin dans un métal ferromagnétique, on peut alors écrire :

$$G_{T=0\,K} = G^{\uparrow}_{T=0\,K} + G^{\downarrow}_{T=0\,K}$$

$$\text{où } G^{\uparrow}_{T=0\,K} \propto n_1^{\uparrow}(E_F).\, n_2^{\uparrow}(E_F) \text{ et } G^{\downarrow}_{T=0\,K} \propto n_1^{\downarrow}(E_F).\, n_2^{\downarrow}(E_F)$$

Ainsi, en configuration parallèle, les densités d'états de spin up $n_1^{\uparrow}$ et $n_2^{\uparrow}$ sont majoritaires dans les deux électrodes. La conductance du canal de spin up est donc élevée, *i.e.* sa résistance est faible. A l'inverse les populations de spin down sont minoritaires et la résistance du canal de spin down est élevée. En considérant les deux canaux de courant comme indépendants, la résistance totale de la jonction correspond à l'association en parallèle des résistances des deux canaux. L'effet de court-circuit lié aux électrons up entraîne donc une résistance faible en configuration magnétique parallèle.
En configuration antiparallèle, le canal spin up correspond au passage des électrons $n_1^{\uparrow}$ majoritaires vers les états $n_2^{\uparrow}$ minoritaires. Le canal de spin down concerne les états $n_1^{\downarrow}$ minoritaires et $n_2^{\downarrow}$ majoritaires. Les résistances de chaque canal de spin sont donc élevées et par conséquent, la résistance totale de la jonction est grande (Fig. 4).

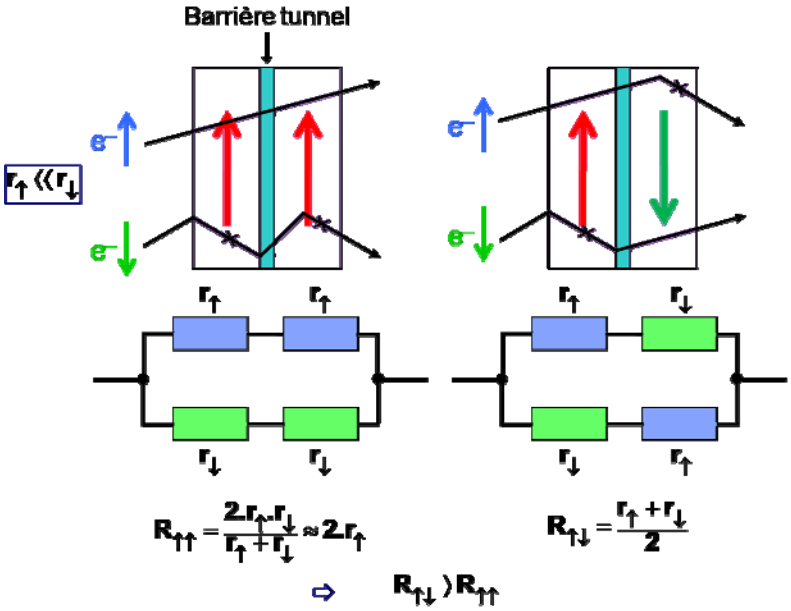



*Fig. 4. Représentation des circuits électriques équivalents obtenus dans les configurations parallèle et antiparallèle des aimantations de la jonction.*

En résumé, le fonctionnement d'une jonction magnétique tunnel combine l'effet tunnel des électrons à travers la barrière de potentiel formée par l'isolant avec la polarisation de spin qui dépend de la structure de bande des couches ferromagnétiques. Il en résulte deux états de résistance qui dépendent des orientations respectives des aimantations des électrodes ferromagnétiques.
Expérimentalement, deux conditions sont à remplir pour fabriquer des jonctions tunnel magnétiques fonctionnelles et bénéficier d'un effet de magnétorésistance :

- La barrière isolante doit être continue et suffisamment fine pour que le passage des électrons se fasse par effet tunnel ;
- Le comportement des couches ferromagnétique sous champ magnétique doit être bien contrôlé afin de pouvoir stabiliser indépendamment les configurations parallèle et antiparallèle des aimantations.

## *3. Technologie mémoire MRAM*

### 3.1. Introduction

Les mémoires magnétiques MRAM [Noz05][Sou05] correspondent à une nouvelle technologie envisagée pour remplacer certains dispositifs actuels. Les principaux acteurs industriels concernés (Everspin, Renesas, Grandis, Crocus Technology…) annoncent des temps d'accès semblables à ceux des mémoires volatiles actuelles, de type DRAM ou SRAM, mais avec l'avantage considérable d'être non volatiles. Ainsi, les MRAM permettraient de diminuer, par exemple, le temps nécessaire pour charger (« booter ») le système d'exploitation lors de la mise en marche des ordinateurs. Elles seront également moins consommatrices d'énergie que les DRAM qui nécessitent un rafraîchissement tous les

millièmes de seconde. Enfin, elles seront donc très intéressantes pour l'électronique nomade, les ordinateurs ou les téléphones portables, les agendas électroniques, etc.

L'architecture de ce type de mémoire intègre une MTJ dont l'aimantation de l'électrode inférieure est fixée *via* diverses solutions de couplage magnétique et l'aimantation de la couche supérieure reste libre d'être réorientée (Fig. 5).

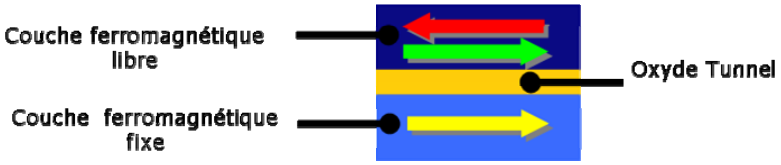



*Fig. 5. Schéma d'une jonction magnétique tunnel (MTJ) intégrée dans une cellule mémoire MRAM.*

Ainsi, les états logiques « 0 » et « 1 » d'un élément mémoire correspondent aux configurations parallèle et antiparallèle des aimantations des couches ferromagnétiques de la MTJ. La discrimination de ces deux états est conditionnée au non-renversement de l'aimantation de la couche ferromagnétique inférieure prise comme référence. Technologiquement, cela impose donc un empilement particulier permettant de figer l'aimantation par couplage magnétique.

### 3.2. Empilements magnétiques constituant la jonction

Afin de figer l'aimantation de l'électrode inférieure, le moyen le plus répandu est le couplage magnétique [Fru06]. Deux méthodes de couplage sont possibles :

- *Couplage FM/M/FM ou couplage RKKY :*

Cet effet, d'origine quantique, s'observe dans des tricouches FM/M/FM, où FM désigne un matériau ferromagnétique et M un métal non magnétique d'épaisseur $t_M$. Les électrons de conduction de la couche M acquièrent une faible polarisation au contact des couches FM. Durant la traversée de la couche M la polarisation de ces électrons diminue tout en subissant une oscillation.. On parle d'oscillation RKKY (Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida). Si la couche M est suffisamment mince, typiquement quelques nanomètres, alors les directions d'aimantation des couches FM sont couplées par l'intermédiaire de ces électrons. Si, après les oscillations dans la couche M, l'onde électronique présente la même polarisation aux interfaces FM/M et M/FM, alors l'énergie de couplage $J_{RKKY}$ est positive et l'alignement parallèle est favorisé. Si la polarisation est en opposition de phase, l'énergie de couplage est négative et un alignement antiparallèle des aimantations est alors observé (Fig. 6).
En résumé, sur un plan technologique, il est possible de coupler les aimantations de deux couches ferromagnétiques de manière parallèle ou antiparallèle en ajustant l'épaisseur de la couche non magnétique qui les sépare.

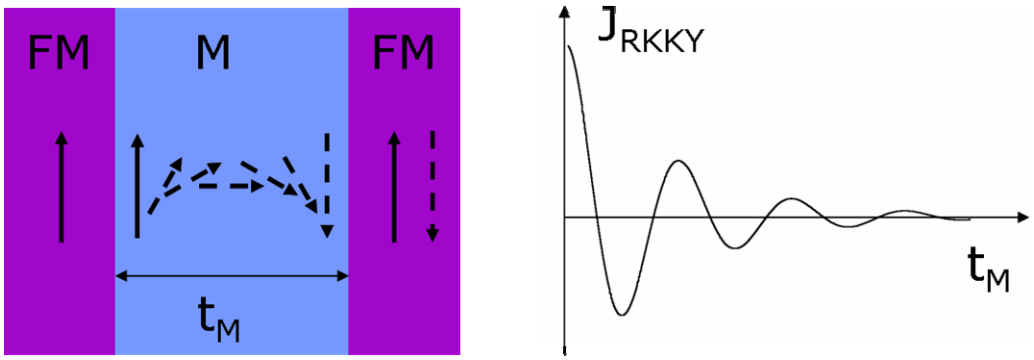



*Fig. 6. (a) Schéma d'un empilement présentant un couplage RKKY. (b) Variation périodique de l'énergie du couplage RKKY $J_{RKKYh}$ en fonction de l'épaisseur de la couche non magnétique séparant les deux couches ferromagnétiques.*

- *Couplage FM/AF*

Un second mode de couplage, communément appelé couplage d'échange est obtenu en déposant une couche ferromagnétique (FM) sur une couche antiferromagnétique (AF). Le couplage d'échange est une interaction interfaciale entre une couche FM et une couche AF qui induit une anisotropie au sein de la couche FM. Cette anisotropie supplémentaire est dite unidirectionnelle puisqu'elle génère un champ de décalage au sein de la couche FM, appelé champ d'échange $H_{ex}$ (Fig. 7). Concrètement, ce champ d'échange $H_{ex}$ va « piéger » l'aimantation de la couche FM selon une direction privilégiée, la couche FM se retrouvant saturée selon cet axe, de façon identique à l'application d'un champ magnétique externe.

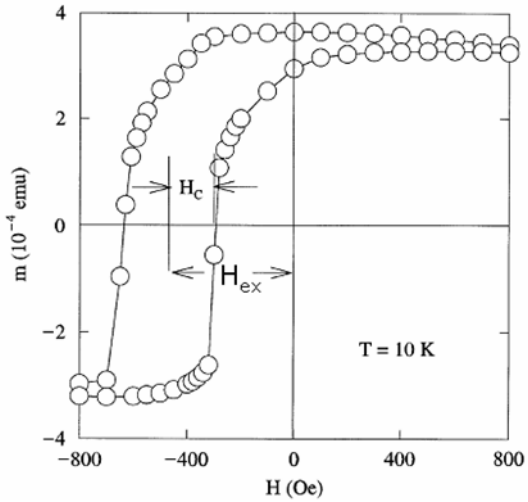



*Fig. 7. Effet du couplage d'échange FM/AF sur le cycle d'hystérésis de la couche ferromagnétique. $H_{ex}$ est appelé champ d'échange et correspond au déplacement latéral du cycle d'hystérésis* [Nog99].

La Fig. 8 présente l'empilement magnétique conventionnel développé par la société Crocus Technology qui permet de réaliser une jonction magnétique tunnel fonctionnelle.

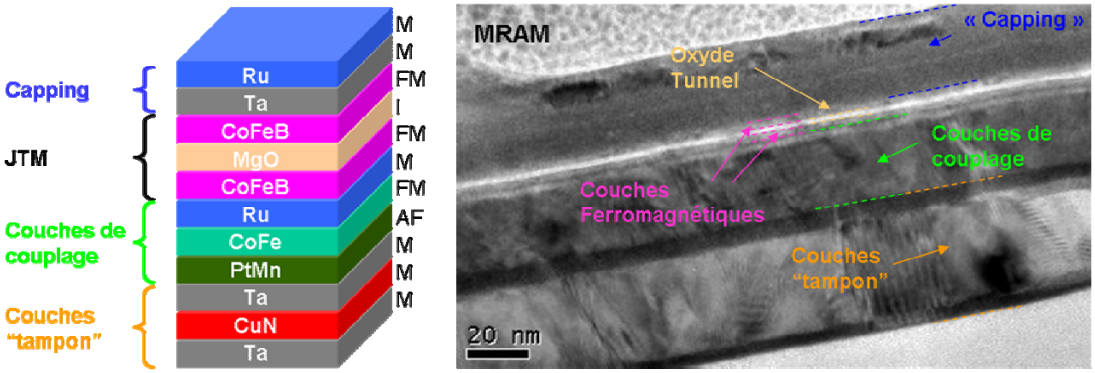



*Fig. 8. Empilement conventionnel constituant les jonctions magnétiques tunnel développées par la société Crocus Technology.*

Comme cela est schématisé sur la Fig. 8, plusieurs couches sont empilées les unes sur les autres, chacune ayant un rôle bien défini :

- La couche antiferromagnétique de $PtMn_{64}$ permet de piéger l'aimantation de la couche FM CoFe (couplage d'échange) ;
- L'aimantation de la couche FM de CoFe est couplée antiparallèlement à celle de la couche CoFeB par une couche nanométrique de Ru, métal non magnétique (couplage RKKY) ;
- La jonction est constituée d'un oxyde MgO, communément appelé barrière tunnel, pris en sandwich entre la couche CoFeB inférieure dont l'aimantation est figée et la couche CoFeB supérieure dont l'aimantation peut être renversée par application d'un champ magnétique externe.
- Les couches « tampon » préparent le dépôt des couches supérieures tandis que les couches de « capping » assurent la protection de l'empilement contre l'oxydation.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes attachés à analyser la microstructure de ce type d'empilement en vue d'optimiser les performances des jonctions magnétiques tunnel intégrées dans les mémoires MRAM.

### 3.3. Principe de fonctionnement d'une cellule mémoire MRAM conventionnelle

La Fig. 9 présente le schéma de principe d'une cellule mémoire MRAM conventionnelle correspondant à un bit d'information. Pour accéder individuellement à chaque élément de mémoire, une architecture matricielle est nécessaire. Le schéma d'un tel réseau est présenté sur la Fig. 10. Dans cette configuration, la jonction magnétique tunnel,

connectée à un transistor MOS, est placée à l'intersection de deux lignes métalliques perpendiculaires appelées ligne de bit (BL, Bit Line) et ligne de mot (WL, Word Line).
Dans cette architecture conventionnelle, le mode d'écriture est dit FIMS (Field Induced Magnetic Switching). L'injection de courants dans les lignes métalliques permet de créer des champs magnétiques dont la résultante assure le renversement de l'aimantation de la couche ferromagnétique libre. Dans cette phase le transistor est bloqué et aucun courant ne passe dans la jonction magnétique tunnel. En revanche, dans la phase de lecture, le transistor est passant et l'injection d'un courant dans la jonction permet de déterminer le niveau de résistance lié aux orientations parallèles ou antiparallèles des aimantations.

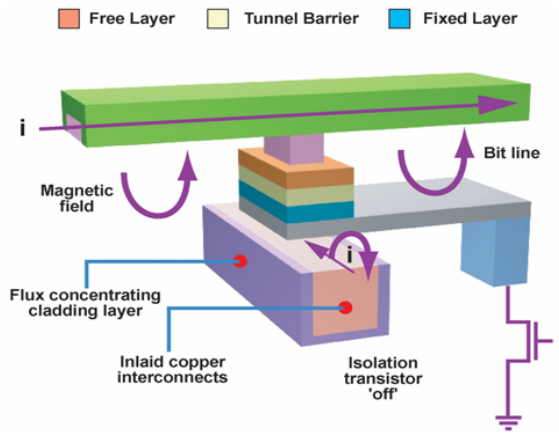



*Fig. 9. Schéma de principe d'une cellule mémoire élémentaire MRAM.*

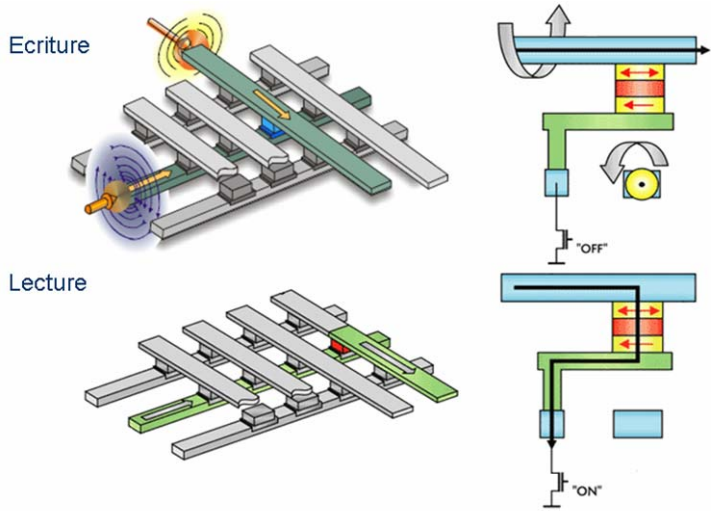



*Fig. 10. Schéma illustrant les opérations d'écriture/lecture de cellules MRAM.*

### 3.4. Limitations des cellules conventionnelles – Concept d'écriture assistée thermiquement

Bien que fonctionnelle, cette architecture atteint ses limites quand la taille de cellule passe sous le seuil des 100 nm [Kim06]. La diminution de la taille des domaines

magnétiques des électrodes s'accompagne d'une augmentation du champ coercitif. Une opération d'écriture ou d'effacement de la cellule nécessite donc des champs magnétiques plus intenses, c'est-à-dire l'injection de courants d'écriture plus élevés. La conséquence est une augmentation de la consommation et une détérioration de la sélectivité.

L'une des solutions pour contourner ces limitations consiste à assister thermiquement le retournement d'aimantation. Les mémoires magnétiques exploitant ce concept sont baptisées TA-MRAM (Thermally Assisted-MRAM) [Pre04]. Il s'agit de l'approche proposée par la société Crocus Technology et qui consiste à injecter un courant de chauffage directement dans la jonction de la cellule adressée *via* un transistor de sélection en mode passant pendant la phase d'écriture (Fig. 11).

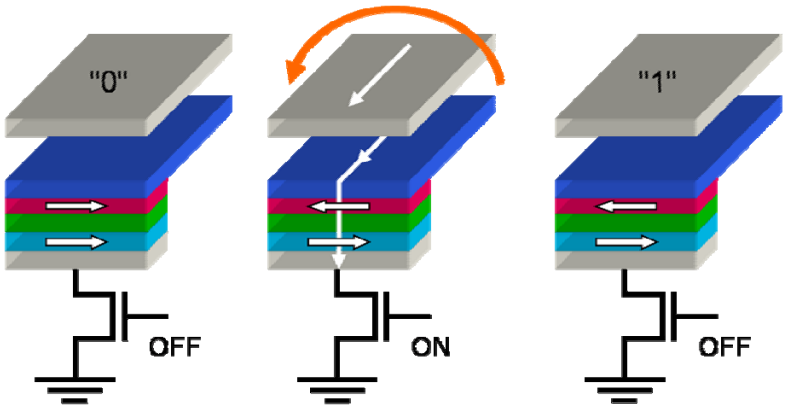



*Fig. 11. Principe de l'écriture assistée thermiquement. Ce mode requiert l'injection simultanée d'un courant de chauffage dans la jonction magnétique et d'un courant de programmation dans la ligne métallique.*

Ce concept a plusieurs avantages. La sélectivité pendant les opérations d'écriture est accrue et les erreurs d'adressage associées réduites puisque seules les jonctions adressées sont chauffées. De plus, le champ coercitif des électrodes ferromagnétiques diminuant avec la température, le champ magnétique requis pendant la phase d'écriture est également abaissé. La conséquence est une diminution des courants de programmation et une diminution de la consommation de la mémoire.

## *4. Apport de la microscopie TEM au développement de cellules TA-MRAM*

La technologie TA-MRAM requiert l'insertion de nombreuses couches fonctionnelles (barrières thermiques, couches anti-réflectives, nouvelles couches de couplage magnétique…) qui peuvent dégrader le comportement magnétique et électrique des empilements conventionnels (*cf.* Fig. 8). A chaque nouvelle étape du développement de ces mémoires, tout un ensemble de caractérisations magnétiques, électriques et physiques sont nécessaires.

## 4.1. Caractéristiques des jonctions magnétiques tunnel

### 4.1.1. Caractéristiques magnétiques et électriques

Afin de s'assurer du bon fonctionnement des MTJ, il est nécessaire de caractériser leurs propriétés électriques et magnétiques. Du point de vue magnétique, le paramètre clé est le champ coercitif $H_c$ de l'électrode supérieure ainsi que le champ d'échange $H_{ex}$ de l'électrode inférieure (Fig. 12).

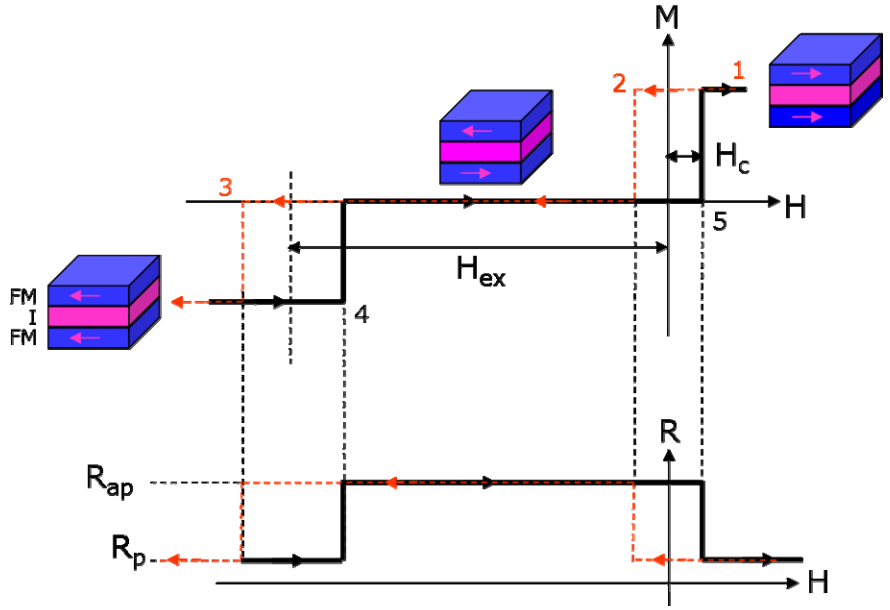



*Fig. 12. Schéma de fonctionnement d'une jonction magnétique tunnel dont la couche inférieure est fixée par un couplage d'échange FM/AF.*

Le champ coercitif $H_c$ doit être suffisamment grand pour garantir une certaine stabilité de l'aimantation de l'électrode supérieure. Le champ $H_{ex}$ doit également être le plus grand possible afin de s'assurer que les deux électrodes sont magnétiquement découplées. Cela permet d'avoir deux états parallèles et antiparallèles bien distincts, essentiels à l'obtention d'une magnétorésistance tunnel TMR grande.

Du point de vue électrique, outre la TMR, il est également important de prendre en considération la résistance surfacique des jonctions, notée RA (produit Résistance × Aire). Cette grandeur permet de comparer les résistances de jonctions de surfaces différentes. Elle se mesure toujours en configuration parallèle et doit être la plus faible possible. Le cahier des charges requiert des RA inférieurs à 50 $\Omega.\mu m^2$. Le RA revêt une importance capitale car il est le principal indicateur de la qualité de l'oxyde tunnel. En effet, pour obtenir un faible RA, il est nécessaire d'ajuster au mieux les paramètres de dépôt ou d'oxydation et de recuit thermique.

### 4.1.2. Caractéristique physique de l'oxyde tunnel

La magnétorésistance des MTJ est directement corrélée à la qualité de l'oxyde tunnel. La barrière tunnel doit être homogène, sans microcavités ou impuretés qui pourraient être à l'origine de la création de canaux de conduction non polarisés en spin, parallèles aux canaux de courants polarisés et affectant de ce fait la TMR.

La barrière doit également présenter des interfaces lisses. En effet, la rugosité de la barrière tunnel peut induire une modification de l'alignement « naturel » des aimantations des couches ferromagnétiques, cet alignement étant très dépendant de la qualité des interfaces avec l'oxyde tunnel. En effet, récemment Snoeck *et al.* ont travaillé sur des jonctions épitaxiées Fe/MgO/Fe/MgO (Fig. 13) présentant un alignement antiparallèle des aimantations des deux couches ferromagnétiques de fer [Sno08]. Ces auteurs ont montré que pour des épaisseurs de barrière supérieures à 1 nm, le couplage est de type « ferromagnétique » (*i.e.* alignement parallèle des aimantations). Ceci résulte de la compétition entre le couplage d'échange *via* les électrons tunnel qui favorise un alignement antiparallèle des aimantations pour des faibles épaisseurs de barrière et un couplage magnétostatique dû à la rugosité des interfaces (couplage de Néel ou peau d'orange [Née62][Fru06], Fig. 14) favorisant un alignement parallèle des aimantations. Après une implantation d'ions $N^+$, il a été observé un changement d'une configuration antiparallèle à parallèle des aimantations expliqué, en particulier, par l'augmentation de la rugosité des interfaces Fe/MgO et MgO/Fe.

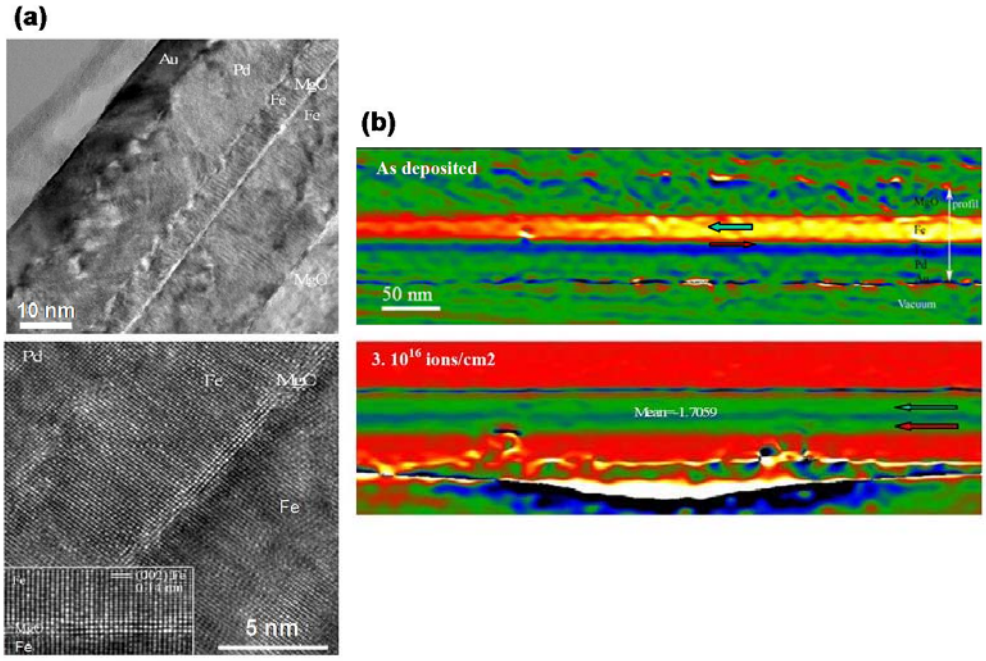



*Fig. 13. (a) Section transverse TEM d'une jonction épitaxiée Fe/MgO/Fe/MgO. (b) Mesures magnétiques locales montrant un changement de configuration des aimantations, d'antiparallèle à parallèle, suite à une implantation ionique par des ions $N^+$ [Sno08].*

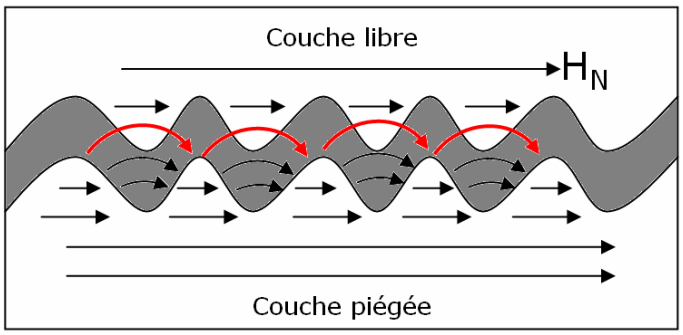



*Fig. 14. Alignement des aimantations des deux électrodes ferromagnétiques par couplage de Néel.*

Ce couplage augmente avec la rugosité de l'oxyde tunnel. En effet, comme le montre la Fig. 14, plus la rugosité est marquée et plus le champ magnétique émanant de la couche piégée pénètre au sein de la couche libre (lignes de champ marquées en rouge). Ceci a pour effet d'aligner parallèlement les aimantations des deux électrodes et, par voie de conséquence, dégrader les performances de la MTJ.

Le caractère cristallin de la barrière joue également un rôle important dans l'obtention de bonnes performances. Ainsi, pour les jonctions de type CoFeB/MgO/CoFe(B) étudiées dans le cadre de cette thèse, il est nécessaire que l'oxyde MgO soit cristallisé (structure cubique à faces centrées) et qu'il présente une texture [001], pour que l'on puisse obtenir de grandes TMR.

### 4.1.3. Caractéristiques physiques des électrodes ferromagnétiques

Il est connu que la cristallisation d'un matériau est imposée par les conditions fixées à ses interfaces [Por92]. Ainsi, pour les jonctions de type CoFeB/MgO/CoFe(B), la texture de l'oxyde MgO est régie par la nature des électrodes qui l'entourent.
Initialement, l'alliage CoFe était employé majoritairement comme électrode du fait de sa forte coercivité. Cependant, ce matériau cristallise à basse température et peut imposer une structure cristallographique ne favorisant pas la texture [001] de l'oxyde MgO. Il a été montré par la suite que le dopage de CoFe avec du bore permettait d'augmenter la température de cristallisation, sans diminution majeure de sa coercivité. Ainsi, le MgO peut être déposé sur une couche de CoFeB initialement amorphe, le recuit de cristallisation favorisant alors la texture [001] de MgO [She06][Hay05][Wor03]. Nous verrons ultérieurement que sous certaines conditions, il peut être préférable de choisir l'alliage CoFe comme électrode supérieure.
Du point de vue magnétique, la cristallisation de l'alliage CoFeB augmente sa coercivité et améliore de ce fait la TMR (Fig. 15). La température de cristallisation de CoFeB se situant autour de 350°C [Bae06], la température de recuit usuelle est fixée à 360°C.

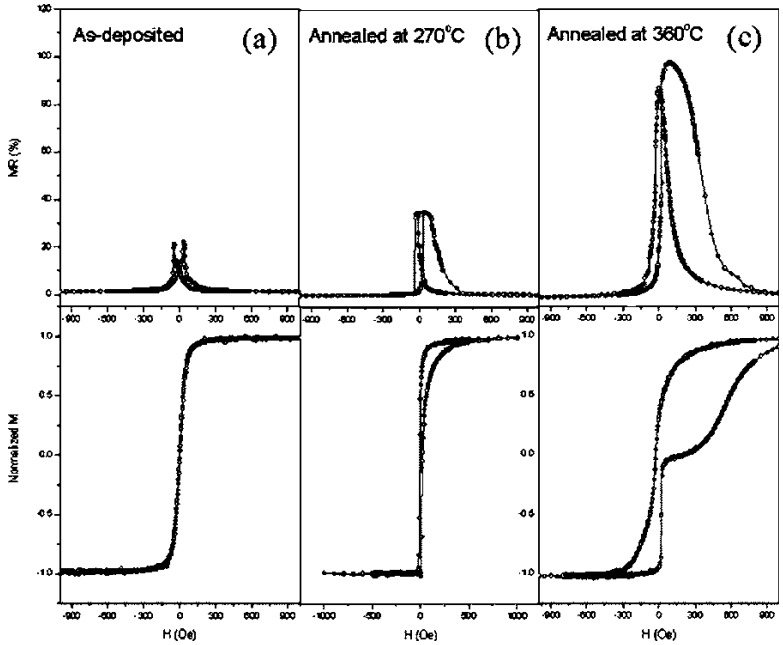



*Fig. 15. Magnétorésistance et cycles d'hystérésis magnétiques de jonctions de type Ta (10 nm)/PtMn$_{64}$ (30 nm)/CoFe (1,5 nm)/CoFeB (2,5 nm)/MgO (2,2 nm)/CoFeB (5 nm)/Ta (5 nm) (a) après dépôt, (b) après recuit à 270°C pendant 60 minutes et (c) après recuit à 360°C pendant 40 minutes* [Par_06$_2$].

La température de recuit doit être maîtrisée pour éviter toute inter-diffusion des couches entre elles qui conduirait à une diminution de la TMR.

## 4.2. Optimisations successives de la nanostructure magnétique

### 4.2.1. Préambule : relations d'épitaxie CoFeB/MgO/CoFeB

Du point de vue cristallographique, le recuit favorise l'épitaxie de l'alliage CoFeB sur la couche d'oxyde MgO [Tak07]. Le composé CoFeB cristallise dans un réseau cubique centré avec un paramètre de maille $a_0$ = 2,866 Å, tandis que MgO présente un réseau cubique à faces centrées avec un paramètre de maille $a_1$ = 4,202 Å. La condition d'épitaxie impose une rotation de 45° de la maille de CoFeB autour de l'axe cristallographique [001] et conduit à un paramètre de maille $a_0' = a_0 \times \sqrt{2}$ = 4,053 Å (Fig. 16a). L'écart paramétrique entre les mailles de CoFeB et MgO devient alors $(a_1 - a_0')/a_1 \approx 3{,}5\%$. Cette relation d'épitaxie avait déjà été suggérée dans les empilements de type Fe/MgO [But01][Mat01][Yua04] et CoFeB/MgO [Par_06$_2$][Cho07].
En préambule et à titre d'illustration, la Fig. 16c présente une image haute résolution en microscopie électronique permettant d'identifier très clairement les relations d'épitaxie entre l'oxyde MgO et les électrodes ferromagnétiques CoFeB. On constate en particulier la continuité cristallographique entre les directions [110] de CoFeB et [200] de MgO.

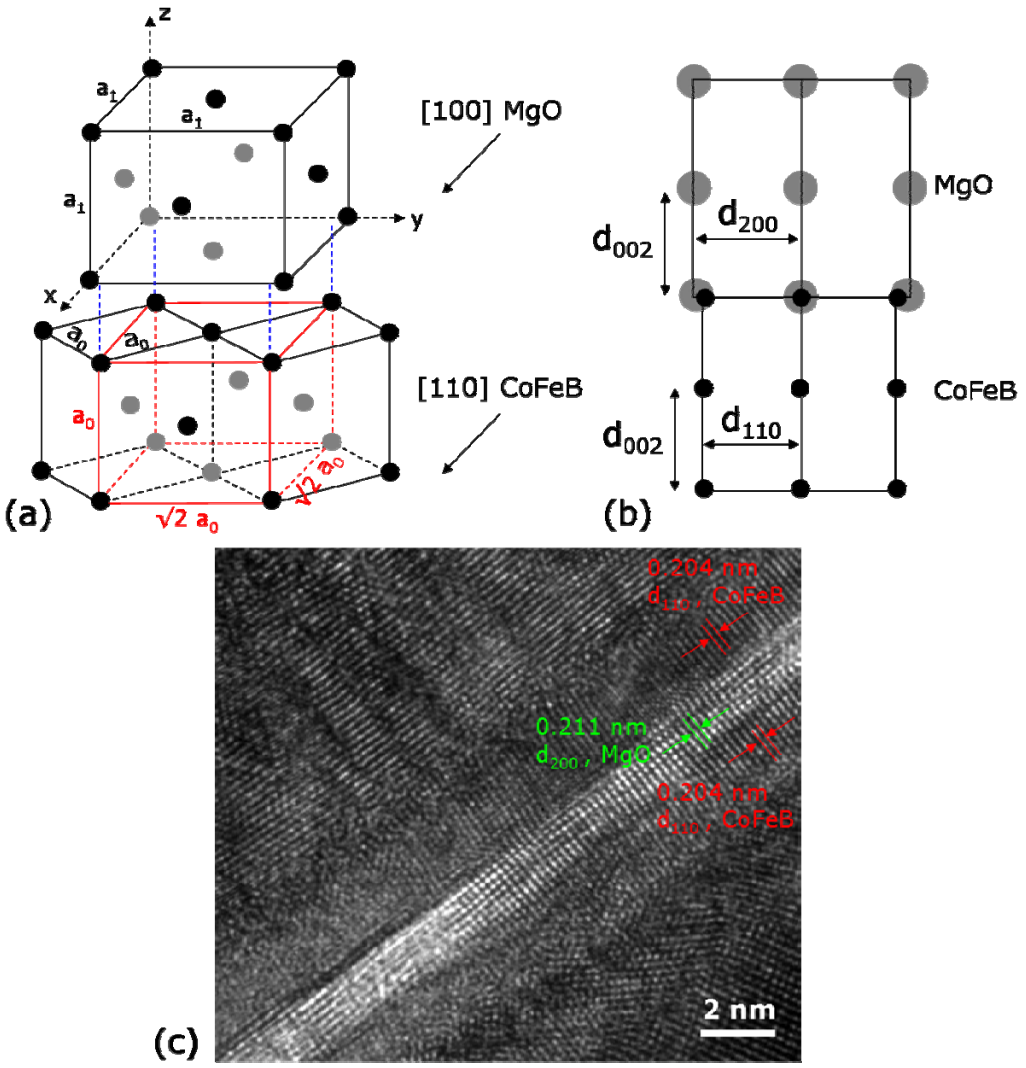



*Fig. 16. (a) Schéma représentant la relation d'épitaxie existant entre MgO et CoFeB. (b) Projection selon l'axe x (soit la direction [100] du MgO ou [110] du CoFeB). (c) Section transverse haute résolution HRTEM montrant la relation d'épitaxie entre MgO et CoFeB explicitée sur les schémas (a) et (b).*

Ainsi comme l'illustre très bien la Fig. 16, la microscopie électronique en transmission TEM et ses analyses associées apparaît comme la technique la plus adaptée :

- Pour quantifier la rugosité de l'oxyde tunnel et ses variations d'épaisseur ;
- Pour analyser sa microstructure ;
- Pour étudier les relations d'épitaxie avec les électrodes ferromagnétiques.

Dans le cadre de ce travail de thèse, ne seront menées que les analyses par microscopie électronique en transmission TEM, la société Crocus Technology se chargeant de produire les échantillons et effectuer les caractérisations électriques et magnétiques.

La partie suivante présentera les innovations successives qui ont été implémentées sur les jonctions dédiées aux cellules TA-MRAM durant ces trois dernières années.

### 4.2.2. Intégration de couches de blocage de l'électrode supérieure

#### 4.2.2.1. Blocage AF/FM/FM de 1ère génération

Afin d'améliorer l'immunité des cellules mémoires vis-à-vis des perturbations magnétiques extérieures, deux couches complémentaires, permettant de fixer l'aimantation de l'électrode supérieure, ont été ajoutées par rapport à l'empilement magnétique conventionnel (Fig. 17).

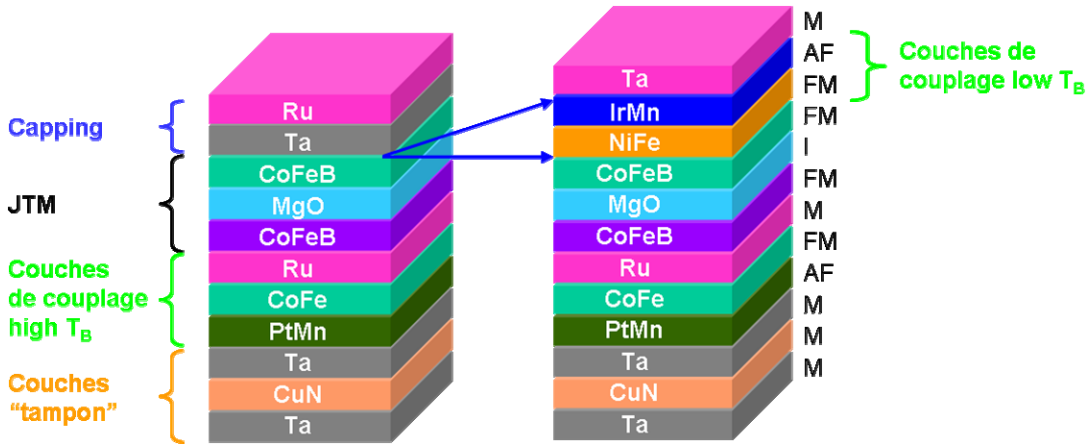



*Fig. 17. Ajout de couches IrMn/NiFe$_{19}$ permettant d'améliorer l'immunité des cellules mémoires vis-à-vis de perturbations magnétiques extérieures.*

Comparativement aux couches utilisées pour piéger l'aimantation de l'électrode inférieure, les alliages permettant de fixer celle de l'électrode supérieure ont la particularité de posséder une température de blocage $T_B$ plus basse. La température de blocage d'un matériau magnétique est la température minimale (sous application d'un champ magnétique) à partir de laquelle il est possible de retourner son aimantation. Ainsi, lors de l'injection d'un courant dans la jonction pendant l'écriture, l'échauffement engendré permet à l'empilement supérieur d'atteindre une température supérieure à la température de blocage des couches fixant l'aimantation de l'électrode de stockage, mais inférieure à celle de l'électrode de référence. Il en résulte que l'application d'un champ magnétique extérieur permet de renverser l'aimantation de l'électrode supérieure sans affecter celle de l'électrode inférieure. En dehors des phases d'écriture, les deux électrodes sont bloquées et immunes aux perturbations.

Dans son principe, ce nouvel empilement doit être fonctionnel. Néanmoins, l'alliage ferromagnétique NiFe$_{19}$ cristallise à une température inférieure à celle de CoFeB. La présence de cette couche de NiFe$_{19}$ est donc susceptible de modifier la texture de l'alliage CoFeB et impacter négativement la microstructure de la barrière tunnel MgO.

La microscopie électronique en transmission TEM a été utilisée pour appréhender l'impact de l'ajout de ces deux couches sur la microstructure de l'oxyde MgO. Pour cela, un échantillon de référence (empilement de gauche sur la Fig. 17) a tout d'abord été analysé : la Fig. 18 présente une mesure locale de la rugosité et de l'épaisseur de la couche de MgO ainsi que la détermination, par transformée de Fourier, de sa direction de croissance.

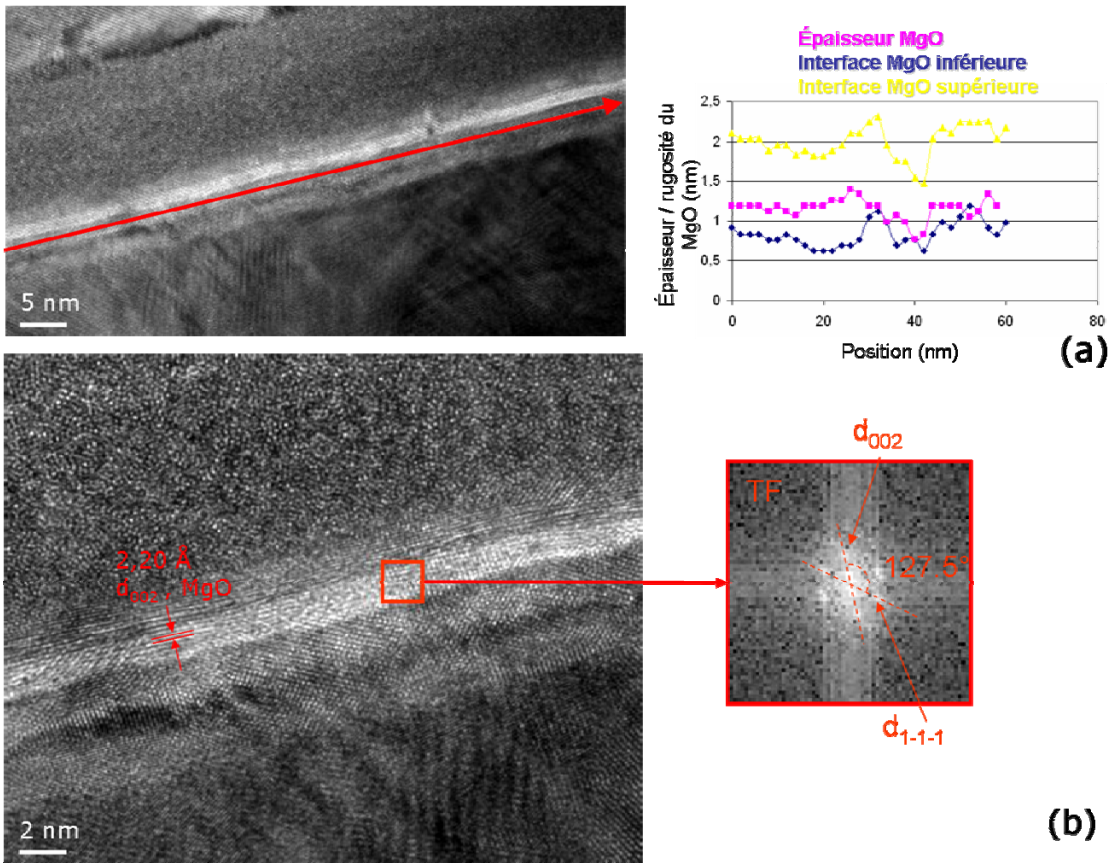



*Fig. 18. (a) Mesure de la rugosité et de l'épaisseur de la couche de MgO de l'échantillon de référence. L'axe rouge est utilisé comme référentiel. (b) Détermination de la direction de croissance de l'oxyde MgO.*

L'épaisseur moyenne de la couche de MgO est de (1,12 ± 0,13) nm. Les positions des interfaces supérieure et inférieure de la couche de MgO ont été mesurées à l'aide du logiciel Digital Micrograph à partir de l'axe de référence rouge représenté sur la Fig. 18a. Cette mesure a été effectuée tous les deux nanomètres sur une longueur totale de 60 nm. La rugosité de chaque interface est donnée par l'écart type associé à la mesure de leur position. La rugosité de l'interface inférieure est de 1,5 Å contre 2 Å pour l'interface supérieure. La direction de croissance du MgO a été déterminée par transformée de Fourier de portions d'images haute résolution HRTEM. La mesure des distances et des angles entre les tâches du réseau réciproque a permis de déterminer l'axe de zone de la coupe du réseau réciproque et attribuer les indices de Miller aux différentes réflexions. L'exploitation des transformées de Fourier a permis de conclure à une direction de

croissance majoritaire [001] pour la couche de MgO, conformément aux données de la littérature. Par ailleurs, on peut noter un léger écart entre les distances inter-réticulaires mesurées sur les images HRTEM et celles données pour un oxyde de magnésium à l'état massif. La distance inter réticulaire correspondant aux familles de plans {002} mesurée est égale à $d_{002}$ = (2,20 ± 0,04) Å au lieu de 2,1 Å pour de l'oxyde de magnésium massif. Cette différence de paramètre de maille peut s'expliquer par une variation de stœchiométrie en oxygène de la couche MgO. Il ne peut s'agir d'une contrainte en tension exercée par le CoFeB sur le MgO, l'écart paramétrique entre les mailles des phases CoFeB et de MgO devant plutôt favoriser une contrainte en compression.

La Fig. 19 présente les sections transverses TEM du nouvel empilement schématisé à droite sur la Fig. 17. Cette nanostructure magnétique présente des caractéristiques microstructurales assez similaires à celles de l'échantillon de référence, *i.e.* rugosité des interfaces de 1,9 Å et une barrière de MgO texturée dans la direction [001]. L'épaisseur de la couche de MgO est néanmoins plus élevée qu'auparavant : (1,61 ± 0,11) nm au lieu de (1,12 ± 0,13) nm.

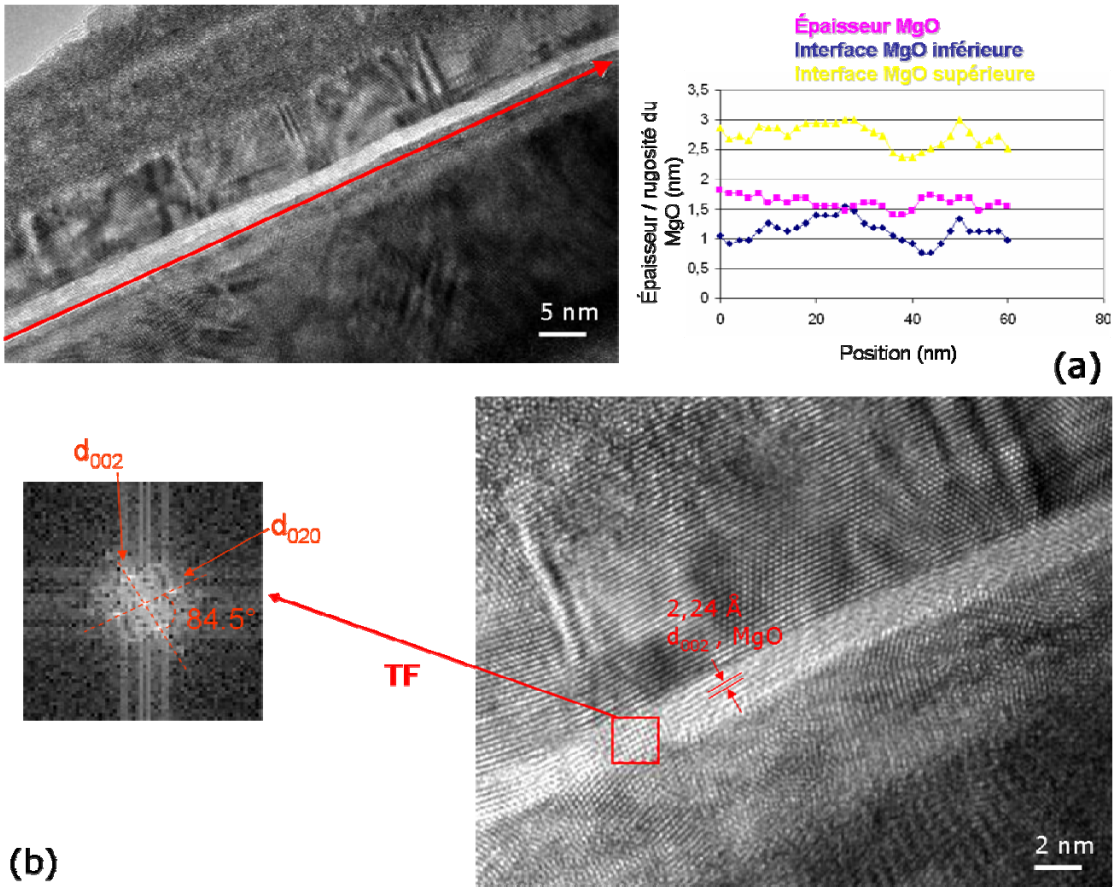



*Fig. 19. (a) Mesure de la rugosité et de l'épaisseur de la couche de MgO de l'empilement intégrant une double couche IrMn/NiFe$_{19}$. L'axe rouge est utilisé comme référentiel. (b) Détermination de la direction de croissance de l'oxyde MgO.*

Cette variation d'épaisseur peut être imputée aux modifications du procédé d'obtention de l'oxyde MgO plutôt qu'à l'ajout des couches de $NiFe_{19}$ et IrMn. En effet, l'oxyde MgO a été formé par oxydation plasma d'une couche de magnésium métallique et, dans ce dernier cas, la puissance du plasma est de 125 W contre 100 W auparavant et le temps d'oxydation passe de 50 à 70 s**.** Pour les échantillons suivants, les paramètres de dépôt ont été fixés à 75 W et 50 s.

Ainsi, du point de vue physique, il semble que l'ajout des deux couches $NiFe_{19}$ et IrMn n'affecte pas significativement la microstructure de la barrière MgO et on pourrait penser que ce nouvel empilement est fonctionnel. Néanmoins, les performances obtenues sur cet échantillon se sont révélées plutôt médiocres, les TMR mesurées n'excédant pas 70% contre 150% pour l'échantillon de référence. L'origine de cette baisse de la TMR est certainement liée à la microstructure de la couche supérieure de CoFeB qui est texturée dans la direction [011] (et non pas [001] comme il était attendu). La couche de CoFeB supérieure est également soumise à des contraintes en tension et en cisaillement (Fig. 20). En effet, les distances inter-réticulaires des familles de plans {011} et {1-10} sont de (2,19 ± 0,03) Å et (2,22 ± 0,03) Å respectivement au lieu de 2,03 Å dans la maille cristalline non contrainte. Par ailleurs, l'angle entre les directions [011] et [1-10] est de 126° au lieu de 120°.

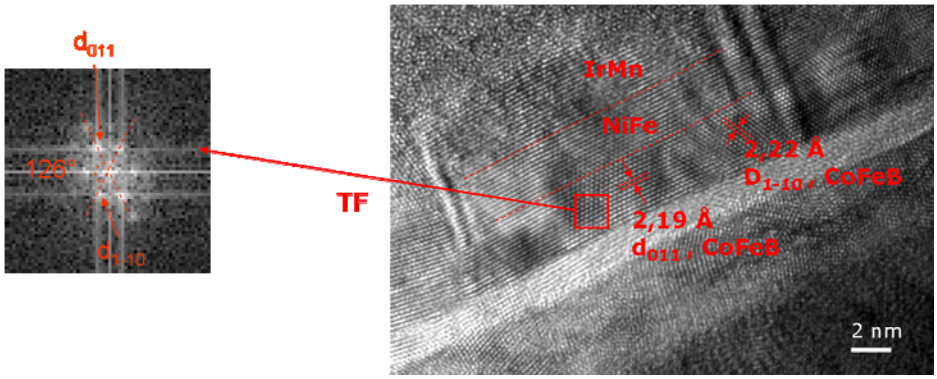



*Fig. 20. Section transverse haute résolution HRTEM et transformée de Fourier locale permettant de montrer que la couche de CoFeB est texturée dans la direction [011] et qu'elle présente une structure cristalline locale contrainte.*

Enfin, la section transverse haute résolution HRTEM de la Fig. 20 montre une certaine continuité entre les réseaux cristallins des alliages $NiFe_{19}$ et CoFeB. En effet, lors de l'opération de recuit de l'empilement magnétique, le NiFe cristallise avant le CoFeB, lui imposant dès lors une texturation [011]. Ceci confirme les résultats obtenus par Park *et al.* [Par06].

#### 4.2.2.2. Blocage AF/FM/M/FM

Afin d'éviter que la texture de l'électrode supérieure de CoFeB ne soit imposée par celle du film de $NiFe_{19}$, un film mince de Ta a été inséré entre les couches CoFeB et $NiFe_{19}$ (Fig. 21).

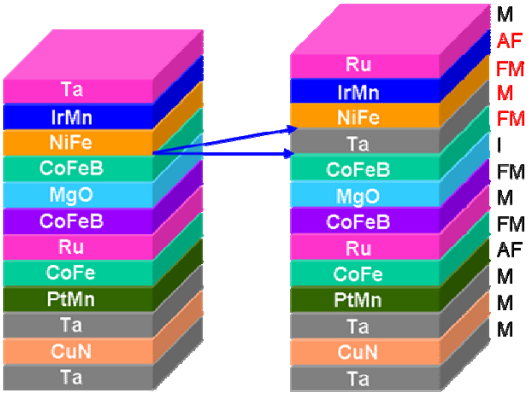



*Fig. 21. Insertion d'un film mince de Ta entre les couches de CoFeB et $NiFe_{19}$.*

Les analyses par microscopie électronique en transmission ont permis de montrer que le film de tantale limite efficacement la texturation l'alliage CoFeB par la couche de $NiFe_{19}$ (Fig. 22). En effet, l'électrode supérieure de CoFeB présente une texture dans la direction [001] avec une épitaxie sur l'oxyde MgO. Par ailleurs, les distances inter-réticulaires sont conformes à celles attendues sur un alliage à l'état massif (*i.e.* sans contrainte).

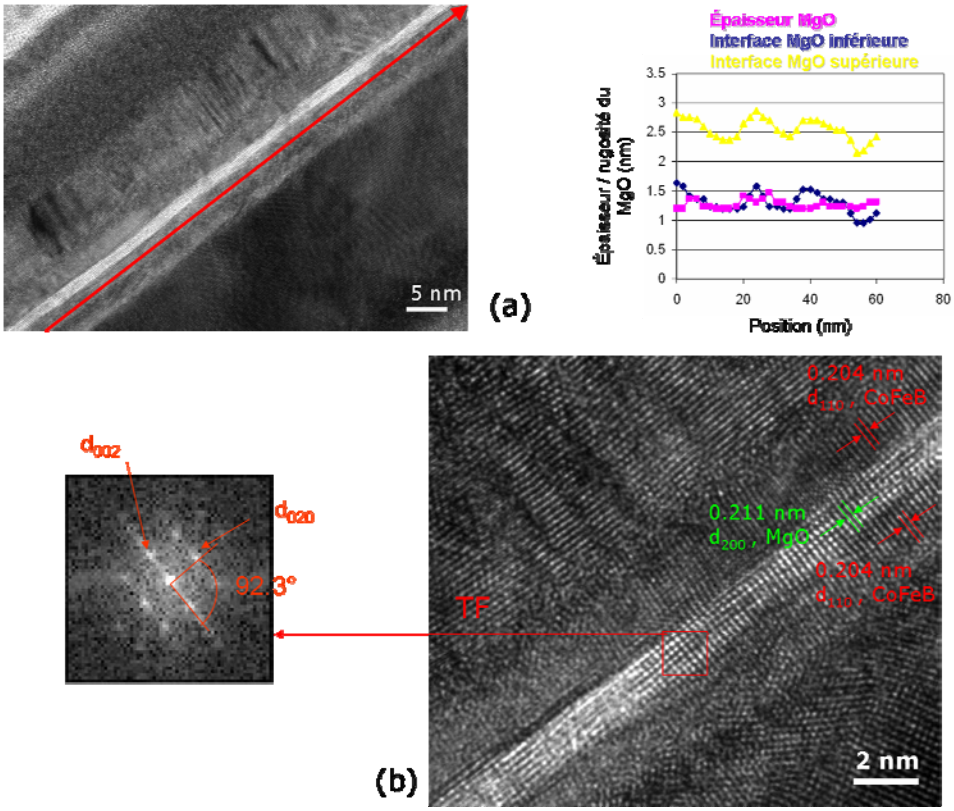



*Fig. 22. (a) Mesure de la rugosité et de l'épaisseur de la couche de MgO. (b) Détermination de la direction de croissance de l'oxyde MgO.*

Dans le cas présent, l'oxyde MgO est également orienté préférentiellement dans la direction [001]. Par ailleurs, on note que la barrière MgO présente des distances inter-réticulaires de la famille de plans {002} de l'ordre de 2,10 Å et les angles entre les directions [200] et [020] sont proches de 90°. En termes d'épaisseur et de rugosité, les valeurs mesurées sont en accord avec les spécifications : on obtient une épaisseur de MgO de (1,27 ± 0,07) nm et une rugosité des interfaces de l'ordre de 1,8 Å.

La TMR de 130% obtenue sur cet échantillon est en accord avec la qualité des observations faites par TEM. Néanmoins, cet échantillon présentait une mauvaise tenue aux cycles d'écriture, ces mauvaises performances étant attribuées à la diffusion du tantale induite par l'injection de courant dans la jonction. L'intégration de couches de tantale plus épaisses aurait permis d'améliorer l'endurance mais nuit au couplage entre l'électrode de CoFeB supérieure et les couches de blocage « low $T_B$ ». Il s'est donc avéré nécessaire de revenir à un empilement de type FM/FM/AF dit de deuxième génération.

#### 4.2.2.3. Blocage AF/FM/FM de 2ème génération

Afin d'éviter la diffusion du tantale lors des opérations d'écriture des cellules, deux solutions ont été envisagées :

- Remplacer le tantale par un autre métal dont le coefficient de diffusion est plus faible ;
- Supprimer le film de Ta et remplacer l'électrode supérieure en CoFeB par un autre matériau inerte vis-à-vis des couches $NiFe_{19}$ et MgO.

La deuxième solution est apparue plus prometteuse et plus simple puisqu'elle nécessitait une couche de moins dans l'empilement. Ainsi, le choix pour remplacer l'électrode supérieure en CoFeB s'est orienté vers l'alliage $Co_{70}Fe_{30}$ pour les raisons suivantes :

- L'alliage $Co_{70}Fe_{30}$ cristallise dans une structure cubique centrée avec un paramètre de maille de 2,84 Å très proche de celui de CoFeB (*i.e.* 2,86 Å) ;
- Lors de son dépôt sur l'électrode inférieure de CoFeB initialement amorphe, l'oxyde MgO cristallise instantanément sous la forme cubique à faces centrées [Par_2_06] ;
- Le dépôt de $Co_{70}Fe_{30}$ ultérieur ne modifie pas la microstructure de la barrière MgO ;
- Lors du recuit final de l'empilement, l'alliage $Co_{70}Fe_{30}$ cristallise avant $NiFe_{19}$ et présente une croissance épitaxiale sur la couche de MgO.

Les conditions favorables à l'obtention de grandes TMR devraient ainsi être réunies sans avoir recours à l'intégration d'une couche de Ta entre l'électrode supérieure et $NiFe_{19}$.

La microscopie électronique en transmission TEM a été utilisée, une fois encore, pour vérifier, à une échelle très locale, l'ensemble de ces caractéristiques (Fig. 23). Tout d'abord, il a été confirmé que la couche de CoFe présente une croissance épitaxiale sur

l'oxyde MgO dans la direction cristallographique [001]. La barrière MgO présente des paramètres de maille en accord avec de l'oxyde de magnésium massif puisque les distances inter-réticulaires $d_{(002)}$ et $d_{(220)}$ du MgO ont été mesurées sur les images HRTEM respectivement à 2,12 ± 0,04 Å et 1,47 ± 0,04 Å au lieu de 2,10 Å et 1,48 Å. On peut toutefois noter que l'angle entre les directions [002] et [220] est de 85° au lieu de 90° (à la précision de la transformée de Fourier), ceci pouvant être attribué à une légère contrainte en cisaillement. Concernant l'épaisseur et la rugosité de l'oxyde MgO, les valeurs obtenues sont conformes à celles attendues. En effet, une épaisseur de (1,30 ± 0,14) nm a été mesurée et la rugosité des interfaces inférieure et supérieure est de 1,7 et 2,1 Å respectivement.

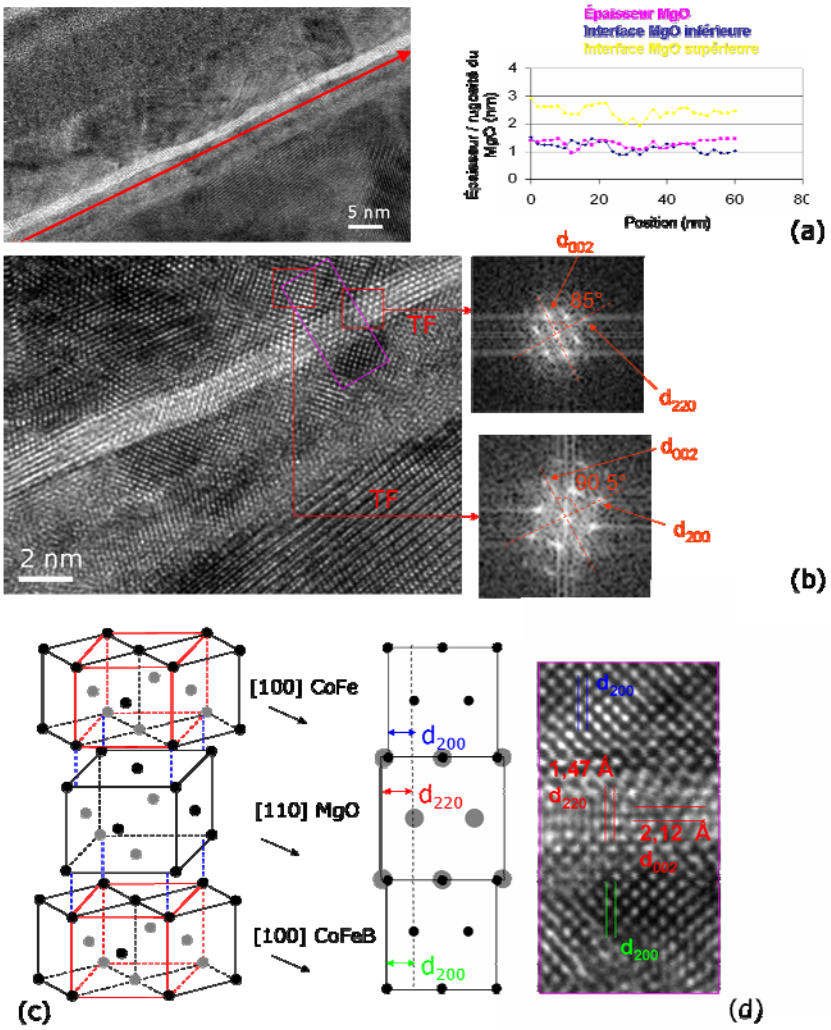



*Fig. 23. (a) Mesure de la rugosité et de l'épaisseur de la couche de MgO. (b) Détermination des orientations cristallographiques des couches de MgO et CoFe à partir de transformées de Fourier locales. (c) Schéma représentant les relations d'épitaxie au sein de l'empilement CoFeB/MgO/CoFe. (d) Projection du schéma(c) selon la direction [110] du MgO (ou [100] du CoFeB) et comparaison avec une image HRTEM.*

Pour ce nouvel empilement, les performances électriques étaient satisfaisantes avec une TMR de 150% et un RA de 55 $\Omega.\mu m^2$, valeurs sensiblement équivalentes à celles de l'échantillon de référence (*i.e.* TMR de 150 % et RA de 75 $\Omega.\mu m^2$).

### 4.2.3. Intégration de barrières thermiques

Comme cela a déjà été précisé, les cellules TA-MRAM sont basées sur une écriture assistée thermiquement. En raison de ce mode d'écriture particulier, un contrôle rigoureux de la température et de la cinétique de chauffage est nécessaire. Ces deux paramètres sont étroitement liés aux dissipations de chaleur entre la nanostructure magnétique et le niveau CMOS. Ce problème peut être résolu en introduisant, de part et d'autre de la jonction magnétique tunnel, des barrières thermiques formées d'un matériau présentant, à la fois, une faible conductivité thermique et une faible résistivité électrique [car06]. Cette approche doit permettre :

- De concentrer le flux de chaleur à la seule région de la jonction ;
- De réduire significativement la puissance consommée pendant un cycle d'écriture ;
- De limiter les effets perturbateurs sur les jonctions adjacentes.

#### 4.2.3.1. Barrières thermiques de 1ère génération

Le choix des barrières thermiques s'est initialement porté vers un matériau connu pour ses propriétés électriques et thermiques : il s'agissait de l'alliage GST ($Ge_2Se_2Te_5$) déjà intégré dans les mémoires à changement de phase PCM (*cf.* Introduction Générale). Ce matériau a la particularité de présenter une faible conductivité électrique à l'état amorphe et une forte conductivité électrique à l'état cristallin, contrairement à sa conductivité thermique qui reste inchangée. La variation de résistivité de 3 à 4 ordres de grandeur est mise à profit pour la discrimination des états dans les mémoires PCM.
Dans le cas d'une intégration au sein d'une nanostructure magnétique, il est impératif que le matériau GST soit et reste dans sa forme cristalline de manière à limiter la résistance globale de la jonction.
Le recuit de cristallisation de l'empilement à 360°C est une étape délicate au cours de laquelle la présence des barrières GST peut impacter la microstructure de la jonction. Il est possible d'envisager plusieurs effets néfastes liés à l'intégration de ces barrières :

- L'adhérence de la couche de GST vis-à-vis des couches qui l'entourent peut être modifiée lors de la transition de phase entre l'état amorphe initial et l'état cristallisé ;
- La présence des barrières peut introduire une rugosité supplémentaire nuisant à la planéité des interfaces ;
- De par le recuit, une interdiffusion peut apparaître aux interfaces.

Pour pallier au dernier problème mentionné, deux couches d'anti-diffusion de TiWN ont été disposées de part et d'autre des barrières GST (Fig. 24).

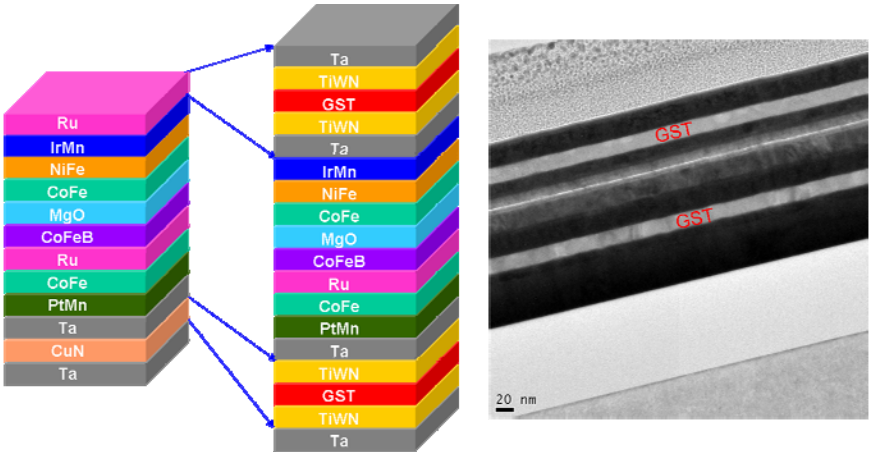



*Fig. 24. Schéma du nouvel empilement incluant des barrières thermiques et des couches d'anti-diffusion. Section transverse TEM correspondante.*

Afin d'étudier plus en détail l'impact du recuit sur la microstructure de l'alliage GST, des analyses TEM ont été menées avant et après traitement thermique. Comme l'attestent la section transverse TEM, l'image haute résolution et la transformée de Fourier locale associée (Fig. 25), les barrières GST inférieure et supérieure sont initialement dans un état amorphe. Comme cela a déjà été précisé, cet état est associé à une résistivité élevée qui n'est pas compatible avec la réalisation d'une électrode.

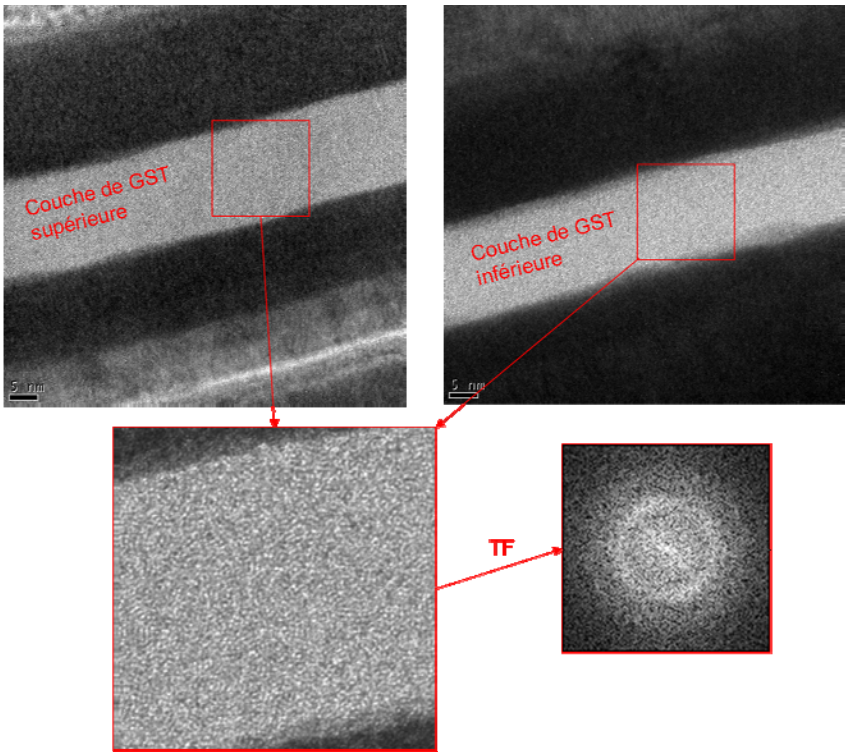



*Fig. 25. Sections transverses TEM, image haute résolution et transformée de Fourier locale illustrant le caractère amorphe des couches de GST avant recuit.*

Après un recuit de 90 minutes à 360°C, les analyses TEM (Fig. 26) ont montré que les deux barrières GST cristallisent dans une structure cubique centrée de paramètre de maille 6,012 Å et de groupe d'espace Fm3m [Non00]. La couche de GST inférieure est polycristalline et présente des cristallites de grande taille, contrairement à la couche supérieure pour laquelle on observe de nombreuses fautes d'empilement (Fig. 26).

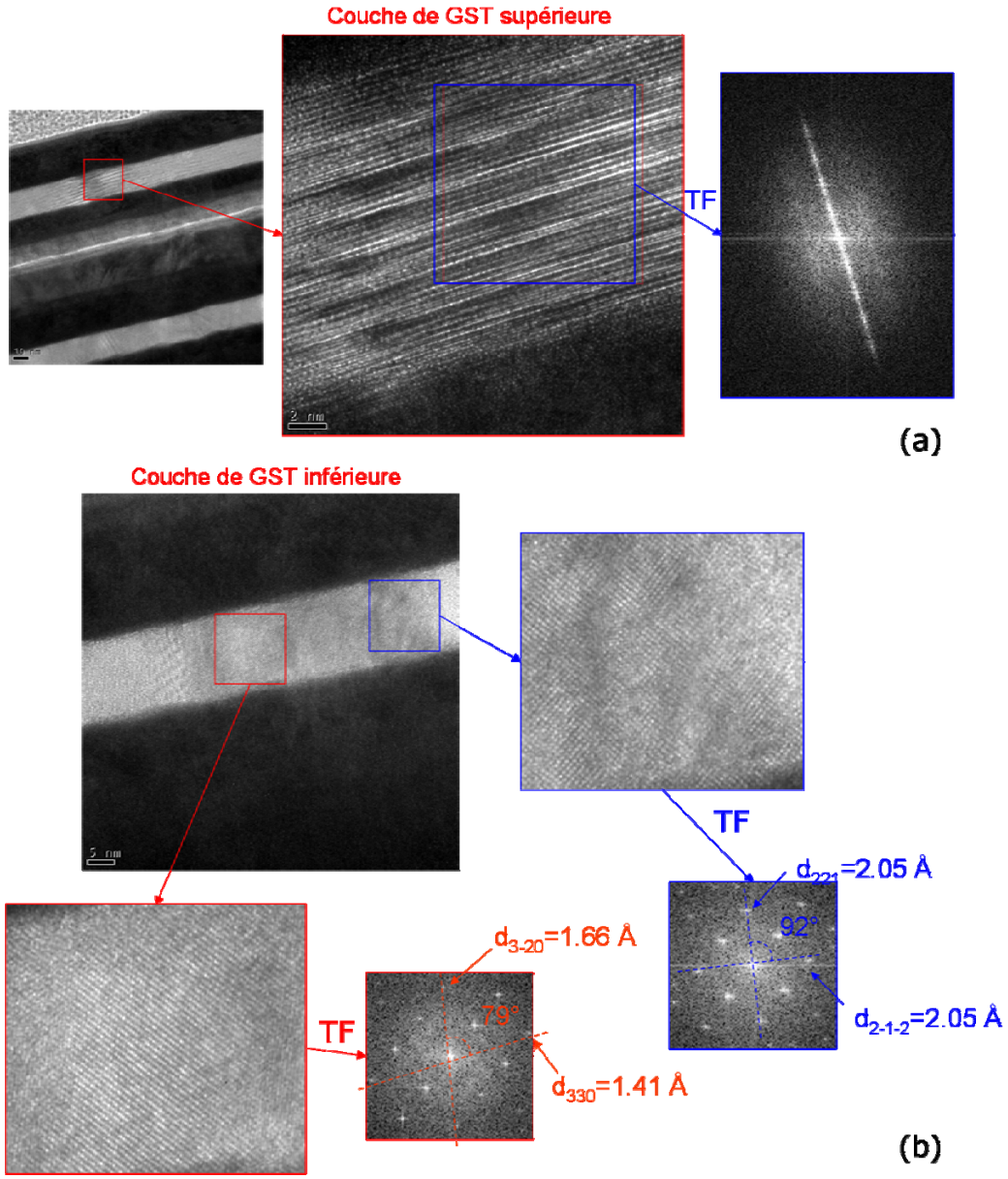



*Fig. 26. Sections transverses TEM et transformées de Fourier locales associées des barrières de GST supérieure et inférieure après recuit à 360°C : la couche de GST supérieure présente de nombreuses fautes d'empilement (a), alors que la couche de GST inférieure présente de larges cristallites non texturés (b).*

A partir des transformées de Fourier locales des images haute résolution HRTEM des cristallites de la couche de GST inférieure, il a été possible de déterminer plusieurs distances inter-réticulaires compatibles avec les valeurs attendues :

- Distances $d_{(221)}$ et $d_{(2\text{-}1\text{-}2)}$ égales à 2,05 Å au lieu de 2,00 Å, l'angle entre les deux directions [221] et [2-1-2] étant de 92° au lieu de 90° ;
- Distances $d_{(3\text{-}20)}$ de 1,66 Å au lieu de 1,67 Å et $d_{(330)}$ de 1,41 Å au lieu de 1,42 Å. L'angle entre les directions [3-20] et [330] est de 79° au lieu de 78°.

Par ailleurs, toutes les cristallites analysées présentaient des axes de zone différents. Ainsi, il ressort de ces études que la couche de GST inférieure est polycristalline sans texture marquée.

La couche de GST supérieure est, quant à elle, cristallisée mais présente de nombreuses fautes d'empilements dans une direction perpendiculaire au plan (001) du substrat de silicium (Fig. 26a). Ceci n'a aucun effet sur la couche de MgO qui conserve une texture [001], et ,on note à nouveau une distance inter-réticulaire $d_{(002)}$ de 2,20 ± 0,04 Å au lieu de 2,1 Å dans l'oxyde massif. Son épaisseur est ici de (1,29 ± 0,09) nm et la rugosité de ses interfaces inférieure et supérieure est respectivement égale à 1,2 et 1,5 Å (Fig. 27).

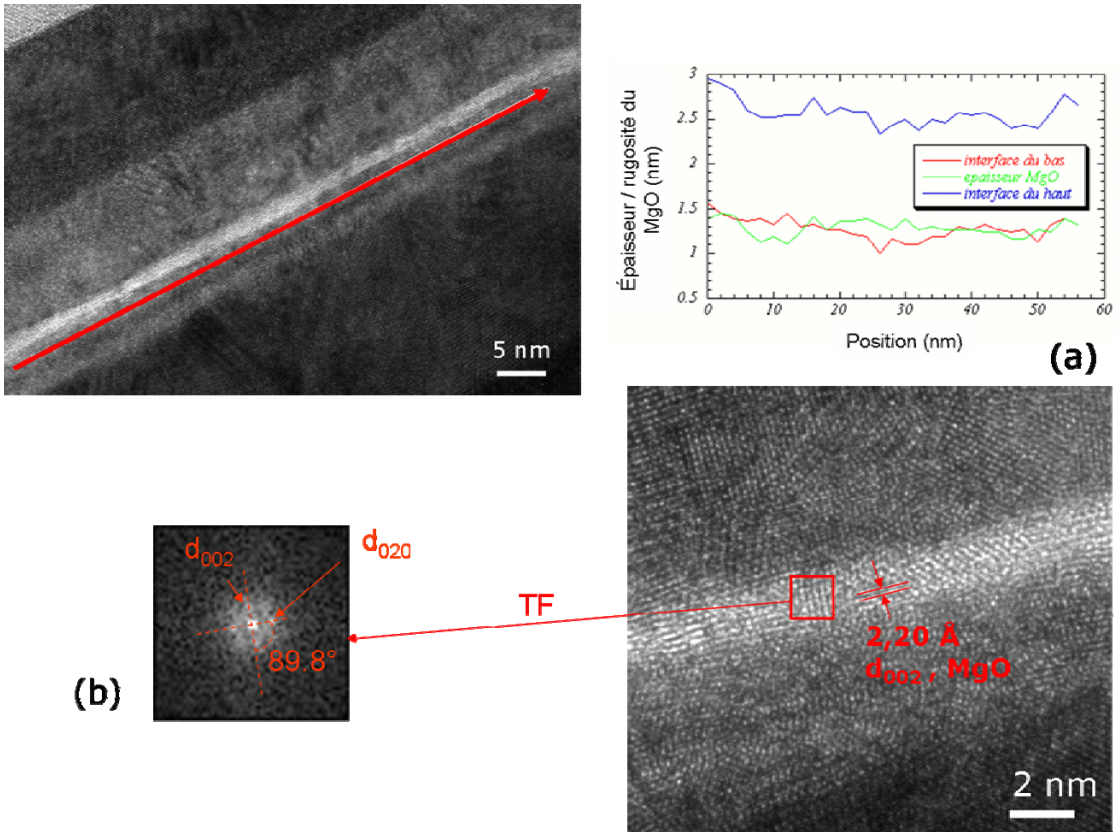



*Fig. 27. (a) Mesure de la rugosité et de l'épaisseur de la couche de MgO. (b) Détermination de la direction de croissance de l'oxyde MgO.*

Du point de vue des performances électriques, une TMR de l'ordre de 165% et un RA de 27 $\Omega.\mu m^2$ ont été mesurés. Ces résultats sont très satisfaisants, notamment en ce qui concerne le RA diminué de près de 50% par rapport à l'échantillon de référence.

Malgré ces améliorations sensibles, l'introduction de ces barrières présente quelques inconvénients :

- Pour limiter l'interdiffusion, il est nécessaire de déposer au total 6 couches supplémentaires (2 couches barrière de GST et 4 couches d'anti-diffusion) ;
- Le traitement thermique de cristallisation doit être adapté à la cristallisation de l'alliage GST. Si tel n'est pas le cas, le caractère amorphe de la barrière thermique entraîne l'apparition d'une résistance série importante dans l'empilement d'électrode ;
- Le changement de phase de la barrière GST lors du recuit de cristallisation peut entraîner une délamination des couches ;
- La barrière GST peut être fortement dégradée lors des étapes de gravure RIE (Reactive Ion Etching) nécessaires à la définition géométrique des jonctions. Ces procédés de gravure utilisent des gaz chlorés dont les résidus sont susceptibles de réagir avec l'humidité de l'air pour former de l'acide chlorhydrique attaquant la barrière GST. Pour contrecarrer cet effet, il est nécessaire d'ajouter une étape de nettoyage à l'aide d'un plasma He/H sous vide.

Pour l'ensemble de ces raisons, il a été envisagé, dans un second temps, de remplacer l'alliage GST par $CoSi_2N$ obtenu par une nitruration du siliciure de cobalt $CoSi_2$.

#### 4.2.3.2. Barrières thermiques de 2ème génération

Afin de contourner les différents problèmes mentionnés précédemment, la société Crocus Technology a développé une seconde génération de barrières thermiques utilisant le matériau $CoSi_2N$. Ce dernier se grave plus facilement, ne présente pas de transition de phase sur la gamme de température utilisée lors du recuit de cristallisation et reste à l'état amorphe (Fig. 28). Par ailleurs, ce nitrure ne nécessite pas l'ajout de barrières de diffusion et présente une plus faible résistivité électrique qui permet d'abaisser encore la puissance consommée.

Au-delà de la vérification de l'état amorphe de cette couche de $CoSi_2N$, la microscopie électronique TEM a permis d'étudier l'impact de la barrière thermique sur la microstructure du MgO (Fig. 29). Bien que l'oxyde MgO présente toujours une texture [001], il est apparu une rugosité d'interface beaucoup plus élevée que celles observées précédemment. En effet, une rugosité de l'ordre de 4 Å a été mesurée au lieu des 1,5 à 2 Å des échantillons précédents. Toutefois, il convient de préciser que cette rugosité n'est en aucun cas rédhibitoire, elle s'explique simplement par un manque d'optimisation des procédés développés récemment pour cette barrière.

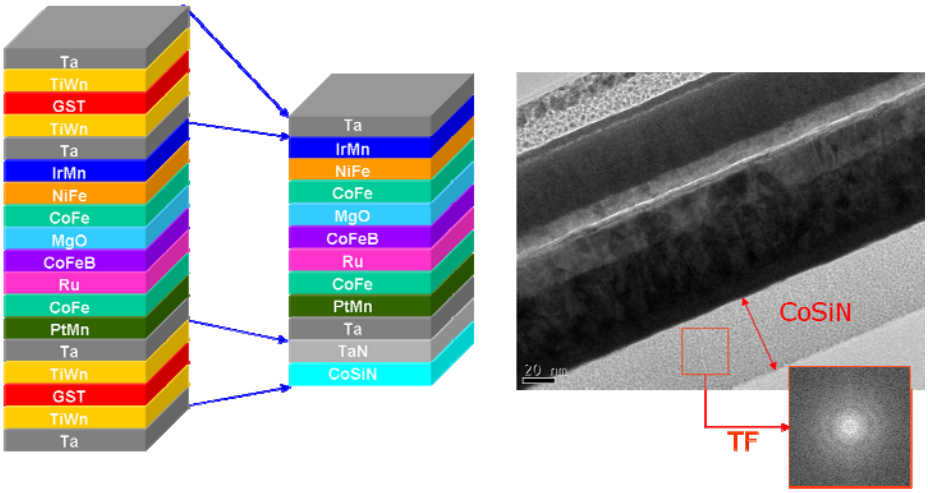



*Fig. 28. Schéma et section transverse TEM d'un empilement intégrant une barrière thermique $CoSi_2N$. La transformée de Fourier locale atteste du caractère amorphe de cet alliage.*

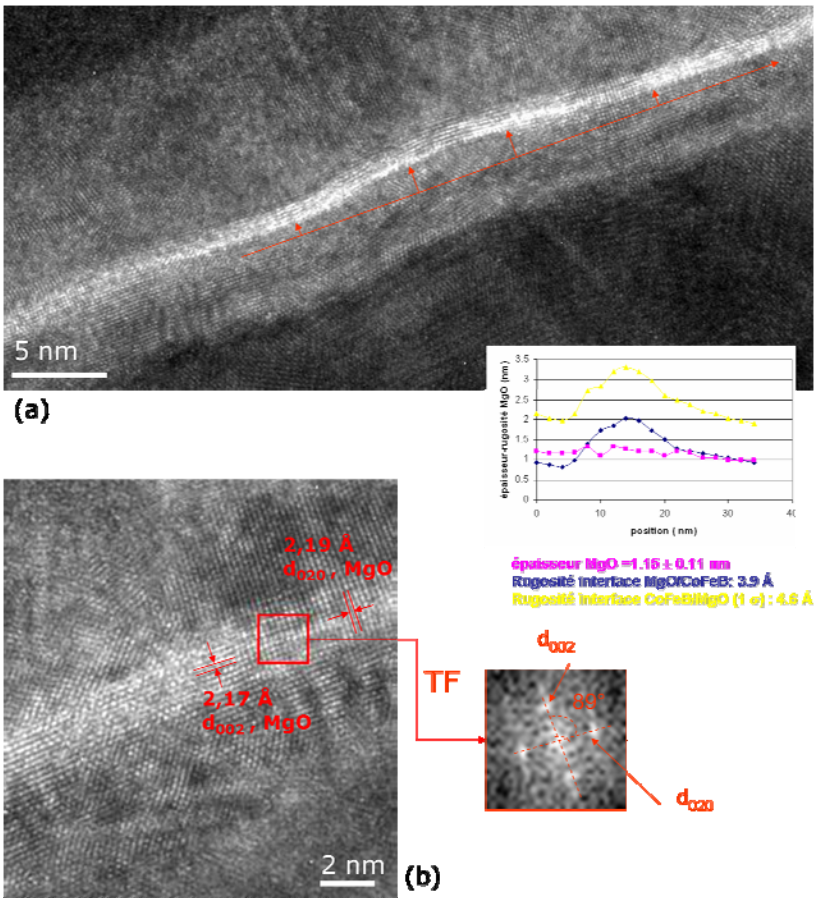



*Fig. 29. (a) Mesure de la rugosité et de l'épaisseur de la couche de MgO. (b) Détermination de la direction de texture de l'oxyde MgO.*

### 4.2.4. Bilan des études sur les empilements magnétiques « pleine plaque »

Les études par microscopie électronique TEM ont permis d'appréhender la microstructure locale des différentes couches sensibles de la nanostructure magnétique. Il s'agissait de couches déposées sur toute la surface du substrat de silicium (*i.e.* dépôts « pleine plaque »). Ces analyses, présentées par ordre chronologique, ont permis de qualifier, à l'échelle atomique, les optimisations technologiques successives apportées à l'empilement. Ces études se sont essentiellement concentrées sur :

- L'impact de couches magnétiques (antiferromagnétiques et/ou ferromagnétiques) placées au-dessus de la couche de stockage ;
- L'effet de barrières thermiques placées au sein de la jonction et permettant de confiner la chaleur et abaisser la densité de courant injectée lors de l'écriture.

Il ne s'agissait là que d'une étape préliminaire puisque ces dépôts pleine plaque ont vocation à être lithographiés et gravés pour former des jonctions se présentant sous forme de piliers submicroniques. Dans une seconde phase, la microscopie électronique TEM a été utilisée pour appréhender les défauts locaux induits, en particulier, par la gravure.

## 4.3. Développement du procédé de gravure des empilements magnétiques

### 4.3.1. Procédé de gravure de 1ère génération

Les premiers essais de gravure ont été réalisés sur des réseaux de plots de forme circulaire. L'empilement magnétique à graver (Fig. 30) a tout d'abord été déposé sur toute la surface de substrat de silicium, puis recouvert d'une couche de passivation de $SiO_2$. La gravure a été effectuée ensuite par RIE (« Reactive Ion Etching ») à l'aide de gaz chlorés, le film mince métallique de Ru étant utilisé comme couche d'arrêt (Fig. 30).

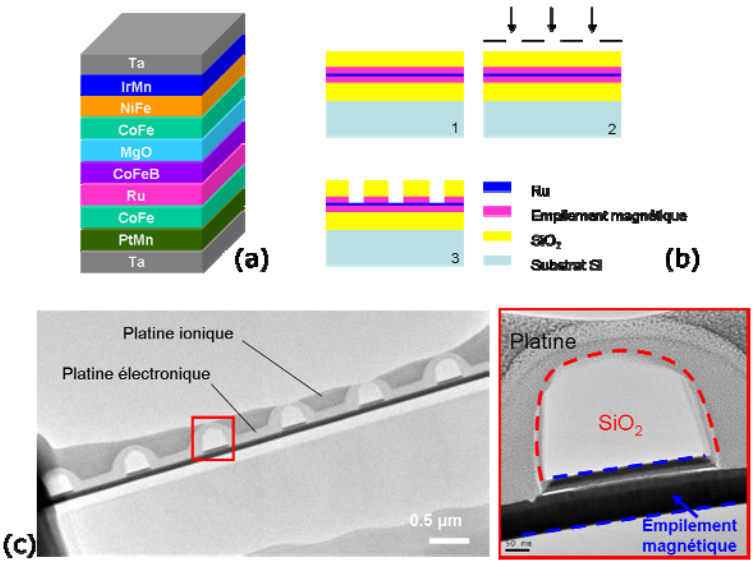



*Fig. 30. (a) Empilement magnétique à graver afin de former les jonctions. (b) Séquence de gravure. (c) Sections transverses TEM des plots circulaires gravés.*

Les sections transverses TEM de la Fig. 30 permettent de visualiser deux couches de platine protectrices. En effet, afin de ne pas endommager les plots pendant la découpe FIB, deux dépôts de platine successifs (à l'aide d'un faisceau électronique, puis du faisceau ionique) ont été réalisés préalablement à la gravure ionique.
A faible grandissement, la gravure des plots semble correcte. Cependant, des observations TEM à plus fort grandissement ont mis en évidence un certain nombre de défauts : une sur-gravure de la couche de $PtMn_{64}$ sur les bords des plots et des re-dépôts métalliques susceptibles de court-circuiter la jonction. On remarque aussi que l'empilement magnétique CoFe/MgO/CoFeB/Ru/CoFe est endommagé sur les bords des plots. En effet, sur une longueur de 70 nm environ, on observe une zone « boursouflée » amorphe (zone claire sur la section transverse TEM de la Fig. 31) sous laquelle l'empilement CoFeB/Ru/CoFe a disparu.

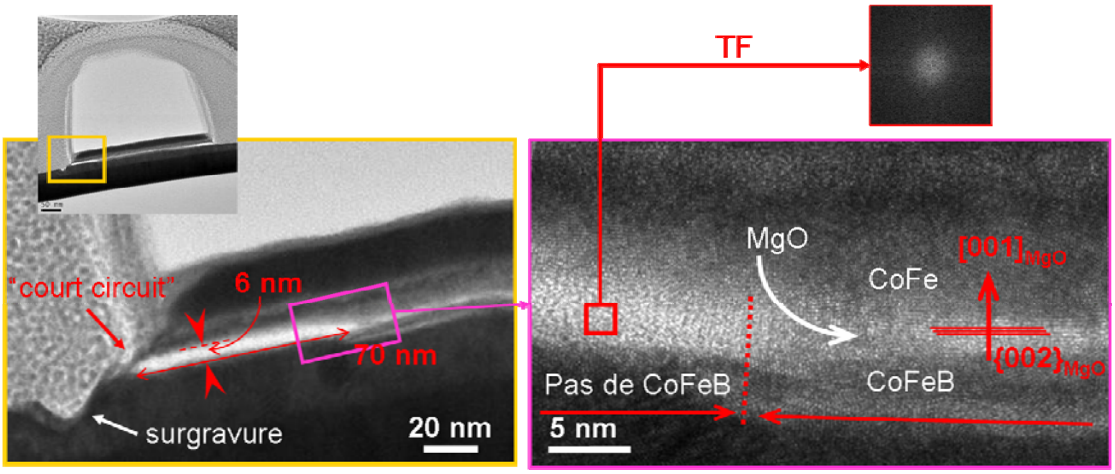



*Fig. 31. Section transverse TEM et image haute résolution HRTEM du bord d'une jonction gravée.*

Les analyses EDX couplées à de l'imagerie STEM/HAADF (Fig. 32) ont confirmées ces premières observations et ont permis d'obtenir des renseignements complémentaires :

- Le profil EDX effectué au centre des plots a montré que l'empilement était conforme aux attentes (flèche rouge sur la Fig. 32).
- Les analyses EDX dans la zone « boursouflée » ont fait apparaître des raies d'émission caractéristiques de l'oxygène et du tantale (flèche bleue sur la Fig. 32). Alors que la présence de tantale peut être attribuée à un artéfact de préparation FIB, la forte concentration en oxygène laisse à penser à la formation d'un oxyde (en principe, l'oxygène ne devrait être observé qu'au niveau de la barrière de MgO). La nature exacte de cet oxyde reste difficile à déterminer du fait de la présence de nombreux éléments métalliques (en particulier Si et Mn) susceptibles de s'oxyder.
- A la limite de la jonction (flèche jaune sur la Fig. 32), les analyses EDX ont démontré la présence de nickel, d'iridium et de manganèse provenant de la gravure des couches de $NiFe_{19}$ et IrMn. Ces re-dépôts métalliques peuvent être à l'origine de courts-circuits entre les électrodes inférieure et supérieure. Ces dépôts métalliques ont également été confirmés sur les flancs du plot

(flèche violette sur la Fig. 32). De l'intérieur du plot vers l'extérieur, on détecte successivement les éléments Ir/Mn, Ni, Co et Mg. Cet enchaînement correspond très exactement à l'ordre de gravure des différentes couches constituant l'empilement magnétique (*i.e.* IrMn → $NiFe_{19}$ → CoFe → MgO).

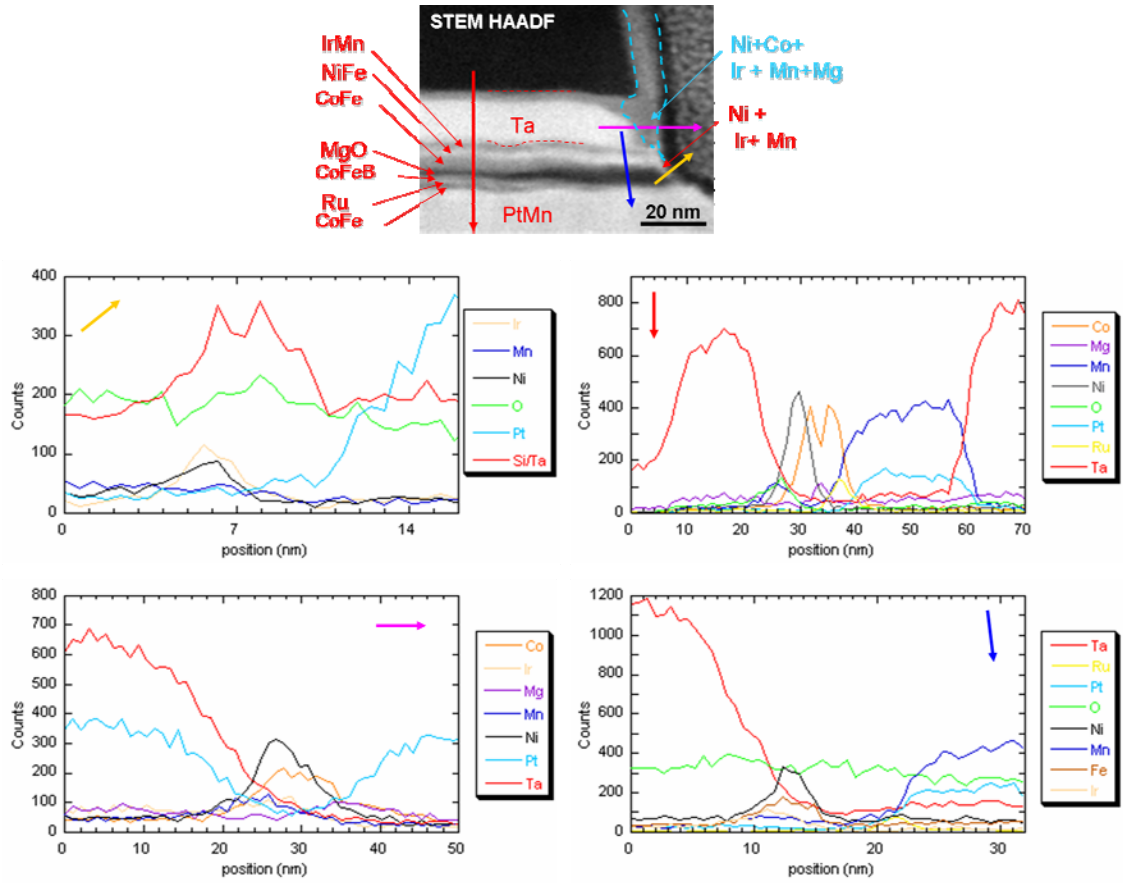



*Fig. 32. Section transverse STEM/HAADF d'un plot gravé : plusieurs analyses chimiques EDX ont été effectuées le long des flèches colorées. Les profils EDX correspondants présentent la variation de concentration des différents éléments en fonction de la position du microfaisceau électronique sur l'échantillon.*

Comme cela a déjà été décrit dans la partie 4.2.2.1., le procédé de gravure utilisait des gaz chlorés laissant des résidus susceptibles de réagir avec l'humidité de l'air pour former de l'acide chlorhydrique, très corrosif pour l'empilement magnétique. Dans le cas présent, nous constatons que les couches les plus fragiles ($NiFe_{19}$, CoFe, CoFeB et MgO) ont été corrodées en bordure des plots, laissant place à un oxyde amorphe présentant une concentration forte en silicium et en manganèse (profil EDX selon la flèche jaune de la Fig. 32). En plus de la formation de ces zones sur les bords de jonctions, il a également été observé, sur les flancs des plots, un re-dépôt des éléments métalliques provenant principalement de la gravure des alliages magnétiques.

### 4.3.2. Procédé de gravure de 2ème génération

Afin de remédier aux problèmes de corrosion mentionnés précédemment, un nettoyage à l'aide d'un plasma He/H sous vide a été réalisé à la suite de la gravure afin d'éliminer ces résidus chlorés. Une fois encore, des analyses TEM/EDX ont été menées afin d'appréhender l'effet de cette étape supplémentaire. Ces analyses ont montré que le traitement est efficace puisque l'empilement magnétique reste parfaitement intègre sur toute la longueur du plot et en particulier sur les flancs des jonctions (Fig. 33).

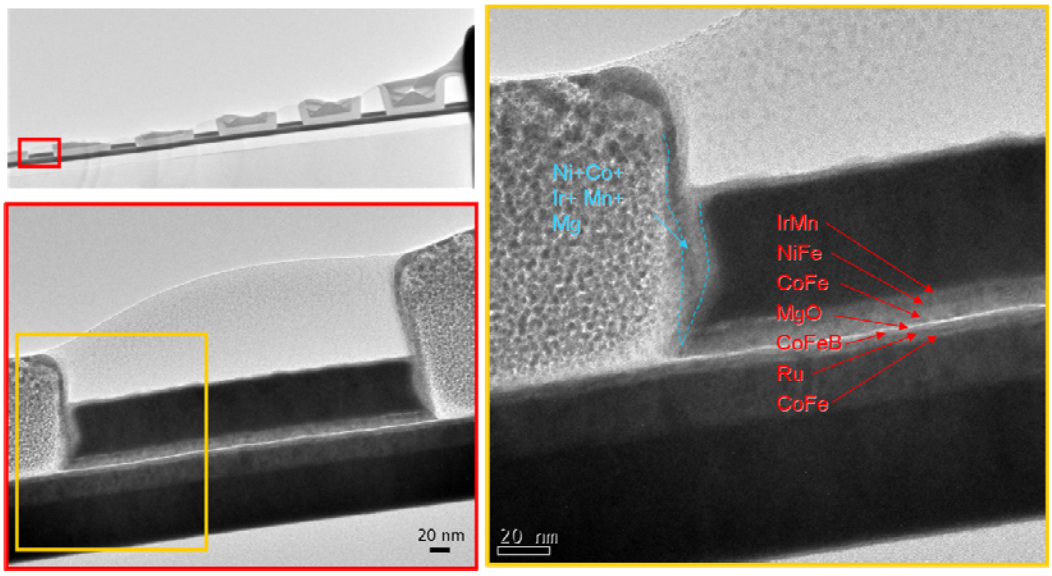



*Fig. 33. Sections transverses TEM à plusieurs grandissements permettant d'appréhender l'impact du nettoyage plasma sur l'efficacité du procédé de gravure des jonctions.*

On peut noter également l'absence de sur-gravure sur le bord des plots. Ceci peut s'expliquer par le fait que la gravure a été arrêtée au niveau de l'oxyde MgO et non pas sur la couche de ruthénium comme cela était le cas dans la première génération.
Malgré ces améliorations, des re-dépôts métalliques (Ni, Co, Ir, Mn et Mg) ont tout de même été observés sur la partie supérieure de la jonction (Fig. 33). Toutefois, ces éléments métalliques étant positionnés au-dessus de la zone sensible de la barrière tunnel, l'impact sur les performances électriques est mineur. Pour ces raisons, il a été décidé de maintenir ce procédé en l'état et l'attention s'est portée sur l'intégration de jonctions individuelles connectées électriquement. Ceci fait l'objet de la partie suivante.

## 4.4. Intégration des jonctions au sein d'une architecture microélectronique

### 4.4.1. Différentes architectures

Deux types d'architectures de jonctions magnétiques ont été proposées : l'architecture PL (Point To Line) et PP (Point To Point) (Fig. 34).

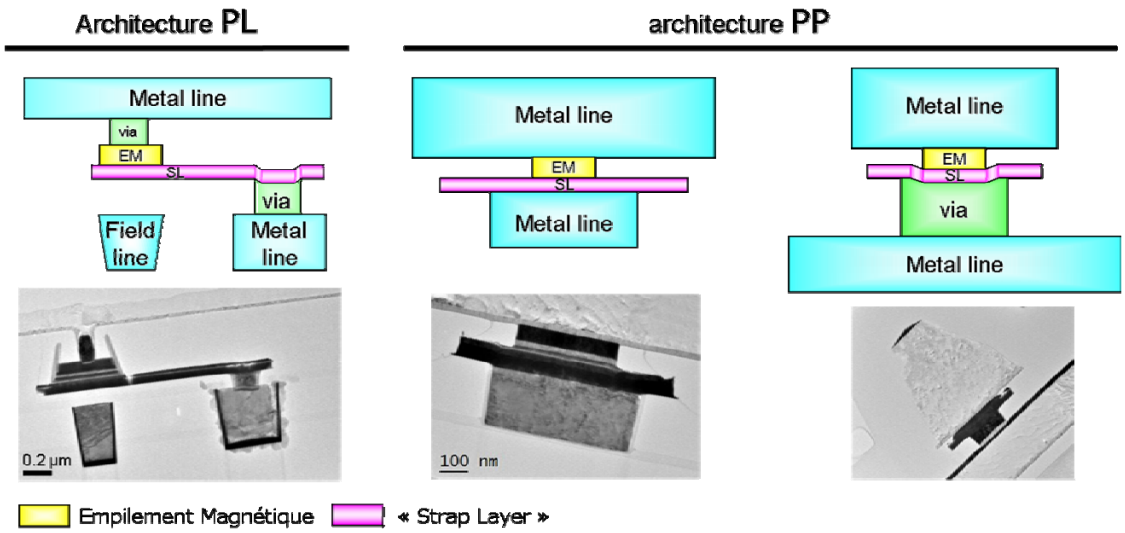



*Fig. 34. Schémas et sections transverses TEM correspondantes de différentes architectures de jonctions TA-MRAM envisageables.*

L'architecture PL est directement adaptée aux mémoires TA-MRAM, cette technologie nécessitant deux lignes de métal permettant d'adresser la jonction tunnel et une ligne de métal supplémentaire produisant le champ magnétique (« Field Line ») requis pendant les phases d'écriture.
En revanche, l'architecture PP ne peut pas être utilisée directement pour les mémoires TA-MRAM puisqu'elle ne possède pas de « Field Line ». Elle reste cependant à l'étude car elle pourrait être transposée à la technologie STT-MRAM (Spin Transfer Torque MRAM). L'effet de « transfert de spin » correspond à un moment de couple magnétique qu'exerce un courant polarisé en spin sur l'aimantation d'une couche ferromagnétique [Dia07]. Technologiquement, il est donc nécessaire de fabriquer une jonction intégrant un polariseur permettant de sélectionner le spin des électrons injectés dans la nanostructure magnétique et assurant le renversement d'aimantation de la couche magnétique libre (Fig. 35). Comparativement à une cellule TA-MRAM utilisant l'écriture par un champ magnétique, la solution STT-MRAM semble offrir plusieurs avantages significatifs : simplification de la cellule mémoire et réduction de sa taille ; diminution de la consommation ; meilleure sélectivité des points mémoires.

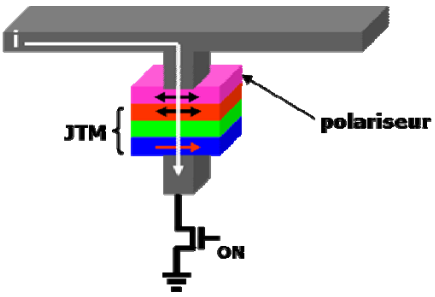



*Fig. 35. Principe de l'écriture dans une jonction compatible avec la technologie STT-MRAM (Spin Torque Transfer MRAM).*

En attendant d'intégrer une couche supplémentaire permettant de polariser le courant, il reste tout de même intéressant d'étudier le dépôt d'empilements moins complexes sur des lignes de métal ou sur des « vias » en tungstène. La partie suivante présente les premiers essais d'intégration de jonctions dans des architectures PL et PP.

### 4.4.2. Etude des premiers prototypes réalisés

#### 4.4.2.1. Qualification des empilements avec une barrière thermique supérieure

Comme cela a été précisé dans la partie précédente, l'architecture PL est la plus adaptée à la technologie TA-MRAM et a fait l'objet d'études plus nombreuses que l'architecture PP. A ce titre, nous étudierons des architectures PL provenant de trois lots différents : deux intégrant la barrière thermique de GST et un intégrant le siliciure de cobalt nitruré $CoSi_2N$ (Fig. 36). Il est à noter que, pour ces trois lots, une seule barrière thermique a été intégrée, celle-ci étant placée au-dessus de la jonction tunnel afin de limiter l'impact sur la microstructure de l'oxyde tunnel.

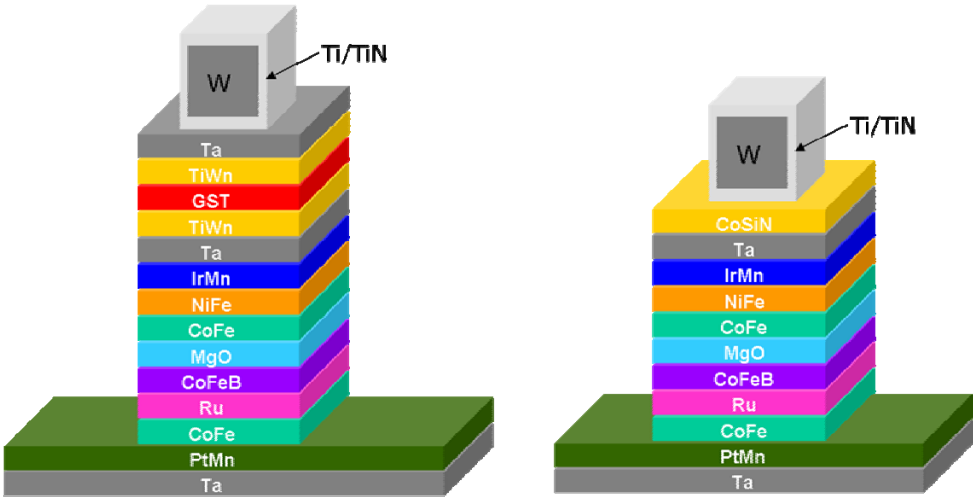



*Fig. 36. Schéma des nanostructures magnétiques intégrant une barrière thermique placée au-dessus de l'oxyde tunnel.*

- *1er lot avec la barrière thermique de GST*

Pour ce lot, la magnétorésistance des jonctions a été mesurée et des analyses TEM comparatives ont été menées sur deux jonctions distantes de 10 µm : une jonction était fonctionnelle et l'autre ne présentait aucune magnétorésistance. La Fig. 37 présente deux sections transverses TEM correspondant aux deux jonctions : à faible grandissement, aucune anomalie évidente ne permet de les distinguer. On remarque peut-être une sur-gravure des couches de $PtMn_{64}$ et de Ta plus prononcée dans le cas de la jonction non fonctionnelle (carrés sur la Fig. 37).

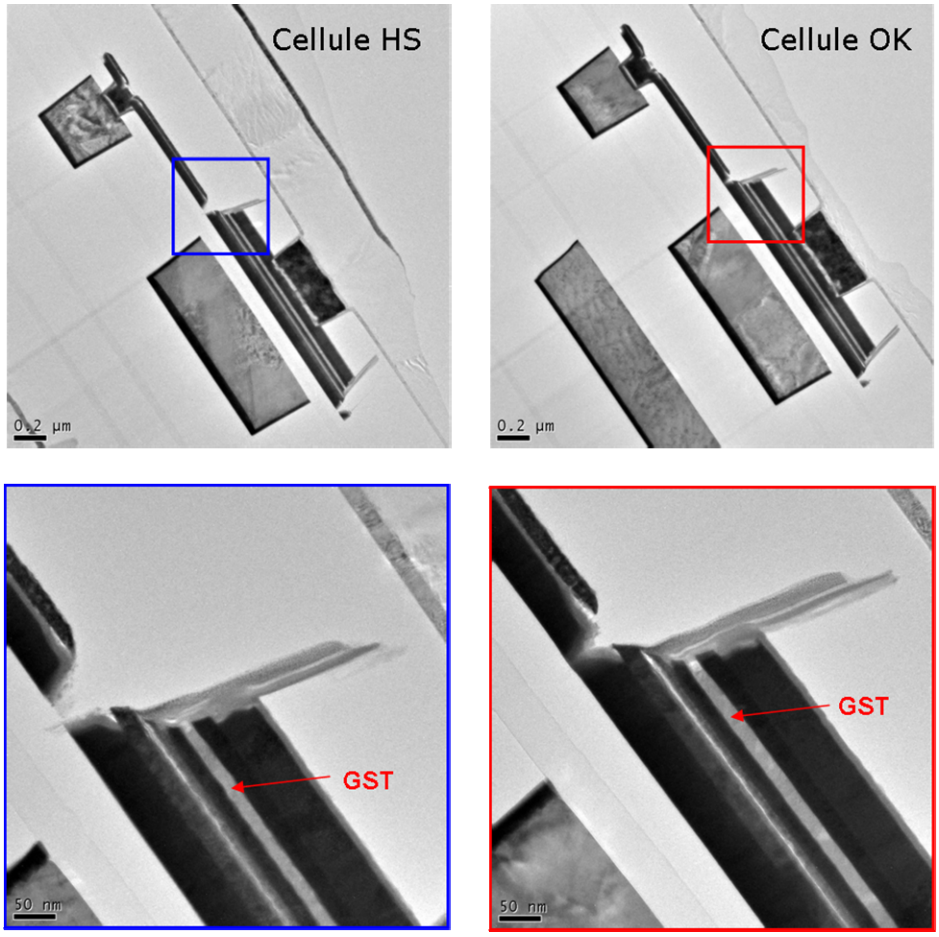



*Fig. 37. Sections transverses TEM du 1er lot de jonctions TA-MRAM avec une architecture PL et intégrant une barrière thermique supérieure de GST. Deux jonctions ont été analysées : l'une fonctionnelle (« cellule OK »), l'autre ne présentant pas de magnétorésistance (« cellule HS »).*

Dans les deux cas, des analyses EDX ont permis de mettre en évidence des re-dépôts métalliques (Co, Ir, Mn, Ni, Pt et Ta) au-dessus des jonctions (Fig. 38).

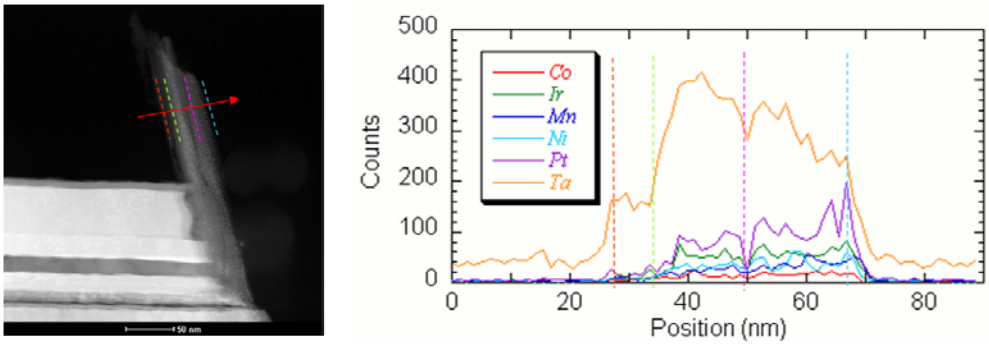



*Fig. 38. Section transverse STEM/HAADF et analyse EDX permettant de mettre en évidence des re-dépôts métalliques au-dessus des jonctions gravées.*

A plus fort grandissement, les images STEM/HAADF ont permis d'observer ces re-dépôts métalliques sur les flancs des jonctions, ceux-ci étant susceptibles de court-circuiter l'oxyde tunnel MgO et abaisser significativement la TMR (Fig. 39).

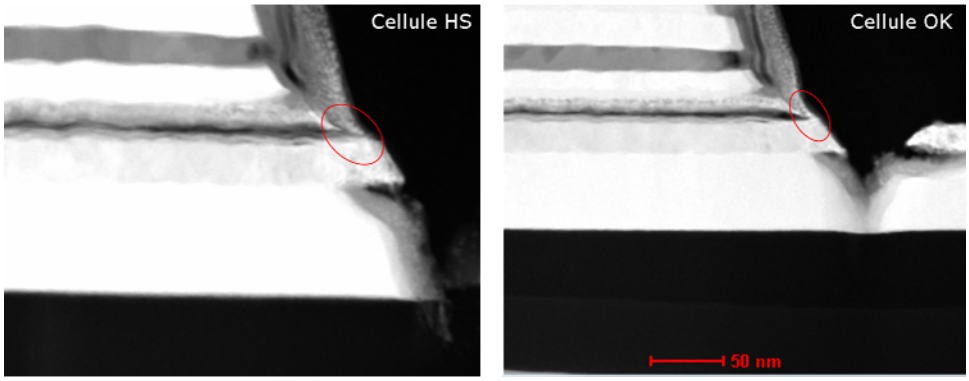



*Fig. 39. Sections transverses STEM/HAADF des re-dépôts métalliques observés sur les flancs des jonctions.*

A ce stade, aucun fait objectif ne permet encore d'expliquer les différences de comportement électrique entre les deux jonctions. Seule l'imagerie STEM/HAADF, couplée à des analyses chimiques EDX, a permis de mettre en évidence des différences de composition chimique au sein des empilements magnétiques. La Fig. 40 montre ainsi que la couche de MgO est beaucoup plus rugueuse et moins bien définie dans le cas de la jonction non fonctionnelle. Il est possible d'émettre l'hypothèse selon laquelle cette forte rugosité interfaciale induit un couplage de Néel (*cf.* §4.1.2.) entre les deux électrodes, celui-ci pouvant expliquer la forte dégradation de la magnétorésistance tunnel.

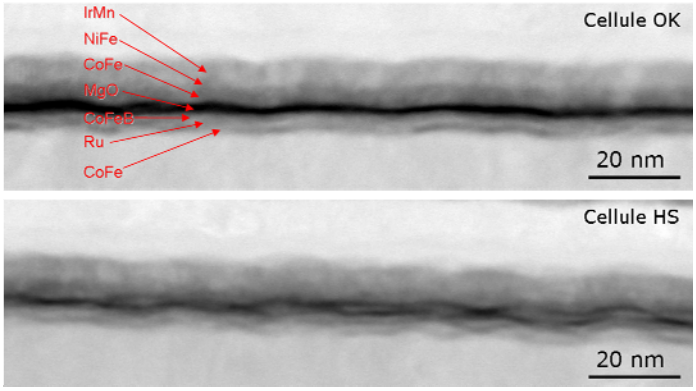



*Fig. 40. Sections transverses STEM/HAADF : la jonction non fonctionnelle présente une barrière tunnel de MgO avec une rugosité d'interface plus importante que celle observée sur la jonction fonctionnelle.*

- *2ème lot avec une barrière thermique de GST*

A l'instar du lot précédent, deux jonctions, l'une fonctionnelle, l'autre non, distantes de 10 µm ont été analysées. La Fig. 41 compare deux sections transverses TEM

correspondant à ces deux jonctions. Une fois encore, à faible grandissement aucune différence majeure n'est observée.

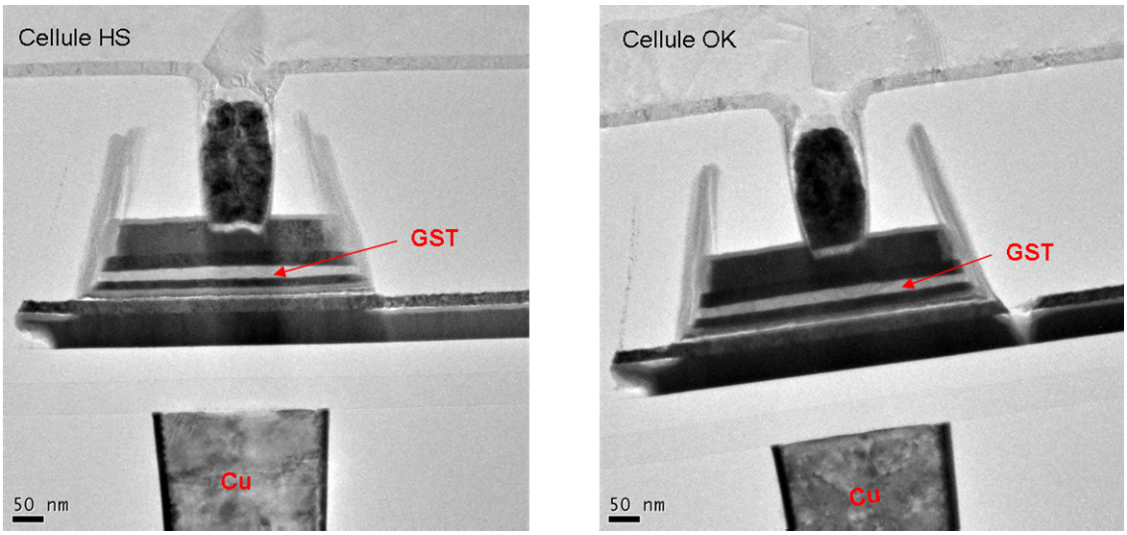



*Fig. 41. Sections transverses TEM de deux jonctions, l'une fonctionnelle, l'autre non, issues du 2ème lot intégrant une barrière thermique de GST supérieure.*

Comme sur le premier lot, des re-dépôts métalliques ont à nouveau été observés sur la partie supérieure de la jonction tunnel (Fig. 42). On note également une rugosité anormale de la couche de MgO sur les flancs des jonctions. Celle-ci semble impacter la morphologie des couches de magnétiques de stockage.

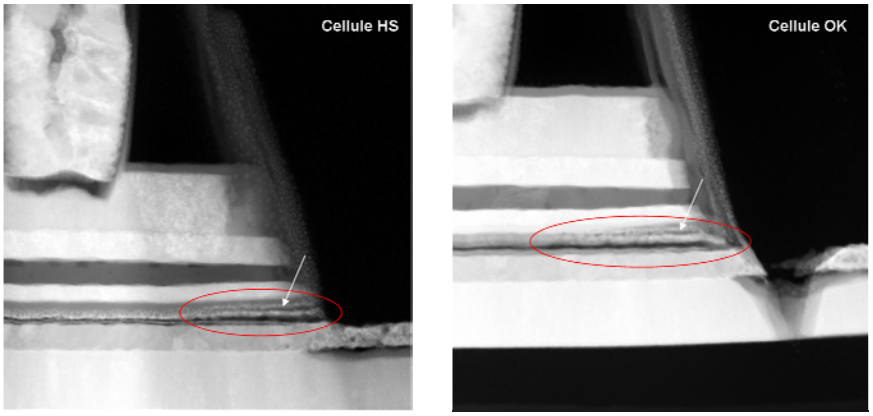



*Fig. 42. Sections transverses STEM/HAADF de jonctions fonctionnelle ou non. En plus de re-dépôts métalliques observés au-dessus de la jonction, les zones encerclées mettent en évidence une modification des couches magnétiques et de l'oxyde tunnel sur les flancs.*

Les analyses EDX présentées sur la Fig. 43 confirment ce qui a été observé précédemment. Sur les flancs de la jonction fonctionnelle, on constate tout d'abord une

forte diffusion du manganèse dans l'oxyde MgO. D'autre part, la nanostructure magnétique attendue Ta/IrMn/$NiFe_{19}$/CoFe est remplacée par un empilement Ta/(Ta,O)/(Ir,Ni)/(Ta,O)/(Co,Ni,Ir) démontrant une forte interdiffusion des éléments des différentes couches. Les mêmes observations ont été faites sur la jonction non fonctionnelle, avec, en plus, une disparition complète de la barrière tunnel de MgO.

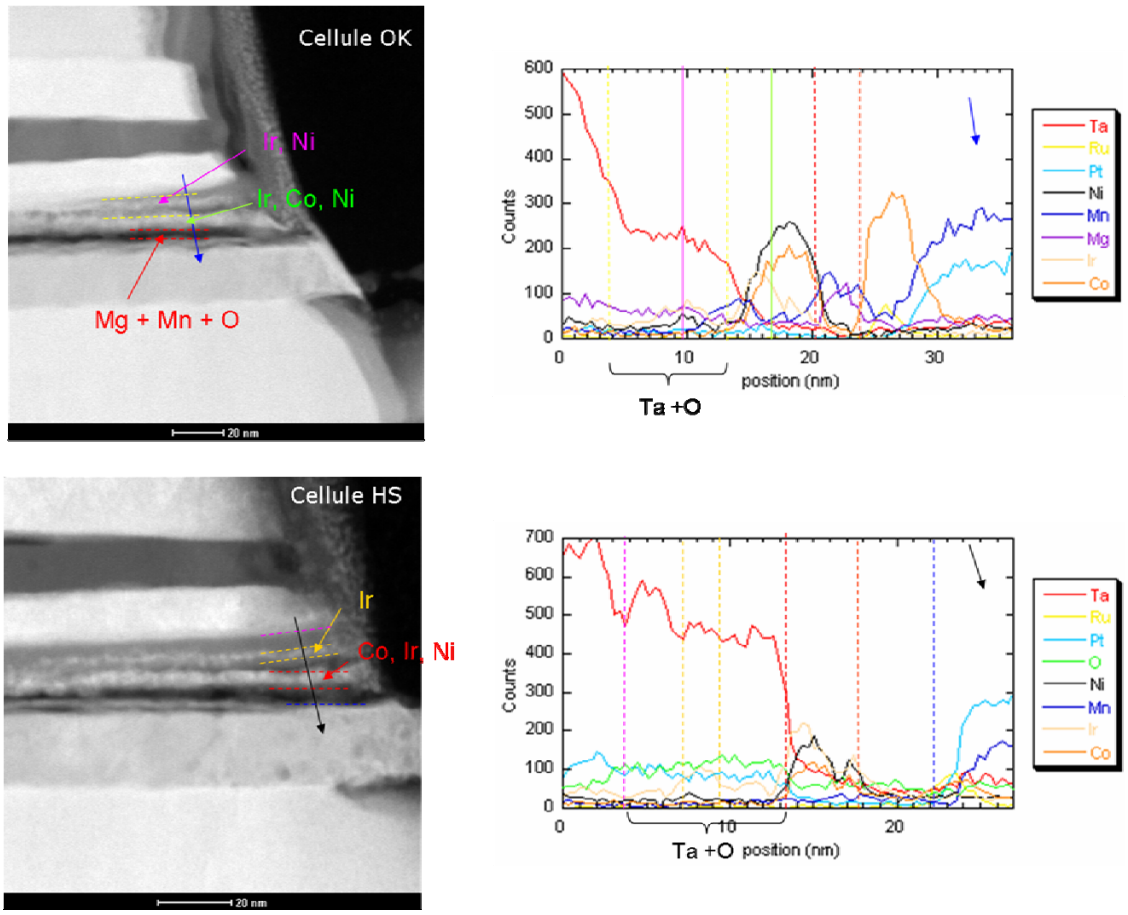



*Fig. 43. Sections transverses STEM/HAADF et analyses chimiques EDX associées des flancs des jonctions fonctionnelle ou non.*

Ainsi, l'inspection des flancs des jonctions ne démontre pas de différence significative entre les jonctions fonctionnelle et non fonctionnelle. Des analyses chimiques EDX complémentaires ont été menées au centre des deux jonctions. Alors que la jonction fonctionnelle présente une nanostructure magnétique conforme aux attentes, l'analyse de la jonction non fonctionnelle démontre, une fois encore, la forte interdiffusion des couches entre elles (Fig. 44). Même si l'origine de cette différence reste encore inconnue, il semble néanmoins que cette modification de microstructure de l'empilement puisse expliquer le caractère non fonctionnel de la jonction.

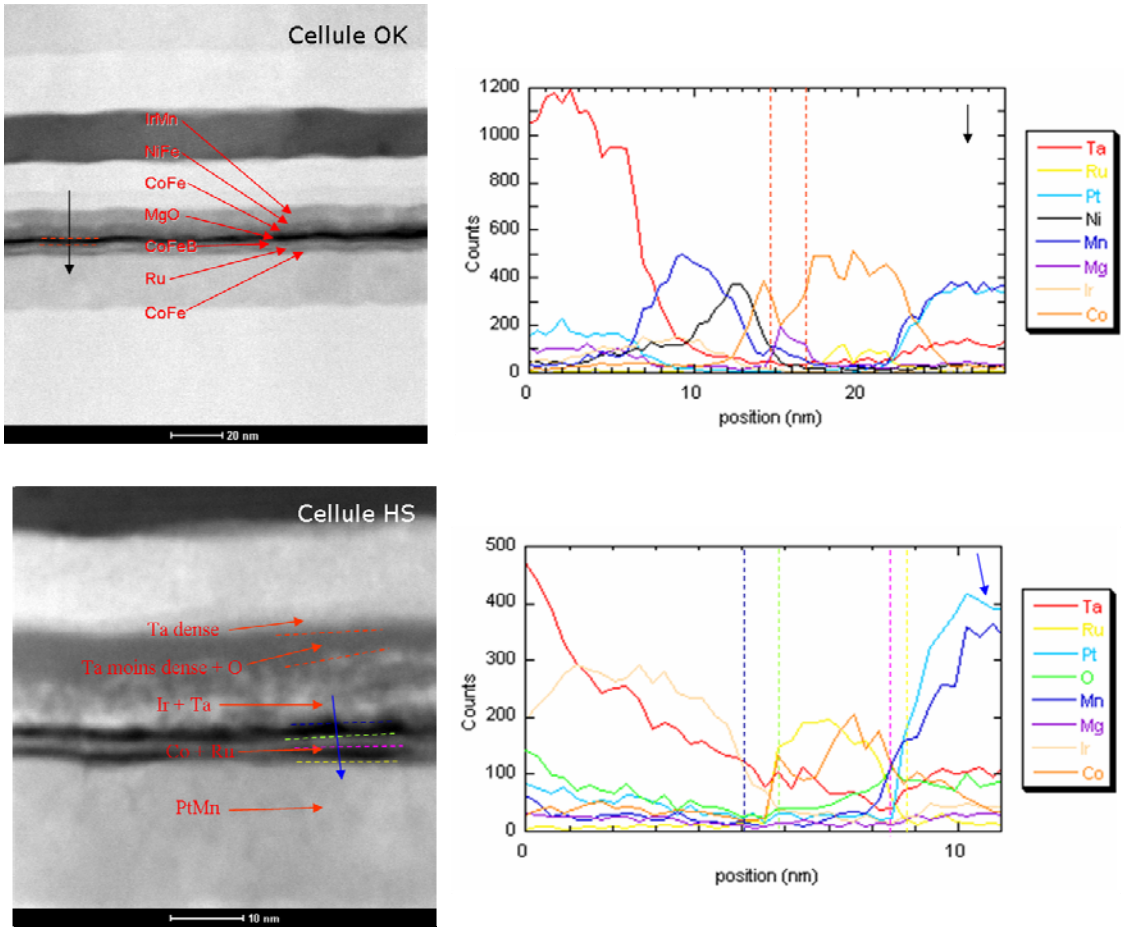



*Fig. 44. Sections transverses STEM/HAADF et analyses chimiques EDX associées du centre des jonctions fonctionnelle ou non.*

- *Lot intégrant une barrière thermique de $CoSi_2N$*

Dans ce lot, les jonctions fonctionnelles présentaient une TMR de l'ordre de 30%, très faible comparativement à la celle mesurée sur les mêmes empilements avant gravure (*i.e.* 130%). L'objectif des analyses TEM effectuées sur ces échantillons était d'identifier l'origine de ces faibles performances. Les premières sections transverses TEM présentées sur la Fig. 45 montrent, une fois encore, que la périphérie des jonctions a été corrodée lors de la gravure des empilements. On note en particulier, en bordure de jonction, une zone « boursouflée » cristallisée similaire à celle déjà été observée sur d'autres échantillons.

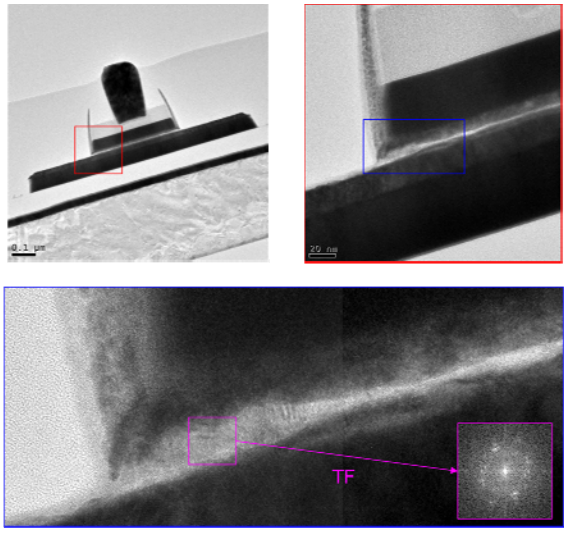



*Fig. 45. Sections transverses TEM à différents grandissements d'une jonction tunnel intégrant barrière thermique supérieure de $CoSi_2N$.*

Les analyses EDX présentées sur la Fig. 46 montrent que le magnésium a disparu au niveau de la zone corrodée et la présence des raies d'émission de l'oxygène laisse à penser à la formation d'un oxyde dont la composition reste difficile à déterminer (flèche violette sur la Fig. 46). Les couches de la zone de stockage sont également affectées par la corrosion en bordure de jonction. En revanche, au centre de la jonction l'empilement est intègre et conforme aux attentes, même si on observe une légère diffusion du manganèse (provenant de la couche d'IrMn) au sein de la barrière MgO. Enfin, sur la partie supérieure de la jonction, on observe, une fois encore, des re-dépôts métalliques (flèche rouge sur la Fig. 46).

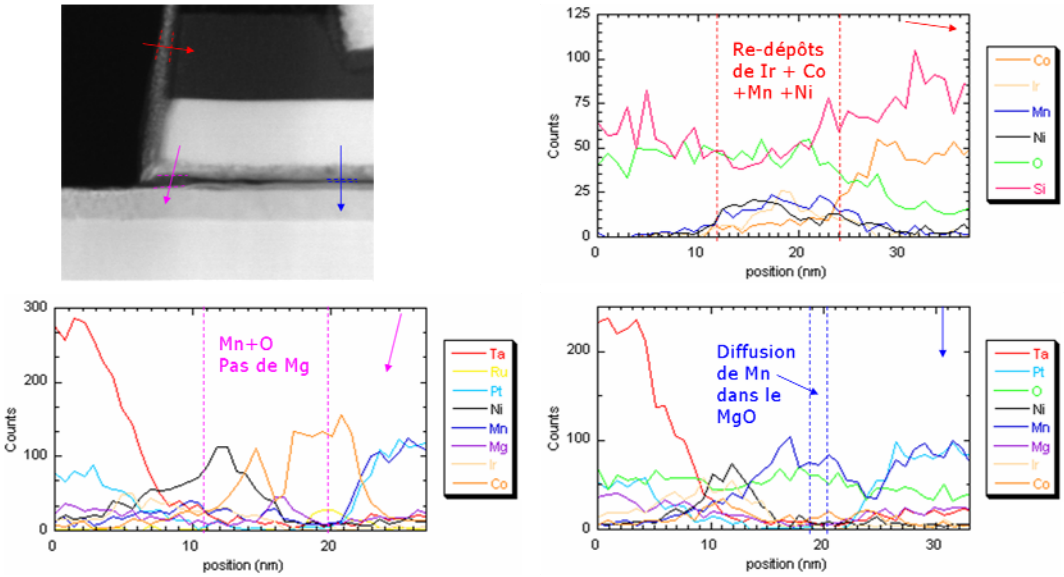



*Fig. 46. Section transverse STEM/HAADF et analyses EDX associées d'une jonction intégrant une barrière thermique de $CoSi_2N$.*

En résumé, il semblerait que la TMR soit affectée pour deux raisons principales :

- Les zones corrodées sur la périphérie de la jonction créent un second canal de courant parallèle au courant polarisé traversant la jonction en son centre et diluant ainsi l'effet de magnétorésistance.
- D'autre part, le manganèse qui semble avoir diffusé dans l'oxyde MgO modifie certainement les propriétés de transport électronique au sein de la barrière tunnel et affecte la TMR.

#### 4.4.2.2. Deux exemples d'analyses de défaillance

- *Test de claquage diélectrique*

Parallèlement aux analyses physiques menées sur les architectures PL, des structures PP ont fait l'objet d'analyses électriques et TEM combinées. Il faut noter toutefois, que les empilements étaient technologiquement moins avancés puisqu'ils n'intégraient pas de barrière thermique. L'objectif était de corréler le claquage diélectrique à une modification de la microstructure de l'empilement.
Comme le montre la Fig. 47a, le claquage de la barrière tunnel a été obtenu en appliquant une tension continue de 0,8 V pendant près de 4 500 secondes. La Fig. 47b présente une section transverse TEM de la jonction après claquage de l'oxyde tunnel. Comme cela était prévisible, la périphérie des jonctions semble être le siège principal du claquage, ceci étant certainement lié à la fragilisation de cette région lors de la gravure de la nanostructure magnétique. Le claquage semble se manifester par une interdiffusion des couches entre elles probablement renforcée par l'échauffement par effet Joule. Toutefois, on constate le même type de comportement sur une région plus centrale de la jonction (région encerclée sur Fig. 47b).

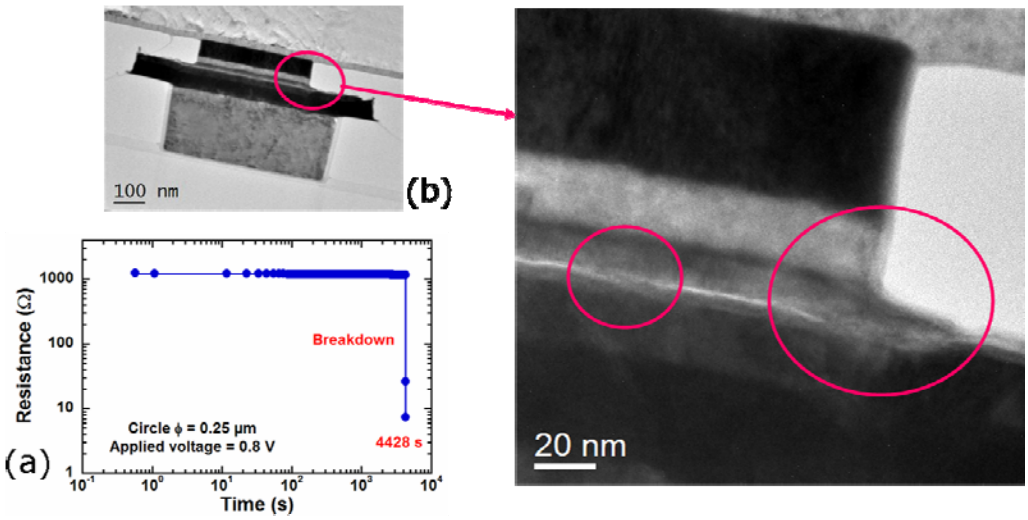



*Fig. 47. (a) Evolution de la résistance de la jonction en fonction du temps sous tension constante (0,8 V). Le claquage est caractérisé par la chute brutale de résistance après 4 500 secondes. (b) Sections transverses TEM de la jonction après claquage.*

En comparaison des barrières en alumine $AlO_x$ des premières générations de jonctions, le claquage de la barrière MgO est beaucoup moins « spectaculaire », des observations à très fort grandissement étant nécessaires pour localiser quelques régions dans lesquelles la couche d'oxyde apparaît discontinue. Ces observations confirment tout à fait celles faites récemment par Thomas *et al.* qui ont reporté la formation de trous microscopiques (« microscopic pinholes ») après claquage [Tho08]. Cette différence de comportement peut certainement être corrélée au caractère cristallin ou amorphe de la barrière tunnel. En effet, l'oxyde MgO présente une continuité cristallographique (*i.e.* croissance épitaxiale) avec les couches ferromagnétiques qui l'entourent qui implique très probablement des mécanismes de claquage différents de ceux expliquant la rupture de l'alumine amorphe.

- *Analyse de défaillance d'une architecture PP sur un via de tungstène*

Le dépôt de l'empilement sur un via est certainement le plus difficile à réaliser car la surface supérieure de ce dernier est généralement extrêmement rugueuse malgré l'étape de polissage (CMP, Chemical Mechanical Polishing) qui le précède. Le CMP a en effet tendance à rendre concave la surface du via de tungstène (effet de « dishing »).
Lors des premiers essais d'intégration des jonctions sur des vias, les caractérisations électriques avaient révélé l'absence totale de TMR. A priori, il pouvait être envisagé une rugosité trop importante de l'empilement magnétique induite par le procédé de polissage CMP préalable au dépôt de la jonction. Les analyses par microscopie électronique en transmission ont permis d'identifier, sans ambiguïté, l'origine de la défaillance (Fig. 48).

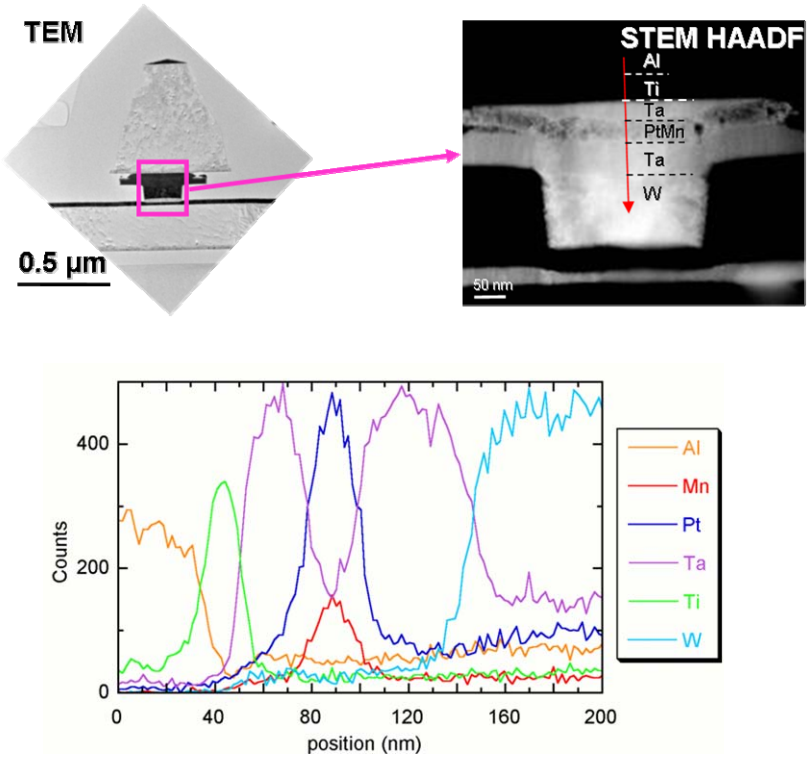



*Fig. 48. Sections transverses TEM et STEM/HAADF et analyses EDX d'une jonction intégrée sur un via.*

Comme le montre la section transverse TEM de la Fig. 48, l'étape critique n'est pas le polissage avant dépôt de l'empilement mais le polissage qui lui est consécutive. Ce dernier, trop agressif, a littéralement décapé la majeure partie de l'empilement. Il ne restait que les couches de Ta et de $PtMn_{64}$ de la base de la nanostructure. Suite à cette observation, le temps de polissage a été réajusté et ce problème ne s'est plus reproduit.

## *5. Synthèse du chapitre 3*

De par ses performances (faibles temps d'accès, faible consommation, endurance infinie, grande rétention, aptitude à supporter une réduction de taille jusqu'au nœud technologique 65 nm…), la technologie TA-MRAM développée par la société Crocus Technology se positionne très favorablement sur la « roadmap » générale des mémoires magnétorésistives MRAM. Par ailleurs, comme ses concurrentes, la cellule TA-MRAM est complètement compatible avec les procédés CMOS standards et peut être intégrée entre deux niveaux d'interconnexion (*i.e.* back-end).

Dans ce chapitre, centré sur l'étude de jonctions magnétiques tunnel dédiées aux mémoires TA-MRAM, quatre axes de travail principaux ont été dégagés :

- La caractérisation de nanostructures magnétiques déposées sur toute la surface du substrat de silicium (dépôts « pleine plaque ») ;
- La qualification des procédés de gravure et de nettoyage post-gravure ;
- L'évaluation de l'architecture PL (Point To Line) de jonctions magnétiques tunnel intégrant une barrière thermique supérieure ;
- L'analyse de jonctions défaillantes.

La microscopie électronique en transmission TEM et ses techniques d'analyse associées ont permis de répondre à ces quatre items en apportant des informations microstructurales locales sur les divers matériaux constituant l'empilement de la jonction magnétique.

Pour les nanostructures magnétiques déposées « pleine plaque », la microscopie électronique a permis, dans un premier temps, d'appréhender l'impact de couches magnétiques (IrMn, $NiFe_{19}$) et/ou métallique (Ta), déposées au-dessus de la zone de stockage, sur la microstructure de l'oxyde tunnel MgO et des électrodes ferromagnétiques. Dans une seconde phase, une attention particulière a été portée sur l'intégration de barrières thermiques (alliage GST puis siliciure $CoSi_2N$) devant permettre un confinement de la chaleur à la seule région de la jonction et une réduction significative des courants de programmation. Là encore, la microscopie électronique et les analyses chimiques locales ont permis de caractériser ces barrières et de cerner leur impact sur la microstructure globale de l'empilement. De manière plus détaillée, il a été possible de clarifier, pour chacun des échantillons analysés, les relations d'épitaxie entre l'oxyde tunnel MgO et les électrodes ferromagnétiques (CoFe et/ou CoFeB) placées à ses interfaces. Par ailleurs, des informations microstructurales telles que la rugosité d'interface, l'épaisseur de couches, ou la texture ont été extraites. La microscopie électronique a ainsi permis de qualifier *in fine*, à l'échelle atomique, la nanostructure magnétique représentée sur la Fig. 49.

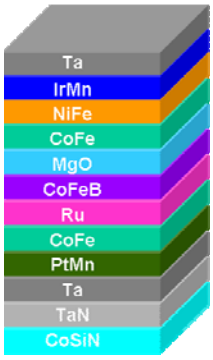



*Fig. 49. Nanostructure magnétique optimisée.*

Ces dépôts « pleine plaque » avaient bien sûr vocation à être lithographiés puis gravés pour former des jonctions se présentant sous la forme de piliers submicroniques. Dans une seconde étape, la microscopie électronique en transmission a été utilisée pour appréhender l'impact du procédé de gravure sur la qualité des jonctions formées. Plus spécifiquement, elle a permis une identification et une localisation précise des défauts induits par la gravure. Outre la mise en évidence de re-dépôts de métaux issus des couches magnétiques et métalliques gravées, il a été montré que la gravure réactive à base de gaz chlorés dégrade significativement la microstructure de la nanostructure magnétique en périphérie des jonctions. Des modifications des empilements et/ou des oxydations localisées conduisant à des zones « boursouflées » ont été observées.
Un nettoyage plasma post-gravure a été proposé pour éliminer les résidus chlorés et son impact sur la microstructure de la jonction a été étudié par microscopie électronique. Même si les re-dépôts métalliques subsistent, cette étape de nettoyage s'est avérée très efficace dans la mesure où les dégradations sur les flancs des jonctions ont été éliminées.

Après avoir qualifié les étapes de gravure, une première évaluation de jonctions magnétiques tunnel dans une architecture PL (Point To Line) a été faite. Les jonctions intégraient en outre une barrière thermique supérieure de GST puis de $CoSi_2N$. Les études se sont principalement focalisées sur la comparaison des jonctions fonctionnelles ou non. Une fois encore, la microscopie électronique a permis l'identification et la localisation de défauts susceptibles d'expliquer les différences de comportement électrique. En plus des re-dépôts métalliques observés sur la partie supérieure des jonctions (a priori sans effet néfaste sur les performances électriques), une interdiffusion des couches entre elles a été mise en évidence sur les dispositifs non fonctionnels. Par ailleurs, pour les échantillons les plus récents intégrant une barrière thermique de $CoSi_2N$, les défauts importants induits par la gravure sur les flancs des jonctions ont été proposés comme une origine possible des faibles TMR mesurées.

Dans une dernière phase, la microscopie électronique a été utilisée comme moyen d'analyse de défaillance sur deux autres architectures de jonctions tunnel (PP, Point To Point). Deux cas notablement différents ont été traités. Le premier est réellement de l'ordre de l'analyse de défaillance, l'objectif étant de localiser la zone de claquage de l'oxyde tunnel suite à une sollicitation électrique statique. Dans ce cas, il semble que le

claquage de la jonction s'explique par une dégradation irréversible de l'oxyde tunnel dans certaines régions. L'échauffement qui accompagne le claquage peut certainement expliquer l'interdiffusion très locale entre couches magnétiques observée dans ces zones (création de « pinholes »).
Le second cas était plutôt de l'ordre de la « catastrophe » puisqu'un lot entier de jonctions déposées au sommet de plots de tungstène ne présentait aucune magnétorésistance. La microscopie électronique en section transverse a permis de montrer que l'étape de polissage mécano-chimique (CMP) était à l'origine de cette défaillance. En effet, le temps de polissage avait été mal évalué et la majeure partie de l'empilement magnétique avait été poli. Cette observation a conduit à une action corrective qui a permis d'éviter ce problème sur les lots suivants.

Pour conclure ce chapitre, il apparaît que la microscopie électronique en transmission et ses techniques d'analyse associées représentent un outil de caractérisation performant et très bien adapté à l'étude de nanostructures magnétiques des jonctions tunnel dédiées aux mémoires TA-MRAM. En effet, compte tenu de la très grande sensibilité de la magnétorésistance aux moindres variations microstructurales de l'oxyde tunnel et des électrodes ferromagnétiques, ces techniques d'investigation offrent une évaluation objective de la microstructure locale des matériaux et, par voie de conséquence, contribuent à l'optimisation des nanostructures.

# Références


- [Bae06] Bae J.Y., Lim W.C., Kim H.J., Lee T.D., Kim K.W., Kim T.W., « *Compositional change of MgO barrier and interface in CoFeB/MgO/CoFeB tunnel junction after annealing* », J. Appl. Phys., vol. 99, p. 08T316, 2006

- [But01] Butler W.H., Zhang X., Schulthess T.C., MacLaren J.M., « *Spin-dependent tunneling conductance of Fe/MgO/Fe sandwiches* », Phys. Rev. B, vol. 63, no. 5, p. 054416, 2001

- [Car06] Cardoso S., Ferreira R., Silva F., Freitas P.P., Melo L.V., Sousa R.C., Redon O., MacKenzie M., Chapman J.N., « *Double barrier magnetic tunnel junctions with GeSbTe thermal barriers for improved thermally assisted magnetoresistive random access memory cells* », J. Appl. Phys., vol. 99, p. 08N901, 2006

- [Cha04] Chappert C., Fert A., « *Spintronique : le spin s'invite en électronique* », Images de la Physique, Edition du CNRS, 2004
  http://www.cnrs.fr/publications/imagesdelaphysique/couv-PDF/IdP2005/30Chappert.pdf

- [Cho07] Choi Y.S., Tsunekawa K., Nagamine Y., Djayaprawira D., « *Transmission electron microscopy study on the polycrystalline CoFeB/MgO/CoFeB based magnetic tunnel junction showing a high tunneling magnetoresistance, predicted in single crystal magnetic tunnel junction* », J. Appl. Phys., vol. 101, p. 013907, 2007

- [Dia07] Diao Z., Li Z., Wang S., Ding Y., Panchula A., Chen E., Wang L.C., Huai Y., « *Spin-transfer torque switching in magnetic tunnel junctions and spin-transfer torque random access memory* », J. Phys.: Condens. Matter, vol. 19, no. 16, p. 165209, 2007

- [Dja05] Djayaprawira D., Tsunekawa K., Nagai M., Maehara H., Yamagata S., Watanabe N., Yuasa S., Suzuki Y., Ando K., « *230% room-temperature magnetoresistance in CoFeB/MgO/CoFeB magnetic tunnel junctions* », Appl. Phys. Lett., vol. 86, p. 092502, 2005

- [Fru06] Fruchart O., « *Couches minces et nanostructures magnétiques* », Techniques de l'Ingénieur E, Electronique, p. E2150, 2006

- [Hay05] Hayakawa J., Ikeda S., Matsukura F., Takahashi H., Ohno H., « *Dependence of Giant Tunnel Magnetoresistance of Sputtered CoFeB/MgO/CoFeB Magnetic Tunnel junctions on MgO Barrier Thickness and Annealing Temperature* », Japanese J. Appl. Phys., vol. 44, no. 19, p. L587, 2005

- [Jul75] Jullière M., « *Tunneling between ferromagnetic films films* », Phys. Lett. A, vol. 54, no. 3, p. 225, 1975

- [Kim06] Kim K.S., Cho B.K., Kim T.W., *« Switching and reliability issues of magnetic tunnel junctions for high-density memory device »*, Current Applied Physics, vol. 6S1, p. e86, 2006

- [Mat01] Mathon J., Umerski A., *« Theory of tunneling magnetoresistance of an epitaxial Fe/MgO/Fe(001) junction »*, Phys. Rev. B, vol. 63, p. 220403(R), 2001

- [Moo95] Moodera J.S., Kinder L.R., Wong T.M., Meservey R., *« Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film Tunnel Junctions Junctions »*, Phys. Rev. Lett., vol. 74, no. 16, p. 3273, 1995

- [Nee62] Néel L., C. R. Hebd. Séances Acad. Sci., vol. 255, p. 1545, 1962

- [Nog99] Nogués J., Schuller I. K., Magn J., « *Exchange bias »,* J. Magn. Magn. Mater., vol. 192, no. 2, p. 203, 1999

- [Non00] Nonaka T., Ohbayashi G., Toriumi Y., Mori Y., Hashimoto H., *« Crystal structure of GeTe and $Ge_2Sb_2Te_5$ meta-stable phase »*, Thin Solid Films, vol. 370, p. 258, 2000

- [Noz03] Nozières J.P., *« La Spintronique »,* Encyclopédie Universalis, 2003

- [Noz05] Nozières J.P., *« Magnetic Random Access Memories (M-RAM) : A truly universal memory ? »*, 2005
  http://www.spintec.fr/Magnetic-Random-Access-Memories-M.html

- [Par06] Park C., Wang Y.H., Laughlin D.E., Zhu J.G., « *Effect of Adjacent Layers on Crystallization and Magnetoresistance in CoFeB/MgO/CoFeB Magnetic Tunnel Junction »*, IEEE Trans. on Magnetics, vol. 42, no. 10, p. 2639, 2006

- [$Par_2$06] Park C., Zhu J., Moneck M.T., Peng Y., Laughlin D. E., *« Annealing effects on structural and transport properties of RF-sputtered CoFeB/MgO/CoFeB magnetic tunnel junctions »,* J. Appl. Phys., vol. 99, p. 08A901, 2006

- [Por92] Porter D.A., Easterling K.E., *« Phase Transformations in Metals and Alloys »*, 2nd ed. London, U.K. Chapman & Hall, chapters 3 & 5, 1992.

- [Pre04] Prejbeanu I.L., Kula W., Ounadjela K., Sousa R.C., Redon O., Dieny B., Nozières J.P., *« Thermally Assisted Switching in Exchange-Biased Storage Layer Magnetic Tunnel Junctions »*, IEEE Trans. on Magnetics, vol. 40, no. 4, p. 2625, 2004

- [She06] Shen W., Mazumdar D., Zou X., Liu X., Schrag B.D., Xiao G., *« Effect of film roughness in MgO-based magnetic tunnel junctions »*, Appl. Phys. Lett., vol. 88, no. 18, p. 182508, 2006

- [Sno08] Snoeck E., Baules P., BenAssayag G., Tiusan C., Greullet F., Hehn M., Schuhl A., *« Modulation of the interlayer exchange coupling by ion irradiation in magnetic tunnel junctions »*, J. Phys.: Condens. Matter, vol. 20, p. 055219, 2008

- [Sou05] Sousa R.C., Prejbeanu I.L., *« Non-volatile magnetic random access memories (MRAM) »*, C. R. Physique, vol. 6, p. 1013, 2005

- [Sou06] Sousa R.C., Kerekes M., Prejbeanu I.L., Redon O., Dieny B., Nozières J.P., Freitas P.P., *« Crossover in heating regimes of thermally assisted magnetic memories »*, J. Appl. Phys., vol. 99, p. 08N904, 2006

- [Tak07] Takeuchi T., Tsunekawa K., Choi Y.S., Nagamine Y., Djayaprawira D.D., Gensenki A., Hoshi Y., Kitamoto Y., *« Crystallization of Amorphous CoFeB Ferromagnetic Layers in CoFeB/MgO/CoFeB Magnetic Tunnel Junctions »*, Japanese J. Appl. Phys., vol. 46, no. 25, p. L623, 2007

- [Tho08] Thomas A., Drewello V., Schäfers M., Weddemann A., Reiss G., Eilers G., Münzenberg M., Thiel K., Seibt M., *« Direct imaging of the structural change generated by dielectric breakdown in MgO based magnetic tunnel junctions »*, Appl. Phys. Lett., vol. 93, p. 152508, 2008

- [Wor03] Worledge D.C., Trouilloud P.L., *« Magnetoresistance measurement of unpatterned magnetic tunnel junction wafers by current-in-plane tunneling »*, Appl. Phys. Lett., vol. 83, no. 1, p. 84, 2003

- [Yua04] Yuasa S., Nagahama T., Fukushima A., Suzuki Y., Ando K., *« Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions »*, Nat. Mater., vol. 3, p. 868, 2004

- [Zha04] Zhang X.G., Butler W. H., *« Large magnetoresistance in bcc Co/MgO/Co and FeCo/MgO/FeCo tunnel junctions »*, Phys. Rev. B, vol. 70, p. 172407, 2004.

# Chapitre 4 : Mémoires résistives organométalliques à base de CuTCNQ

## *1. Technologie mémoire ReRAM*

La miniaturisation des technologies mémoires non volatiles à stockage de charge (*e.g.* Flash) devient de plus en plus difficile en raison de la complexité croissante des procédés de fabrication et des limitations physiques intrinsèques rencontrées. Selon l'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors), la mémoire Flash dans son architecture NAND atteindra ses limites en 2013. Les mémoires ReRAM (Resistive RAM), quant à elles, présentent moins de limitations physiques et sont d'excellentes candidates pour des applications nécessitant de fortes densités de stockage.

Comme cela a été présenté dans l'introduction générale de ce manuscrit, il est possible de classer les mémoires ReRAM en trois catégories, selon la nature du matériau bistable utilisé ainsi que le type de mécanisme de commutation associé. Les mémoires OxRRAM intègrent un oxyde ayant la particularité de présenter deux états de résistance distincts (*e.g.* NiO, $TiO_2$, $CuO_x$,…). Il existe également des mémoires dites « macromoléculaires » qui utilisent les caractéristiques électriques de complexes organométalliques dont le plus connu est CuTCNQ (cuivre-7,7',8,8'-tétracyanoquinodiméthane, $CuN_4C_{12}H_4$) depuis la découverte de ses propriétés par Potember [Pot79].
En 1979, Potember proposa une méthode de synthèse du complexe CuTCNQ par voie liquide dans laquelle un substrat de cuivre était plongé dans une solution de TCNQ diluée dans de l'acétonitrile (cyanure de méthyle, $CH_3CN$). A leur mise en contact, les molécules de TCNQ sont spontanément réduites tandis que le cuivre s'oxyde pour former un précipité de CuTCNQ qui croît à la surface du cuivre. Potember observa par la suite que l'application d'un champ électrique sur un film de CuTCNQ pris en sandwich entre une électrode de cuivre et une autre en aluminium induisait une commutation de résistance de l'empilement au-delà d'une certaine tension. L'état de faible résistance (état « ON ») se maintenait alors pendant un court laps de temps, dépendant des conditions de préparation du film de CuTCNQ (concentration, température, temps d'immersion du cuivre…), de son épaisseur et de la durée d'application du champ électrique, avant de retourner spontanément à un état de plus forte résistance (état « OFF»).

### 1.1. Mécanismes de commutation de résistance dans le complexe CuTCNQ

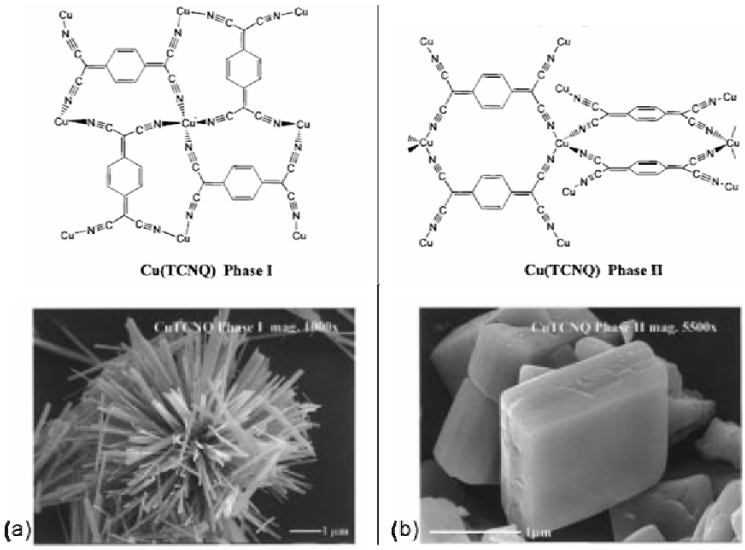
Le premier mécanisme expliquant le changement de résistance fut proposé par Potember et peut être résumé par l'équation suivante :

$$\underbrace{[Cu^{+}TCNQ^{-}]_n}_{\text{Etat OFF}} \rightleftharpoons \underbrace{Cu_x^0 + TCNQ_x^0 + [Cu^{+}TCNQ^{-}]_{n-x}}_{\text{Etat ON}}$$

Selon cette équation, le phénomène de changement de résistance provient du transfert de charge réversible entre le complexe CuTCNQ et du cuivre métallique $Cu^0$ et la forme neutre $TCNQ^0$. Sous la forme neutre et à faible résistance, le déplacement des électrons de conduction est facilité par la disponibilité d'orbitales moléculaires vides de $TCNQ^0$, et dans la situation inverse, un électron est transféré d'un radical $TCNQ^-$ à un autre radical $TCNQ^-$, induisant de ce fait une résistance plus élevée. Il est à noter que le transfert de charge ne concerne pas la totalité du complexe mais seulement une fraction notée x dans l'équation bilan précédent.

Ce mécanisme de transfert de charge peut être provoqué par un champ électrique ou une illumination. Potember proposa alors un mécanisme de commutation unipolaire, *i.e.* ne dépendant pas du sens du champ électrique appliqué, mais d'autres études [Sat90] ont montré depuis l'existence d'un mécanisme bipolaire.

En 1982, Kamitsos *et al.* ont observé par spectroscopie Raman une baisse du signal $Cu^+TCNQ^-$ conjuguée à l'apparition d'un signal correspondant au $TCNQ^0$ neutre lors d'une transition de l'état « OFF » vers l'état « ON » [Kam82]. Ceci confirme l'hypothèse de Potember et privilégie un mécanisme de commutation lié à des changements de structure au sein même du matériau CuTCNQ. On parle alors d'effets « bulk ». Plus tard en 1999, Heintz *et al.* ont montré que le complexe CuTCNQ peut se présenter sous deux formes cristallines distinctes (Fig. 1), notées phases I et II, et que le mécanisme de commutation serait en fait lié à un changement de phase cristalline [Hei99].




(c)

| | phase I | phase II |
|---|---|---|
| formula | $CuN_4C_{12}H_4$ | $CuN_4C_{12}H_4$ |
| morphology | needle | square platelet |
| cryst size ($mm^3$) | 0.25 × 0.02 × 0.02 | 0.13 × 0.13 × 0.01 |
| cryst syst | monoclinic | monoclinic |
| space group | $P_n$ | $P2/n$ |
| $a$, Å | 3.8878(8) | 5.3337(8) |
| $b$, Å | 11.266(2) | 5.3312(8) |
| $c$, Å | 11.266(2) | 18.875(3) |
| $\alpha$, deg | 90 | 90 |
| $\beta$, deg | 90.00(3) | 94.036(3) |
| $\gamma$, deg | 90 | 90 |

*Fig. 1. Structures moléculaires et images SEM du complexe CuTCNQ cristallisé en phases I (a) et II (b). (c) Tableau résumant les principales caractéristiques cristallographiques de chacune des deux phases [Hei99].*

Comme on peut le constater sur la Fig. 1, les deux formes du complexe CuTCNQ diffèrent entre elles au niveau microscopique (structures moléculaires et réseaux cristallins adoptés), mais aussi macroscopique, la phase I ayant une morphologie filamentaire contrairement à la phase II qui se présente sous forme de cristaux hexaédriques plus compacts. Il est également intéressant de noter que Heintz *et al.* [Hei99] ont mesuré une résistivité à température ambiante de $2{,}5\times10^{-1}$ S.cm$^{-1}$ pour la phase I contre $1{,}3\times10^{-5}$ S.cm$^{-1}$ pour la phase II, correspondant aux formes « commutées » et « naturelles » du complexe organométallique.

Toutes ces expériences suggèrent donc une commutation liée à des effets massifs (« bulk »). Cependant, d'autres publications sont plutôt en faveur de phénomènes d'interface tels que la création de chemins de conduction entre l'électrode en aluminium et le complexe CuTCNQ [Sat90], *via* notamment la présence de couches d'oxydes interfaciales. Ainsi, Hoagland *et al.* ont remarqué que la résistance de l'empilement de Cu\CuTCNQ\Al passait de 0,05-15 Ω à $10^2$-$10^4$ Ω après exposition à l'air [Hoa93], du fait de l'oxydation partielle de la couche d'aluminium. Cela a été confirmé par Billen *et al.* lors de l'utilisation d'électrodes oxydables telles que Al ou Yb [Bil07]. Sur cette base, Oyamada *et al.* ont reporté en 2003 un phénomène de commutation de résistance reproductible sur des empilements de type ITO\Al ($Al_2O_3$)\CuTCNQ\Al possédant une couche d'alumine $Al_2O_3$ délibérément ajoutée [Oya03]. Plus récemment, Hefzyc *et al.* ont fabriqué des structures à commutation de résistance Cu\CuTCNQ\$Al_2O_3$\Au [Hef08], démontrant, une fois encore, l'implication d'une couche interfaciale dans le mécanisme de commutation des dispositifs à base de CuTCNQ.

De manière générale, le mécanisme de commutation de résistance est assez polémique et la grande diversité des résultats provient très certainement des nombreuses formes physiques que le complexe CuTCNQ peut adopter (densité, rugosité, réseau cristallin…) et de la grande sensibilité et de la faible reproductibilité des méthodes de synthèse.

### 1.2. Différentes voies de synthèse du complexe CuTCNQ

La maîtrise des voies de synthèse du complexe CuTCNQ est primordiale pour le contrôle de sa structure cristalline, ceci étant particulièrement vrai pour la synthèse par voie liquide. En effet, comme le montre la Fig. 2, des changements morphologiques importants sont constatés dès que les conditions de synthèse sont sensiblement modifiées [Liu05][Liu06][Liu96][Sun98][Cao05]. Comme on peut le voir sur la Fig. 2, le type de substrat utilisé ainsi que le temps de réaction entre le cuivre et les molécules de TCNQ sont de première importance. Certains auteurs avancent même qu'un changement de phase s'opère de la phase I vers la phase II lorsque le temps de réaction entre le cuivre et les molécules de TCNQ augmente [Hoa93][Neu03] (Fig. 3).

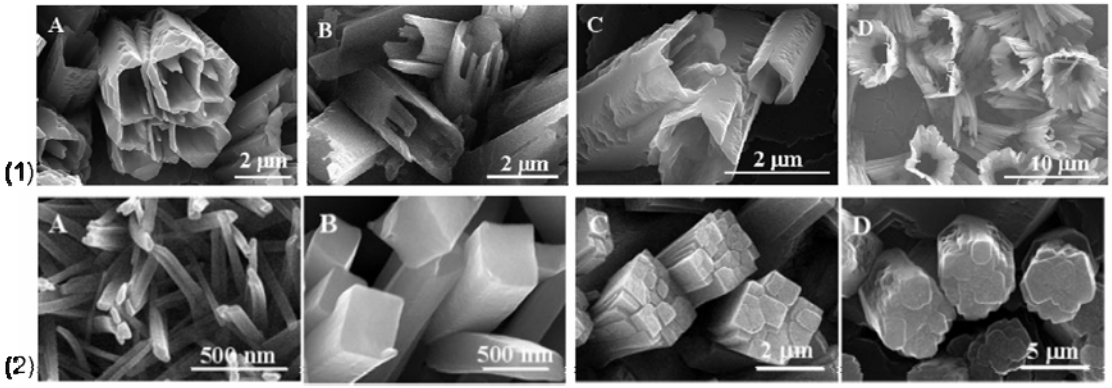



*Fig. 2. Observations SEM du complexe CuTCNQ (1) obtenu selon la méthode de Potember [Pot79] sur différents substrats : (A) Cu, (B) Au, (C) Si et (D) quartz [Liu06] ; (2) en plongeant du cuivre dans une solution 5 mM de TCNQ pendant (A) 10 secondes, (B) 5 minutes, (C) 4 heures et (D) 10 heures à température ambiante [Liu05].*

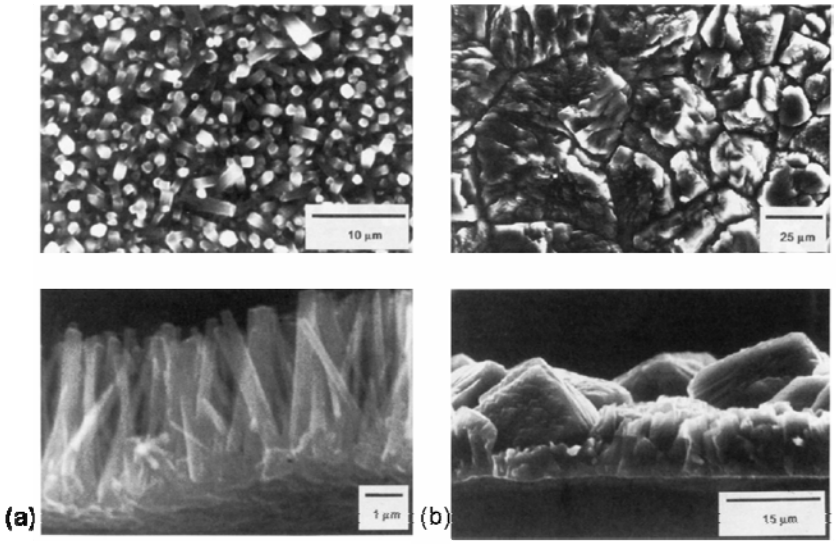



*Fig. 3. Observations SEM (vue de dessus en haut et coupe transverse en bas) du complexe CuTCNQ obtenu par immersion d'un substrat de cuivre dans une solution de TCNQ dilué dans 0,01 M de d'acétonitrile à 110°C pendant 2 minutes (a) et 30 minutes (b) [Hoa93].*

A l'issue de ces études par microscopie électronique, on comprend donc que la synthèse du complexe CuTCNQ par voie liquide engendre des problèmes de rugosité et d'épaisseur de couches difficiles à contrôler. C'est pourquoi d'autres groupes se sont tournés vers de nouvelles méthodes de synthèse par voie « sèche ». On peut notamment citer les techniques de dépôt successif ou simultané de cuivre et de TCNQ en phase vapeur développées à l'Université technique de Aachen [Kev06], la technique de co-dépôt donnant les meilleurs résultats en termes de rugosité et de densité du film (Fig. 4).

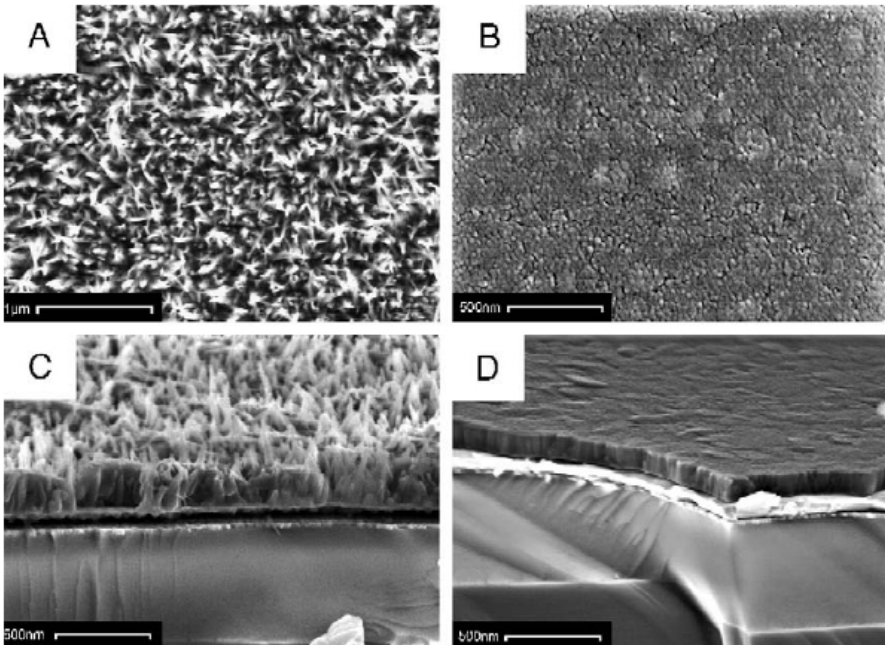



*Fig. 4. Observations SEM de films de CuTCNQ obtenus par dépôts successifs en phase vapeur de cuivre et de TCNQ suivis d'un recuit à 120°C (vue de dessus (A) et vue en coupe (C)) et par dépôt simultané (vue de dessus (B) et vue en coupe (D))* [Kev06].

Des essais de dépôt en phase vapeur de CuTCNQ ont également été réalisés [Tam94], mais se sont révélés infructueux du fait de la décomposition du complexe à la température d'évaporation.

Les complexes AgTCNQ, CuTCNQ… ont connu un regain d'intérêt lorsque la possibilité de les produire sous forme de nanofils a pu être démontrée (Fig. 5). La voie utilisée est basée sur une interaction solide/gaz entre un substrat métallique (Cu, Ag…) et un gaz de TCNQ chauffé [Ye04][Liu_06][Liu_05][Mül_06].

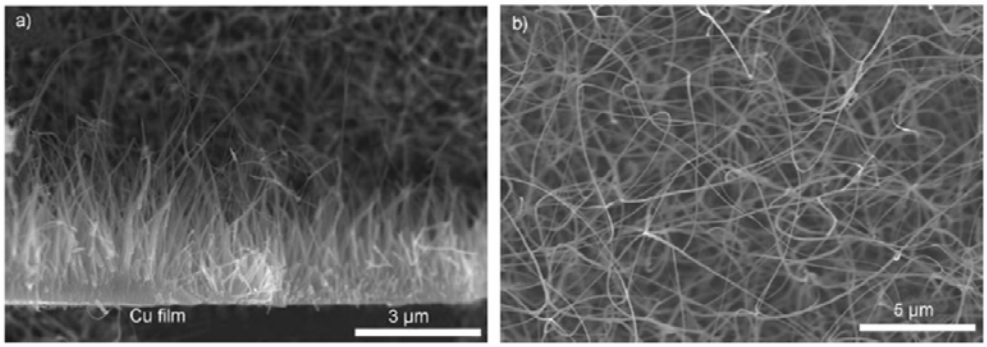



*Fig. 5. Observations SEM de nanofils de CuTCNQ obtenus par réaction entre un film de cuivre et des vapeurs de TCNQ portées à 120°C sous flux argon* [Xia07].

Des prototypes d'éléments mémoires intégrant ces nanofils ont été fabriqués [Xia07][Fan03][Xia06] et testés électriquement. Les résultats obtenus ont montré que la résistance commute de manière reproductible selon un mode bipolaire. Ceci, conjugué au fait que ces nanofils ont un diamètre allant de 50 à quelques centaines de nanomètres, laisse envisager la possibilité de produire des mémoires très haute densité en intégrant ces nanofils dans des structures en vias au niveau BEOL (Back End Of Line).

### 1.3. Vers l'intégration du complexe CuTCNQ dans des éléments mémoires

Il existe à l'heure actuelle deux types d'architectures mémoires à base de CuTCNQ : la plus avancée consiste à intégrer le complexe CuTCNQ dans des vias dans des niveaux d'interconnexion du back-end. Il existe, d'autre part, une autre architecture plus simple, dite « cross-bar », qui consiste à « sandwicher » le complexe CuTCNQ entre deux réseaux perpendiculaires de pistes métalliques. Une étude réalisée à l'IMEC en 2006 dans le cadre du projet NOSCE MEMORIA a comparé ces deux types d'architectures mémoires [Mül06] (les schémas correspondants sont présentés sur la Fig. 6).

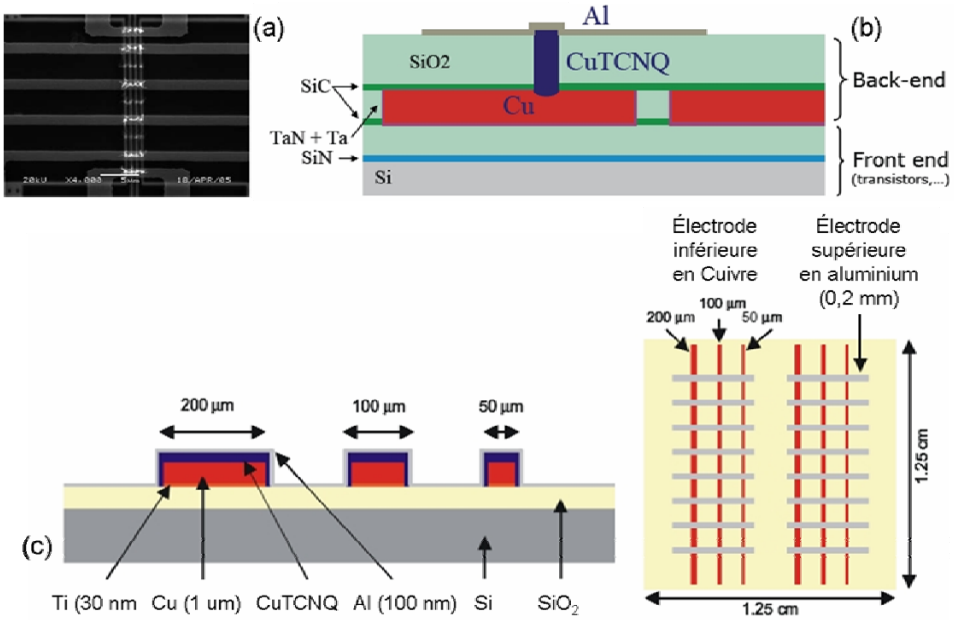



*Fig. 6. Observation SEM en vue de dessus (a) d'un dispositif intégrant le complexe CuTCNQ dans des vias et coupe transverse schématique correspondante (b) ; schéma représentant l'architecture de type « cross-bar » (c) [Mül06].*

L'étude a montré que l'on obtient une commutation de résistance reproductible sur des structures de 0,01 $mm^2$ de surface au minimum pour les architectures « cross bar » et sur des vias de 0,25 $\mu m^2$ de surface (Fig. 7).

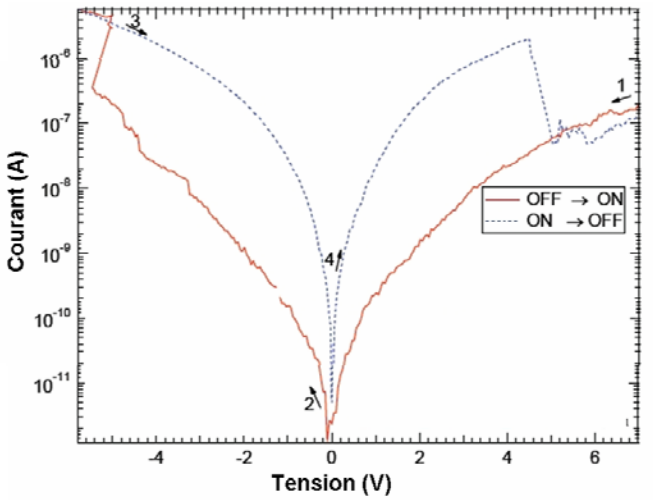



*Fig. 7. Caractéristique I(V) illustrant la commutation bipolaire d'un dispositif constitué d'un via de CuTCNQ de 0,25 µm² de surface pris en sandwich entre deux électrodes en cuivre et aluminium respectivement [Mül06].*

Néanmoins, ces dispositifs présentent de mauvaises performances en fiabilité, les états « ON » et « OFF » se confondant généralement après 100 cycles de programmation/effacement [Mül06][Mül2 06][Mül3 06]. Une voie permettant de résoudre ce problème pourrait consister à remplacer l'électrode inférieure en cuivre par un métal noble. En effet, une autre étude faite à l'IMEC a montré que l'intégration d'une couche d'or sous le complexe CuTCNQ permettrait d'obtenir une cyclabilité pouvant atteindre plusieurs milliers de cycles de programmation/effacement [Mül4 06].

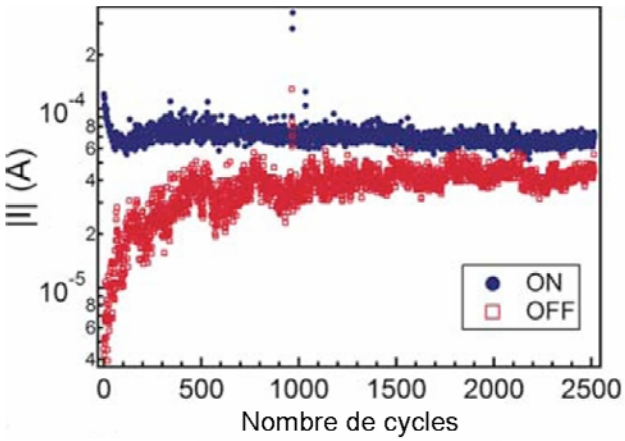



*Fig. 8. Graphe représentant les niveaux de courant correspondant aux états « ON » et « OFF » d'un dispositif de type Au\CuTCNQ\Al, possédant une surface de 200 × 200 µm², en fonction du nombre de cycles de programmation/effacement [Mül4 06].*

Afin d'améliorer ce point critique, plusieurs axes de recherche peuvent être dégagés. Le premier concerne l'optimisation des techniques de croissance du complexe CuTCNQ. Un

deuxième axe, tout aussi important que le premier, concerne, quant à lui, une meilleure compréhension des mécanismes de commutation de résistance et du rôle des interfaces CuTCNQ/électrodes métalliques. Ces deux axes de recherche ont été développés dans le projet européen EMMA. Toutes les analyses TEM effectuées sur le complexe CuTCNQ dans ce projet sont issues de ce travail de thèse.

### 1.4. Objectifs du projet EMMA et positionnement du travail thèse

Du 1er septembre 2006 au 30 novembre 2009, l'IM2NP a été partenaire du projet européen IST EMMA (« Emerging Materials for Mass-storage Architectures », no. 033751). Ce projet étudiait la faisabilité de nouveaux concepts mémoire basés sur le mécanisme de commutation de résistance et permettant un stockage d'information haute densité. Le programme de recherche était centré sur l'oxyde de nickel NiO et sur le complexe organométallique CuTCNQ (*cf.* Introduction générale, §3.2.3.). Ce projet était managé par l'IMEC et associait l'IM2NP à 4 autres partenaires européens (Numonyx, RWTH-Aachen, MDM et IUNET).

Dans ce projet, l'IM2NP était impliqué dans 3 des 5 workpackages technologiques et en particulier dans le workpackage no. 1 dédié à la caractérisation physique par TEM/EDX des matériaux « mémoires » et des électrodes.

Concernant les dispositifs à base de CuTCNQ, plusieurs axes ont été privilégiés :

- l'optimisation des techniques de croissance du complexe, l'IMEC développant des méthodes de synthèse par voie liquide et réaction solide/gaz ; le RWTH-Aachen proposant une technique de co-dépôt en phase vapeur ;
- l'intégration du complexe CuTCNQ dans des vias de diamètre inférieur à 130 nm ;
- l'étude de la réactivité et de la qualité des interfaces entre le complexe CuTCNQ et ses électrodes ;
- la compréhension des mécanismes de commutation de résistance ;
- la définition de l'architecture de l'élément mémoire permettant d'obtenir des commutations de résistance réversibles et reproductibles.

Ces différentes actions ont été adressées dans le cadre de cette thèse en développant des analyses chimiques et microstructurales par microscopie électronique en transmission sur les différents échantillons fournis par les partenaires du projet.

## *2. Analyses TEM du complexe CuTCNQ intégré dans des vias*

Dans le cadre du projet EMMA, différentes voies d'élaboration ont été explorées dans le but d'obtenir une méthode de remplissage des vias fiable, contrôlable et reproductible. Avant d'entrer dans le détail de la croissance du complexe CuTCNQ dans des vias de faible diamètre, il convient de mentionner que tous les échantillons analysés et présentés dans cette partie ont été élaborés par R. Müller à l'IMEC.

## 2.1. Croissance de nanofils de CuTCNQ par réaction solide/gaz

Dans une première phase, le complexe CuTCNQ a été formé par réaction solide/gaz entre un film de cuivre et une vapeur de TCNQ chauffée, en utilisant le protocole expérimental décrit sur la Fig. 9. Le complexe se formait préférentiellement à la base de structures en vias ouvertes par un procédé lithographique dans un empilement $SiO_2$/SiC jusqu'au niveau de la couche de cuivre métallique (*cf.* Fig. 6b). Cette méthode s'effectue en une seule étape, aucune opération de recuit n'étant nécessaire pour activer la réaction entre la vapeur TCNQ et le cuivre.

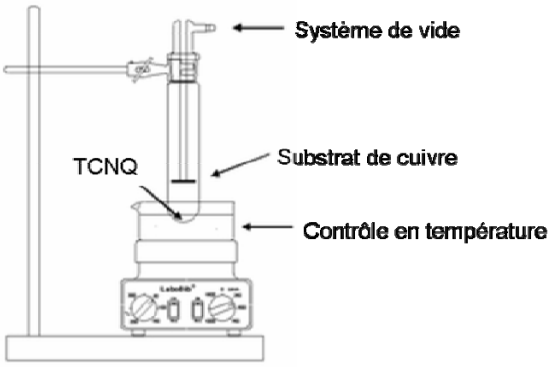



*Fig. 9.* *Schéma du protocole utilisé pour la synthèse de nanofils de CuTCNQ.*

Les images SEM enregistrées sur un FIB STRATA 400 lors du repérage des structures, préalablement à la préparation d'un échantillon pour le TEM, ont révélé une morphologie de surface présentant de longs fils de diamètre nanométrique de CuTCNQ entremêlés (Fig. 10).

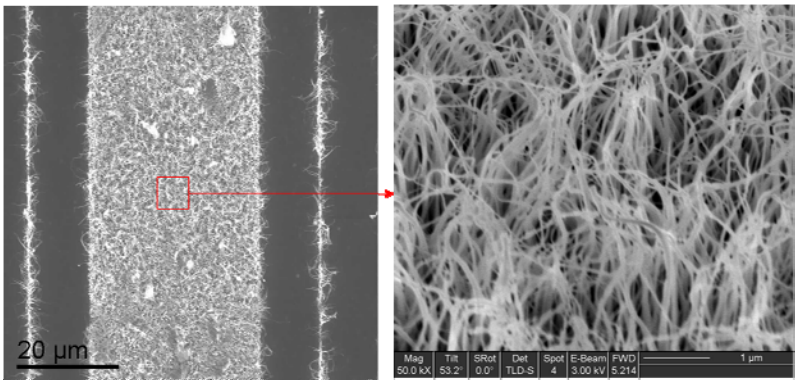



*Fig. 10.* *Observations SEM en vue de dessus de nanofils de CuTCNQ.*

Après dépôt d'une couche protectrice de platine et une première découpe par FIB (Fig. 11), on remarque, sur les sections transverses SEM, qu'un ou plusieurs nanofils peuvent croître dans le même via. Par ailleurs, la croissance du complexe CuTCNQ semble également s'amorcer parfois en dehors des vias, pour donner finalement une impression de croissance « anarchique ».

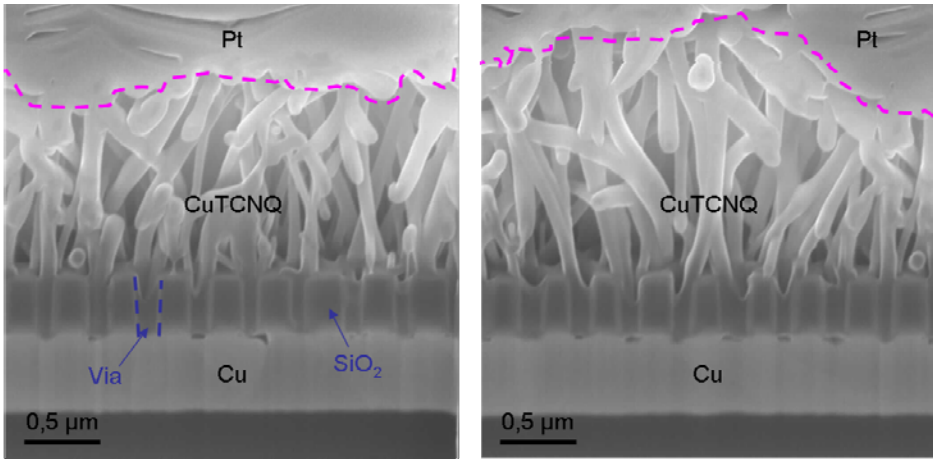
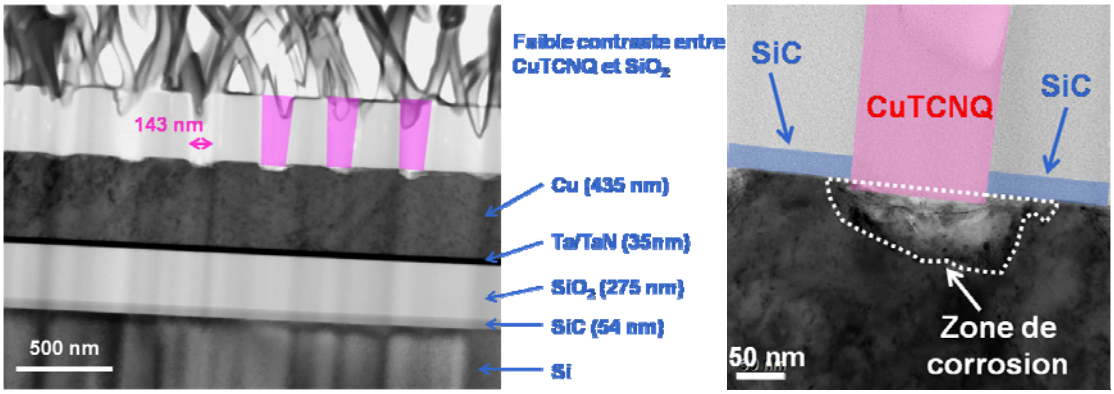



*Fig. 11. Sections transverses SEM de nanofils de CuTCNQ intégrés dans des vias de 150 nm de diamètre.*

Compte tenu de cette morphologie très ouverte, la préparation d'une lame observable en TEM a été délicate d'autant plus que le complexe CuTCNQ subit des dégradations irréversibles lorsqu'il est exposé à un faisceau ionique ou électronique. Pour ces raisons, il a été délibérément choisi de produire une lame assez épaisse (de l'ordre de 100 nm) afin de préserver au mieux le complexe, même si cela restreint l'étude par TEM à des vias de diamètres supérieurs à 130 nm. Dans la suite, les observations TEM présentées proviennent d'un échantillon issu d'un réseau de vias de 150 nm de diamètre.
Afin de préserver l'intégrité physique du complexe CuTCNQ avant son observation au TEM, des essais de préparation par amincissement mécanique par tripode avaient été réalisés mais se sont révélés infructueux. En effet, la couche de CuTCNQ était systématiquement arrachée lors de la préparation et ceci malgré l'ajout d'une résine permettant une meilleure tenue mécanique. La technique de préparation par FIB reste donc la plus adaptée, comme peuvent l'attester les sections transverses TEM présentées sur la Fig. 12.




(a) (b)

*Fig. 12. (a) Sections transverses TEM de nanofils de CuTCNQ intégrés dans des vias de 150 nm de diamètre. (b) Coupe TEM d'un fond de via à plus fort grandissement illustrant la corrosion du cuivre suite à la réaction solide/gaz avec la vapeur de TCNQ chauffée.*

Les épaisseurs des différentes couches constituant l'échantillon ont été mesurées (Fig. 12a) et un diamètre moyen de 40 à 100 nm a été déterminé pour les nanofils. Il paraît donc tout à fait envisageable que plusieurs nanofils puissent croître dans un seul via, celui-ci ayant un diamètre mesuré légèrement inférieur à 150 nm. Sur la section transverse de la Fig. 12a, trois vias ont été colorés, le contraste entre le complexe CuTCNQ et l'oxyde $SiO_2$ en dehors des vias étant très faible. Cela renforce l'idée selon laquelle la lame préparée doit être suffisamment épaisse pour accentuer le contraste CuTCNQ/$SiO_2$.
Comme cela est présenté sur la section transverse de la Fig. 12b, on peut remarquer une zone de plus faible contraste dans la couche de cuivre située à l'aplomb du via rempli de CuTCNQ. Ceci s'explique par une plus faible densité du fait de la consommation de cuivre pendant la formation du complexe par réaction avec les vapeurs de TCNQ. On peut remarquer que la profondeur de la zone corrodée est de l'ordre de 50 à 100 nm et que son extension latérale est sensiblement plus grande que le diamètre du via.

Le remplissage des vias par le complexe CuTCNQ a été confirmé par des analyses chimiques locales par EDX. La Fig. 13 présente des profils EDX effectuées le long des flèches rouge et bleu. L'analyse no. 1 montre de manière très claire l'alternance de vias remplis de CuTCNQ, indiquée par une forte concentration en cuivre, avec des zones d'oxyde révélées par les fortes concentrations en silicium et en oxygène.

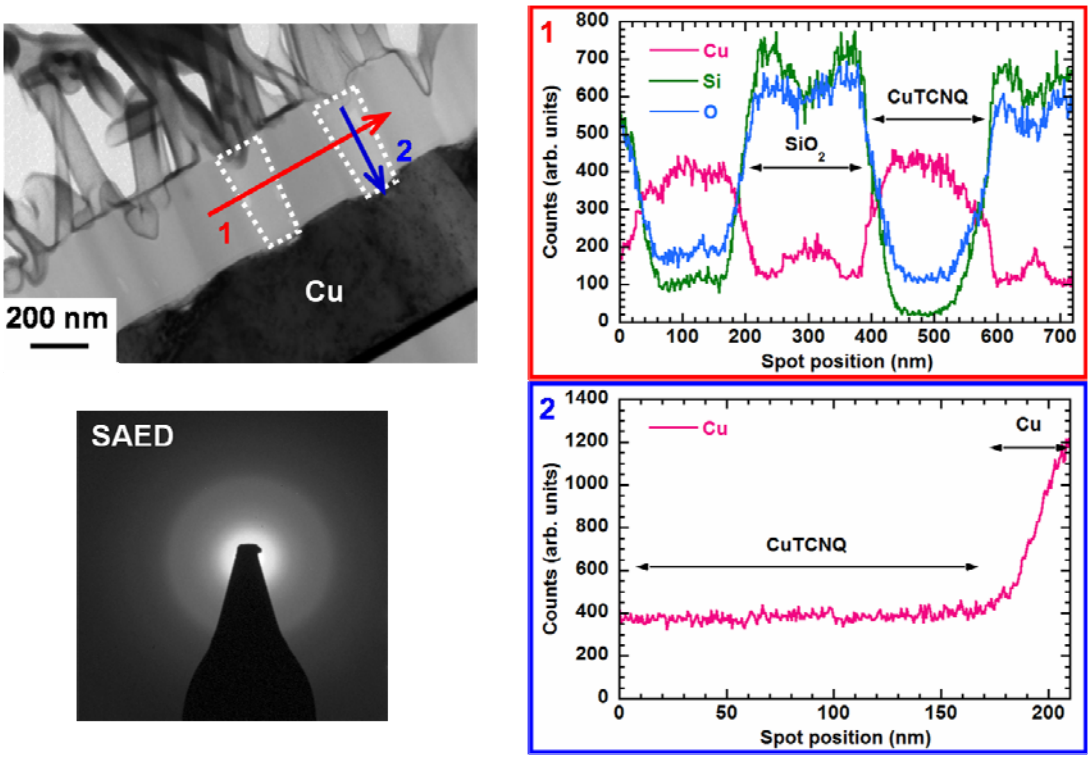



*Fig. 13. Section transverse TEM de nanofils de CuTCNQ intégrés dans des vias de 150 nm de diamètre et analyses chimiques EDX effectuées le long des flèches rouge et bleue. En bas à gauche, cliché de diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED) sur un via rempli de CuTCNQ.*

L'analyse no. 2 (flèche bleue sur la Fig. 13) indique que la concentration en cuivre est constante le long du via. Ceci montre que le complexe CuTCNQ a une densité constante le long de celui-ci et qu'il n'a subi aucun changement majeur de structure durant la croissance. Pour terminer, il a été montré, par diffraction électronique en aire sélectionnée dans un via (SAED sur la Fig. 13), que le complexe CuTCNQ est amorphe et non pas cristallisé dans la phase I comme cela était attendu. Le caractère amorphe n'est en fait pas du au complexe lui-même mais à une dégradation induite par les méthodes de préparation et d'observation des échantillons. En effet, des analyses TEM ont été menées sur des poudres de nanofils synthétisés par la méthode de Potember [Pot79] (Fig. 14). Comme l'indique le cliché de diffraction électronique effectué sur une assemblée de nanofils, le complexe CuTCNQ est cristallisé et les distances des taches de diffraction dans l'espace réciproque correspondent à des inter-réticulaires compatibles avec la description cristallographique de la phase I [Hei99]. D'autre part, la détermination des axes de zone de clichés de diffraction collectés sur un seul fil nanométrique a permis de conclure que la croissance des nanofils se fait le long de la direction cristallographique [001][Tur07].

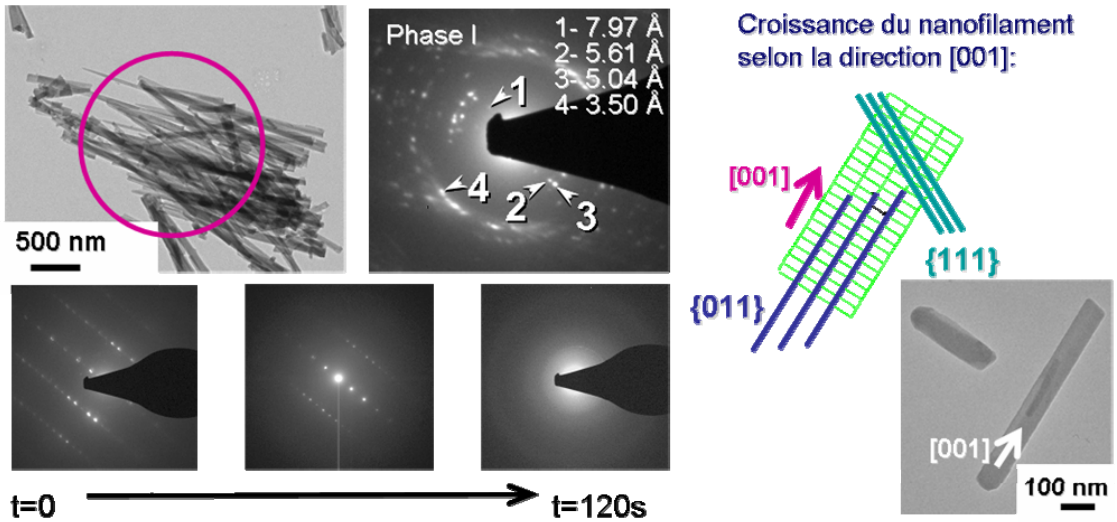



*Fig. 14. Image TEM et clichés de diffraction de poudres de nanofils de CuTCNQ et schéma représentant les plans cristallins permettant d'identifier l'axe de croissance des nanofils. En bas à gauche, évolution des clichés de diffraction selon le temps d'exposition du complexe au faisceau d'électrons.*

Pour terminer, comme l'indiquent les clichés de diffraction présentés en bas de la Fig. 14, les nanofils de CuTCNQ se dégradent très rapidement lorsqu'ils sont exposés au faisceau électronique. En effet, on constate que le complexe, initialement cristallisé, s'amorphise progressivement pour être complètement amorphe après 2 minutes sous le faisceau d'électrons. Par extrapolation, on comprend alors aisément qu'un échantillon de CuTCNQ préparé par FIB puis observé par TEM ne puisse être qu'amorphe. Le grand nombre d'observations par SEM nécessaires au contrôle de la découpe FIB par un faisceau d'ions et les analyses post-préparation par TEM sont autant d'actions susceptibles de dégrader le complexe organométallique.

Pour résumer, cette première voie de synthèse, la réaction solide/gaz entre un film de cuivre et des vapeurs de TCNQ conduit à la croissance de nanofils de CuTCNQ dont le diamètre est compris entre 40 et 100 nm. Par extrapolation des expériences menées sur des poudres, il peut être proposé que la croissance de nanofils à la l'intérieur des vias se fait le long de la direction [001] de la structure cristallographique de la phase I [Hei99].
D'un point de vue technologique, cette voie n'est pas satisfaisante dans la mesure où la croissance n'est pas contrôlée, la longueur des nanofils excédant très largement la hauteur d'un via. C'est pour cette raison qu'une seconde voie d'élaboration a été explorée.

### 2.2. Croissance de « champignons » de CuTCNQ en solution

Un procédé développé à l'IMEC permet de faire croître en solution le complexe CuTCNQ sous forme de « champignons » à l'intérieur de vias de faibles diamètres. Sa description précise est donnée dans un brevet déposé par l'IMEC [Mül08]. Ce procédé utilise un temps de réaction de quelques secondes : dans les études présentées ci-dessous, seuls deux temps de réaction seront considérés, *i.e.* 1 et 2 secondes.

La Fig. 15 présentent des images SEM en vue de dessus enregistrées sur les deux échantillons. Ces photographies illustrent la microstructure assez particulière liée à la réaction très rapide entre la solution et les lignes de cuivre placées sous les vias. Le complexe CuTCNQ croît aussi en dehors des vias sous forme de demi-sphères, mais on constate que certains vias ne sont pas remplis. Pour des vias de 200 nm de diamètre, environ 3% d'entre eux ne sont pas remplis et cette proportion augmente à 13,5% pour un diamètre de via de 130 nm.

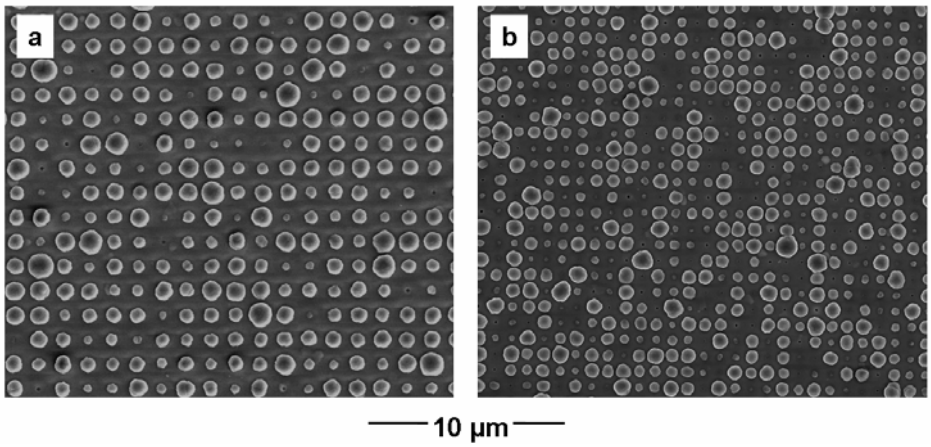



*Fig. 15. Observations SEM en vue de dessus du complexe CuTCNQ remplissant des vias de 130 (b) et 200 nm (a) de diamètre (temps de réaction de 2 secondes).*

La microstructure du complexe a été ensuite analysée par imagerie TEM/STEM/HAADF (Fig. 16) : il a ainsi été clairement observé que la croissance du complexe s'opère depuis le fond des vias et on observe hors des vias une excroissance sous la forme d'une demi-sphère, conférant au CuTCNQ un aspect de « champignon ». On constate également une

forte corrosion des lignes de cuivre à l'aplomb des vias, celle-ci induisant la formation de cavités dans le fond des vias ainsi que sur leurs flancs (zones brillantes en bordure droite du via sur l'image STEM/HAADF de la Fig. 16). Les images STEM/HAADF révèlent également une microstructure poreuse du complexe CuTCNQ. Cette porosité à l'échelle nanométrique peut être favorable à la diffusion du cuivre comme cela est proposé dans les effets électrochimiques des mécanismes de commutation [Bil07][Kev07]. Enfin, on peut remarquer parfois la présence de taches très sombres sur les images STEM/HAADF à la base des vias attribuées à des grains de cuivre.

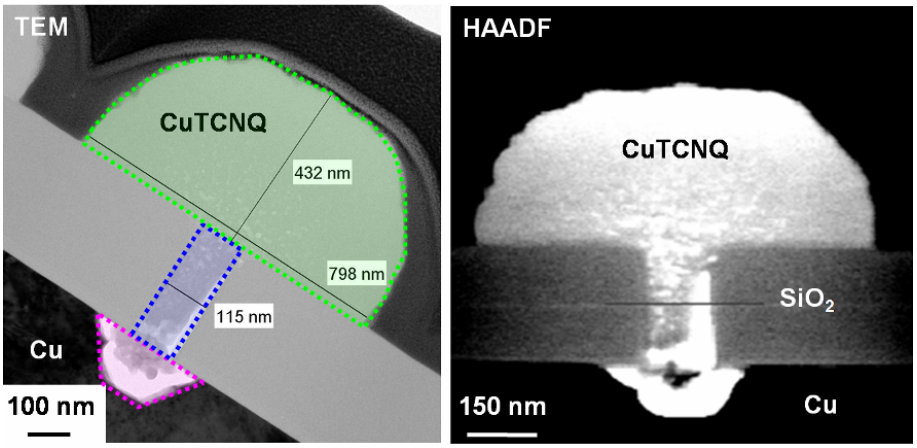



*Fig. 16. Sections transverses TEM et STEM/HAADF du complexe CuTCNQ élaboré en solution dans des vias de 130 nm de diamètre (temps de réaction de 2 secondes).*

Une analyse plus détaillée de la base des vias indique que la corrosion du cuivre s'opère de manière isotrope. Ainsi, non seulement le cuivre est corrodé à l'aplomb du via, mais également latéralement sur une longueur pouvant atteindre 80 à 100 nm (Fig. 17). Ceci peut constituer un problème car, pour contrôler la croissance du complexe CuTCNQ, il a été envisagé l'insertion d'une couche sacrificielle de cuivre entre l'électrode inférieure (*e.g.* métal noble pour améliorer la cyclabilité (*cf.* Fig. 8)) et le complexe.

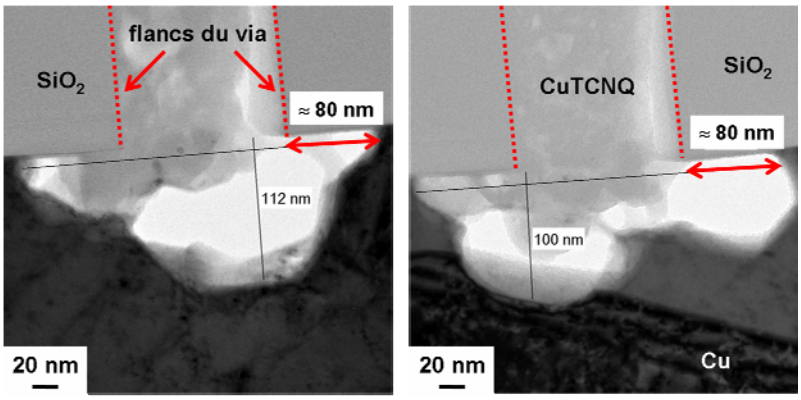



*Fig. 17. Sections transverses TEM illustrant la corrosion des lignes de cuivre à la base de vias de 130 nm de diamètre (temps de réaction de 2 secondes).*

Ainsi, la corrosion latérale des lignes de cuivre observée sur la Fig. 17 est susceptible de compromettre cette voie d'intégration. En raison des formes et volumes variables de zones corrodées, il peut être proposé que la vitesse de corrosion soit reliée à la taille et/ou à l'orientation cristallographique des grains de cuivre en contact avec la solution de TCNQ. Un meilleur contrôle de la texturation du cuivre pourrait certainement améliorer le contrôle de l'extension de la zone corrodée.

Sur l'échantillon obtenu après 1 seconde de temps de réaction, une étude statistique du volume de CuTCNQ produit a été réalisée sur une population de vias de diamètre allant de 77 à 200 nm de diamètre (diamètre mesuré). Un échantillon a été clivé après avoir été recouvert d'une résine permettant d'assurer une meilleure tenue mécanique du complexe vis-à-vis du clivage, puis inspecté par SEM. Pour chaque via observé, le volume total de CuTCNQ a été estimé en le considérant égal à la somme des volumes du cylindre formé par le via et de la demi-sphère en dehors du via (Fig. 18). Le volume de cuivre consommé a également été estimé en faisant l'approximation qu'il était hémisphérique (Fig. 18).

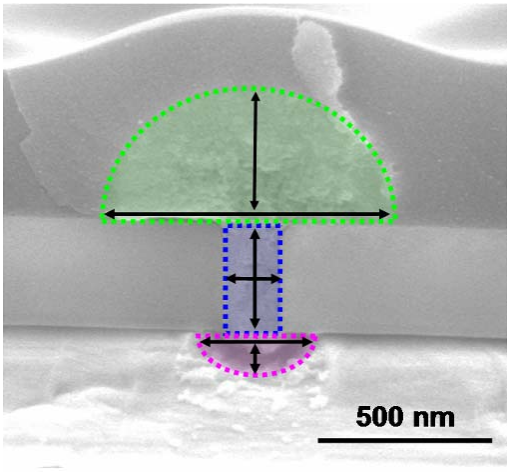



*Fig. 18. Estimation des volumes de complexe CuTCNQ formé et de cuivre consommé dans les lignes.*

Malgré les incertitudes liées aux mesures et à la technique de préparation de l'échantillon (rien ne certifie que le via mesuré était parfaitement coupé en son centre), il a tout de même été possible d'établir des tendances très intéressantes. Ainsi, il a été montré que le volume total de CuTCNQ formé (Fig. 19a) ainsi que celui de cuivre consommé (Fig. 19b) augmentent linéairement avec le diamètre des vias. Par ailleurs, on observe que l'extension latérale de la zone corrodée de cuivre est environ deux fois plus grande que le diamètre du via. Enfin, comme le montre la Fig. 19c, le résultat principal est que le volume de CuTCNQ formé est proportionnel au volume de cuivre sacrifié durant la réaction en solution, *i.e.* le volume de CuTCNQ formé est environ 20 fois plus grand que le volume de cuivre consommé.
En extrapolant ce dernier résultat à des vias de 60 nm de diamètre et de 350 nm de hauteur (soit un volume de $10^{-3}$ $\mu m^3$), il faudrait sacrifier un volume de cuivre d'environ $10^{-3}/20 \approx 5\times10^{-5}$ $\mu m^3$. En d'autres termes, une couche de cuivre sacrificielle de 18 à

20 nm d'épaisseur permettrait de remplir un tel via. Cette solution peut être envisagée pour de futurs dispositifs intégrés mais, comme mentionné précédemment, la corrosion latérale non-contrôlée des lignes de cuivre peut représenter un point bloquant. En effet, dans ce cas, la présence de cavités altèrerait de manière certaine la qualité des contacts entre l'électrode inférieure et le complexe CuTCNQ.

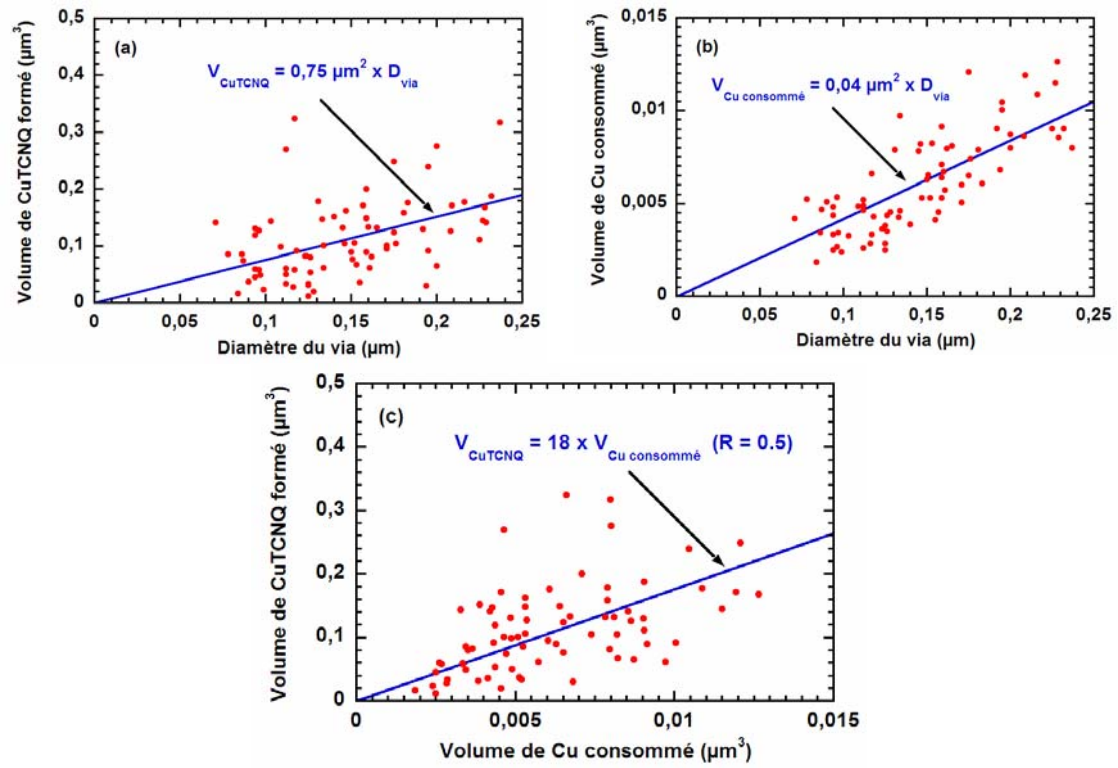



*Fig. 19. Graphes représentant l'évolution des volumes de CuTCNQ formé (a) et de cuivre consommé (b) en fonction du diamètre des vias. (c) Evolution du volume de CuTCNQ formé en fonction du volume de cuivre consommé.*

Pour résumer, cette voie d'élaboration brevetée par l'IMEC conduit à une excroissance du complexe CuTCNQ en dehors des vias avec de nombreuses cavités dans le via ou à l'interface avec l'électrode inférieure de cuivre. Un tel procédé engendre de manière certaine des contacts ouverts entre le matériau mémoire et l'électrode inférieure.
Toutefois, des études statistiques ont permis d'établir une corrélation directe entre le volume de complexe formé et le volume de cuivre consommé lors de la réaction en solution. De cette manière, il est maintenant possible d'estimer l'épaisseur d'un film de cuivre sacrificiel utilisé pour réagir avec les molécules de TCNQ et former un volume de CuTCNQ permettant de remplir complètement un via.
Compte tenu des limitations qui viennent d'être mentionnées, une nouvelle voie de synthèse du complexe CuTCNQ a été initiée : la croissance de nanocristaux en solution.

## 2.3. Croissance de nanocristaux de CuTCNQ en solution

Les nanocristaux de CuTCNQ sont plutôt associés à la phase II proposée par Heintz *et al.* [Hei99] et sont synthétisés par voie liquide. Comme cela a été décrit dans la section 1.2. de ce chapitre, cette technique de croissance est très rapide mais non-contrôlée et une corrosion trop importante des lignes de cuivre sous les vias est probable.

Dans cette méthode de croissance, les substrats comportant des films de cuivre sont plongés dans un solvant organique contenant des molécules de TCNQ. Ces molécules en solution diffusent vers le cuivre où elles sont réduites sous forme d'anions $TCNQ^-$. L'électron requis pour cette réaction provient de l'oxydation concomitante de la couche de cuivre produisant des cations $Cu^+$. Les deux ions ainsi créés réagissent et précipitent pour former à la surface du substrat des cristaux de CuTCNQ (Fig. 20).

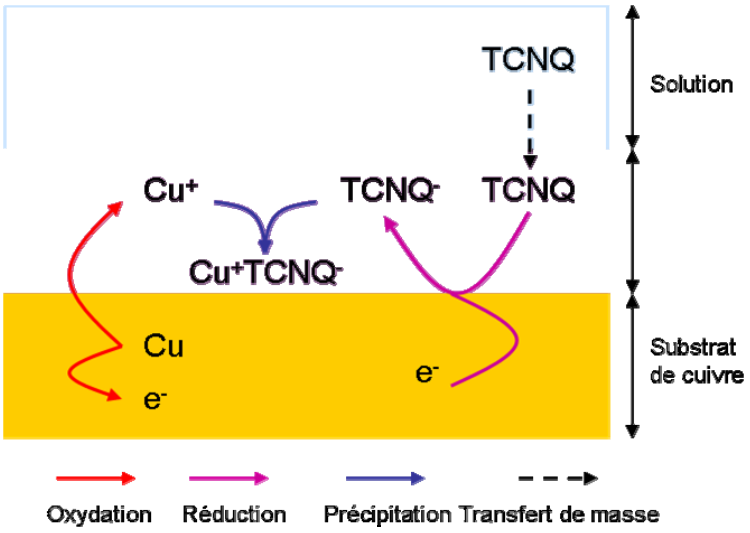



*Fig. 20. Schéma résumant les réactions électrochimiques conduisant à la formation de nanocristaux CuTCNQ en solution.*

L'intérêt principal de cette méthode réside dans le fait que les nanocristaux peuvent atteindre des tailles bien supérieures au diamètre des vias et assurer ainsi un bon taux de remplissage contrairement aux nanofils (*cf.* §2.1.). En effet, il n'est pas impossible qu'un mauvais taux de remplissage des vias puisse conduire à une situation de « circuit ouvert » lors du fonctionnement ultérieur du dispositif.

### 2.3.1. Premiers essais de croissance de nanocristaux

La nature du complexe CuTCNQ obtenu par cette voie est conforme à ce qui est décrit dans la littérature [Hoa93][Neu03][Hei99]. En effet, les premières observations SEM réalisées indiquent que le complexe CuTCNQ se présente bien sous forme de nanocristaux compacts recouvrant les pistes de cuivre (Fig. 21).

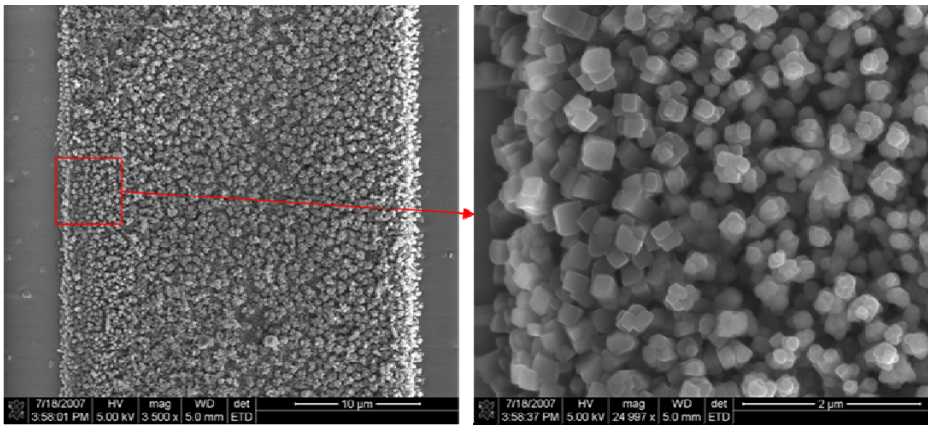



*Fig. 21. Observations SEM en vue de dessus d'une piste de cuivre recouverte de nanocristaux de CuTCNQ.*

La découpe FIB a révélé une microstructure très poreuse en dehors des vias (Fig. 22), induisant des effets de rideaux sur la lame TEM, incompatibles avec de l'imagerie TEM haute résolution. On remarque également la présence d'une zone de délamination sur le bord droit de la lame, à l'interface SiC/Cu.

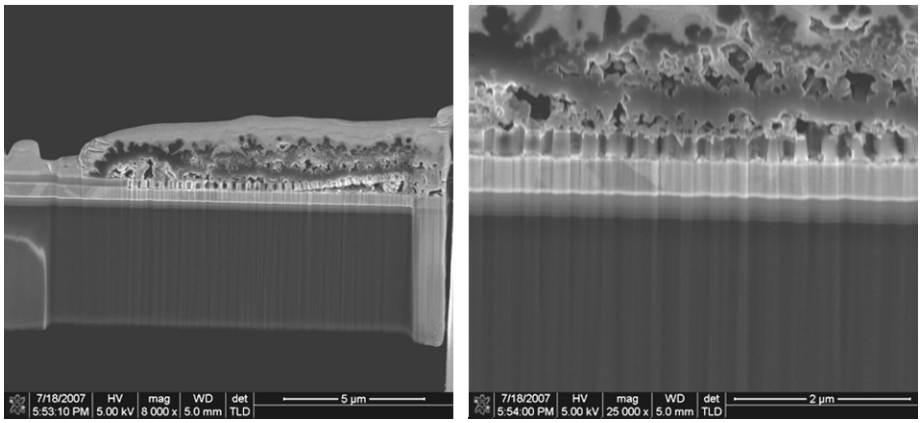



*Fig. 22. Observations SEM d'une lame préparée par FIB pour l'observation TEM des nanocristaux de CuTCNQ élaborés en solution.*

Les analyses TEM et EDX menées sur cette échantillon (Fig. 23) conduisent à des résultats assez comparables à ceux présentés pour les nanofils, à savoir (i) une composition en cuivre uniforme à l'intérieur du via (*i.e.* croissance homogène du complexe CuTCNQ) ; (ii) la présence de zones de cuivre corrodées à la base des vias ; (iii) un bon taux de remplissage des vias.

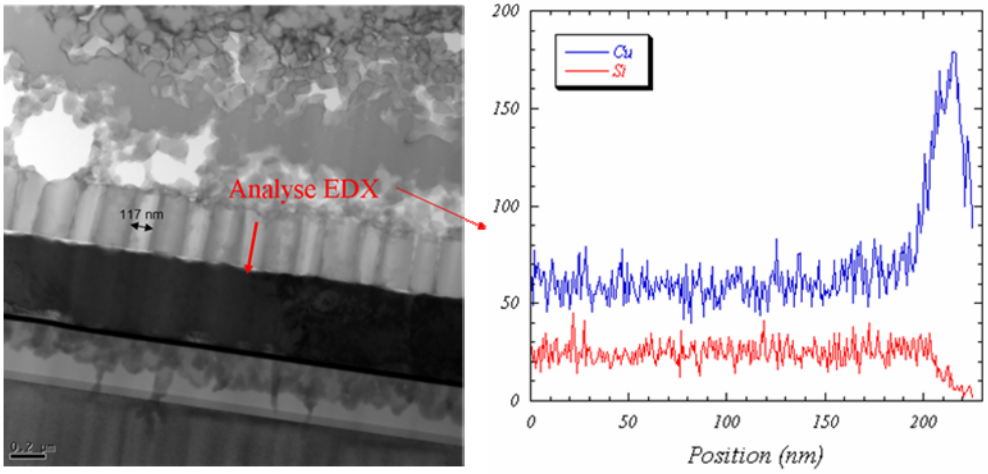



*Fig. 23. Section transverse TEM de nanocristaux de CuTCNQ et profil EDX le long d'un via (flèche rouge).*

Ces premières analyses microstructurales ont montré que la croissance du complexe CuTCNQ n'est pas maîtrisée puisque les nanocristaux croissent très largement en dehors des vias. Il est donc de première importance d'étudier la vitesse de croissance des nanocristaux afin de contrôler le remplissage des vias. L'objectif *in fine* est d'obtenir des vias remplis permettant un dépôt d'électrode supérieur comme présenté sur la Fig. 24.

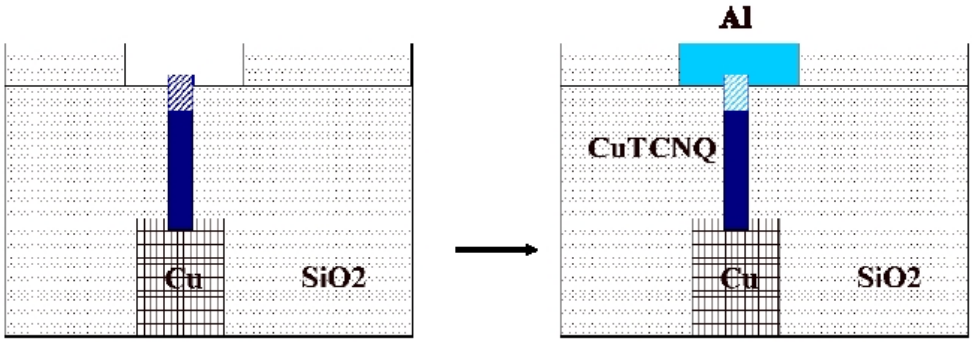



*Fig. 24. Procédé de remplissage incomplet des vias par le complexe CuTCNQ dans une structure de type double damascène puis dépôt d'aluminium, suivi d'une étape de CMP afin de définir l'électrode.*

L'intérêt de cette solution technologique provient du fait qu'aucune étape de gravure du complexe CuTCNQ n'est nécessaire mais cela nécessite un excellent contrôle de la croissance à l'intérieur des vias. Idéalement, le complexe CuTCNQ doit remplir le via et s'arrêter légèrement en dessous ou au-dessus de la partie inférieure de la structure « double Damascène » (Fig. 24).
La partie suivante présente des études microstructurales approfondies qui ont permis d'appréhender l'influence du temps de réaction sur le remplissage des vias et la qualité de l'interface entre le complexe et l'électrode inférieure en cuivre.

### 2.3.2. Optimisation du remplissage des vias

Dans le déroulement du projet EMMA, l'IMEC a progressivement optimisé la voie d'élaboration en solution. Dans le cas présent, les substrats comportaient des vias de diamètre unique de 220 nm ouverts dans un empilement $SiO_2$/SiC jusqu'aux pistes sous-jacentes de cuivre. Le complexe CuTCNQ, quant à lui, a été synthétisé par voie liquide en utilisant une solution de TCNQ diluée dans de l'acétonitrile. Quatre échantillons correspondant à différents temps de réaction (10, 20, 30 et 40 secondes) ont été préparés.

Pour appréhender le remplissage des vias, des observations SEM et des expériences de microscopie AFM ont tout d'abord été menées. Comme cela était attendu, la profondeur des vias diminue lorsque l'on passe d'un temps de réaction de 10 à 20 secondes, davantage de complexe CuTCNQ remplissant les vias après 20 secondes de réaction. En revanche, après 40 secondes, des nanocristaux de CuTCNQ croissent en dehors des vias (Fig. 25). Cela se traduit par des excroissances observées sur les images en topographie AFM.

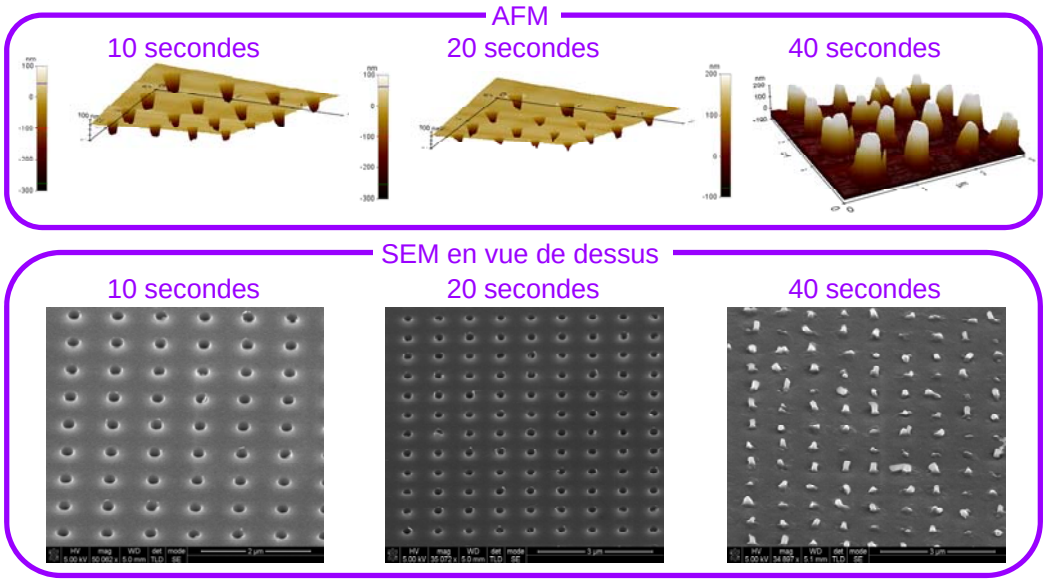



*Fig. 25. Cartographies AFM (en haut) et observations SEM (en bas) illustrant la variation du volume de CuTCNQ formé après 10, 20 et 40 secondes de temps de réaction.*

Afin d'estimer plus précisément le volume de CuTCNQ formé en fonction du temps de réaction, une étude par microscopie électronique en transmission a été réalisée sur des séries de 16 vias consécutifs extraits d'une même lame. La Fig. 26 présente plusieurs sections transverses TEM d'échantillons correspondant aux différents temps de réaction : conformément à ce qui a été observé sur la Fig. 25, le complexe CuTCNQ ne remplit que très partiellement les vias pour les faibles temps de réaction, alors qu'il croît en dehors de vias pour le temps de réaction le plus grand.

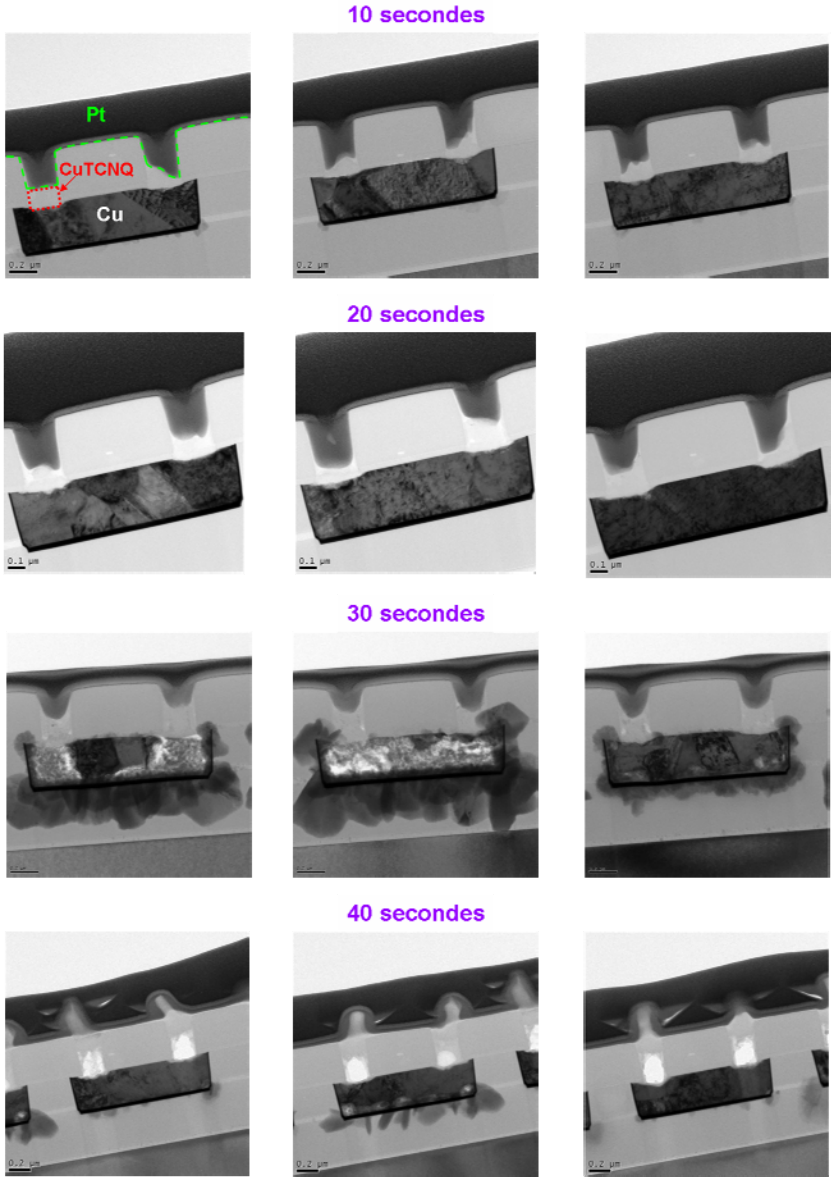



*Fig. 26. Sections transverses TEM de vias remplis de CuTCNQ suite à une croissance en solution avec des temps de réaction de 10, 20, 30 et 40 secondes.*

Pour des temps de réaction de 10 secondes, les analyses STEM/HAADF et TEM montrent que le complexe CuTCNQ est confiné au fond des vias et que sa croissance s'accompagne d'une corrosion de la piste de cuivre sous-jacente (Fig. 27). On remarque également que bien souvent l'épaisseur de film de CuTCNQ n'est pas uniforme sur l'ensemble du via. L'imagerie STEM/HAADF a clairement montré que la croissance du complexe peut s'opérer également sur les flancs des vias.
Comparativement aux nanofils obtenus par réaction solide/gaz (*cf.* §2.1.), l'étendue de la zone de cuivre corrodée est notablement plus petite, ceci conduisant à une interface CuTCNQ/Cu exempte de cavités. Dans ce cas précis, on peut espérer obtenir un contact électrique de bonne qualité entre l'électrode inférieure et le complexe CuTCNQ.

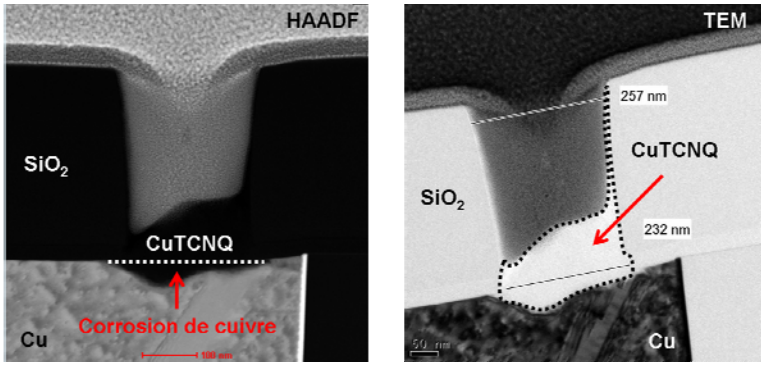



*Fig. 27. Sections transverses STEM/HAADF et TEM d'un via partiellement rempli de CuTCNQ (temps de réaction de 10 secondes). On note également à la base du via la corrosion de la ligne de cuivre par la solution contenant des molécules de TCNQ.*

Pour le temps de réaction le plus long, *i.e.* 40 secondes, la situation est très différente. En plus de la croissance en dehors du via, des analyses EDX couplées à la technique d'imagerie STEM/HAADF ont révélé la présence de cavités au sein même du complexe CuTCNQ, à proximité de l'électrode inférieure (Fig. 28). Il est intéressant de noter que le volume de cette cavité correspond approximativement au volume de CuTCNQ en dehors du via.

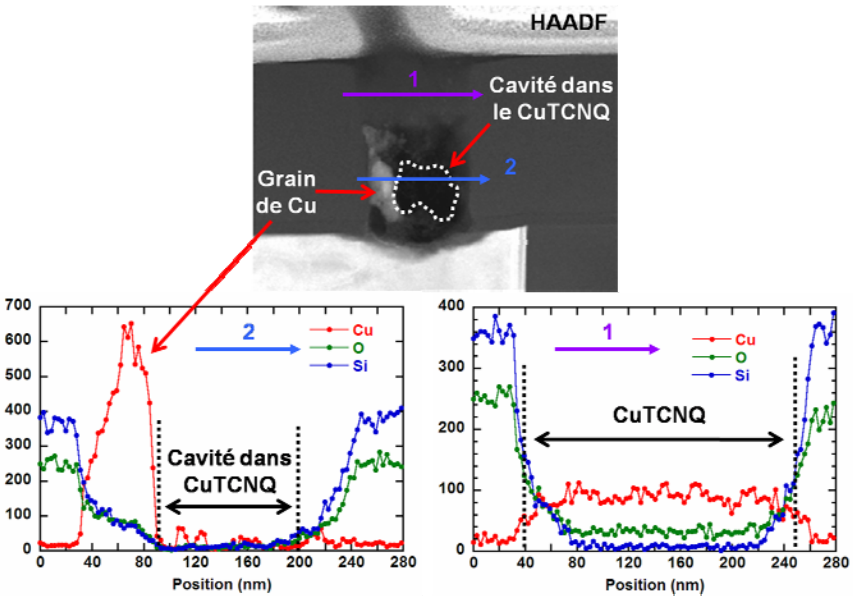



*Fig. 28. Image STEM/HAADF et analyses EDX démontrant la présence d'une cavité au sein du complexe CuTCNQ (temps de réaction de 40 secondes).*

Globalement, sur les 16 vias observés sur cet échantillon, 10 d'entre eux présentaient des cavités dans le complexe CuTCNQ près de la piste de cuivre (Fig. 29). Il apparaît que des temps de réaction au moins égal à 40 secondes conduisent à un mauvais remplissage des vias favorisant la création de cavités pouvant nuire aux performances électriques.

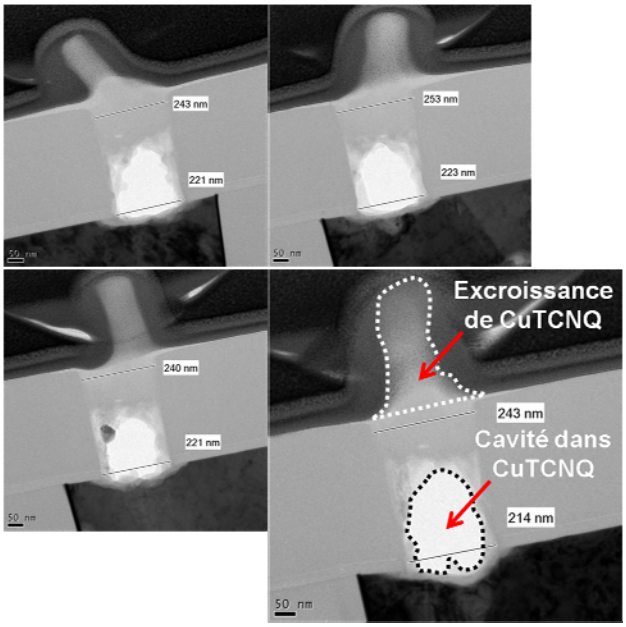



*Fig. 29. Sections transverses TEM des cavités observées systématiquement dans le via rempli de CuTCNQ après 40 secondes de temps de réaction.*

L'ensemble des analyses TEM et STEM/HAADF a permis, par le biais de simples considérations géométriques, d'évaluer le volume moyen de CuTCNQ formé en fonction du temps de réaction. Comme le montre la Fig. 30, le volume de CuTCNQ formé croît quasi linéairement avec le temps de réaction, ce qui laisse penser qu'un temps de réaction légèrement supérieur à 30 secondes permettrait de remplir complètement les vias, en évitant la formation de cavités et d'excroissances observés après 40 secondes de réaction.

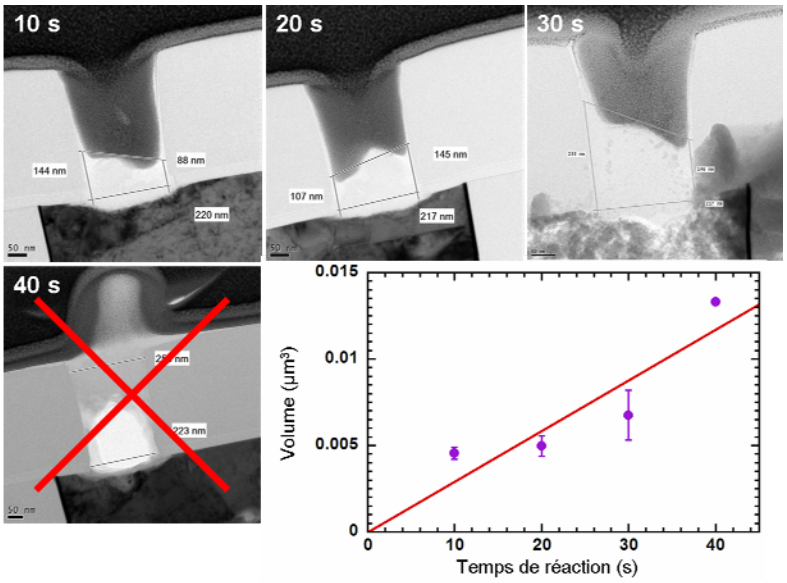



*Fig. 30. Comparaison du volume de CuTCNQ formé dans des vias de 220 nm de diamètre, pour des temps de réaction allant de 10 à 40 secondes.*

Pour résumer, la voie d'élaboration du complexe CuTCNQ en phase liquide à partir d'une solution de TCNQ diluée dans de l'acétonitrile permet d'obtenir un remplissage très satisfaisant de vias de 220 nm de diamètre. Comparativement à la réaction solide/gaz (*cf.* §2.1.) et à la croissance en solution selon le brevet déposé par l'IMEC [Mül08] (*cf.* §2.2.), cette voie permet :

- De remplir partiellement les vias pour des temps de réaction de l'ordre de 30 secondes ;
- D'éviter une sur-consommation de l'électrode en cuivre située à l'aplomb du via ;
- De produire une interface CuTCNQ/Cu exempte de cavités susceptibles d'altérer les contacts électriques.

## 2.4. Bilan sur la croissance du complexe CuTCNQ dans des vias

Dans cette seconde partie ont été présentés les résultats de nombreuses analyses physiques (microscopies électroniques SEM, TEM et STEM/HAADF ; analyses chimiques EDX ; microscopie AFM) qui ont permis d'étudier la microstructure locale du complexe CuTCNQ intégré dans des vias de faibles diamètres.
Plusieurs voies d'élaboration ont été explorées et il convient de mentionner qu'après chaque préparation la formation du complexe CuTCNQ a été confirmée par spectroscopie Raman [Mer08][Tur07] (Fig. 31).

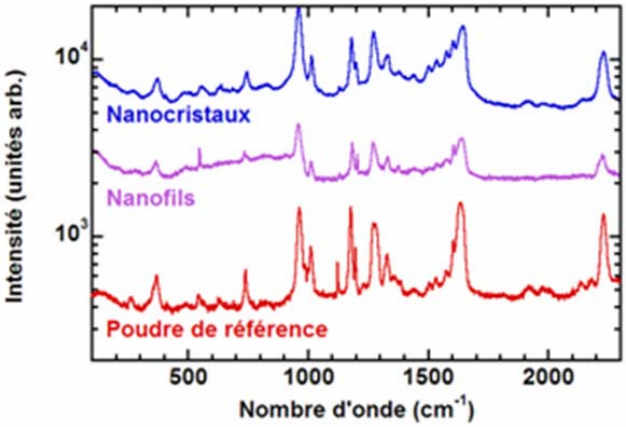



*Fig. 31. Spectres Raman mesurés sur le complexe CuTCNQ obtenu sous différentes formes [Mer08].*

Des nanofils ont tout d'abord été obtenus selon un procédé de croissance par réaction solide/gaz entre un substrat de cuivre et une vapeur de TCNQ portée à une température de 120°C. La phase cristalline ainsi que la direction de croissance de ces nanofils ont été déterminées grâce à l'étude conjointe du complexe intégré dans des vias et de poudres libres obtenues selon le même procédé. Compte tenu du diamètre de ces nanofils compris entre 40 et 100 nm en moyenne, il est envisageable de fabriquer des vias « mono-fil » pour des diamètres inférieurs à 65 nm. En effet, la croissance d'un seul nanofil par via devrait permettre de garantir un bon remplissage en évitant la formation de cavités et

d'atteindre, par voie de conséquence, d'excellentes propriétés électriques et une très grande densité d'intégration pour les futurs dispositifs. Néanmoins, la présence systématique d'une zone de cuivre corrodée à l'aplomb des vias reste encore un problème majeur à résoudre. Par ailleurs, d'un point de vue technologique, cette voie ne s'avère pas satisfaisante dans la mesure où la croissance n'est pas contrôlée, la longueur des nanofils excédant très largement la hauteur d'un via. C'est pour cette raison qu'une seconde voie d'élaboration a été explorée.

Cette seconde voie, reposant sur une procédure brevetée par l'IMEC, a permis la croissance du complexe CuTCNQ par réaction entre un film de cuivre métallique et une solution contenant des molécules de TCNQ. Ce procédé consommant une forte quantité de cuivre donne lieu à une croissance du complexe CuTCNQ dans les vias mais produit de nombreuses cavités dans le via ou à l'interface avec l'électrode inférieure de cuivre. Cela conduit de manière certaine à des contacts ouverts entre le matériau mémoire et l'électrode inférieure. De plus, malgré des temps de réaction très courts (1 à 2 secondes), la croissance du complexe CuTCNQ ne s'arrête pas une fois le via rempli mais continue en dehors du via, provoquant ainsi à la surface de l'oxyde $SiO_2$ des excroissances en forme de « têtes de champignons ».
Toutefois, des études statistiques ont permis d'établir une corrélation directe entre le volume de complexe formé et le volume de cuivre consommé lors de la réaction en solution. De cette manière, il est maintenant possible d'estimer l'épaisseur d'un film de cuivre sacrificiel utilisé pour réagir avec les molécules de TCNQ et former un volume de CuTCNQ permettant de remplir complètement un via.
Sachant qu'une fois encore il s'avère très difficile de contrôler la croissance du complexe, une nouvelle voie de synthèse a été suivie : la croissance de nanocristaux en solution.

Cette troisième méthode d'élaboration, utilisant également la voie liquide, est basée sur la réaction entre une solution de TCNQ diluée dans de l'acétonitrile et un substrat de cuivre, et permet d'obtenir le complexe CuTCNQ sous forme de nanocristaux. Dans une première phase, les conditions de synthèse n'ont pas été optimisées et la croissance était, une fois encore, non maîtrisée. L'étude des premiers échantillons a permis de montrer que la taille des nanocristaux était supérieure au diamètre des vias, cette caractéristique assurant un bon taux de remplissage.
Après une phase d'optimisation, il s'est avéré possible de contrôler la croissance du complexe CuTCNQ dans les vias. Une étude comparative a été menée sur le remplissage de vias de 220 nm de diamètre en fonction du temps de réaction fixé à 10, 20, 30 ou 40 secondes. Pour un temps de réaction de 40 secondes, le complexe CuTCNQ croît en dehors des vias et des cavités apparaissent au sein même du complexe. En revanche, pour des temps de réaction inférieurs à 30 secondes, les vias sont partiellement remplis, exempts de cavités et la ligne inférieure en cuivre est très peu corrodée comparativement à la voie d'élaboration des « champignons ». Cette dernière caractéristique permet d'obtenir *a priori* un très bon contact électrique entre le complexe CuTCNQ et l'électrode de cuivre. Afin d'obtenir un remplissage optimal des vias, un temps de réaction sensiblement supérieur à 30 secondes est requis.

Pour résumer, dans cette seconde partie, une attention particulière a été portée sur le remplissage de vias de faibles diamètres et sur la qualité de l'interface CuTCNQ/Cu. Celle-ci est de première importance puisque le cuivre a un double rôle : il est nécessaire à la formation du complexe et sert également d'électrode inférieure.
Dans la troisième et dernière partie, il s'agira d'étudier plus spécifiquement l'interface entre le complexe CuTCNQ et une électrode supérieure d'aluminium. Un lien sera fait ensuite avec le mécanisme physique responsable de la commutation de résistance dans des dispositifs à base de CuTCNQ.

## *3. Etude par TEM de l'interface Al/CuTCNQ – Mécanisme de commutation*

Le dépôt d'une électrode supérieure sur le complexe CuTCNQ constitue une étape incontournable pour le fonctionnement des dispositifs mémoires. Toutefois, la nature de cette électrode n'est pas anodine puisque de nombreux travaux ont suggéré la nécessité d'une électrode métallique oxydable permettant la formation d'une fine couche d'oxyde à l'interface avec le complexe. Cette couche interfaciale semble jouer un rôle important dans le mécanisme de commutation [Hoa93][Oya03][Bil07][Kev07][Mül_2 08][Hef08].

Compte tenu de leur très grande sensibilité aux échelles nanométriques, des analyses chimiques EDX ont été couplées à des observations TEM afin de confirmer l'existence de cette couche interfacial et de caractériser plus précisément l'interface entre le complexe CuTCNQ et ses électrodes.

### 3.1. Mise en évidence d'une couche d'oxyde interfaciale

#### 3.1.1. Nanocristaux de CuTCNQ recouverts d'une électrode d'aluminium

Des premières analyses ont été menées sur des dispositifs de type « cross-bar » (*cf.* Fig. 6) présentant des bandes de CuTCNQ dont la largeur variaient de 15 à 200 µm. Le complexe CuTCNQ a été synthétisé par voie liquide par réaction de ligne de cuivre avec une solution de TCNQ diluée dans de l'acétonitrile. Conformément à ce qui a été présenté dans la section 2.3., cette méthode d'élaboration permet d'obtenir des nanocristaux de CuTCNQ. Ces bandes de CuTCNQ ont ensuite été recouvertes par des lignes perpendiculaires d'aluminium, chaque intersection entre une ligne sous-jacente de cuivre et une ligne supérieure d'aluminium formant un élément mémoire (*cf.* Fig. 6).

Le repérage préalable à la découpe FIB a permis d'enregistrer des images SEM en vue de dessus des bandes de CuTCNQ. Ces dernières montrent que la porosité du complexe croît avec la largeur de la bande de cuivre. Les bandes les plus compactes correspondent à des largeurs n'excédant pas 50 µm (Fig. 32).

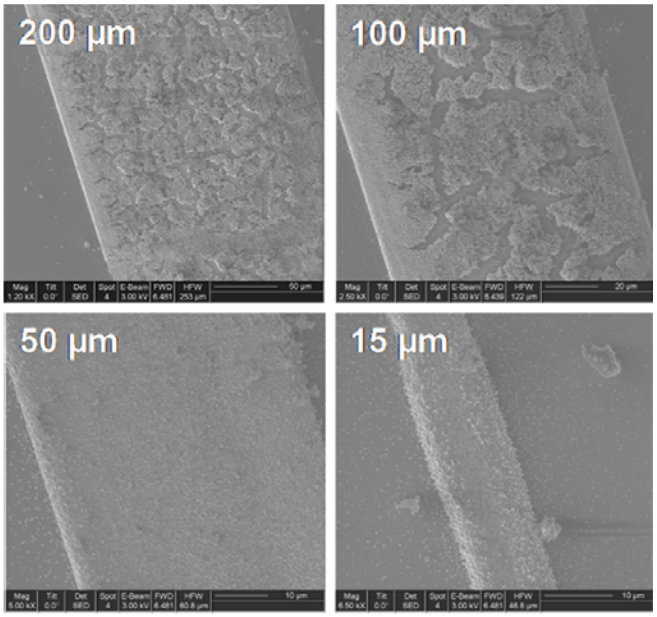



*Fig. 32. Observations SEM en vue de dessus de bandes de CuTCNQ obtenues par voie liquide. La porosité du complexe diminue avec la largeur de la bande de cuivre sous-jacente.*

Des analyses TEM ont été menées sur une lame extraite d'une bande de CuTCNQ de 50 µm de large, au niveau de l'intersection avec une piste d'aluminium. On remarque, en premier lieu, une microstructure du complexe beaucoup moins compacte que ce que laissaient présager les observations SEM. Plus on s'éloigne de la surface, plus la microstructure du CuTCNQ laisse apparaître de larges cavités (Fig. 33a).

Un cliché de diffraction électronique (Fig. 33b) effectué au niveau de l'interface Al/CuTCNQ a permis d'affirmer que l'aluminium métallique était cristallisé, mais aucunes tâches de diffraction avec des distances inter-réticulaires correspondant à un oxyde d'aluminium $AlO_x$ n'ont été observées. Pour confirmer l'éventuelle présence d'un oxyde interfacial amorphe, des analyses EDX ont alors été menées sur une longueur de 250 nm environ à l'interface Al/CuTCNQ. Si la présence d'un tel oxyde était confirmée, il se présenterait donc sous une forme amorphe. Comme cela est montré sur le profil EDX de la Fig. 33c, une contribution d'oxygène a été clairement détectée à l'interface entre le complexe et l'aluminium.

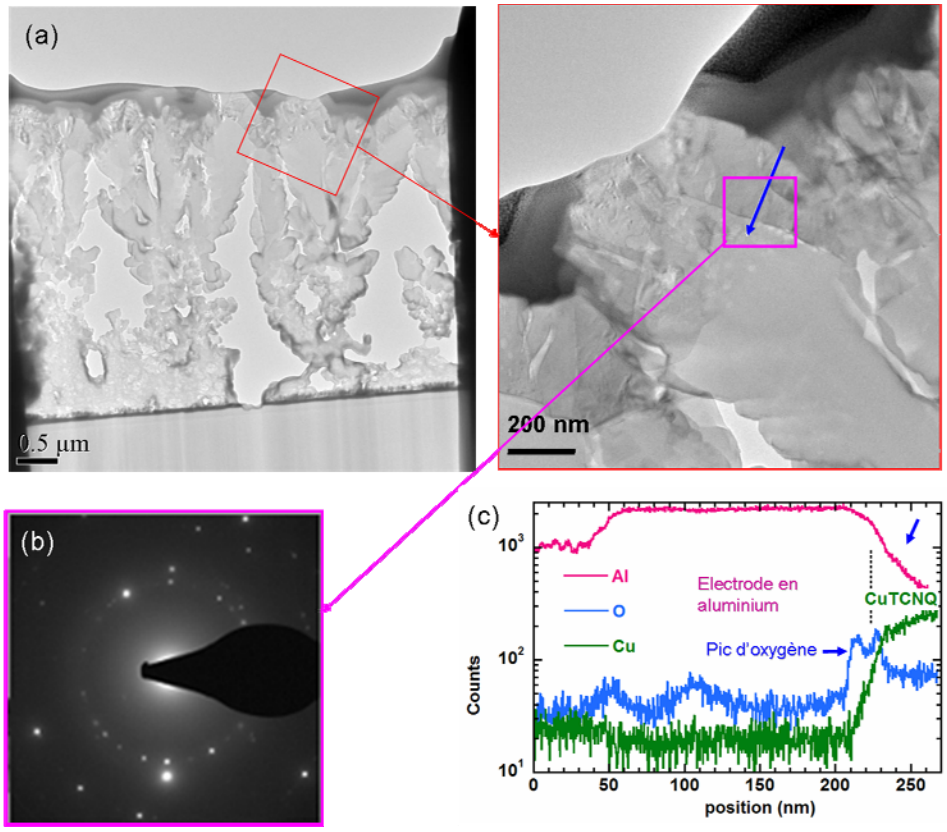



*Fig. 33. (a) Sections transverses TEM ; (b) cliché de diffraction d'une zone à l'interface Al/CuTCNQ et (c) profil EDX associé.*

Ces analyses chimiques locales semblent donc démontrer l'existence d'une couche d'oxyde $AlO_x$ amorphe à l'interface entre le complexe CuTCNQ et l'électrode supérieure d'aluminium.

### 3.1.2. Films denses de CuTCNQ recouverts d'une électrode d'aluminium

Dans le cadre du projet EMMA, l'Université technique RWTH de Aachen en Allemagne a développé une voie de synthèse du complexe CuTCNQ par co-dépôt en phase vapeur. Le complexe formé se présente alors sous forme de films très denses [Kev06][Tho08] comparativement aux méthodes de synthèse en solution ou basée sur une réaction solide/gaz. Il a également été montré par diffraction de rayons X que le complexe obtenu par cette voie est amorphe mais sa signature Raman l'identifie de manière non ambigüe comme CuTCNQ.
Les nombreuses études menées au cours du projet EMMA ont montré que seules les structures à base de CuTCNQ intégrant une électrode supérieure oxydable présentaient des commutations de résistance reproductibles. L'utilisation de métaux nobles tels que le platine ou l'or comme électrode supérieure est donc à proscrire.

A l'instar des études précédentes sur les nanocristaux, l'interface entre l'électrode supérieure d'aluminium et le film dense de CuTCNQ a été analysée. Comme le montre la section transverse TEM de la Fig. 34, le film de CuTCNQ de 220 nm d'épaisseur environ est dense même présente une rugosité très importante au niveau de l'interface avec l'aluminium. Comme précédemment un profil EDX a été mesuré le long de la flèche bleue représentée sur la section transverse TEM. Tout d'abord, ce profil confirme l'empilement Al/CuTCNQ/Cu attendu. D'autre part, on constate nettement une contribution d'oxygène sur la partie supérieure de l'électrode d'aluminium (oxydation naturelle), mais également à l'interface Al/CuTCNQ. Ainsi, une fois encore, les analyses EDX permettent de confirmer la présence d'une couche d'alumine formée spontanément en surface du complexe. En outre, ces analyses corroborent parfaitement les études faites sur ce même échantillon par Kever *et al.* qui avaient proposé l'existence d'une couche interfaciale à partir de la modélisation de diagrammes d'impédance [Kev07].

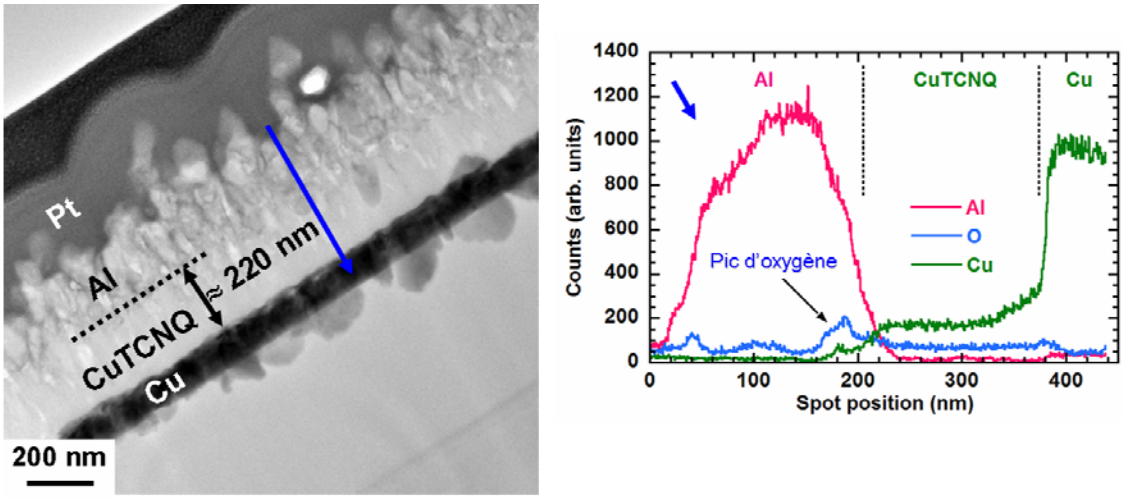



*Fig. 34. Section transverse TEM et analyse EDX effectuée le long de la flèche bleue située à l'interface Al/CuTCNQ. Pour cet un échantillon, le complexe CuTCNQ était sous forme de film dense obtenu par co-dépôt [Kev06].*

En résumé, sur deux dispositifs mémoires fonctionnels de type Al/CuTCNQ/Cu, l'un intégrant des nanocristaux de CuTCNQ, l'autre un film dense de CuTCNQ obtenu par co-dépôt, une couche d'alumine $AlO_x$ a été détectée à l'interface entre l'électrode supérieure d'aluminium et le complexe à transfert de charge.

### 3.1.3. Mécanisme de commutation de résistance

Comme cela a déjà été mentionné, il semble que l'existence d'une couche d'interface soit nécessaire à l'observation de la commutation de résistance dans des dispositifs à base de CuTCNQ. Billen, Müller *et al.* [Bil07][Mül$_2$08] ont proposé un modèle électrochimique permettant d'expliquer le changement de résistance : ce mécanisme fait intervenir une couche interfacial comme cela est présenté sur la Fig. 35.

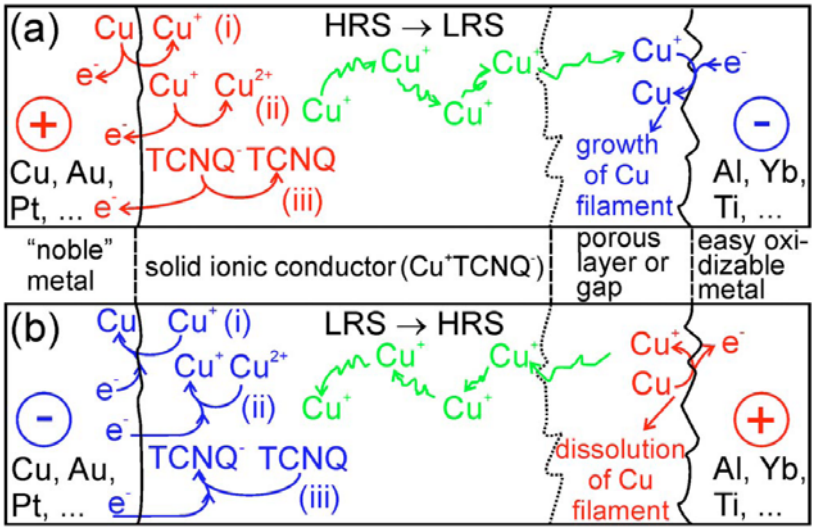



*Fig. 35. Modèle électrochimique expliquant le mécanisme de commutation de résistance bipolaire dans un élément mémoire intégrant le complexe CuTCNQ : (a) transition OFF → ON, (b) transition ON → OFF. L'électrode supérieure (à droite sur les deux schémas) est dans notre cas en aluminium et la couche perméable aux ions $Cu^+$ est une couche d'alumine $AlO_x$ amorphe [Bil07].*

Dans ce mécanisme, le complexe CuTCNQ est considéré, à la fois, comme une source de cations $Cu^+$ issus du transfert de charge et comme un électrolyte solide au sein duquel ces ions peuvent migrer. La couche d'interface (en alumine si l'électrode supérieure est en aluminium) est, quant à elle, perméable aux ions $Cu^+$. Lors de l'application d'un potentiel négatif sur l'électrode supérieure (Fig. 35a), les ions $Cu^+$ diffusent dans la couche d'interface et sont réduits en cuivre métallique au contact de l'aluminium. Il se forme ainsi progressivement des filaments conducteurs de cuivre qui vont ponter la couche d'interface et faire basculer l'ensemble de la structure dans un état conducteur ON.
Pendant la réduction des ions $Cu^+$, s'opèrent, de manière simultanée, plusieurs réactions d'oxydation au niveau de l'électrode en cuivre. Ces réactions peuvent être : (i) l'oxydation du cuivre en $Cu^+$ (si l'électrode inférieure est en cuivre) ; (ii) l'oxydation de $Cu^+$ provenant de CuTCNQ en $Cu^{2+}$ ; ou (iii) l'oxydation de $TCNQ^-$ provenant de CuTCNQ en TCNQ neutre. Des phénomènes de commutation ayant été observés sur des dispositifs dont l'électrode inférieure n'était pas en cuivre, les réactions (ii) et (iii) sont vraisemblablement dominantes. Ceci corrobore les études par spectroscopie Raman qui ont montré un changement manifeste des spectres, sous polarisation, attribué au transfert de charge entre TCNQ et CuTCNQ [Mer08][Tur07][Kam82].
La commutation vers l'état résistif OFF s'effectue en polarisant positivement l'électrode supérieure (Fig. 35b). Dans ce cas, le cuivre métallique contenu dans la couche d'interface est oxydé en cations $Cu^+$ et les filaments se dissolvent progressivement. On peut émettre également l'hypothèse que le filament de cuivre n'est sans doute pas entièrement dissous, le courant de lecture de l'état OFF augmentant systématiquement après la première commutation vers l'état ON.

La présentation détaillée de ce modèle électrochimique montre combien la couche d'interface a un rôle majeur dans le mécanisme de commutation. Toutefois, si l'on revient sur des aspects technologiques, il n'est pas raisonnable de fabriquer un dispositif dont le fonctionnement dépende de la formation spontanée d'une couche d'interface. Il s'avère donc indispensable d'évoluer vers des empilements intégrant une couche d'oxyde dont la croissance est maîtrisée. Cette approche constitue la dernière partie de ce chapitre.

### 3.2. Nanofils de CuTCNQ déposés sur une couche « interfaciale » de $HfO_2$

Afin de s'affranchir de la formation spontanée d'une couche d'interface, les partenaires du projet EMMA ont opté pour la croissance du complexe CuTCNQ sur un oxyde déposé par une voie maîtrisée. Le choix s'est rapidement porté vers l'oxyde de hafnium $HfO_2$ bien connu pour son utilisation comme diélectrique high-κ dans les dispositifs MOS.
Une couche de $HfO_2$ de 5 nm d'épaisseur a été déposée, au laboratoire MDM en Italie, par e-beam (Electron Beam Physical Vapor Deposition) sur une électrode de platine inerte chimiquement. La croissance de nanofils de CuTCNQ a été obtenue en déposant un film de cuivre sacrificiel sur la couche de $HfO_2$ et en la faisant réagir complètement avec des vapeurs chaudes de TCNQ (*cf.* réaction solide/gaz, §2.1.). Les nanofils ont été ensuite recouverts d'une électrode en or permettant d'éviter la formation d'une couche d'oxyde interfaciale non désirée. Comme le montre la Fig. 36, une très bonne reproductibilité des caractéristiques courant-tension I(V) a été obtenue sur cet échantillon.

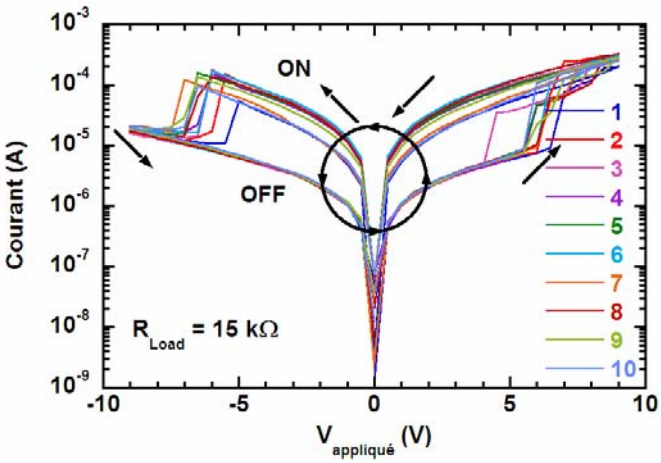



*Fig. 36. Caractéristiques courant–tension mesurées sur un empilement Au/CuTCNQ/$HfO_2$/Pt.*

Comme précédemment, ces échantillons ont été étudiés par microscopie électronique en transmission et ses techniques d'analyse associées. Avant de procéder à des analyses TEM, des observations SEM en vue de dessus ont été effectuées sur des zones avec ou sans électrode supérieure. Comme on peut le constater sur la Fig. 37, le dépôt de l'électrode supérieure n'est pas uniforme, l'or se déposant sous forme de gouttelettes sur et le long des nanofils. Cette microstructure de l'électrode est incontestablement liée à la morphologie très anisotrope des nanofils de CuTCNQ.

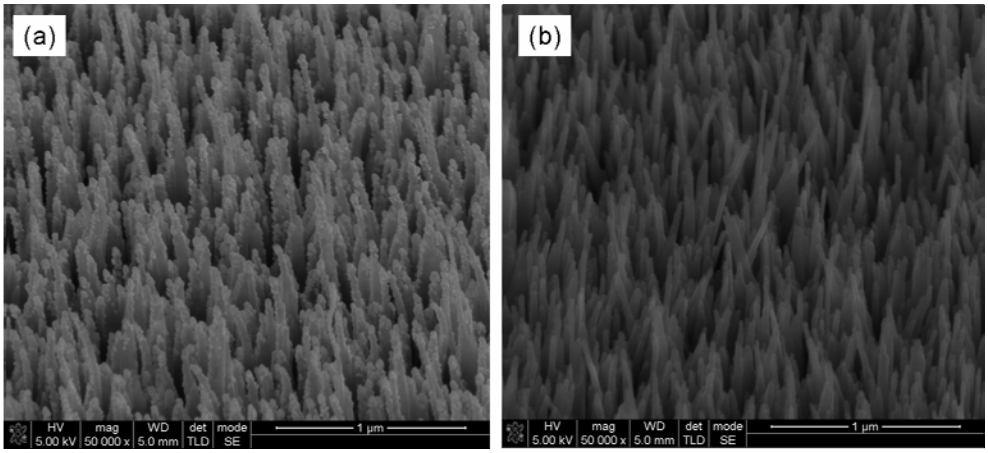



*Fig. 37. Observations SEM en vue de dessus de nanofils de CuTCNQ recouverts (a) ou non (b) d'une électrode supérieure en or.*

En utilisant une découpe par faisceau d'ions focalisés, une lame a été préparée et des analyses TEM on pu être menées sur l'ensemble de l'empilement Au/CuTCNQ/$HfO_2$/Pt. Les sections transverses TEM présentées sur la Fig. 38 confirment très clairement la structure filaire du complexe CuTCNQ ainsi que la présence de gouttelettes d'or sur les flancs de ces nanofils.

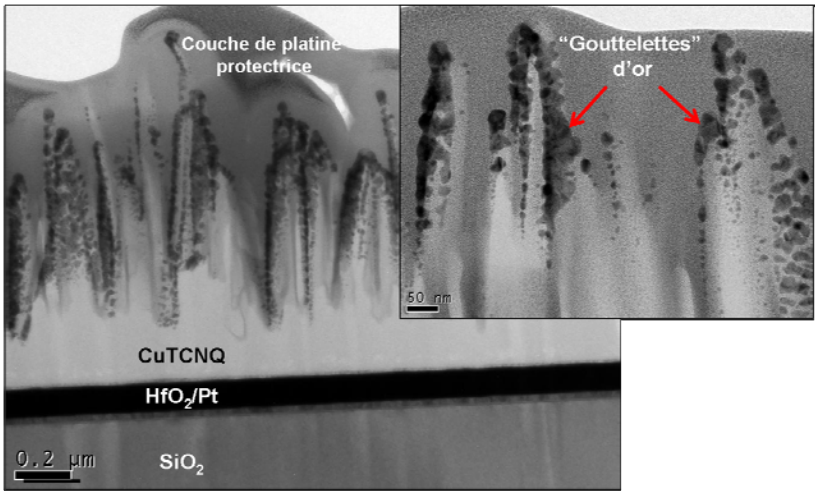



*Fig. 38. Sections transverses TEM de nanofils de CuTCNQ déposés sur une couche nanométrique de $HfO_2$ et recouverts d'une électrode supérieure en or.*

Malgré cette non-uniformité du dépôt d'électrode supérieure, on peut tout de même supposer qu'une quantité suffisante de métal a été déposée puisque de très belles caractéristiques courant-tension ont été mesurées sur cet échantillon (Fig. 36).

Un fort grandissement a été nécessaire pour caractériser l'interface CuTCNQ/$HfO_2$ : la Fig. 39a présente les sections transverses TEM (à gauche) et STEM/HAADF (à droite) de l'empilement à proximité de la couche de $HfO_2$. La lame préparée étant trop épaisse pour

distinguer clairement la couche de $HfO_2$, un ré-amincissement de cette dernière par FIB a été nécessaire. La Fig. 39b présente la section transverse TEM haute résolution réalisée par la suite. Sur cette image, le caractère amorphe de l'oxyde $HfO_2$ ressort très clairement et l'épaisseur de cette couche peut être estimée à (5,9 ± 0,3) nm. On remarque également une interface CuTCNQ/$HfO_2$ assez diffuse alors que l'interface $HfO_2$/Pt est beaucoup plus abrupte. Cette tendance a été confirmée par des analyses EDX effectuées sur l'empilement CuTCNQ/$HfO_2$/Pt (selon la flèche représentée sur la Fig. 39a). Alors que la concentration en hafnium et oxygène chute brutalement à proximité du platine, on constate effectivement une distribution plus large de ces éléments à l'interface avec le complexe CuTCNQ.

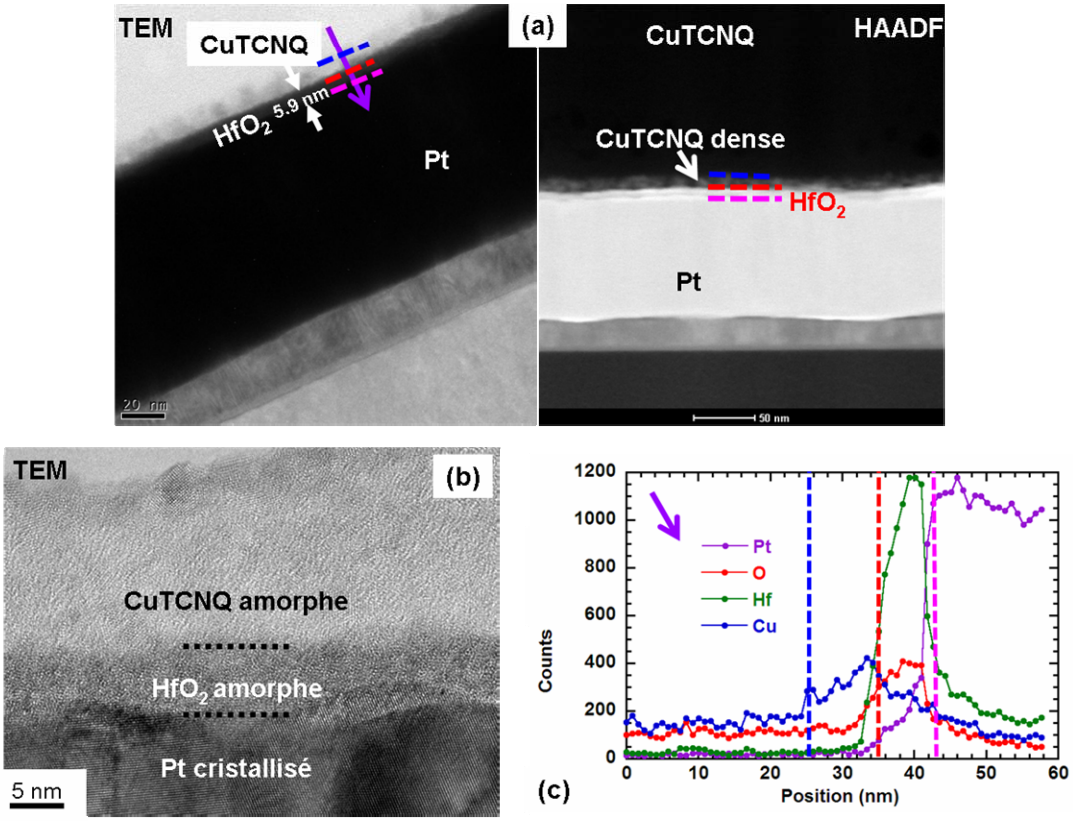



*Fig. 39. (a) Sections transverses TEM (à gauche) et STEM/HAADF (à droite) de l'empilement à proximité de la couche de $HfO_2$. (b) Section transverse haute résolution HRTEM de l'empilement CuTCNQ/$HfO_2$/Pt démontrant la structure amorphe de l'oxyde $HfO_2$. (c) Profil EDX mesuré le long de la flèche mauve représentée sur la figure (a).*

Par ailleurs, sur la Fig. 39a, on peut constater très clairement la présence d'une couche de contraste différent immédiatement au-dessus de la couche de $HfO_2$ (contraste plus clair en mode HAADF et plus foncé en mode TEM conventionnel). Le profil EDX de la Fig. 39c montre une concentration en cuivre plus importante dans cette zone apparaissant avec un contraste différent. La composition chimique du complexe CuTCNQ étant bien définie, cette augmentation de la concentration en cuivre peut être attribuée à une

densification, sur une dizaine de nanomètres, du complexe à proximité de la couche de $HfO_2$. S'agissant du cuivre, on peut également remarquer la présence de cet élément même au sein de la couche de $HfO_2$.

En conclusion, des analyses TEM, STEM/HAADF et EDX locales ont permis de caractériser en détail la microstructure du complexe CuTCNQ déposé sur une couche de $HfO_2$. Il a pu être démontré : (i) l'existence d'une couche de CuTCNQ plus dense à l'interface avec l'oxyde $HfO_2$ ; (ii) la nature amorphe de cet oxyde ; (iii) une concentration significative de cuivre au sein même de la couche de $HfO_2$. Ces observations corroborent très bien le modèle électrochimique présenté dans la partie 3.1.3. En effet, dans ce cas, la couche de $HfO_2$ constitue la couche perméable aux ions $Cu^+$ dans laquelle se créent les filaments de cuivre. La présence de cuivre avant programmation de l'élément mémoire démontre l'aptitude de cette couche à « absorber » des éléments métalliques. Le complexe CuTCNQ joue, quant à lui, le rôle de réservoir des cations $Cu^+$ et stabilise le mécanisme de commutation. Par ailleurs, la densification locale de la couche de CuTCNQ à proximité du film de $HfO_2$ constitue une réserve de cuivre proche de la couche perméable aux ions.

## *4. Synthèse du chapitre 4*

De par leur fort potentiel d'intégration, leur faible coût de fabrication et leur compatibilité avec des procédés back-end, les mémoires à commutation de résistance à base de complexe CuTCNQ représentent un candidat potentiel pour le remplacement des mémoires à stockage de charge pour les nœuds technologiques sub-32 nm. Cependant, leur fabrication et l'amélioration de leurs performances électriques, notamment en termes de cyclabilité, nécessitent encore des développements conséquents.

Dans ce chapitre, centré sur l'étude par microscopie électronique de dispositifs à base de CuTCNQ, deux axes principaux de recherche ont été explorés :

- L'étude de la croissance du complexe CuTCNQ dans des vias de faibles diamètres ;
- La caractérisation des interfaces entre le complexe CuTCNQ et ses électrodes.

Le complexe CuTCNQ a été obtenu sous trois formes très différentes, *i.e.* nanofils, nanocristaux, « champignons », selon la voie d'élaboration choisie. Pour chacun des procédés utilisé lors de la synthèse, les études par microscopie électronique et ses techniques d'analyse associées ont permis d'appréhender la microstructure du complexe et la qualité des interfaces avec ses électrodes. Un intérêt tout particulier a été porté sur l'interface avec l'électrode de cuivre qui est partiellement consommée lors de la formation du complexe.

Ces analyses ont permis de montrer que la croissance des nanofils par réaction solide/gaz est difficile à contrôler et qu'elle créé des zones de cuivre corrodées à l'aplomb des vias. La croissance du complexe CuTCNQ sous forme de « champignons » par la voie liquide

(selon une procédure brevetée par l'IMEC) est très rapide (temps de remplissage d'un via inférieur à la seconde) mais également très difficilement contrôlable. Là encore, cette méthode d'élaboration engendre la corrosion de larges zones de cuivre sous les vias et créé un grand nombre de cavités au fond et sur les flancs des vias. De cette étude est tout de même ressorti que le volume de CuTCNQ formé est proportionnel au volume de cuivre consommé. Ceci permet d'envisager une nouvelle voie d'intégration du complexe CuTCNQ dans laquelle une couche de cuivre sacrificielle (dont l'épaisseur est déduite en fonction du volume du via à remplir) est placée au-dessus de l'électrode inférieure. En résumé, ces deux premières méthodes de synthèse ne sont pas bien adaptées à la fabrication de dispositifs fiables et aux propriétés à la fois physiques et électriques reproductibles.

Par contraste, le bilan est très différent pour la croissance en solution de nanocristaux de CuTCNQ. Dans ce cas, après une phase d'optimisation, il s'est avéré possible de contrôler la vitesse de croissance du complexe et limiter la corrosion des lignes de cuivre situées sous les vias (en particulier latéralement). Une étude comparative a été menée sur le remplissage de vias de 220 nm de diamètre en fonction du temps de réaction fixé à 10, 20, 30 ou 40 secondes. Pour un temps de réaction de 40 secondes, le complexe CuTCNQ croît en dehors des vias et des cavités apparaissent au sein même du complexe. En revanche, pour des temps de réaction inférieurs à 30 secondes, les vias sont partiellement remplis, exempts de cavités et la ligne inférieure en cuivre est très peu corrodée comparativement à la voie d'élaboration des « champignons ». Cette dernière caractéristique permet d'obtenir *a priori* un très bon contact électrique entre le complexe CuTCNQ et l'électrode de cuivre. Afin d'obtenir un remplissage optimal des vias, un temps de réaction sensiblement supérieur à 30 secondes est requis. On peut également souligner que le remplissage adéquat du via permet de s'affranchir d'une étape de CMP consécutive à la croissance.

Outre la complexité que représente le dépôt du CuTCNQ dans des dispositifs mémoires, un autre point sensible concerne le choix des électrodes, et par voie de conséquence, la compréhension du mécanisme de commutation.
L'analyse physico-chimique de l'interface entre le complexe CuTCNQ et son électrode supérieure, effectuée sur plusieurs dispositifs de type Al/CuTCNQ/Cu, a permis de mettre en évidence la présence d'une couche d'alumine à l'interface Al/CuTCNQ. L'existence de cette couche interfaciale corrobore parfaitement des modélisations de diagrammes d'impédance [Kev07] et valide le modèle électrochimique proposé pour expliquer la commutation de résistance [Bil07][Mül_2 08]. Ce modèle repose sur la création et la dissolution de filaments de cuivre au sein de la couche d'alumine lors des phases de programmation et d'effacement du dispositif. Par extension, il a été établi que l'emploi d'une couche d'oxyde, de propriétés physiques et électriques maîtrisées, permettrait un meilleur contrôle de la commutation de résistance des dispositifs à base de CuTCNQ. Suivant cette idée, un dernier empilement Au/CuTCNQ/$HfO_2$/Pt, répondant à ces critères, a été fabriqué puis caractérisé. Les analyses STEM/HAADF et EDX ont révélé une densité plus grande du complexe CuTCNQ aux abords de la couche de $HfO_2$ amorphe et une concentration significative de cuivre au sein de la couche de $HfO_2$. Ces deux éléments renforcent encore la validité du modèle électrochimique proposé par Billen *et al.* [Bil07].

De la synthèse de l'ensemble de ces résultats, il est possible de proposer une nouvelle voie d'intégration du complexe CuTCNQ dans des vias de faible diamètre (Fig. 40).

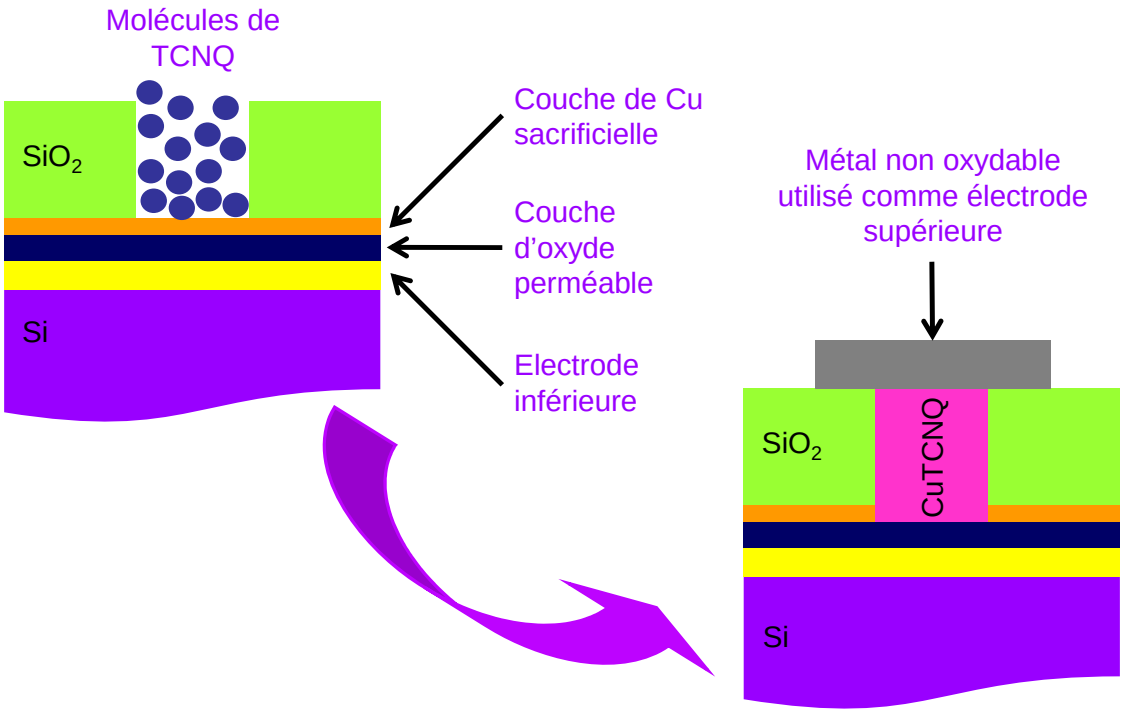



*Fig. 40. Nouvelle voie d'intégration incluant un film de cuivre sacrificiel déposé sur une couche d'oxyde perméable aux ions $Cu^+$ et une électrode métallique supérieure non oxydable.*

Cette nouvelle voie d'intégration repose sur :

- Le dépôt d'une couche de cuivre sacrificielle sur une couche d'oxyde perméable aux cations $Cu^+$ (*e.g.* $HfO_2$, $ZrO_2$, $SiO_2$…), elle-même déposée sur une électrode métallique inférieure non oxydable. L'épaisseur de la couche de cuivre est ajustée en fonction du volume du via à remplir ;
- La consommation complète de cette couche sacrificielle lors de la réaction avec une solution contenant des molécules de TCNQ. Cette réaction permet d'obtenir un bon contact électrique entre le complexe CuTCNQ et la couche d'oxyde ;
- La maîtrise de la corrosion latérale de la ligne de cuivre ;
- Le dépôt d'une électrode métallique supérieure non oxydable.

Pour conclure, la microscopie électronique en transmission TEM et ses techniques d'analyses associées ont apporté de nombreuses informations microstructurales sur le complexe CuTCNQ et sur la qualité de ses interfaces avec les électrodes métalliques. De la synthèse de l'ensemble de ces analyses, il a été possible de proposer une nouvelle voie d'intégration pour de futurs dispositifs mémoires à base de CuTCNQ.

# Références


- [Bil07] Billen J., Steudel S., Müller R., Genoe J., Heremans P., *« A comprehensive model for bipolar electrical switching of CuTCNQ memories »*, Appl. Phys. Lett., vol. 91, no. 26, p. 263507-1, 2007

- [Cao05] Cao G., Ye C., Fang F., Xing X., Xu H., Sun D., Chen G., *« Scanning electron microscopy investigation of Cu–TCNQ micro/nanostructures synthesized via vapor-induced reaction method »*, Micron, vol. 36, no. 3, p. 267, 2005

- [Fan03] Fan Z., Mo X., Chen G., Lu J., *« Synthesis morphology and electrical characterization of Ag-TCNQ - from thin films to nanowires »,* Rev. Adv. Mater. Sci., vol. 5, p. 72, 2003

- [Hef08] Hefczyc A., Beckmann L., Becker E., Johannes H.-H., Kowalsky W., *« Contact effects in Cu(TCNQ) memory devices »*, Phys. Stat. Sol. (a), vol. 205, no. 3, p. 647, 2008

- [Hei99] Heintz R.A., Zhao H., Ouyang X., Grandinetti G., Cowen J., Dunbar K.R., *« New Insight into the Nature of Cu(TCNQ): Solution Routes to Two Distinct Polymorphs and Their Relationship to Crystalline Films That Display Bistable Switching Behavior »*, Inorg. Chem., vol. 38, no. 1, p. 144, 1999

- [Hoa93] Hoagland J.J., Wang X.D., Hipps K.W., *« Characterization of Cu–CuTCNQ–M devices using scanning electron microscopy and scanning tunneling microscopy »,* Chem Mater., vol. 5, no. 1, p. 54, 1993

- [Kam82] Kamitsos E.I., Tzinis C.H., Risen W.M., *« Raman Study of the Mechanism of Electrical Switching in CuTCNQ Films »*, Solid State Commun., vol. 42, no. 8, p. 561, 1982

- [Kev06] Kever T., Nauenheim C., Böttger U., Waser R., *« Preparation and characterisation of amorphous Cu:7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane thin films with low surface roughness via thermal co-deposition »,* Thin Solid Films, vol. 515, no. 4, p. 1893, 2006

- [Kev07] Kever T., Böttger U., Schindler C., Waser R., *« On the origin of bistable resistive switching in metal organic charge transfer complex memory cells »*, Appl. Phys. Lett., vol. 91, no. 8, p. 083506-1, 2007

- [Liu96] Liu S.G., Liu Y.Q., Wu P.J., Zhu D.B., *« Multifaceted study of CuTCNQ thin-film materials. fabrication, morphology, and spectral and electrical switching properties »*, Chem. Mater., vol. 8, no. 12, p. 2779, 1996

- [Liu05] Liu Y., Ji Z., Tang Q., Jiang L., Li H., He M., Hu W., Zhang D., Jiang L., Wang X., Wang C., Liu Y., Zhu D., *« Particle-Size Control and Patterning of a Charge-Transfer Complex for Nanoelectronics »*, Adv. Mater., vol. 17, no. 24, p. 2953, 2005

- [Liu$_2$05] Liu H., Zhao Q., Li Y., Liu Y., Lu F., Zhuang J., Wang S., Jiang L., Zhu D., Yu D. and Chi L., *« Field emission properties of large-area nanowires of organic charge-transfer complexes »*, J. Am. Chem. Soc., vol. 127, no. 4, p. 1120, 2005

- [Liu06] Liu Y., Li H., Ji Z., Kashimura Y., Tang Q., Furukawa K., Torimitsu K., Hu W., Zhu D., *« A new morphology of copper 7,7,8,8-tetracyano-p-quinodimethane »*, Micron, vol. 38, no. 5, p. 536, 2006

- [Liu$_2$06] Liu Y., Li H., Tu D., Ji Z., Wang C., Tang Q., Liu M., Hu W., Liu Y., Zhu D., *« Controlling the Growth of Single Crystalline Nanoribbons of Copper Tetracyanoquinodimethane for the Fabrication of Devices and Device Arrays »*, J. Am. Chem. Soc., vol. 128, no. 39, p. 12917, 2006

- [Mer08] Merlen A., Chevallier V., Turquat C., Muller Ch., Valmalette J.C., Müller R., Goux L., Wouters D.J., *« Switching mechanism in CuTCNQ based memories structures studied by Raman spectroscopy »*, XXI International Conference on Raman Spectroscopy, Uxbridge, United Kingdom, August 2008

- [Mül06] Müller R., De Jonge S., Myny K., Wouters D.J., Genoe J., Heremans P., *« Organic CuTCNQ non-volatile memories for integration in the CMOS backend-of-line: Preparation from gas/solid reaction and downscaling to an area of 0.25 um$^2$ »*, Solid-State Electron., vol. 50, no. 4, p. 601, 2006

- [Mül$_2$06] Müller R., De Jonge S., Myny K., Wouters D.J., Genoe J., Heremans P., *« Organic CuTCNQ integrated in complementary metal oxide semiconductor copper back end-of-line for non-volatile memories »*, Appl. Phys. Lett., vol. 89, no. 22, p. 223501-1, 2006

- [Mül$_3$06] Müller R., Genoe J., Heremans P., *« Nonvolatile Cu/CuTCNQ/Al memory prepared by current controlled oxidation of a Cu anode in LiTCNQ saturated acetonitrile »*, Appl. Phys. Lett., vo. 88, no. 24, p. 242105-1, 2006

- [Mül$_4$06] Müller R., Naulaerts R., Billen J., Genoe J., Heremans P., *« CuTCNQ resistive nonvolatile memories with a noble metal bottom electrode »*, Appl. *Phys. Lett., vol. 90, no. 6, p.* 063503-1, 2007

- [Mül08] Müller R., Genoe J., *« Method and solution for growing a charge-_transfer complex salt onto a metal surface »,* patent ref. EP1882693, published January 30, 2008

- [Mül$_2$08] Müller R., Billen J., Katzenmeyer A., Goux, L., Wouters D.J., Genoe J., Heremans P., *« Resistive Electrical Switching of Cu$^+$ and Ag$^+$ based Metal-Organic Charge Transfer Complexes »,* Mater. Res. Soc. Symp. Proc., p. 1071, 2008

- [Neu03] Neufeld A.K., Madsen I., Bond A.M., Hogan C.F., *« Phase, Morphology, and Particle Size Changes Associated with the Solid-Solid Electrochemical Interconversion of TCNQ and Semiconducting CuTCNQ (TCNQ = Tetracyanoquinodimethane) »,* Chem. Mater., vol. 15, no. 19, p. 3573, 2003

- [Oya03] Oyamada T, Tanaka H, Matsushige K, Sasabe H, Adachi C., *« Switching effect in Cu:TCNQ charge transfer-complex thin films by vacuum codeposition »*, Appl. Phys. Lett., vol. 83, no. 6, p. 1252, 2003

- [Pot79] Potember R.S., Poehler T.O., Cowan D.O., *« Electrical switching and memory phenomena in* Cu–TCNQ *thin-films »*, Appl. Phys. Lett., vol. 34, no. 6, p. 405, 1979

- [Sat90] Sato C., Wakamatsu S., Tadokoro K., Ishii K., *« Polarized memory effect in the device including the organic charge-transfer complex copper tetracyanoquinodimethane »*, J. Appl. Phys., vol. 68, no. 12, p. 6535, 1990

- [Sun97] Sun S., Wu P., Zhu D., *« The preparation, characterization of amorphous Cu–TCNQ film with a low degree of charge-transfer (DCT) and its electric switching properties »*, Thin Solid Films, vol. 301, no. 1-2, p. 192, 1997

- [Sun98] Sun S., Xu X., Wu P., Zhu D. *« Characterization and electrical switching properties of Cu-tetracyanoquinodimethane films formed under different conditions »*, J. Mater. Sci. Lett., vol. 17, no. 9, p. 719, 1998

- [Tam94] Tamada M., Omichi H., *« Direct formation of CuTCNQ complex salts with dual deposition »*, Thin Solid Films, vol. 247, no. 2, p. 148, 1994

- [Tho08] Thomas M., Demolliens A., Turquat Ch., Deleruyelle D., Muller Ch., Kever T., Böttger U., Waser R., *« From micrometric to nanometric scale switching of CuTCNQ-based non-volatile memory structures »,* IEEE Proc. of Non-Volatile Memory Technology Symposium, p. 1, 2008

- [Tur07] Turquat Ch., Demolliens A., Razafindramora J., Merlen A., Valmalette J.-C., Muller Ch., Müller R., Goux L., Wouters D.J., *« Resistance switching of CuTCNQ nanowires developed for high-density memory devices »,* IEEE Proc. of Non-Volatile Memory Technology Symposium, p. 1, 2007

- [Xia06] Xiao K., Ivanov I., Puretzky A., Liu Z., Geohegan D., *« Directed Integration of Tetracyanoquinodimethane-Cu Organic Nanowires into Prefabricated Device Architectures »*, Adv. Mater., vol. 18, no. 16, p. 2184, 2006

- [Xia07] Xiao K., Tao J., Pan Z., Puretzky A.A., Ivanov I.N., Pennycook S. J., Geohegan D.B., *« Single-Crystal Organic Nanowires of Copper–Tetracyanoquinodimethane: Synthesis, Patterning, Characterization, and Device Applications »,* Angew. Chemie, vol. 46, p. 2650, 2007

- [Ye04] Ye C.N., Gao G.Y., Mo X.L., Fang F., Xing X.Y., Chen G.R., Sun D., *« Growth mechanism of vertically aligned Ag(TCNQ) nanowires »*, Chin. Phys. Lett., vol. 21, no. 9, p. 1787, 2004

# Synthèse générale

Dans ce travail de thèse, de nombreuses analyses physiques par microscopie électronique en transmission TEM ont été réalisées sur différentes technologies de mémoires non volatiles au stade de la R&D, en cours de transfert technologique ou déjà en production. De manière très synthétique, il est possible de regrouper ces analyses selon trois familles principales :

- L'aide au développement des procédés technologiques nécessaires à la fabrication des cellules mémoires ;
- L'identification et la caractérisation de défauts impactant le fonctionnement ou la fiabilité des dispositifs ;
- La contribution à la compréhension des mécanismes de programmation d'éléments mémoires.

Il convient dès lors de déterminer dans quelle mesure ces analyses ont contribué à l'avancée des connaissances sur les différentes technologies mémoires dans ces trois domaines d'application.

## *1. Aide au développement des procédés technologiques*

Les analyses effectuées dans le cadre du développement des procédés de fabrication ont porté naturellement sur les dispositifs encore en phase de R&D. Dans ce travail de thèse, cela concerne essentiellement les mémoires à commutation de résistance intégrant le complexe CuTCNQ et les mémoires TA-MRAM. Dans ces deux technologies, la microstructure des matériaux constituant l'élément de mémorisation et la qualité des interfaces avec les électrodes jouent un rôle prépondérant. Dans ce contexte, la microscopie électronique en transmission a été utilisée principalement pour l'analyse fine de la microstructure du complexe CuTCNQ et de l'oxyde tunnel intégré dans les jonctions magnétiques tunnel dédiées aux mémoires TA-MRAM.

Dans le cas des mémoires TA-MRAM, des observations haute résolution HRTEM ont tout d'abord permis d'appréhender l'impact de l'insertion de couches fonctionnelles dans l'empilement de la jonction (couches de couplage magnétique, couches anti-réflectives, barrières thermiques, …) sur la microstructure de l'oxyde tunnel MgO en termes de rugosité d'interface, de texture et de relations d'épitaxie avec les électrodes ferromagnétiques qui l'entourent. Ces analyses ont contribué à converger vers un empilement magnétique optimisé du point de vue des étapes de fabrication et des performances électriques et magnétiques.
Dans un second temps, la microscopie électronique en transmission a été utilisée pour appréhender l'impact du procédé de gravure de cet empilement sur la qualité des jonctions formées. Plus spécifiquement, des analyses chimiques par STEM/HAADF et spectroscopie EDX ont permis une identification et une localisation précise des défauts induits par la gravure (re-dépôts métalliques, interdiffusion de couches, corrosion

locale…). Sur la base de ces résultats, un nettoyage post-gravure utilisant un plasma a été qualifié. Celui-ci permet d'éliminer les défauts liés à la corrosion des jonctions pendant la gravure.
Ainsi, la microscopie électronique en transmission aura été présente à plusieurs niveaux du développement des procédés de fabrication des mémoires TA-MRAM et aura permis d'apporter des réponses à certaines interrogations et de contribuer à l'avancée vers la réalisation du dispositif final.

Pour les mémoires résistives à base de CuTCNQ, une attention particulière a été portée sur la croissance du complexe dans des vias de faibles dimensions. Trois méthodes de synthèse conduisant à l'obtention de nanofils, de nanocristaux ou de « champignons » ont été étudiées. Pour chacune d'elles, les études par microscopie électronique et ses techniques d'analyse associées ont permis d'appréhender la microstructure du complexe et la qualité des interfaces avec ses électrodes. Ces analyses ont montré que les méthodes de synthèse permettant d'obtenir le complexe CuTCNQ sous forme de nanofils et de « champignons » engendrent systématiquement la corrosion de larges zones de cuivre sous les vias et favorisent la création de cavités au fond et sur les flancs des vias. En revanche, il a été montré que la croissance de nanocristaux en solution permet, sous certaines conditions, de limiter la corrosion du cuivre et d'obtenir un bon remplissage des vias avec un complexe CuTCNQ sous forme dense et exempt de cavités. Cette voie rend donc possible l'intégration du complexe organométallique dans des dispositifs mémoires prometteurs. De par la sensibilité et la complémentarité des analyses physiques et chimiques mises en œuvre, de nombreuses informations microstructurales ont été apportées sur le complexe CuTCNQ et sur la qualité de ses interfaces avec les électrodes métalliques. De la synthèse de l'ensemble des analyses, il a été possible de proposer une nouvelle voie d'intégration pour de futurs dispositifs mémoires à base de CuTCNQ.

## *2. Identification de défauts impactant le fonctionnement ou la fiabilité*

Une partie des analyses réalisées a été consacrée aux défaillances de dispositifs induites soit par les procédés de fabrication, soit par les sollicitations électriques nécessaires au fonctionnement des cellules mémoires. Deux cas étudiés au cours de ce travail de thèse peuvent être classés dans la première catégorie. Le premier concerne les jonctions magnétiques tunnel des cellules TA-MRAM avec une architecture « Point-to-Line » dont la non-fonctionnalité a pu être corrélée à une interdiffusion des couches de l'empilement constituant la jonction magnétique. Le deuxième cas, classé dans la rubrique des « catastrophes de fabrication », provient d'un lot de jonctions TA-MRAM, en architecture « Point-to-Point » qui ne présentait aucune magnétorésistance. Les analyses TEM effectuées ont montré de manière évidente que la majeure partie de l'empilement magnétique avait disparu, et ce en raison d'une étape de polissage mécano-chimique (CMP) non maîtrisée. Cette analyse a permis de mener des actions correctives permettant d'éviter ce problème sur les lots suivants.

Concernant les défauts impactant la fiabilité, un premier cas d'étude concerne le claquage diélectrique d'un oxyde tunnel intégré soit dans une jonction magnétique tunnel dédiée

aux mémoires TA-MRAM (architecture « Point-to–Point »), soit dans une cellule EEPROM d'une technologie avancée en production dans la société STMicroelectronics.
Dans le cas des jonctions magnétiques tunnel, les analyses effectuées ont tout d'abord mis en évidence une interdiffusion des couches magnétiques entre elles après claquage. Par ailleurs, des observations haute résolution HRTEM ont montré que le claquage est probablement dû à la formation de chemins de conduction apparaissant sous la forme de « pinholes » très localisés dans l'oxyde tunnel MgO. En revanche, le mécanisme de claquage invoqué dans les cellules EEPROM est très différent. Dans ce cas précis, le claquage semble être lié à la croissance épitaxiale d'îlots de silicium, à partir du substrat de silicium, au sein même de l'oxyde tunnel. Ce mécanisme, déjà référencé dans la littérature, est appelé DBIE pour Dielectric Breakdown Induced Epitaxy.

Concernant les mémoires SQeRAM présentant une architecture très innovante, la microscopie électronique a été utilisée pour tenter de mettre en évidence des défauts microstructuraux expliquant les faibles performances en rétention de ces dispositifs. Trois cellules ayant subi des sollicitations électriques différentes ont été caractérisées, dans le but de révéler des dégradations au sein des couches de l'ONO utilisées pour le stockage des charges. Dans tous les cas, et ce indépendamment des conditions de test, une forte rugosité de l'empilement ONO au contact des flancs de l'alliage SiGe a été observée, celle-ci favorisant la fuite d'électrons et pouvant expliquer l'origine de la faible rétention des cellules mémoires SQeRAM. Malheureusement, la microscopie électronique en transmission n'a pas permis d'établir la « signature physique » de chacune des sollicitations électriques appliquées aux cellules. Elle a toutefois contribué à révéler un certain nombre de défauts microstructuraux au sein même des empilements de matériaux constituant les cellules mémoires.
Sur cette même technologie développée par la société STMicroelectronics, il a été constaté que la fenêtre de programmation des cellules mémoires était inversement proportionnelle à la largeur de l'alliage SiGe restant, comme si la proximité de la source et du drain favorisait la création d'un champ électrique plus intense lors de l'écriture et par voie de conséquence l'injection des charges dans l'ONO. Enfin, les observations TEM menées sur la cellule mémoire présentant les meilleures performances électriques se sont révélées particulièrement surprenantes. En effet, cette cellule présentait une structure d'apparence très contrainte avec un oxyde de grille bombé, un pilier de SiGe avec de nombreuses macles et/ou de fautes d'empilements et une diffusion de germanium vers le canal de conduction.

L'ensemble de ces études souligne très bien la différence de sensibilité entre les analyses physiques par TEM et la mesure de caractéristiques électriques. Cette particularité rend très ardue la corrélation entre la diminution des performances électriques et l'observation de défauts microstructuraux expliquant celle-ci.

## *3. Contribution à la compréhension des mécanismes de programmation*

S'agissant de la compréhension de mécanismes de programmation, les analyses par microscopie électronique en transmission ont essentiellement contribué à la confirmation de modèles de commutation de résistance proposés dans la littérature pour les mémoires à base de CuTCNQ. Plus précisément, les études menées ont permis la caractérisation physico-chimique de l'interface entre le complexe CuTCNQ et son électrode supérieure. Dans ce cas, la microscopie électronique en transmission a permis, par le biais d'analyses chimiques STEM/HAADF et EDX, la mise en évidence d'une couche d'oxyde interfaciale, celle-ci ayant un rôle prépondérant dans le modèle électrochimique de commutation de résistance. Par la suite, de manière à s'affranchir de la formation spontanée et non maîtrisée d'une couche d'oxyde, des empilements Au/CuTCNQ/$HfO_2$/Pt plus fiables ont été étudiés. Là encore, les études HRTEM, STEM/HAADF et EDX ont apporté des informations en faveur du modèle électrochimique de commutation.

## *4. Conclusion*

De par les forts grandissements accessibles et la grande sensibilité chimique, la microscopie électronique en transmission et ses analyses associées se sont révélées être un outil adapté et performant pour la caractérisation physique de mémoires non volatiles de nouvelle génération. La grande diversité des techniques (TEM, HRTEM, STEM/HAADF, EDX) a permis l'étude de la microstructure et de la chimie locale des couches minces intégrées dans les dispositifs mémoires en relation avec les étapes nécessaires à leur fabrication et/ou leurs conditions d'utilisation.

Pour chacune des technologies mémoires étudiées dans ce manuscrit, l'obtention d'images de bonne qualité et d'analyses pertinentes a nécessité, dans la majeure partie des cas, une optimisation de la préparation d'échantillon. Aux échelles d'observation nanométriques, la fiabilité de la microscopie TEM est incontestablement conditionnée par la méthode de préparation des échantillons. Celle-ci doit permettre :

- D'atteindre des épaisseurs assurant la transparence électronique des échantillons ;
- De préserver l'intégrité de l'échantillon lui-même ;
- D'éviter tout artéfact (pollution chimique, changement de nature du matériau…) pouvant entraîner une interprétation erronée des observations.

Il s'est avéré que la découpe par faisceau d'ions focalisés FIB est l'outil de préparation d'échantillon le plus adapté permettant de respecter ce cahier des charges et de satisfaire aux contraintes industrielles et aux délais de production (localisation, fiabilité, rendement…). Toutefois, dans certains cas, il a été nécessaire de réaliser des expériences originales de ré-amincissement par PIPS de lames TEM initialement préparées par FIB. Il a été ainsi possible de passer d'une épaisseur d'échantillon initiale de 100 nm à environ 20 à 30 nm.

Pour conclure, la fiabilité et la maîtrise des rendements de fabrication des dispositifs mémoires nécessitent déjà et nécessiteront de plus en plus l'utilisation d'outils d'analyse physique très performants tels que la microscopie électronique en transmission. Dans le cadre de cette thèse, il a été démontré que cette technique est bien adaptée à l'étude des mémoires non volatiles en permettant une localisation et une identification de défauts pouvant conduire à la défaillance du composant. Concrètement, cette technique a permis d'accéder à des paramètres dimensionnels (mesures d'épaisseurs d'oxydes tunnel ou de couches magnétiques nanométriques…), de mettre en évidence des défauts (macles, cavités, défauts aux interfaces…) et d'obtenir une information chimique à l'échelle sub-nanométrique.

# Liste de travaux

*Publications dans des proceedings de conférences*

- Demolliens A., Muller Ch., Deleruyelle D., Spiga S., Cianci E., Fanciulli M., Nardi F., Cagli C., Ielmini D., *« Reliability of NiO-based resistive switching memory (ReRAM) elements with pillar W bottom electrode »*, IEEE Proc. of International Memory Workshop, p. 25-27, 2009

- Thomas M., Deleruyelle D., Kever T., Demolliens A., Turquat Ch., Muller Ch., Böttger U., Waser R., *« From micrometric to nanometric scale switching of CuTCNQ-based non-volatile memory structures »*, IEEE Proc. of Non-Volatile Memory Technology Symposium, p. 1-4, 2008

- Turquat Ch., Demolliens A., Razafindramora J., Merlen A., Valmalette J-Ch., Muller Ch., Müller R., Goux L., Wouters D.J., *« Resistance switching of CuTCNQ nanowires developed for high-density memory devices »*, IEEE Proc. of Non-Volatile Memory Technology Symposium, p. 45-48, 2007

*Présentations orales dans des conférences internationales (l'orateur est souligné)*

- Dumas C., Deleruyelle D., Micolau G., Demolliens A., Muller Ch., Spiga S., Cianci E., Fanciulli M., Tortorelli I., Bez R., *« Performances of resistive switching NiO films deposited on top of W or Cu pillar bottom electrode »*, NVMTS 2009, 10th annual Non Volatile Memory Technology Symposium, Portland, USA, October 2009

- Demolliens A., Muller Ch., Deleruyelle D., Spiga S., Cianci E., Fanciulli M., Nardi F., Cagli C., Ielmini D., *« Reliability of NiO-based resistive switching memory (ReRAM) elements with pillar W bottom electrode »*, International Memory Workshop, IMW, Monterey, USA, May 2009

- Spiga S., Lamperti A., Cianci E., Tallarida G., Volpe F., Fanciulli M., Demolliens A., Turquat Ch., Muller Ch., Russo U., Cagli C., Ielmini D., *« Engineering of electrode materials for NiO resistive switching non volatile memories »*, MRS 2009, Materials Research Society, Symposium H "Materials and Physics for Nonvolatile Memories", San Francisco, USA, April 2009

- Thomas M., Deleruyelle D., Kever T., Müller R., Demolliens A., Turquat Ch., Goux L., Böttger U., Wouters D.J., Waser R., Muller Ch., *« Integration of metal organic complex CuTCNQ in via holes: towards high density resistive switching memory devices »*, Materials for Advanced Metallization, Grenoble, France, March 2009

- Bossu G., Demolliens A., Puget S., Masson P., Portal J.M., Bouchakour R., Mazoyer P., Skotnicki T., *« A new embedded NVM thin film cell for low voltage applications »*, SSDM 2008, International Conference on Solid State Devices and Materials, Tsukuba, Japan, September 2008

- Thomas M., Deleruyelle D., Kever T., Demolliens A., Turquat Ch., Muller Ch., Böttger U., Waser R., *« From micrometric to nanometric scale switching of CuTCNQ-based non-volatile memory structures »*, NVMTS 2008, 9th annual Non Volatile Memory Technology Symposium, Pacific Grove, USA, November 2008

- Thomas M., Deleruyelle D., Kever T., Demolliens A., Turquat Ch., Muller Ch., Kever T., Böttger U., Waser R., Müller R., Goux L., Wouters D.J., *« Resistive switching in CuTCNQ-based non-volatile memory structures »*, IMST 2008, Innovative Mass-Storage Technologies, EU Memory Projects Workshop & Tutorials, Leuven, Belgium, November 2008

- Demolliens A., Turquat Ch., Ducruet C., Maunoury C., Conraux Y., Prejbeanu I.L., Nozières J-P., Muller Ch., *« Advanced HRTEM analyses for process improvement of thermally assisted MRAM cells »*, ICEM 2008, International Conference in Electron Microscopy, Poland, July 2008

- Courtade L., Demolliens A., Turquat Ch., Goguenheim D., Ducruet C., Maunoury C., Conraux Y., Prejbeanu I.L., Nozières J-P., Muller Ch., *« Metrology and reliability of tunnel junctions developed for thermally assisted magnetic memories »*, 10th technical and scientific meeting ARCSIS on "Yield and reliability: challenges and process improvements", Fuveau, France, December 2007

- Demolliens A., Turquat Ch., Fares L., Haller G., Muller Ch., *« Ultra thin layers metrology by transmission electron microscopy »*, 10th technical and scientific meeting ARCSIS on "Yield and reliability: challenges and process improvements", Fuveau, France, December 2007

- Courtade L., Demolliens A., Turquat Ch., Muller Ch., Goguenheim D., Ducruet C., Maunoury C., Conraux Y., Prejbeanu I.L., Nozières J-P., *« Reliability of tunnel junctions developed for thermally assisted magnetic memories »*, NVMTS 2007, 8th annual Non Volatile Memory Technology Symposium, Albuquerque, USA, November 2007

- Turquat Ch., Demolliens A., Merlen A., J-Ch. Valmalette, Muller Ch., Müller R., Goux L., Wouters D.J., *« Microstructure and switching characteristics of CuTCNQ nanowires developed for high-density memory devices »*, NVMTS 2007, 8th annual Non Volatile Memory Technology Symposium, Albuquerque, USA, November 2007

*Présentations orales dans des conférences nationales (l'orateur est souligné)*

- Courtade L., Demolliens A., Turquat Ch., Ducruet C., Maunoury C., Conraux Y., MacKay K., Prejbeanu I.L., Nozières J-P., Muller Ch., Goguenheim D., *« Evaluation des performances de mémoires magnétiques de nouvelle génération »*, JNRDM, Journées Nationales du Réseau Doctoral en Microélectronique, Bordeaux, France, Mai 2008

- Turquat Ch., Demolliens A., Müller R., Goux L., Wouters D.J., Muller Ch., *« Investigation of copper-7,7',8,8'-tetracyanoquinodimethane as memory material for resistive switching memories »*, SFμ, Conférence de la Société Française des Microscopies, Grenoble, France, Juin 2007

*Présentations par poster dans des conférences nationales*

- Demolliens A., Turquat Ch., Fares L., Haller G., Muller Ch., *« Evaluation de techniques de microscopie électronique en transmission pour l'analyse de couches ultra-minces pour la microélectronique »*, JNRDM, Journées Nationales du Réseau Doctoral en Microélectronique, Bordeaux, France, Mai 2008

- Demolliens A., Turquat Ch., Fares L., Haller G., Ducruet C., Prejbeanu L., Maunoury C., Nozières J-P., Muller Ch., *« Analyses microstructurales de mémoires non volatiles et métrologie des couches ultraminces par microscopie électronique en transmission (MET) »*, SFμ, Conférence de la Société Française des Microscopies, Grenoble, France, Juin 2007

- Demolliens A., Courtade L., Turquat Ch., Farès L., Haller G., Muller Ch., *« Analyse de défaillance de mémoires non volatiles : Influence de la préparation d'échantillons sur les observations en microscopie électronique en transmission »*, 6èmes Rencontres Technologiques Matériaux Innovants et Procédés Associés, La Garde, France, Septembre 2006